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

CHIRCHIQ DAVLAT PEDAGOGIKA UNIVERSITETI

OTAMUXAMEDOVA GO'ZAL QAMARIDDINOVNA

KETONLARNI ALKINILLASH ASOSIDA ATSETILEN SPIRTLARI SINTEZI VA ULARNING KIMYOVIY XOSSALARI

02.00.03 – Organik kimyo

KIMYO FANLARI DOKTORI (DSc) DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI

Chirchiq – 2024

UO'T 547.284.362.384.398.538.544.662.842.6.

Doktorlik dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi
Оглавление автореферата докторской диссертации
Content of the abstract of doctoral dissertation

Otamuxamedova Go'zal Qamariddinovna
Ketonlarni alkinillash asosida atsetilen spirtlari sintezi
va ularning kimyoviy xossalari 3

Отамухамедова Гузал Камариддиновна
Синтез ацетиленовых спиртов на основе алкинилирования
кетонов и их химические свойства 29

Otamukhamedova Guzal Kamariddinovna
Synthesis of acetylene alcohols based on alkynylation
of ketones and their chemical properties 55

E'lon qilingan ishlar ro'yxati
Список опубликованных работ
List of published works 59

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

CHIRCHIQ DAVLAT PEDAGOGIKA UNIVERSITETI

OTAMUXAMEDOVA GO'ZAL QAMARIDDINOVNA

KETONLARNI ALKINILLASH ASOSIDA ATSETILEN SPIRTLARI SINTEZI VA ULARNING KIMYOVIY XOSSALARI

02.00.03 – Organik kimyo

KIMYO FANLARI DOKTORI (DSc) DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI

Chirchiq – 2024

Kimyo fanlari bo‘yicha fan doktori (DSc) dissertatsiyasi mavzusi O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.1.DSc/K181 raqam bilan ro‘yxatga olingan.

Dissertatsiya Chirchiq davlat pedagogika universitetida bajarilgan.

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

Ilmiy maslahatchi:	**Ziyadullayev Odiljon Egamberdiyevich** kimyo fanlari doktori, professor
Rasmiy opponentlar:	**Turgunov Erxon** kimyo fanlari doktori, professor
	Xaitbayev Alisher Xamidovich kimyo fanlari doktori, professor
	Muhiddinov Bahodir Faxriddinovich kimyo fanlari doktori, professor
Yetakchi tashkilot:	**Toshkent kimyo-texnologiya instituti**

Dissertatsiya himoyasi Chirchiq davlat pedagogika universiteti huzuridagi DSc.03/30.09.2020.K.82.02 raqamli Ilmiy kengashning 2024 yil «18» 09 soat 1000 dagi majlisida bo‘lib o‘tadi (Manzil: 111720, Toshkent viloyati Chirchiq shahri, Amir Temur ko‘chasi, 104-uy. Tel.: (+998) 70-716-68-05, faks (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

Dissertatsiya bilan Chirchiq davlat pedagogika universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin 346 raqami bilan ro‘yxatga olingan). Manzil: 111720, Toshkent viloyati Chirchiq shahri, Amir Temur ko‘chasi, 104-uy. Tel.: (+998) 70-716-68-05, faks (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz.

Dissertatsiya avtoreferati 2024 yil «4» 09 kuni tarqatildi.

(2024 yil «4» 09 dagi 21 raqamli reyestr bayonnomasi).

R.I.Adilov
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash raisi, t.f.d., professor

M.A.Malikamov
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash ilmiy kotibi k.f.d., professor

A.G.Maxsumov
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash qoshidagi ilmiy seminar raisi, k.f.d., professor

KIRISH (doktorlik dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Hozirgi vaqtda jahonda tabiiy xom-ashyolarning kimyoviy qayta ishlash asosida neft-gaz, kimyo, elektrotexnika, farmatsevtika, kosmetika, ridiokimyo va elektronika sanoatida keng miqyosida qo'llaniladigan organik moddalarga bo'lgan talab tobora kuchayib bormoqda. Natijada yuqori ehtiyojga ega organik preparatlar, materiallar va bioqo'shimchalar ishlab chiqarish yildan yilga ortib bormoqda, bu esa nozik organik sintez asosida yangi avlod organik moddalar olish, ularning qo'llanish sohasini keng ko'lamda o'rganishni taqozo qilmoqda. Jumladan, yuqori faollikga ega bo'lgan atsetilen spirtlarini olishning yangi usullarini topish, fizik-kimyoviy xususiyatlarini tadqiq qilish hamda maqsadli qo'llanish sohalarini aniqlash dolzarb hisoblanadi. Ayniqsa atsetilen spirtlari va ular asosida olingan hosilalardan neft-gaz, kimyo, kosmetika, elektr- va robototexnika, lok-bo'yoq va farmatsevtika sanoatida yuqori sifatli preparatlar sifatida foydalanish muhim ahamiyat kasb etadi.

Dunyoda atsetilen birikmalari asosida garmonlar, vitaminlar, fungitsidlar, deemulgatorlar va ingibitorlar sintez qilish usullarini aniqlash, jarayonlar borishi va mahsulot unumiga turli omillarning ta'sirini o'rganish, yangi katalitik sistemalarni qo'llash, ishlab chiqarish texnologiyalarini joriy etish, ularning fizik-kimyoviy, texnik, farmakologik, ekologik va biologik xossalarini o'rganish, tarkibi va tuzilishini aniqlash, xususiy va kvant-kimyoviy tavsiflari, texnik shartlari va talablarini ishlab chiqish bo'yicha keng qamrovli tadqiqotlar bajarilmoqda. Bu borada, atsetilen spirtlari, ularning efirlari, alkogolyatlari, diollari va diatsetilen diollarini sintez qilish usullari va ishlab chiqarish texnologiyalarini yaratish, fizikaviy, kimyoviy, energetik va mexanik xossalarini, kimyoviy o'zgarishlari va faolliklarini tadqiq qilish, ulardan yangi avlod ionitlar, biotsidlar, ingibitorlar, erituvchilar, bo'yoqlar, tikuvchi va bloklovchi agentlar, erituvchilar va polimer kompozitlar sifatida foydalanishga alohida e'tibor berilmoqda.

Respublikamizda dunyo bozorida raqobatbardosh yangi turdagi atsetilen birikmalarini sintez qilishda mahalliy xom-ashyo va ikkilamchi chiqindi mahsulotlaridan maqsadli foydalanish bo'yicha keng qamrovli islohotlar amalga oshirilmoqda. Bu borada atsetilen spirtlari va ularning turli hosilalarini olishning muqobil usullarini aniqlash, yangi katalitik sistemalarni ishlab chiqish va ularni joriy etish bo'yicha qator ilmiy-tadqiqot ishlari olib borilib, muayyan natijalarga erishilmoqda. 2022-2026 yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida[1] «Kimyo va gaz-kimyosi sohalarini rivojlantirish va tabiiy gazni qayta ishlash» hamda «O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasida «mutlaqo yangi turdagi mahsulotlar va texnologiyalarni ishlab chiqarishni o'zlashtirish, shu asosda tashqi va ichki bozorlarda raqobatbardosh mahalliy mahsulotlarni ishlab chiqarishni ta'minlash» ga yo'naltirilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada selektiv katalitik sistemalarda atsetilen spirtlari va ular asosida olinadigan oddiy efirlar, diollar va diatsetilen diollar sintez qilish usullari va texnologiyalarini topish, ularni

[1]O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-son "2022-2026 yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi Farmoni.

identifikatsiyalash, texnik hamda texnologik parametrlarini ishlab chiqish va ulardan samarali biologik faol moddalarni yaratishga yo'naltirilgan ilmiy-amaliy tadqiqotlar muhim amaliy ahamiyatga ega hisoblanadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2021 yil 13 fevraldagi PF-4992-sonli «Kimyo sanoati korxonalarini yanada isloh qilish va moliyaviy sog'lomlashtirish, yuqori qo'shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishni rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida»gi Qarori, 2018 yil 25 oktabrdagi PQ-3983-sonli «O'zbekiston Respublikasi kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida», 2019 yil 3 apreldagi PQ-4265-sonli «Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlar to'g'risida»gi Qarorlari ijrosini ta'minlashda hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti natijalari muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi. Mazkur tadqiqot Respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. «Kimyo texnologiyalari va nanotexnologiyalari» ustuvor yo'nalishiga muvofiq bajarilgan.

Dissertatsiya bo'yicha xorijiy ilmiy-tadqiqotlar sharhi.[2] Atsetilen spirtlari va ular asosida bir qator yangi turdagi organik moddalarni sintez qilish, ishlab chiqarish texnologiyalarini yaratish va qo'llanilish sohalarini kengaytirishga yo'naltirilgan ilmiy izlanishlar jahonning yetakchi ilmiy markazlari va oliy ta'lim muassasalari, jumladan, Delft University of Technology (Niderlandiya), Institute of Bio-Chemistry (Germaniya), Institute of Organic Chemistry (Daniya), University of Ferrara (Italiya), University of Lyon (Fransiya), Federal University of Campina Grande (Braziliya), West Virginia University (AQSh), The University of Tokyo (Yaponiya), University of Gulbarja (Hindiston), Ain Shams University (Misr Arab respublikasi), Christchurch University of Technology (Yangi Zelandiya), Korea Institute Science and Technology (Janubiy Koreya), Organik kimyo instituti va Elementorganik birikmalar kimyosi instituti (Rossiya), Aristotle University of Thessaloniki (Gretsiya) olib borilmoqda.

Atsetilen spirtlari va ular asosida sintez qilinadigan oddiy efirlar, diollar, diatsetilen diollar, alkogolyatlar va element organik birikmalar sintezi va ishlab chiqarish texnologiyalarini yaratishga oid jahonda olib borilgan tadqiqotlar natijasida qator, jumladan, quyidagi ilmiy natijalar olingan: atsetilen spirtlarini turli xom-ashyolar, erituvchi va katalizatorlar asosida sintez qilingan, ularni ishlab chiqarish texnologiyalari yaratilgan (Federal University of Campina Grande, Braziliya; Korea Institute Science and Technology, Seoul, Republic of Korea); ishqoriy metallar, ishqorlar, kombinatsiyalangan og'ir metallar, mineral tuzlar va nanokatalizatorlar yordamida aromatik atsetilen spirtlari sintez qilingan (Aristotle University of Thessaloniki, Gretsiya; The University of Tokyo, Yaponiya);

[2] Dissertatsiya mavzusi bo'yicha xorijiy ilmiy-tadqiqotlar sharhi www.mendeley.com, www.mjl.clarivate.com, www.scopus.com, www.sciencedirect.com, https://orcid.org, www.elsevier.com, www.fundamental-research.ru, www.elibrary.com, www.edunews.ru va boshqa manbalar asosida ishlab chiqilgan.

atsetilen va uning gomologlari, element organik birikmalar asosida spirtlar olish texnologiyalari yaratilgan (Elementorganik birikmalar kimyosi instituti, Rossiya; Vienna University of Technology, Avstriya).

Dunyoda atsetilen birikmalarini sintez qilish sohasida quyidagi ustuvor yo'nalishlarda tadqiqotlar olib borilmoqda, jumladan atsetilen spirtlarini sintez qilishda $C_{16}H_{15}NO/Ti(O^iPr)_4/Et_2Zn/TGF$, (S)-BINOL/$Ti(O^iPr)_4/Et_2Zn$, $CsOH/NH_3/CH_3OH$, $InBr_3$/(S)-BINOL/Cy_2NMe/CH_2Cl_2, $EtMgBr/Ti(O^iPr)_4$/PhMe va $Cl_2Ti(OPh)_2$ selektiv nanokatalizator qo'llash, neft-gaz va kimyo sanoati chiqindilari asosida atsetilen spirtlari va ular asosidagi organik preparatlarni ishlab chiqarish, aromatik atsetilen spirtlaridan turli xil yangi avlod vitaminlar, gormonlar, antibiotiklar, antibakteriologik biotsidlar yaratish, haroratga chidamli polimerlar, rezina-kauchuk mahsulotlari va molekulyar elektronika nanomateriallari olishda, tikuvchi va choklovchi agentlar sifatida qo'llash orqali yo'naltirilgan xususiyatga ega bo'lgan biologik faol birikmalarni yaratish.

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Favorskiy, Kulinkovich, Tyomkin, Reppe va Frignani usullari bo'yicha aldegid va ketonlar asosida atsetilen spirtlari sintez qilingan, lekin molekulasida alifatik, aromatik, siklik va geterotsiklik o'rinbosarlar saqlagan ketonlarni geksin-1 bilan alkinillash reaksiyalari o'rganilmagan, ularning vinil va viniloksi efirlari, atsetilen diollari va diatsetilen diollari sintezi amalga oshirilmagan, terminal atsetilen spirtlaridan aromatik atsetilen spirtlari sintezi tadqiq etilmagan.

Xorijda, ushbu yo'nalishda A.Xusayniy va D.Saidiylar alifatik va siklik ketonlarni Cs_2CO_3-DMSO katalitik sistemasida kalsiy karbid ishtirokida enantioselektiv etinillash raksiyasi, Ryo Takita tomonidan aldegid va ketonlarning asimmetrik alkinillash jarayoni uchun In (III) tuzlari va $^iPr_2NEt$ asosidagi katalitik sistema ishlab chiqilgan. Daniel R. Fandrick alkinilboronlarning trimetilsililalkin bilan birikishidan hosil bo'lgan reagentning aldegidlar bilan xiral gomopropargil spirtlari, Elena Schmidt esa atsetilenning Bu_4NOH/H_2O/DMSO katalitik sistemasida aromatik, geteroaromatik, siklik va asiklik aldegidlar bilan reaksiyasi bo'yicha propargil spirtlar sintez qilingan. Jerome Blanchet ilk bor terminal alkinlarga trimetilalyuminiyni shimdirish orqali, Soniya Rodriguez tomonidan ketonlarni XANTPOS, (+)-DUANPHOS, (*S*)-BINAP, (+)-^{i}Pr-DUPHOS, BIBOP va (*R,R*) NORPHOS kabi katalizatorlardan foydalanish orqali, Zili Chen alifatik, siklik va aromatik aldegidlarni Lyu'is kislotalari va aminospirtlar asosida tayyorlangan katalitik sistema yordamida, Nozaki-Hiyama Cr/Mn/DIPEA/TMSCl katalitik sistemada asimmetrik kataliz bo'yicha atsetilen spirtlarini sintez qilish usullarini ishlab chiqqan. Aldegidlarning atsetilen bilan kross aldol kondensatsiya reaksiyasi asosida atsetilen diollari sintezini Gomez-Bengoa kashf etgan. Jeiely Ferreira propargil spirtlarining elektrofil reagent *n*-butillitiy ishtirokida aldegidlar bilan $CeCl_3/TGF/NH_4Cl$ sistemasi ishtirokida birikishidan propargil diollarini olgan. Xiang Li propargil spirtlarining fosforillanish reaksiyasini ishlab chiqqan, oksidlovchi Ag_2O va katalizator sifatida bis(trifenilfosfin)palladiy (II)-dixlorid qo'llanilgan. Aromatik atsetilen spirtlarining *N*-yodosuksinimid yordamida oksidlanishi natijasida alkinil ketonlar Ruiy Zhao tomonidan olingan.

Respublikamizda atsetilen birikmalar kimyosi yo'nalishida bir qator ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Jumladan, A.Maxsumov propargil spirtlari va ularning hosilalari sintezi, E.Turgunov kislorod va azot tutgan polifunksional atsetilen birikmalari sintezi, B.F.Muxiddinov va X.Vapoyevlar vinil efirlarni sintez qilish texnologiyalari, A.Ikramov geterogen-katalitik usullarda atsetilen spirtlari va efirlarini olish texnologiyalari, S.Turapdjanov aminlar asosida atsetilen spirtlari sintezi, S.Samatov atsetilen spirtlari murakkab efirlari, S.Abdurahmanova atsetilen spirtlari viniloksi efirlari, S.Tirkasheva $Bu_4NOH/DMSO/H_2O$ katalitik sistemasida atsetilen spirtlari diollari sintezi ustida ilmiy ishlar olib bormoqda.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasi yoki ilmiy-tadqiqot muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari rejalari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Chirchiq davlat pedagogika universiteti va O'zbekiston Milliy universiteti ilmiy-tadqiqot ishlari rejasiga muvofiq №FZ-20170926416 "Mahalliy xom-ashyolar asosida olingan ionitlar ishtirokida texnologik eritmalar va oqava suvlari tarkibidan metall ionlarini ajratib olish" fundamental loyihasi hamda MU-FZ-20171025111 raqamli: "Karbon kislotalarni vinillashning ilmiy asoslari va olingan birikmalarni xossalari" mavzusidagi amaliy grant doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi ketonlarni enentioselektiv alkinillash asosida atsetilen spirtlarini sintez qilish, ularni vinillash, dimerlash, izomerlash va birikish reaksiyalarini amalga oshirish orqali yangi avlod organik moddalarni olishning takomillashgan usullarini ishlab chiqish, sintez qilingan birikmalarning tuzilishi, tarkibi, fizik-kimyoviy va biologik xossalarini aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

molekulasida alifatik, aromatik, siklik va geterosiklik o'rinbosarlar tutgan ketonlarni turli xil katalizatorlar yordamida alkinillash orqali atsetilen spirtlarini sintez qilishning yangi usullarini ishlab chiqish;

sintez qilingan atsetilen spirtlarini gomogen va geterogen katalitik sistemalarda vinillash reaksiyasi bo'yicha oddiy efirlarini sintez qilishning tejamkor usullarini ishlab chiqish;

yangi avlod katalitik sistemalar yordamida atsetilen spirtlarining diollari va diatsetilen diollarini sintez qilishning samarali usullarini topish;

terminal atsetilen spirtlaridan aromatik atsetilen spirtlarini olish reaksiyalarini topish va mahsulot unumi yuqori chiqadigan katalitik sistemalarni ishlab chiqish;

atsetilen spirtlari, oddiy efirlari, diollari va diatsetilen diollarini sintez qilishni muqobil sharoitlarini topish, reaksiya mexanizmlarini taklif etish, jarayonlarni boshqarish va nazorat qilish tartibini aniqlash, kinetik hisoblashlarini amalga oshirish, jarayonlarni optimallashtirish va matematik modellashtirish;

tanlangan ketonlarning tabiati asosida atsetilen spirtlari va ularning turli hosilalarini sintez qilishning samaradorlik, katalitik sistemalarning selektivlik qatorini aniqlash, atsetilen spirtlari va ular asosida olingan yangi turdagi organik birikmalarning tuzilishi va konfiguratsiyasini kimyoviy o'zgarishlarga ta'sir qilish qonuniyatlari, ximizmi va mexanizmini ishlab chiqish, sintez qilingan birikmalarning reaksiya qobiliyati, faolligi va barqarorligini aniqlash va olingan natijalarni qiyosiy tahlil qilish;

atsetilen spirtlari va ularning hosilalarini konfiguratsiyasi, kvant-kimyoviy hisoblashlari, tozaligi, tarkibi va tuzilishini fizik-kimyoviy tadqiqot usullarida isbotlash va identifikatsiyalash;

atsetilen spirtlari va ularning hosilalarini maqsadli qo'llanish sohalarini tadqiq qilish va ularni amaliyotga joriy etish.

Tadqiqot obyekti sifatida atsetilen, fenilatsetilen, geksin-1, alifatik, aromatik, siklik va geterotsiklik ketonlar, atsetilen spirtlari, vinil va viniloksi efirlar, diollar, diatsetilen diollar, dual va kompleks katalitik sistemalar, erituvchilar, qurituvchilar, tuz hosil qiluvchi komponentlar, ingibitor va ionitlar olingan.

Tadqiqotning predmetini atsetilen spirtlari, ular asosida olingan oddiy efirlar, diollar va diatsetilen diollar, qurituvchi, katalizator, aktivator, ligand, promotor, erituvchi va ingibitorlar tashkil etgan.

Tadqiqotning usullari. Tadqiqotlar jarayonida organik sintez, dual kataliz, alkinillash, vinillash, dimerizatsiya, spektroskopiya (^{1}H YaMR-, ^{13}C YaMR-, IQ- va mass-spektrometriya), xromatografiya (YQX, KX), kvant-kimyoviy va element tahlili usullari qo'llanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ilk bor molekulasida alifatik, aromatik, siklik va geterotsiklik o'rinbosarlar saqlagan ketonlarni atsetilen, fenilatsetilen va geksin-1 lar bilan nukleofil birikish reaksiyasi asosida bir qancha reaksion faol markazlarga ega bo'lgan atsetilen spirtlari sintez qilingan;

tabiati turli xil ketonlarni yangi dual kompleks katalitik sistemalar-3,3'-Ph_2BINOL-2Li/Ti(O^{i}Pr)$_4$/Et_2Zn < $Zn(OTf)_2$/TBAF·3H_2O yordamida terminal va aromatik alkinlar bilan reaksiyalari bo'yicha atsetilen spirtlarini sintez qilishning samarali usullari ishlab chiqilgan, qo'shimcha reaksiyalarning borishi, katalizatorlar selektivligi aniqlangan, molekulasida asimmetrik uglerod atomi bo'lgan izomerlar hosil bo'lishi va ularni ajratish mexanizmi topilgan, tarkibi va tuzilishi isbotlangan;

atsetilen spirtlarini sintez qilish reaksiya bosqichlari, ximizmi va mexanizmi taklif etilgan, jarayonlar eng muqobil sharoitlari topilgan, erituvchi, katalizator, ligand va oraliq birikmalarning reaksiya tezligi va faollanish energiyasiga ta'siri hisoblangan, ketonlar tabiati, ularning reaksion qobiliyati, jarayon borishi va mahsulot unumiga ta'sir qilish qonuniyatlari ishlab chiqilgan, katalizatorlarning stabilligi, faolligi va qaytar reaksiyalarga ta'siri aniqlangan;

atsetilen spirtlarini sintez qilishga ketonlar tabiati va katalizatorlar faolligini nisbiy samaradorlik qatori ishlab chiqilgan, mahsulot unumini oshiruvchi fragment va kombinatsiyalar topilgan, ularni ta'sir qilish parametrlari isbotlangan;

sintez qilingan atsetilen spirtlarini geterogen-katalitik usulda, Ti(O^{i}Pr)$_4$ katalizatori yordamida atsetilen bilan, yuqori asosli katalitik sistema CsF/MOH/DMSO yordamida fenilatsetilen bilan vinillash reaksiyalari amalga oshirilgan va yuqori unum bilan vinil, viniloksi efirlari hosil bo'lishi aniqlangan;

CaO/NH_3/Et_2O hamda Bu_4NOH/H_2O/DMSO katalitik sistemalarda atsetilen spirtlarini *sp-s* bog'idagi harakatchan vodorodining atseton, metilbutilketon va

metiluchlamchibutilketonlar bilan nukleofil birikish reaksiyasi asosida atsetilen diollari sintez qilingan;

$CuCl/TMEDA/CCl_4/MeOH$ katalitik sistemada 3,4,4-trimetilpentin-1-ol-3, 1-etinilsiklopentanol, 2-fenilbutin-3-ol-2 va 2-(furanil-2)butin-3-ol-2 larning dimerlanish jarayoni asosida molekulasida ikkitadan uch bog‘ va gidroksil guruhi hamda alifatik, aromatik, siklik va geterosiklik o‘rinbosarlar saqlagan diatsetilen diollari xosil bo‘lishi isbotlangan;

terminal atsetilen spirtlaridan aromatik atsetilen spirtlarini sintez qilishda $Pd(OAc)_2/CuCl/Et_3N/MeCN/H_2O$ katalitik sistemaning mahsulot unumiga samarali ta’sir etishi aniqlangan;

atsetilen spirtlari va ular asosida olingan oddiy efirlar, diol va diatsetilen diollarning xususiy kattaliklari aniqlangan, kvant-kimyoviy parametrlari hisoblangan, tozaligi xromatografik, tuzilishi spektroskopik, tarkibi element analiz, elektron tuzilishi kvant-kimyoviy usullarida isbotlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

molekulasida alifatik, aromatik, siklik va geterotsiklik o‘rinbosarlar saqlagan ketonlar va atsetilen, fenilatsetilen, geksin-1 asosida qirq sakkiz xil atsetilen spirtlari, ularning kimyoviy o‘zgarishlari asosida, jumladan vinillash reaksiyalari bo‘yicha o‘n olti xil vinil va viniloksi efirlari, ketonlar bilan nukleofil birikishidan yigirma to‘rt xil diollar, o‘zaro dimerizatsiyalanishidan esa to‘rt xil diatsetilen diollar va bir qator alkogolyatlari, oltingugurtli hosilalari, aromatik atsetilen spirtlari olingan;

atsetilen spirtlari va ular asosida oddiy efirlar, diollar va diatsetilen diollarni hamda terminal atsetilen spirtlari asosida internal aromatik atsetilen spirtlarini turli xil katalitik sistemalar yordamida sintez qilishning samarali usullari ishlab chiqilgan, ularning xususiy, fizik-kimyoviy, kvant-kimyoviy, termodinamik, biologik, rentgen, supramolekulyar va spektral xarakteristikalari aniqlangan;

atsetilen spirtlarining sanoat korxonalari oqava suvlarida tuz qatlam hosil qiluvchi komponentlarga qarshi ionitlik va tabiiy gaz mahsulotlaridan oltingugurtli fragmentlarni kompleks ajratib oluvchi ingibitorlik xossalari aniqlangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi zamonaviy spektroskopiya, mass-spektrometriya, xromatografiya, kvant-kimyoviy hamda biologik tadqiqot usullaridan olingan natijalar asosida ishonchli tarzda tahlil qilingan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati atsetilen spirtlari va ularning hosilalarini sintez qilishda erituvchilar roli, katalitik faol markaz va molekulalarning hosil bo‘lishi, ketonlar, spirtlar va ularning hosilalari tabiati, o‘rinbosarlar va radikallarning xususiyatlari, molekula tarkibi, molekulyar massasi, fazoviy tuzilishi, tarmoqlanishi, simmetrik yoki nosimmetrik holati, elektron bulutlar joylashuvi, zichligi va taqsimlanishi, reaksiyada karbokation va karboanionlar hosil bo‘lish davri, supramolekulyar xususiyatlari, agregat holatlari, reaksiyaga kirishish qobiliyati, enantioselektiv alkinillash, vinillash, dimerizatsiya va izomerizatsiya reaksiyalari, ularni boshqarish va nazorat qilish tartibi hamda substrat va reagentlar ta’sirining ilmiy qonuniyatlarini ishlab chiqish bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati dual katalizatorlar yordamida molekulasida turli xil o‘rinbosarlar saqlagan atsetilen spirtlari ilk bor sintez qilingan, yangi avlod kompleks katalitik sistemalar yordamida birinchi marta atsetilen spirtlari asosida oddiy efirlar, aromatik alkinlar, atsetilen diollar va diatsetilen diollar olish usullari ishlab chiqilgan, sintez qilingan spirtlardan kimyo sanoati qurilmalarida qatlam (cho‘kma) hosil qiluvchi metall tuzlariga qarshi ionitlar, tabiiy gazni oltingugurtli birikmalardan tozalovchi yangi turdagi ingibitorlar sifatida qo‘llanilganligi ekologik toza va yuqori sifatli neft-gaz mahsulotlarini ishlab chiqarish va sanoat korxonalari texnologik qurilmalari ishlash samaradorligini oshirishga xizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinganligi. Turli sinflarga mansub bo‘lgan ketonlar va alifatik, aromatik alkinlar asosida atsetilen spirtlari, ularning vinil efirlari, diol va diatsetilen diollari sintezi bo‘yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

sintez qilingan atsetilen spirtlari sanoat oqava suvlari tarkibida tuz qatlam hosil qiluvchi komponentlarga qarshi ingibitor sifatida “Ohangaronsement” AJda amaliyotga joriy qilingan (“Ohangaronsement” AJning 2021 yil 16 dekabrdagi ATS-sonli ma’lumotnomasi). Natijada, sanoat korxonalari qurilmalarida qatlam hosil bo‘lishini kamaytirish imkonini bergan;

sintez qilingan atsetilen spirtlari “Muborak gazni qayta ishlash zavodi” MChJda tabiiy gaz tarkibidagi oltingugurt va oltingugurtli birikmalarni ajratib oluvchi ingibitorlar sifatida amaliyotga joriy etilgan (“Muborak gazni qayta ishlash zavodi” MChJning 2023 yil 19 iyuldagi №454/G‘K-07-son ma’lumotnomasi). Natijada, tabiiy gaz tarkibida oltingugurt va oltingugurtli birikmalar miqdorini 58% ga kamaytirish, arzon va sifatli tabiiy gaz xom-ashyosini tayyorlash imkonini bergan;

sintez qilingan atsetilen spirtlari vinil efirlari “Sho‘rtan gaz kimyo majmuasi” MChJda iste’molga tayyorlangan tabiiy gaz tarkibidagi vodorod sulfid, merkaptanlar, sulfidlar hamda disulfidlarni ajratib oluvchi ingibitorlar sifatida amaliyotga joriy etilgan (“Sho‘rtan gaz kimyo majmuasi” MChJ ning 2023 yil 02 iyundagi №004/2149-son ma’lumotnomasi). Natijada, tabiiy gazdagi oltingugurtli birikmalarning 71% gacha bo‘lgan miqdori ajratib olingan, bu esa texnik va ekologik toza tabiiy gaz mahsulotlarini ishlab chiqarishga xizmat qilgan.

Tadqiqot natijalarning aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqot natijalari bo‘yicha jami 26 ta, jumladan, 11 ta xalqaro va 15 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma’ruzalar qilingan va muhokamadan o‘tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e’lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha jami 14 ta ilmiy ish, shundan, 1 ta monografiya, O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasining doktorlik dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etishga tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 12 ta maqola respublika, 1 ta maqola xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, beshta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 200 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida o'tkazilgan tadqiqotlarning dolzarbligi va zarurati asoslangan, tadqiqotning maqsadi, vazifalari, obyekti va predmetlari tavsiflangan, respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi keltirilgan, tadqiqotni ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati yoritilgan, natijalarni amaliyotga joriy qilish, nashr etilgan ilmiy ishlar va dissertatsiya tuzilishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning **"Atsetilen spirtlari sintezi, xossalari, ishlab chiqarish texnologiyalari va qo'llanish sohalari"** deb nomlangan birinchi bobida atsetilen spirtlari (AS) sintezi, kimyoviy o'zgarishlari, ishlab chiqarish texnologiyalari, ularning fizik-kimyoviy xossalari, ular asosida boradigan kimyoviy jarayonlar hamda qo'llanilishiga oid xorijiy va mahalliy adabiyotlar tahlili keltirilgan.

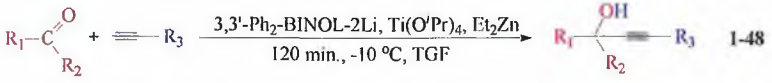
Mavzuning dolzarbligi va muhimligi asoslangan, AS va ularning hosilalarini sintez qilish, ishlab chiqarish texnologiyalarini takomillashtirish, ulardan keng masshtabda foydalanish zarurligi haqida xulosalar qilingan.

Dissertatsiyaning **"Atsetilen spirtlari va ularning turli hosilalarini olinish usullari"** mavzusidagi ikkinchi bobida alifatik, aromatik, siklik va geterotsiklik o'rinbosarlar saqlagan ketonlarni atsetilen, fenilatsetilen va geksin-1 ishtirokida alkinillash orqali AS ni sintez qilish usullari keltirilgan. Sintez qilingan AS asosida vinil va viniloksi efirlar, diollar, diatsetilen diollari va internal aromatik AS ni olish usullari hamda ularni sintez qilishda foydalanilgan boshlang'ich moddalar, katalizator, erituvchi, qurituvchilar turlari va ularning xususiy xossalari keltirilgan.

Dissertatsiyaning **"Dual katalitik sistemalarda atsetilen spirtlarini olinishi"** nomli uchinchi bobida tanlangan AS sintezi jarayonlari tizimli bayon etilgan.

3,3'-Ph_2BINOL-2Li/Ti(O^iPr)$_4$/Et_2Zn katalitik sistemasida atsetilen spirtlarining olinishi: 3,3'-Ph_2BINOL-2Li/Ti(O^iPr)$_4$/Et_2Zn katalitik sistemasida molekulasida alifatik, aromatik, siklik va geterotsiklik o'rinbosarlar saqlagan quyidagi– siklopentanon, siklogeksanon, kamfora, adamantanon, metilbutilketon, metiletilketon, metilizopropilketon, metiluchlamchibutilketon, atsetofenon, metil-*p*-tolilketon, metilmezitilketon, metil-*β*-naftilketon, metilfuranilketon, metiltiofenilketon, metilpiridinilketon va metil-2-xlortiofenilketonlarning atsetilen, geksin-1 va fenilatsetilen yordamida etinillash reaksiyalari natijasida mos ravishdagi AS- 1-etinilsiklopentanol (**1**), 1-etinilsiklogeksanol (**2**), 2-etinil-1,7,7-trimetilbitsiklo[2.2.1]geptanol-2 (**3**), 2-etiniladamantanol-2 (**4**), 3-metilgeptin-1-ol-3 (**5**), 3-metilpentin-1-ol-3 (**6**), 3,4-dimetilpentin-1-ol-3 (**7**), 3,4,4-trimetilpentin-1-ol-3 (**8**), 2-fenilbutin-3-ol-2 (**9**), 2-*p*-tolilbutin-3-ol-2 (**10**), 2-mezitilbutin-3-ol-2 (**11**), 2-(naftil-2)butin-3-ol-2 (**12**), 2-(furanil-2)butin-3-ol-2 (**13**), 2-(tiofenil-2)butin-3-ol-2 (**14**), 2-(piridinil-4)butin-3-ol-2 (**15**), 2-(5-xlortiofenil-2)butin-3-ol-2 (**16**), 1-(geksin-1-il)siklopentanol (**17**), 1-(geksin-1-il-1)siklogeksanol (**18**), 2-(geksin-1-il)-1,7,7-trimetilbitsiklo[2.2.1]-geptanol-2 (**19**), 2-(1-geksin-1)adamantanol-2 (**20**), 5-metilundekin-6-ol-5 (**21**), 3-metilnonin-4-ol-3 (**22**), 2,3-dimetilnonin-4-ol-3 (**23**), 2,2,3-trimetilnonin-4-ol-3 (**24**), 2-feniloktin-3-ol-2 (**25**), 2-*p*-toliloktin-3-ol-*2* (**26**), 2-mezitiloktin-3-ol-2 (**27**), 2-(naftil-2)oktin-3-ol-2 (**28**),

2-(furanil-2)oktin-3-ol-2 (**29**), 2-(tiofenil-2)oktin-3-ol-2 (**30**), 2-(piridinil-4)oktin-3-ol-2 (**31**), 2-(5-xlortiofenil-2)oktin-3-ol-2 (**32**), 1-(2-feniletinil)siklopentanol (**33**), 1-(2-feniletinil)siklogeksanol (**34**), 1,7,7-trimetil-2-(2-feniletinil)-bitsiklo-[2.2.1]geptanol-2 (**35**), 2-(1-feniletinil)-adamantanol-2 (**36**), 3-metil-1-fenilgeptin-1-ol-3 (**37**), 3-metil-1-fenilpentin-1-ol-3 (**38**), 3,4-dimetil-1-fenilpentin-1-ol-3 (**39**), 3,4,4-trimetil-1-fenilpentin-1-ol-3 (**40**), 2,4-difenilbutin-3-ol-2 (**41**), 4-fenil-2-*p*-tolilbutin-3-ol-2 (**42**), 2-mezitil-4-fenilbutin-3-ol-2 (**43**), 2-(naftil-2)-4-fenilbutin-3-ol-2 (**44**), 2-(furanil-2)-4-fenilbutin-3-ol-2 (**45**), 4-fenil-2-(tiofenil-2)butin-3-ol-2 (**46**), 4-fenil-2-(piridinil-4)butin-3-ol-2 (**47**) va 2-(5-xlortiofenil-2)-4-fenilbutin-3-ol-2 (**48**) sintez qilingan va reaksiya sxemasi quyidagicha taklif etilgan.



1-48

Bunda: R_1R_2= $_c$Pt (1), R_1R_2= $_c$Hx (2), R_1R_2= Me$_3$*bic*He (3), R_1R_2= $_c$Ad (4), R_1= Me, R_2=Bu (5), R_1= Me, R_2= Et (6), R_1= Me, R_2= ^{i}Pr (7), R_1= Me, R_2= ^{n}Bu (8), R_1= Me, R_2=Ph (9), R_1= Me, R_2= $_p$Tol (10), R_1= Me, R_2=Mes (11), R_1= Me, R_2= $_\beta$Nh (12), R_1= Me, R_2= Fr (13), R_1= Me, R_2= Tp (14), R_1= Me, R_2= Py (15), R_1= Me, R_2= Tp2Cl (16), R_3= H, Ph, Bu

Reaksiyalarning borishi va AS unumiga harorat (-20 ÷ 0 °C), reaksiya davomiyligi (60-150 minut), erituvchi va katalizatorlar tabiati hamda boshlang'ich moddalar mol miqdorlari ta'sirlari tizimli tahlil qilindi.

Qo'llanilgan erituvchilar orasida dietilefir (DEE) ga nisbatan tetragidrofuran (TGF) 3,3'-Ph$_2$BINOL-2Li/Ti(O^{i}Pr)$_4$/Et$_2$Zn katalitik sistemada nukleofil birikish reaktsiyasi uchun kuchli ishqoriy muhitni hosil qilishi kuzatildi (1-jadval). Jarayonda TGFning DEEga nisbatan dielektrik doimiyligi (7,5>4,5) va qutblanuvchanligi (1,63>1,17) nisbatan yuqori bo'lganganligi sababli reaksiya muhitning qutbliligi yuqori bo'lishi sistemada faol ionlar (karbkation va karbanionlar) hosil bo'lishiga zamin yaratadi, ya'ni ion juftni ionlarga ajratishi oson bo'ladi. Bu esa reaksiya tezlik konstantasini ortishiga va nukleofil reagentning substrat bilan to'qnashuvlar sonining ortishi natijasida reaksiya selektivligi oshirib mahsulot unumining o'sishiga olib keldi. TGF katalitik sistema oson erib, nukleofil reagent va elektrofil substratning faollanish energiyasiga ega bo'lishida qulay gomogen katalitik muhit yaratib berdi. DEE molekulasidagi kislorod atomining bog' hosil qilishda qatnashmagan juft elektronlari bir tekislikda taqsimlangan, TGF esa karbkationni kuchli solvatlash uchun fazoviy qulay hisoblanadi, kislota qismini yuqori stabillaydi va ularning qayta uchrashishiga ya'ni reaksiyaning teskari yo'nalishda borishiga imkon bermaydi. Natijada reagent karbanionining substrat karbkationi bilan nukleofil birikishi uchun erkin bo'ladi. Bu solvatlanish reagent karbkationida fazoviy jihatdan tez va oson sodir bo'ladi. Natijada mahsulot unumi yuqori chiqishi ta'minlanadi. Toluol (PhMe) aproton erituvchi bo'lishiga qaramay, dielektrik doimiyligi (2,379) va qutblanuvchanligi (0,37) pastligi sababli karbkation bilan mustahkam kompleks hosil qila olmaydi, natijada AS unumida samaradorlik yuqori bo'lmaydi.

1-Jadval

AS unumiga erituvchilar tabiatining ta'siri

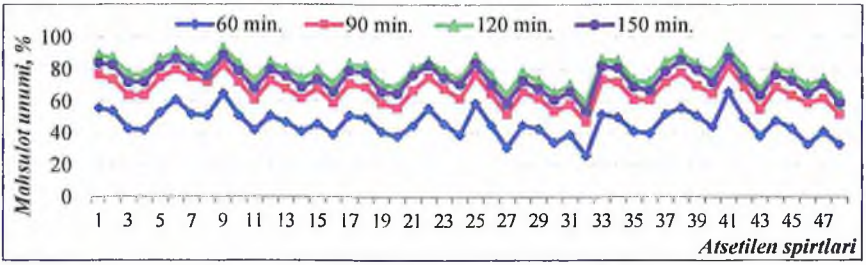
	AS unumi, %																							
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**	**22**	**23**	**24**
PhMe	75	71	62	60	70	75	72	64	78	69	57	72	65	59	63	57	69	68	55	54	65	70	64	59
DEE	81	78	69	67	78	83	72	85	85	76	64	77	72	66	71	64	76	74	62	61	72	76	72	66
TGF	89	87	77	76	86	91	85	81	93	83	73	84	80	74	79	71	83	82	71	69	80	85	79	74
	25	**26**	**27**	**28**	**29**	**30**	**31**	**32**	**33**	**34**	**35**	**36**	**37**	**38**	**39**	**40**	**41**	**42**	**43**	**44**	**45**	**46**	**47**	**48**
PhMe	73	61	49	63	58	50	56	46	70	68	57	55	68	75	67	62	77	66	50	66	63	54	58	51
DEE	80	67	57	70	65	57	62	52	78	76	64	63	76	82	75	69	84	72	58	74	71	62	66	57
TGF	88	76	64	78	73	73	65	70	59	85	73	72	84	90	83	78	93	80	67	81	77	70	74	63

Alkinillash reaksiyalari -20÷0 °C intervallarda olib borilganda mahsulot unumi -10 °C haroratda maksimum chiqishi kuzatildi. -20 °C da olib borilganda effektiv to'qnashishlar sodir bo'lishi uchun ta'sirlashayotgan zarrachalar yetarlicha energiyaga ega bo'lmagani bois oraliq birikma (kompleks tuz)larning kam hosil bo'lishi hamda zarrachalarning o'zaro ta'sirlashuvi sekin bo'lishidan AS unumi past chiqadi. -10 °C da esa boshlang'ich moddalar va erituvchining molekulalarida harakat tezligi ortib, ularning zarrachalari katalizator bilan ta'sirlashib yuqori energiyaga ega bo'lgan faol molekulalar hosil qiladi. Faol molekulalar soni ortishi bilan ular orasida o'zaro nukleofil birikish reaksiyasi ham oson boradi, atsetilenidlar va alkogolyatlar beqarorligi ortib boradi, natijada AS unumi ortadi. Shuningdek jarayon -10 °C haroratda olib borilsa, sistemadagi alkogolyat va atsetilenidlarning molekulasidagi ion bog'lari oson uzilib kationlar hosil bo'ladi, bu esa alkinlarning ketonlar bilan birikishini tezlashtiradi. Reaksiya 0 °C da borilganda reaksiya selektivligi kamayib, qo'shimcha reaksiyalar (polimerlanish, sikllanish, parchalanish, degidratlanish) borishi hisobiga mahsulot unumi kamayishi kuzatildi.

AS unumiga tadqiqot obyekti bo'lgan reagentlar mol miqdorlari ta'siri o'rganildi. Bunda terminal alkin:keton mol miqdori 1:1 nisbatda olinganda sistemada yetarli miqdorda atsetilenidning hosil bo'lmagani va natijada ketonlarning qisman kondensatsiyalanishidan mahsulot unumida o'sish kuzatilmadi. Nukeofil reagent va substrat 1,5:1 nisbatda olinganda mahsulot unumi eng yuqori **1**- 89%, **2**- 87%, **3**- 77%, **4**- 76%, **5**- 86%, **6**- 91%, **7**- 85%, **8**- 81%, **9**- 94%, **10**- 83%, **11**- 73%, **12**- 84%, **13**- 80%, **14**- 74%, **15**- 79%, **16**- 71%, **17**- 83%, **18**- 82%, **19**- 71%, **20**- 69%, **21**- 80%, **22**- 85%, **23**- 79%, **24**- 74%, **25**- 88%, **26**- 76%, **27**- 64%, **28**- 78%, **29**- 73%, **30**- 65%, **31**- 70%, **32**- 59%, **33**- 86%, **34**- 85%, **35**- 73%, **36**- 72%, **37**- 84%, **38**- 90%, **39**- 83%, **40**- 78%, **41**- 93%, **42**- 80%, **43**- 67%, **44**- 81%, **45**- 77%, **46**- 70%, **47**- 74% va **48**- 63% chiqishi aniqlandi.

Ketonlarni etinillash jarayoni 60-90 minut davomida olib borilganda, dissotsiatsiyalanishi yuqori cho'qqiga chiqmaganligi sababli boshlang'ich reagentlar o'zaro to'liq reaksiyaga kirisha olmay aralashmada qolib ketishi hisobiga AS minumum unum bilan sintez qilindi. Reaksiya davomiyligi 120 minut bo'lganida qo'shimcha mahsulot miqdori sezilarli darajada kamayib asosiy

mahsulot maksimum o'tishi aniqlandi (1-rasm). Jarayon davomiyligi 150 minutgacha uzaytirilganida sistemada qo'shimcha mahsulotlar jumladan, alkogolyatlar, vinil va viniloksi efirlari, ketallar hosil bo'lishi hisobiga mahsulot unumi kamayganligi kuzatildi.



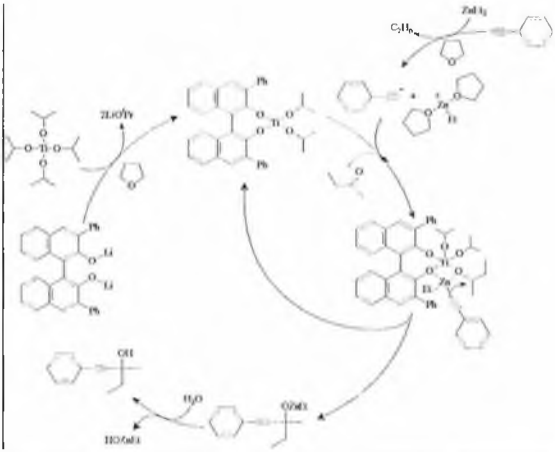
1-Rasm. AS unumiga reaksiya davomiyligi ta'siri

Reaksiyalar -10 °C haroratda, 120 minutda olib borilganda, erituvchi TGF $R_1{\equiv}CH{:}R_2C(O)R_3$ miqdori 1,5:1 nisbatda olinganda AS yuqori unum bilan olindi va 3,3′-Ph_2BINOL-2Li/Ti(O^{i}Pr)$_4$/Et_2Zn katalitik sistemasida AS sintez qilish jarayoni uchun eng muqobil sharoit qilib tanlandi.

Alkinillash reaksiyasi ketonlar molekulasidagi karbonil guruhdagi π bog'ning uzilishi hisobiga bordi. Bunda elektronlar nisbiy elektormanfiyligi yuqori bo'lgan kislorod tomon siljiganligi, kislorodda elektron zichlikning ortishi natijasida uning nukleofillik xossasini oshishiga hamda karbonil guruhning qutblanishiga olib keldi. Qutblanish natijasida karbonil guruhdagi elektrofil xossaga ega bo'lgan uglerod atomi turli nukleofil reagentlar bilan birikish reaksiyasiga oson kirishadi. Ketonlarning ushbu xossalariga tayanib, fenilatsetilen va metiletilketon misolida quyidagi reaksiya mexanizmi taklif qilindi.

Dastlab TGF eritmasida termik chidamli Ti(O^{i}Pr)$_4$ va uning faolligini kuchaytiruvchi 3,3'-Ph_2-BINOL-2Li bilan ta'sirlashib uzoq vaqt faolligini saqlab turuvchi, stabil katalitik kompleks sistema hosil qilinadi. Dietilrux ta'sirida fenilatsetilen molekulasida π-kompleks hosil bo'ladi, TGF dietilrux molekulasi karbkationini solvatlab, anion qismi esa fenilatsetilenning *sp* gibridlangan uglerod va harakatchan vodorod bilan hosil qilgan σ bog'ning oson uzilishiga va natijada sistemada etan hosil bo'lishiga zamin yaratadi. Rux etilat karbkationi deprotonlangan fenilatsetilen anioni bilan ta'sirlashib, kuchli nukleofil reagentni hosil qiladi. Jarayonni keyingi bosqichida hosil bo'lgan fenilatsetilenid 3,3'-Ph_2-BINOL va Ti(O^{i}Pr)$_2$ dan iborat kompleks tuz molekulasi ta'sirida tanlangan elektofil substrat- metiletilketon molekulasidagi elektron zichligi tanqis bo'lgan karbonil guruhi uglerodiga nukleofil hujum qilib murakkab modifikatsiyali komponentni hosil qiladi. Bunda kompleks tarkibidagi ruxning elektron zichligi, elektromanfiyligi yuqori bo'lgan kislorod tomonga siljigani sababli, sistemada nukleofil reagent (fenilatsetilen anioni) miqdorini oshiradi. Natijada reaksiyaning borishi tezlashadi. Oxirgi bosqichda substrat tarkibidagi karbonil guruhining

π bog'i uzilib, sp^2 gibridlangan uglerod sp^3 gibridlanishga o'tadi va yangi C–C bog' hosil bo'lishi hisobiga dastlab oraliq faol birikma- AS ning ruxetilli alkogolyati, so'ngra gidrolizlanish natijasida mos ravishdagi AS hosil bo'ladi. Bunda oraliq komponent qancha ko'p miqdorda hosil bo'lishi, mahsulot hosil bo'lish samaradorligining ortishiga xizmat qilishi aniqlandi.



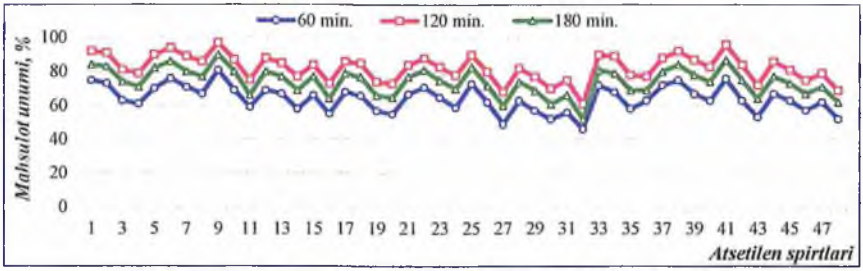
Zn(OTf)$_2$/TBAF·3H$_2$O katalitik sistemasida AS ning olinishi: Tadqiqot obyekti hisoblangan ketonlarni atsetilen, fenilatsetilen va geksin-1 ishtirokida etinillash jarayoni uchun tanlangan katalizatorlar $Zn(OTf)_2$ va $TBAF·3H_2O$ ning umumiy miqdori 0,025÷0,075 mol nisbatlarda olindi. Katalizator miqdori 0,025 mol olinganda trietilamin yordamida tanlangan alkinning deprotonlanishi hamda $Zn(OTF)_2$ molekulasining kation qismi atsetilenid anioni bilan birikishi hisobiga nukleofil reagent rux feniletiniltriftormetilsulfonat tuzinining yetarli miqdorda hosil bo'lmaganligi sababli reaksiyaning faollanish energiyasi ortishi AS kam miqdorda hosil bo'lishiga olib keldi. Katalizator umumiy miqdorini 0,05 mol olinganda sistemada faol ionlar soni va to'qnashuvlar soni ortib, reaksiya faollanish energiyasi pasayishi, qo'shimcha mahsulotlar eng kam miqdorda, AS unumi esa yuqori chiqishi kuzatildi. Ammo katalizator miqdori 0,075 molga oshirilganda ortiqcha olingan katalizator AS bilan ta'sirlashib alkogolyatlar hamda yuqori molekulali kompleks birikmalar hosil qilishi aniqlandi.

AS sintezi reaksiyalari 0 °C, -10 °C va -20 °C haroratlarda olib borildi. Reaksiyalar -10 °C haroratda olib borilganda AS unumi yuqori ko'rsatkichni tashkil qildi. Bunda tanlangan katalitik sistema -10 °C haroratda eng yuqori faollikni namoyon qilishi, boshlang'ich moddalar dissotsiatsiyalanishi, hosil bo'lgan zarrachalarning yuqori energiyaga ega bo'lishi hamda ularning bir-biriga nisbatan muayyan orientatsiyalanib ta'sirlashishi ortishi natijasida mahsulot unumi ortdi.

Reaksiya 60 minutda olib borilganda alkinlar katalizator bilan atsetilenidlar, ketonlar kondensatsiyaga uchrab qo'shimcha moddalar hosil qilishi kuzatildi. Reaksiya 120 minut davom etganda AS unumi samarodorligi ortdi. Jarayon 180 yoki 240 minut davom ettirilganda sistemada yarim atsetal va ketallar, alkogolyatlar, efirlar, qisman diollar va smolasimon polimer birikmalar hosil bo'lishi kuzatildi, AS unumi esa kamaydi (2-rasm).

AS sintezi jarayoniga substrat va reagentlar mol miqdorlari ta'siri o'rganildi. Tadqiqot natijalariga ko'ra $R_1{\equiv}CH{:}R_2C(O)R_3$ miqdori 2:1 mol nisbatda olinganda AS eng yuqori unum bilan sintez qilindi. $R_1{\equiv}CH{:}R_2C(O)R_3$ miqdori 3:1 mol

nisbatlarda olinganda TBAF·$3H_2O$ sistemada ruh feniletiniltriftormetilsulfonat tuzinining deyarli teng yarmini ftor bilan faollantirib $[Ph{\equiv}ZnFOTf]^-[NBu_4]^+$ kompleksini hosil qilish uchun yetarli katalitik selektivlikni namoyon qilmadi, natijada AS unumi eng kam unum bilan hosil bo'lishi aniqlandi.

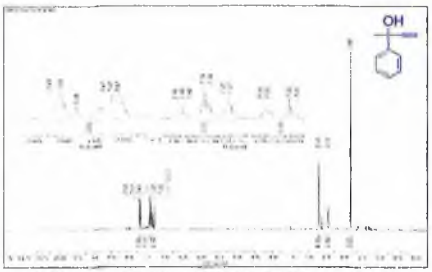


2-Rasm. AS unumiga reaksiya davomiyligining ta'siri

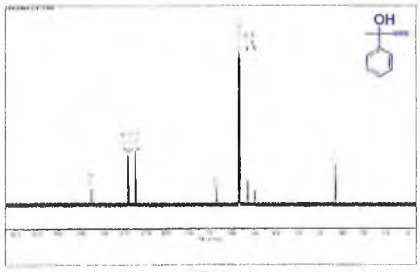
AS sintezi reaksiyasi borishi uchun PhMe va dimetilsulfoksid (DMSO) ga nisbatan MeCN qulay gomogen muhit vazifasini o'tadi hamda reaksiyaga kirishayotgan qattiq agregat holatga ega bo'lgan ayrim reagent va katalizatorni eritmaga o'tkazish uchun hizmat qildi. Bundan tashqari MeCN ning qovushqoqligi pastligi va yuqori eruvchanlik xususiyatiga ega ekanligi reagent va substratlarning o'zaro fazoviy ta'sirlashuvi uchun qulay sharoit hosil qiladi. Sistemadagi $Zn(OTf)_2$ tuzi gidrolizlanishida MeCN katalizator vazifasini bajarib berishi AS unumiga ijobiy ta'sir etdi. Tadqiqot natijalariga ko'ra, tanlangan ketonlarni $Zn(OTf)_2$/TBAF·$3H_2O$ kuchli asosli katalitik sistemada atsetilen, geksin-1 va fenilatsetilen yordamida etinillash reaksiyasi MeCN eritmasida, 120 minut davomida, -10 °C haroratda, alkin:keton miqdori 2:1 mol nisbatda, katalizator umumiy miqdori 0,05 mol olinganda atsetilen spirtlar eng yuqori **1**- 92%, (R_f =0,57); **2**- 91%, (R_f =0,57); **3**- 81%, (R_f =0,51); **4**- 79%, (R_f =0,49); **5**- 90%, (R_f =0,57); **6**- 94%, (R_f =0,61); **7**- 89%, (R_f =0,57); **8**- 86%, (R_f =0,54); **9**- 51%, (R_f =0,47); **10**- 87%, (R_f =0,43); **11**- 75%, (R_f =0,40); **12**- 88%, (R_f =0,48); **13**- 85%, (R_f =0,54); **14**- 77%, (R_f =0,51); **15**- 84%, (R_f =0,53); **16**- 73%, (R_f =0,49); **17**- 86%, (R_f =0,47); **18**- 85%, (R_f =0,42); **19**- 74%, (R_f =0,45); **20**- 73%, (R_f =0,43); **21**- 84%, (R_f =0,53); **22**- 88%, (R_f =0,56); **23**- 83%, (R_f =0,51); **24**- 78%, (R_f =0,46); **25**- 90%, (R_f =0,46); **26**- 80%, (R_f =0,41); **27**- 68%, (R_f =0,39); **28**- 82%, (R_f =0,43); **29**- 77%, (R_f =0,50); **30**- 70%, (R_f =0,43); **31**- 75%, (R_f =0,47); **32**- 61%, (R_f =0,41); **33**- 90%, (R_f =0,49); **34**- 89%, (R_f =0,44); **35**- 87%, (R_f =0,48); **36**- 77%, (R_f =0,46); **37**- 88%, (R_f =0,56); **38**- 92%, (R_f =0,59); **39**- 87%, (R_f =0,55); **40**- 83%, (R_f =0,50); **41**- 96%, (R_f =0,47); **42**- 84%, (R_f =0,43); **43**- 72%, (R_f =0,40); **44**- 86%, (R_f =0,45); **45**- 81%, (R_f =0,52); **46**- 75%, (R_f =0,47); **47**- 79%, (R_f =0,50) va **48**- 69%, (R_f =0,42) unum bilan sintez qilindi va jarayon uchun eng muqobil sharoit qilib tanlandi.

Sintez qilingan AS tarkibi, tuzilishi, tozaligi, molekulyar massasi, fizik va kvant-kimyoviy kattaliklari zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida

isbotlandi. AS ning ^{1}H va ^{13}C YaMR-spektrlari Bruker Avance 400/101 MHz markali, 20-25 °C da, $CDCl_3$, atseton-d_6, C_6D_6 erituvchilar ishtirokida tahlil qilindi (3-4 rasmlar).



3-Rasm. 9 ning ^{1}H YaMR-spektri



4-Rasm. 9 ning ^{13}C YaMR-spektri

Tanlangan katalitik sistemalarda AS unumiga ketonlarning molekulyar massasi, tuzilishi va radikallarning karbonil guruhiga induksion va mezomer ta'sirlari, molekuladagi atomlarning elektron zichliklari va zaryad qiymatlari, ularning fazoviy joylashuvi hamda fizik xossalari ta'siri asosida AS ning hosil bo'lish nisbiy samadorlik qatori aniqlandi. Unga ko'ra metil-2-xlortiofenilketon < metilmezitilketon < metiltiofenilketon < adamantanon < kamfora < metilpiridinilketon < metilfuranilketon < metiluchlamchibutilketon < metil-*p*-tolilketon < metil-*β*-naftilketon < metilizopropilketon < metilbutilketon < siklogeksanon < siklopentanon < metiletilketon < atsetofenon qatori bo'yicha samaradorlik ortib borishi kuzatildi. Buni quyidagicha izohlash mumkin:

- alifatik ketonlarning tarmoqlanmagan vakillari tarmoqlangan vakillariga nisbatan mahsulot unumi yuqori bo'lishi kuzatildi, ya'ni radikalning tarmoqlanishi karbonil guruhining fazoviy to'silishiga va elektrofillik xususiyatining pasayishiga sabab bo'ladi, bu esa nukleofil birikish reaksiyasining borishini qiyinlashtirdi va natijada jarayonda mahsulot unumining pasayishiga olib keldi.

- siklik ketonlar molekulasida uglerodlar sonining ortishi, halqasida hajmdor radikallarning paydo bo'lishi hamda molekuladagi halqalar sonining ortishi jarayonlarning borishini qiyinlashtirib, asosiy mahsulot unumining kamayishi va qo'shimcha mahsulot miqdorining ortishiga sabab bo'ldi.

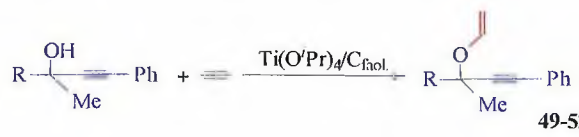
- tanlangan aromatik ketonlar molekulasidagi aromatik halqaning >C=O guruhga musbat mezomer (+M) ta'siri alkil, siklik va geterotsiklik o'rinbosarlarning musbat mezomer effektidan kamligi va qisman manfiy induksion (–J) ta'sir mavjudligi karbonil guruhdagi uglerod atomining elektrofil xossasini oshirib nukleofil reagentlarning oson birikishini ta'minladi. Biroq aromatik halqada hajmdor radikallar mavjudligi va halqalar sonining ortishi nukleofil reagentning karbonil guruhi uglerodiga hujumida fazoviy to'silishga olib keldi.

- geterotsiklik radikallarning >C=O guruhga manfiy induksion ta'siri bilan bir qatorda +M ta'siri kuzatiladi. Natijada ketonlarning π bog'i uzilishi yuqorida keltirilgan holatlarga nisbatan biroz qiyinlashadi. Geteroatomlarning elektromanfiyligi (S<N<O) ortishi bilan uning +M ta'sirining kamayganligi

karbonil guruhi uglerodini beqarorlashtirib, nukleofil birikish reaksiyasining oson borishini ta'minlaydi. Shu bilan birga molekulasida bog' hosil qilishda qatnashmagan umumlashgan juft saqlagan O, N, S atomlarining mavjudligi reaksiyada qo'shimcha mahsulotlarning paydo bo'lishiga olib keldi.

Dissertatsiyaning **"Atsetilen spirtlarining kimyoviy o'zgarishlari asosida biologik faol moddalarni olinishi"** nomli to'rtinchi bobida ASning bir qator kimyoviy xossalari tizimli tadqiq etilgan.

Atsetilen spirtlarini atsetilen ishtirokida vinillash: Geterogen-katalitik usulda, $Ti(O^iPr)_4$ katalizatori yordamida tanlangan AS ni atsetilen ishtirokida vinillash reaksiyasi orqali 3-metil-1-fenilpentin-1-ol-3 vinil efiri (**49**), 3,4-dimetil-1-fenilpentin-1-ol-3 vinil efiri (**50**), 3-metil-1-fenilgeptin-1-ol-3 vinil efiri (**51**) va 3,4,4-trimetil-1-fenilpentin-1-ol-3 vinil efiri (**52**) sintez qilindi.



49-52

Bu yerda:
R= Et (**49**),
R= ^{i}Pr (**50**),
R= ^{n}Bu (**51**),
R= ^{t}Bu (**52**)

AS VE unumiga katalizator miqdori ta'sir o'rganildi (2-jadval), bunda $Ti(O^iPr)_4$ massasi faollangan ko'mir massasiga nisbatan 3, 5, 8 va 10% miqdorda olingandagi katalitik komponentlar ishtirokida olib borildi. Tadqiqot natijalari asosida, $C_{faol.}$ massasiga nisbatan $Ti(O^iPr)_4$ miqdori 8% olingandagi holat maqbul miqdor sifatida tanlandi. $Ti(O^iPr)_4$ miqdori 10% ga oshirilganda AS VE unimida o'sish deyarli kuzatilmadi. Katalizator miqdori minimum 3 yoki 5% miqdorlarda olinganda jarayonda yetarli miqdorda faol markazlar, molekulalar va karbanionlar hosil bo'lmasligi natijasida atsetilen diffuziyasi ham samarali natija bermadi.

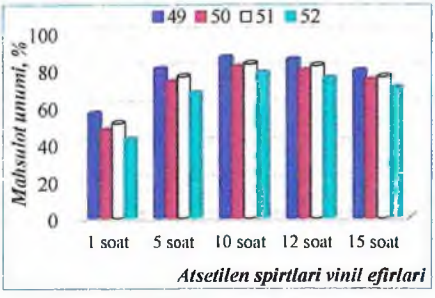
2-Jadval

AS vinil efirlari unumiga katalizator miqdorining ta'siri

$C_{faol.}$ massasiga nisbatan $Ti(O^iPr)_4$ miqdori, %	Mahsulot unumi, %			
	49	50	51	52
3	56	48	51	46
5	65	59	60	56
8	86	81	83	78
10	87	83	84	79

Vinillash jarayonida reaktordagi harorat 40 °C bo'lganda AS ga atsetilen nukleofil hujum qilsada, reaksiyaning to'liq va ohirigacha bormasligi, atsetilenning katalizatorlar yuzasiga adsorbsiyasi kuzatilsada katalitik markazlar faolligi pastligi natijasida mahsulot unumi yuqori chiqmadi. Reaktordagi haroratni 60 °C ga oshirganimizda esa mahsulot unumi maksimum chiqishi aniqlandi. Ammo harorat yanada oshirilganda katalizator o'z stukturasini o'zgartirganligi tashqi aktiv markazlar yo'qolib borishi, katalizatorning zaharlanishi hisobiga mahsulot hosil bo'lish selektivligining pasayishi kuzatildi.

$Ti(O^iPr)_4$ katalizatorida vinillash sekinlik bilan, ya'ni biroz induksion (yetilish) vaqtidan so'ng boshlanadi. Bu davrda, reaksiya davomiyligi 8-10 soat davom etishi bilan katalizatorlarni aktivligi ortib bordi va selektivligi to'liq cho'qqiga chiqdi. Sistemada faol kompleksning hosil bo'lishi bilan reaksiyaning faollanish energiyasini kamayishi va reaksiya tezligining ortishi natijasida AS VE eng yuqori unum bilan chiqishi kuzatildi (5-rasm).



5-Rasm. AS VE unumiga reaksiya davomiyligi ta'siri

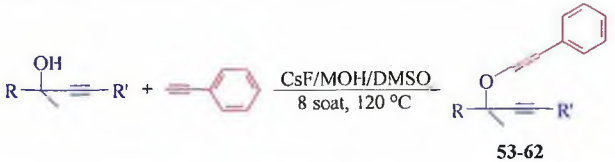
Jarayon 12 yoki 15 soat davom ettirilganda sistemada polimerlanish, izomerlanish reaksiyalari borganligi aniqlandi. AS vinillash reaksiyasi 60 °C haroratda, 10 soatda, $C_{faol.}$ massasiga nisbatan $Ti(O^iPr)_4$ miqdori 8% olinganda **49**- 86%, **50**- 81%, **51**- 83% va **52**- 78% eng yuqori unum bilan AS VE sintez qilindi va identifikatsiyalandi.

3-Jadval

Sintez qilingan AS VE ning ayrim fizik kattaliklari

AS VE	Brutto formula	Molekulyar massasi, g/mol	$T_{qayn.}$, °C	n_D^{20}	d_4^{20} g/sm^3
49	$C_{14}H_{16}O$	200	147-149	1,2531	1,1850
50	$C_{15}H_{18}O$	214	163-166	1,4302	1,2960
51	$C_{16}H_{20}O$	228	172-175	1,5181	1,3809
52	$C_{16}H_{20}O$	228	168-169	1,4387	1,3502

Atsetilen spirtlarini viniloksi efirlarining olinishi. AS ni yuqori asosli katalitik sistema yordamida fenilatsetilen bilan reaksiyasi orqali AS viniloksi efirlari (VOE) (**53-62**) sintez qilindi. Reaksiya sxemasi quyidagicha taklif qilindi:



53-62

Bu yerda RR'= $_c$Pt (**53**); RR'= $_c$He (**54**); RR'= Me$_{3bic}$He (**55**); RR'= $_c$Ad (**56**); R= Ph, R'= $_p$Tol (**57**); R= Ph, R'= $_\beta$Nh (**58**); R= Ph, R'= Fr (**59**); R= ^{n}Bu, R'= Ph (**60**) R= ^{n}Bu, R'= $_p$Tol (**61**); R= ^{n}Bu, R'= Fr (**62**), M= Li, Na, K, DMSO- dimetilsulfoksid

AS VOE unumiga CsF/MOH/DMSO katalitik sistemaning roli, tabiati va miqdori hamda harorat ta'siri tadqiq qilindi. Bunda jarayonlar 4-10 soat intervallarda, DMSO eritmasida olib borildi. Boshlang'ich mahsulotlar ekvimolyar nisbatlarda olindi.

Vinillash jarayonida harorat 70 dan 120 °C gacha oshirilganda AS VOE unumida o'sish kuzatildi (4-jadval). Haroratni 135 °C oshirganimizda esa mahsulot unumining keskin kamayishi aniqlandi. Reaksiya 70 °C da olib borilganda

ishqorlarning DMSO eritmasida katalitik selektivligi pastligi kuzatildi, harorat 120 °C ga oshirilganida ishqorlar DMSO eritmasida to'liq katalitik faollikni namoyon qildi, natijada sistemada yuqori samaradorlikda alkogolyatlar hosil bo'ldi va ularning fenilatsetilen bilan ta'sirlashib AS VOE hosil bo'lishi uchun qulay katalitik muhit yaratildi. Harorat yanada oshirilganda esa sistemadagi vinil hosilalarning polimerlanishi, AS parchalanib boshlang'ich reagentlarga aylanishi kuzatildi.

4-Jadval

AS VOE unumiga harorat va reaksiya davomiyligi ta'siri (NaOH·CsF·DMSO katalitik sistemasida)

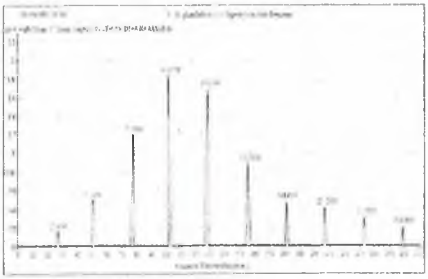
Harorat, °C	Reaksiya davomiyligi, soat	AS VOE unumi, %									
		53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
70	4	30	26	11	10	21	24	18	25	13	15
	6	42	38	23	20	32	36	29	37	24	27
	8	53	49	32	31	44	47	40	48	34	38
	10	52	47	30	28	42	45	37	46	32	36
95	4	59	53	43	40	52	51	49	52	44	47
	6	72	66	56	53	65	64	62	65	57	60
	8	83	77	66	64	76	75	73	76	68	71
	10	81	75	64	62	73	72	70	74	66	68
120	4	60	56	47	45	52	54	50	55	46	48
	6	79	77	62	57	71	75	67	76	64	65
	8	90	87	75	72	83	85	80	86	76	78
	10	88	85	73	71	81	83	78	84	73	76
135	4	43	39	23	20	31	37	28	38	26	27
	6	60	57	41	36	49	55	46	56	42	45
	8	70	67	52	47	60	64	57	65	53	55
	10	68	65	50	44	59	62	55	64	51	52

AS VOE unumi tanlangan katalitik sistemalar ichida LiOH CsF < KOH CsF < NaOH·CsF qator bo'yicha oshib borishi aniqlandi. Mahsulot unumining NaOH·CsF qo'llanilganda yuqori chiqishini DMSO eritmasida NaOH erishi natijasida CsF bilan almashinish reaksiyasi ohirigacha boradi, CsOH miqdori nisbatan ko'proq hosil bo'lib, faol katalitik markazga ega bo'lgan metall kompleks hosil qiladi va fenilatsetilen bilan oson reaksiyaga kirishadi deb izohlash mumkin.

AS VOE yuqori unum bilan sintez qilish uchun eng muqobil sharoit qilib, jarayon NaOH/CsF/DMSO sistemasida 8 soat davomida, 120 °C haroratda olib borilgan holat tanlandi. Ushbu sharoitda AS VOE **53**- 90%, **54**- 87%, **55**- 75%, **56**- 72%, **57**- 83%, **58**- 85%, **59**- 80%, **60**- 86%, **61**- 76% va **62**- 78% unum bilan sintez qilindi va ularning tuzilishi, tozaligi va tarkibi zamonaviy fizik-kimyoviy usullar yordamida isbotlandi.

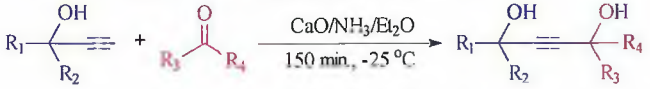
Sintez qilingan **53** xromato-mass spektrida ularning molekulyar massasiga va parchalanishidan hosil bo'ladigan bo'lakli ionlarning massasiga mos keladigan ionlar aniqlandi (6-rasm).

Bunda **53** xromato-mass spektrometriga kiritilgandan keyin tanlangan sharoitda 0,712 minutda molekuladan ajralib chiqqan ion cho'qqisi 259 ga teng bo'ldi. Bundan tashqari spektrda massasi m/z 233, m/z 207, m/z 181, m/z 155, m/z 129, m/z 101, m/z 77, m/z 51, m/z 27 ga teng bo'lgan bo'lakli ionlarning hosil bo'lishi aniqlandi.



6-Rasm. 53 ning xromato-mass spektri

Atsetilen diollarining olinishi: 1-usul. Ilk bor $CaO/NH_3/Et_2O$ kompleks katalitik sistemasi yordamida sintez qilingan terminal AS ning ayrim ketonlar bilan reaksiyalari asosida atsetilen diollari (AD) sintez qilindi. AD sintez qilish reaksiya sxemasi adabiyot manbaalari asosida quyidagicha taklif etildi.

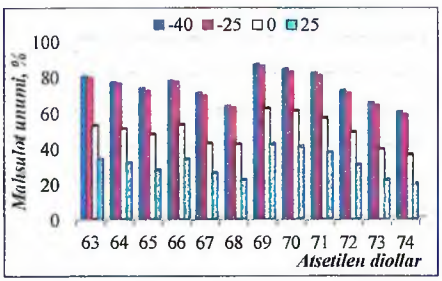


63-74

63- R_1R_2= $_c$Pt, R_3= Me, R_4= Me; **64-** R_1R_2= $_c$Pt, R_3= Me, R_4= Bu; **65** R_1R_2= $_c$Pt, R_3= Me, R_4= ^{t}Bu; **66-** R_1= Me, R_2= Bu, R_3= Me, R_4= Me; **67-** R_1= Me, R_2= Bu, R_3= Me, R_4= Bu; **68-** R_1= Me, R_2= Bu, R_3= Me, R_4= ^{t}Bu; **69-** R_1= Me, R_2= Ph, R_3= Me, R_4= Me; **70-** R_1= Me, R_2= Ph, R_3= Me, R_4= Bu; **71-** R_1= Me, R_2= Ph, R_3= Me, R_4= ^{t}Bu; **72-** R_1= Me, R_2= Py, R_3= Me, R_4= Me; **73-** R_1= Me, R_2= Py, R_3= Me, R_4= Bu; **74-** R_1= Me, R_2= Py, R_3= Me, R_4= ^{t}Bu

AD sintez qilish jarayoniga harorat (-40 ÷ 25 °C), reaksiya davomiyligi (90-180 minut), erituvchi va katalizator tabiati va miqdori (0,01-0,1), boshlang'ich moddalar mol miqdorlari ta'siri tadqiq qilindi. Reaksiyada CaO 0,025 mol miqdorda olinganda AD yuqori samaradorlikda hosil bo'ldi, 0,05 yoki 0,1 molga oshirganimizda esa sintez bo'lgan AD ortiqcha katalizatorlar bilan ta'sirlashib kalsiy alkogolyatlarini hosil qilishi, shuningdek, degidratlanish, ichki molekulyar sikllanish, dimerizatsiya, kondensatsiya va yenollanish reaksiyalari borishi hisobiga qo'shimcha va oraliq birikmalarni hosil qilib AD unumining kamayishi kuzatildi.

Nukleofil birikish reaksiyasi -25 °C haroratda olib borilganida faol molekula va ionlarning to'qnashishlar soni uchun yetarlicha energiyaga ega bo'lganligi sistemada nukleofil reagent (kalsiy atsetilenid)larning maksimal, oraliq mahsulotlar minimal hosil bo'lishini, bu esa samarali mahsulot unumini ta'minlab berdi (7-rasm).



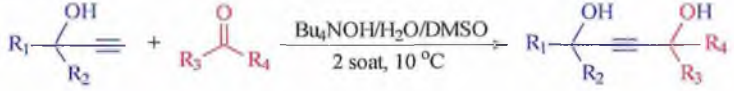
7-Rasm. AD unumiga harorat ta'siri

Jarayon 90 va 120 minutlarda olib borilganda ketonlar kondensatsiyaga uchrab qolishi natijasida boshlang'ich moddalar to'liq reaksiyaga kirishmaganligi

kuzatildi. Reaksiya davomiyligi 180 minutga uzaytirilganda esa reaksiyada hosil bo'lgan AD reaksiyaga kirishmagan AS bilan ta'sirlashib qo'shimcha mahsulot sifatida molekulasida uchbog' saqlagan diviniloksidiollar hosil qilishi natijasida asosiy mahsulot unumi pasayishi aniqlandi.

Olingan natijalar asosida AD ni $CaO/NH_3/Et_2O$ kompleks katalitik sistemasida -25 °C, reaksiya davomiyligi 150 minut, CaO umumiy miqdori boshlang'ich moddalar massasiga nisbatan 0,025 mol, boshlang'ich moddalar ekvimolyar nisbatda olinganda AD eng yuqori **63**- 78,2%, **64**- 75,4%, **65**- 71,3%, **66**- 76,3%, **67**- 68,8%, **68**- 62%, **69**- 85,3%, **70**- 82,0%, **71**- 79,8%, **72**- 70,1%, **73**- 63,4% va **74**- 58,2% unum bilan sintez qilindi va jarayon uchu muqobil sharoit etib tanlandi.

2-usul. Ilk bor Bu_4NOH va DMSO asosida tayyorlangan yuqori asosli katalitik sistema yordamida terminal AS ning molekulasida alifatik, alisiklik va aromatik o'rinbosar saqlagan ketonlar- atsetofenon, diizopropilketon va siklogeksanon bilan karbonillash asosida AD sintez qilindi. Reaksiya umumiy sxemasi quyidagicha taklif etildi.



103-114

R_1R_2= $_c$Hx, R_3= Me, R_4= Ph (**75**); R_1R_2= $_c$Hx, R_3= ^{i}Pr, R_4= ^{i}Pr (**76**); R_1R_2= $_c$Hx, R_3R_4= $_c$Hx (**77**); R_1= Me, R_2= ^{t}Bu, R_3= Me, R_4= Ph (**78**); R_1= Me, R_2= ^{t}Bu, R_3= ^{i}Pr, R_4= ^{i}Pr (**79**); R_1= Me, R_2= ^{t}Bu, R_3R_4= $_c$Hx (**80**); R_1= Me, R_2= $_p$Tol, R_3= Me, R_4= Ph (**81**); R_1= Me, R_2= $_p$Tol, R_3= ^{i}Pr, R_4= ^{i}Pr (**82**); R_1= Me, R_2= $_p$Tol, R_3R_4= ^{c}Hx (**83**); R_1= Me, R_2= Fr, R_3= Me, R_4= Ph (**84**); R_1= Me, R_2= Fr, R_3= ^{i}Pr, R_4= ^{i}Pr (**85**); R_1= Me, R_2= Fr, R_3R_4= ^{c}Hx (**86**)

AD unumiga harorat, reaksiya davomiyligi, erituvchi va katalizator tabiati hamda boshlang'ich moddalar mol miqdori nisbatlari ta'siri tizimli ravishda tadqiq qilindi. Bunda dastlab AD sintezi uchun aproton erituvchilar – dimetilformamid (DMFA), DMSO hamda TGF ta'siri o'rganildi. Karbonillash reaksiyalari 10 °C haroratda, 120 minut davomida olib borildi, boshlang'ich moddalar 1:1 mol nisbatda olindi. Foydalanilgan erituvchilar S_N2 reaksiyalari uchun qulay sharoitni namoyon qilsada, ammo nisbatan mahsulot unumi DMSO yuqori chiqishi aniqlandi.

AD unumiga harorat ta'sirini o'rganish uchun reaksiyalar 0÷20 °C intervallarda olib borildi. Reaksiya 10 °C da olib borilganda AD eng yuqori unum bilan chiqdi. Jarayon 20 °C olib borilganda sistemadagi Bu_4NOH boshlang'ich reagentlar bilan qo'shimcha mahsulotlar, AD esa sistemadagi reaksiyaga kirishmagan AS bilan VE hosil qilishi, shuningdek, qo'shimcha polimerlanish, degidratlanish reaksiyalari borishi natijasida AD unumi pasayishi kuzatildi.

AD sintezi jarayonlari 10 °C haroratda 60-90 minut davomida olib borilganda, reagent va substratlar to'liq reaksiyaga kirishmadi. Ammo 120 minutda DMSO ta'sirida boshlang'ich moddalar yuqori darajada dissotsiyalanishni namoyon qildi, terminal AS va ketonlar faol markazlarida to'qnashuvlar soni maksimum orqali o'tdi va eng yuqori **75**- 92,4%, **76**- 85,6%, **77**- 86,4%, **78**- 89,1%, **79**- 83,0%,

80- 87,9%, **81**- 90,1%, **82**- 85,4%, **83**- 87,2%, **84**- 82,3%, **85**- 73,7%, **86**- 76,0% unum bilan sintez qilindi (5-jadval). Reaksiya 180 minutda olib borilganda sistemada alkogolyatlar, poliatsetilen spirtlar, ketonlar, VE, smolasimon va polimer mahsulotlar hosil bo'lishi natijasida AD unumining kamayishi kuzatildi.

AD unumiga boshlang'ich moddalar mol miqdorlari ta'siri o'rganildi. Bunda terminal AS va ketonlar ekvivalent miqdorda olinganda AD eng yuqori unum bilan hosil bo'ldi. Keton va terminal AS mol miqdori 2:1 (va aksincha) nisbatda olinganda, ortiqcha ketonlarning kondensatsiyaga uchrashi, diketon spirtlar, atsetilen mono va diviniloksi spirtlari hamda polimer mahsulotlar hosil qilishi natijasida AD unumi pasayishi kuzatildi.

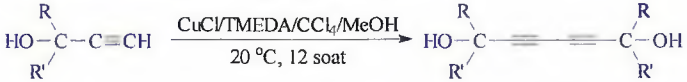
5-Jadval

AD unumiga reaksiya davomiyligi va harorat ta'siri

Reaksiya davomiyligi, minut	AD unumi, %											
	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
harorat, 0 °C												
60	56,6	46,7	48,4	52,7	51,4	53,0	56,8	49,5	52,3	47,5	39,2	41,8
90	67,6	58,7	59,1	61,8	55,0	61,8	65,3	57,9	59,2	57,1	49,7	50,2
120	80,1	71,4	75,0	77,6	68,1	74,0	78,4	70,2	74,3	68,9	58,7	60,5
180	71,3	62,5	62,4	65,1	59,4	64,5	68,0	61,3	63,1	60,4	53,8	54,6
harorat, 10 °C												
60	70,1	58,2	61,3	67,5	63,0	64,4	66,8	62,1	65,9	59,6	50,7	53,6
90	80,4	70,7	71,1	77,1	70,4	75,2	77,8	71,6	76,0	68,2	61,3	63,5
120	92,4	85,6	86,4	89,1	83,0	87,9	90,1	85,4	87,2	82,3	73,7	76,0
180	83,0	75,2	75,4	80,3	74,1	76,8	81,0	74,6	79,1	71,7	64,2	67,4
harorat, 20 °C												
60	62,3	51,4	54,6	56,2	49,5	56,6	59,2	52,3	55,8	51,4	42,5	45,9
90	71,3	62,3	63,7	64,0	58,4	65,2	67,3	60,9	63,4	60,5	52,8	55,1
120	83,1	75,3	76,9	78,7	72,6	77,4	81,9	73,6	76,5	72,1	64,8	66,8
180	74,4	65,2	66,2	68,5	62,7	67,9	71,6	64,1	66,7	63,4	57,2	58,6

AD zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullarida identifikatsiyalandi.

Atsetilen spirtlarini dimerizatsiyalash asosida diatsetilen diollar sintezi. Sintez qilingan AS ni ilk bor CuCl/TMEDA/CCl_4 katalitik sistemasida dimerlanish jarayoni asosida diatsetilen diollari (DD) sintez qilindi.



87-90

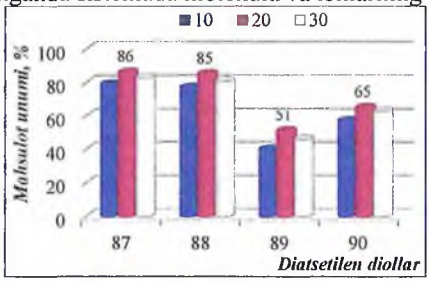
R= Me, R´= ^{t}Bu (**87**); RR´= $_c$Pt (**88**); R= Me, R´= Ph (**89**); R= Me, R´= Fr (**90**)

AS oksidlanish bilan boradigan birikish reaksiyasini amalga oshirish uchun katalizator sifatida mis (I) xlorid, ligand sifatida tetrametiletilendiamin (TMEDA), promotor CCl_4 va erituvchi metanoldan foydalanildi. AS asosida DD olish jarayoniga katalizator va erituvchilar tabiati, boshlang'ich moddalar miqdori,

harorat, reaksiya davomiyligi ta'siri o'rganildi, jumladan, mahsulot unumiga CuCl, CuBr va CuJ katalizatorlar tabiati ta'siri tadqiq qilindi. DD unumi CuBr va CuJ ga nisbatan CuCl katalizator sifatida qo'llanilganda yuqori selektivlikni ko'rsatdi.

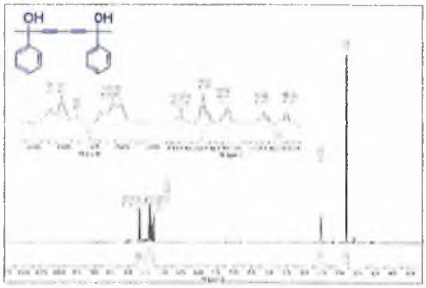
Jarayonda harorat 10 dan 20 °C gacha oshirilganda, DD unumdorligi oshib bordi. Reaksiyalar 30 °C da olib borilganda qisman qaytar jarayon va polimerlanish reaksiyalarining borishi hisobiga mahsulot unumi pasaydi (8-rasm).

Katalitik sistema tarkibidagi katalizator CuCl, ligand TMEDA va oksidlovchi/erituvchi CCl_4 miqdorining DD unumiga ta'siri tadqiq qilindi. CuCl/TMEDA/CCl_4 miqdori 0,1:2,0:2,2 mol nisbatda qo'llanilganda sistemada molekula va ionlarning maksimum g'alayonlangan holatga o'tishi, reaksiya faollanish energiyasi kamayishi hisobiga oraliq mahsulot barqarorligi ortdi va reaksiyani o'ng tomonga siljitdi. Katalizator o'zining yuqori faolligini namoyon qildi. TMEDA molekulasi tarkibidagi ikkita azotning bog' hosil qilishda ishtirok etmagan juft elektronlari hisobiga elektrodonorlik vazifasini bajarish orqali uch bog'dagi vodorodni o'ziga biriktirib, AS anionining miqdori oshishiga sabab bo'ldi. CCl_4 esa misni bir valentli tuzini ikki valentgacha oksidladi va sistemadagi vodorodni biriktirib, muhitning ishqoriyligini oshirdi. Natijada, AS anionlarining yangi C-C bog' hosil qilib birikishiga sharoit yaratdi va DD unumdorligini oshirdi.

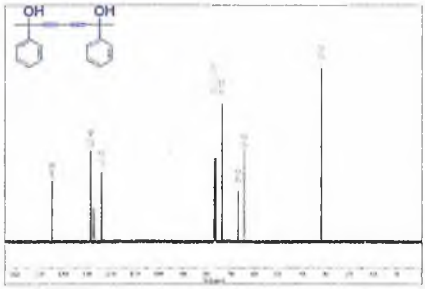


8-Rasm. DD unumiga harorat ta'siri

DD qutbli aproton erituvchilar TGF da past, qutbli proton erituvchilar ^{i}PrOH, EtOH va MeOH da esa yuqori unum bilan sintez qilindi. Qutbli proton erituvchilarda reagentlarning dissotsiyalanish darajasi yuqori bo'lishi hisobiga ionlarni to'qnashuvlari maksimum o'tdi. MeOH ning EtOH ga nisbatan yuqori mahsulot unumini berishi uning dielektrik konstantasi va dipol momentini yuqori bo'lishidir.



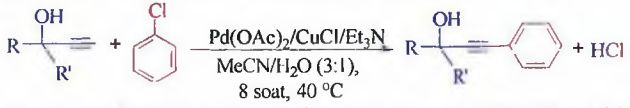
9-Rasm. 89 ning ^{1}H YaMR-spektri



10-Rasm. 89 ning ^{13}C YaMR-spektri

CuCl/TMEDA/CCl_4/MeOH katalitik sistemasida reaksiyalar 12 soat davomida, 20 °C haroratda olib borilganda eng yuqori unum (**87**- 86%, **88**- 85%, **89**- 51% va **90**- 65%) bilan sintez qilindi va identifikatsiyalandi.

Atsetilen spirtlaridan internal aromatik atsetilen spirtlarini (IAAS) olinishi. Ilk bor $Pd(OAc)_2/CuCl/Et_3N/MeCN/H_2O$ katalitik sistemada terminal ASning xlorbenzol bilan reaksiyalari natijasida IAAS sintez qilindi.



Bu yerda: R= Me, R'= ^{i}Pr (**39**); R= Me, R'= ^{t}Bu (**40**); RR'= $_c$Hx (**34**); RR' = Ad (**36**); R= Me, R'= Ph (**41**); R= Me, R'= $_{\beta}$Nh (**44**); R= Me, R'= Fr (**45**); R= Me, R'= Py (**47**)

Birikish reaksiyalari $CuJ/Pd(OAc)_2$, $CuCl/Pd(OAc)_2$, $CuCl/Pd(PPh_3)_2Cl_2$ va $CuJ/Pd(PPh_3)_2Cl_2$ katalizatorlari ishtirokida tadqiq qilindi. Reaksiya $CuCl/Pd(OAc)_2$ katalitik sistemada olib borilganda mahsulot unumi eng yuqori hosil bo'lishi aniqlandi. Tadqiqotda nisbatan kuchli kislota hisoblangan CuJ dan foydalanilganda muhitning ishqoriyligi pasayishi, oraliq (alkogolyatlar) va qo'shimcha (kompleks birikmalar) birikmalarning miqdori ortishi, $CuCl/Pd(PPh_3)_2Cl_2$ katalitik sistemada olib borilganida esa mahsulot unumi keskin pasayishi kuzatildi.

IAAS sintez qilish reaksiyasi qutbli aproton erituvchilar – MeCN, CH_2Cl_2, MeOMe hamda TGF ishtirokida olib borilganda mahsulot unumining $MeCN/H_2O$ da yuqori ekanligi aniqlandi. Sistemada erituvchi sifatida suvdan ham foydalanishga sabab katalizatorning oson erishi, dissotsiyalanish darajasini oshirish, katalizator faolligining ortishi, yuqori haroratni talab etilmasligidir. MeCN va TGF bipolyar aproton erituvchilar birikish reaksiyalarining borishini osonlashtirdi. MeCN ning boshqa erituvchilarga qaraganda palladiy (II) tuzlarini juda yaxshi eritib, suspenziya hosil qilishi aniqlandi hamda uning dielektrik konstantasi (ε= 37) va dipol momenti (3,92 D) yuqori bo'lganligi sababli IAAS sintez qilishda eng yuqori mahsulot unumini berdi (6-jadval).

6-Jadval

IAAS unumiga erituvchilar tabiatining ta'siri
(reaksiya davomiyligi 8 soat, harorat 40 °C, katalizator $CuCl/Pd(OAc)_2$)

Erituvchilar	IAAS unumi, %							
	39	40	34	36	41	44	45	47
$MeCN/H_2O$	84	82	87	79	77	67	75	71
CH_2Cl_2/H_2O	67	65	70	57	55	49	54	51
$MeOMe/H_2O$	61	59	54	51	49	42	49	45
TGF/H_2O	72	70	75	67	63	53	63	59

Jarayon 20 °C haroratda olib borilganda reaksiyaga kirishmagan boshlang'ich regentlar miqdori yuqoriligi aniqlandi. Jarayon 60 °C ga oshirilganda qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lishi, IAAS o'zaro birikib yenindiol va polimer mahsulotlarning paydo bo'lishi kuzatildi.

IAAS unumiga reaksiya davomiyligi ta'siri 6-10 soat oralig'ida tahlil qilindi. Reaksiya 8 soat davomida olib borilganida boshlang'ich moddalar MeCN da to'liq erib, yuqori darajada dissotsiyalanishni namoyon qilganligi, xlorbenzol ta'sirida $Pd(OAc)_2$ ning oksidlanishidan Pd atomining +2 oksidlanish darajadan

+4 oksidlanish darajaga o'tishi va natijada aril va xlorni o'ziga biriktirishi uchun hamda chiqib ketuvchi xlor molekulasini mis (I) atsetilenidning karbanion qismiga almashinishi natijasida Pd ning valentligi Pd^0 gacha qaytarilib, so'ngra eliminirlanishi uchun optimal davr bo'lganligi, IAAS ning unumini o'sishiga olib kelgan. Ushbu reaksiya $CuCl/Pd(OAc)_2/Et_3N$ katalitik sistemada ($CuCl:Pd(OAc)_2:Et_3N$ o'zaro ekvimolyar nisbatda) MeCN eritmasida, 8 soat davomida, 40 °C haroratda olib borilganda IAAS eng yuqori unum (**39**- 84%, **40**- 82%, **34**- 87%, **36**- 79%, **41**- 77%, **44**- 67%, **45**- 75% va **47**- 71%) bilan sintez qilindi hamda ularning tozaligi, tuzilishi va tarkibi IQ-, ^1H va ^{13}C YaMR-, xromato-mass spektrlari yordamida tahlil qilindi.

Dissertatsiyaning **"Atsetilen spirtlari va ularning turli hosilalarini qo'llanilishi"** nomli beshinchi bobida sintez qilingan AS va ularning VOE ni qo'llanilish sohalari o'rganilgan.

Bunda sintez qilingan AS sanoat korxonalari oqava suvlari tarkibidagi metall va po'lat konstruksiyalarda tuz qatlam va quyqa hosil qiluvchi komponentlarga qarshi ingibitorlar sifatida "Ohangaronsement" AJ amaliyotga joriy etildi va sanoat oqava suv tarkibidagi fosfat, karbonat, gidrokarbonat va sulfatlar hosil qiluvchi metallarni o'ziga biriktirib qatlam hosil bo'lishini 98% gacha kamaytirishiga erishildi.

Sintez qilingan AS tabiiy gazni oltingugurt va oltingugurtli birikmalardan tozalovchi hamda kompleks ajratib oluvchi ingibitorlar sifatida "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MChJ amaliyotga joriy etildi va oltingugurtli birikmalarning 42-58 % miqdorini kompleks hosil qilish usuli orqali ajratib olishga erishildi.

AS VE ning tabiiy gaz tarkibidagi oltingugurtli birikmalarga nisbatan ingibitorlik xossalari o'rganildi va "Sho'rtan gaz kimyo majmuasi" MChJ amaliyotga joriy etildi. AS VE tabiiy gaz mahsulotlari tarkibidagi elementar oltingugurt, vodorod sulfid, merkaptanlar, sulfidlar hamda disulfidlarning 36-71% miqdorini kompleks hosil qilish usuli orqali ajratib olindi. Natijada tabiiy gaz mahsulotlarining sifatini oshirishga, yoqilg'i mahsulotlarining yonishidan atrof-muhitga chiqadigan zaharli oltingugurt gazlarining miqdorini kamaytirishga, texnologik qurilmalarning foydalanish davomiyligini oshirishga erishildi.

XULOSA

1. Kompleks katalitik sistemalarda molekulasida alifatik, aromatik, siklik va geterosiklik o'rinbosarlar tutgan ketonlarni atsetilen, fenilatsetilen va geksin-1 ishtirokida ilk bor alkinillash reaksiyalari tizimli olib borilgan va molekulasida bir nechta faol reaksiya markazlari saqlagan qirq sakkiz turdagi atsetilen spirtlari sintez qilingan.

2. 3,3′-Ph_2BINOL-2Li/Ti(O′Pr)$_4$/Et_2Zn va $Zn(OTf)_2$/TBAF·$3H_2O$ kompleks katalitik sistemalarda atsetilen spirtlari sintez qilish usullari ishlab chiqilgan. Reaksiya tartibi va mexanizmi taklif etilgan, jarayonlar muqobil sharoiti topilgan, mahsulot unumi va reaksiya tezligiga katalizator, erituvchi, substrat va reagentlar tabiati ta'siri tadqiq qilingan. Ketonlar ta'sirchanligi aniqlangan, sintez qilingan

spirtlar identifikasiyalangan va hosil bo‘lish nisbiy samaradorlik qatori ishlab chiqilgan.

3. Tanlangan atsetilen spirtlarining gomogen va geterogen katalitik sistemalarda atsetilen va fenilatsetilen ishtirokida vinillash reaksiyalari asosida o‘n to‘rt turdagi vinil va viniloksi efirlari olingan, ularni sintez qilishning qulay usullari tavsiya qilingan. Tanlangan atsetilen spirtlarining reaksion faolliklari aniqlangan, ularni molekulyar massasi, molekulasidagi o‘rinbosarlar tabiati va fazoviy joylashuvining vinil va viniloksi efirlar hosil bo‘lishiga ta’siri izohlangan.

4. Ilk bor $CaO/NH_3/Et_2O$ va $Bu_4NOH/H_2O/DMSO$ kompleks katalitik sistemalar yordamida atsetilen spirtlari ketonlar bilan nukleofil birikish reaksiyasi o‘rganilgan. Atsetilen spirtlari va ketonlarning tabiati, fazoviy tuzilishi, molekulyar massasi, fizik kattaliklari va kvant-kimyoviy hisoblashlariga asoslangan qonuniyatlar bo‘yicha atsetilen diollarini sintez qilishning qulay usuli va qonuniyatlari taklif qilingan.

5. $CuCl/TMEDA/CCl_4/MeOH$ katalitik sistemasida terminal atsetilen spirtlarining oksidlanish asosida gomolitik birikish reaksiyalarini amalga oshirish orqali birinchi marta diatsetilen diollar sintezi amalga oshirilgan. Mahsulot unumiga spirtlar molekulasidagi aromatik, alifatik va siklik o‘rinbosarlarning tabiati, faolligi, stabilligi, rezonans va fazoviy ta’siri, qaytar jarayonlar sodir bo‘lishi, polimerlanish, degidratlanish, parchalanish va izomerlanish kabi yondosh va qo‘shimcha reaksiyalarning borishi aniqlangan.

6. Ilk bor $Pd(OAc)_2/CuCl/Et_3N/MeCN/H_2O$ kompleks katalitik sistemada terminal atsetilen spirtlarining kross-birikish reaksiyalari asosida internal aromatik atsetilen spirtlari sintezi tadqiq qilingan, jarayon ximizmi aniqlangan, reaksiya bosqichlari va mexanizmlari taklif etilgan. Terminal atsetilen spirtlari molekulasidagi radikallar tabiati va ularning fazoviy ta’sir etish xossasiga ko‘ra dimerlanish jarayonining faollanish qatori aniqlangan.

7. Sintez qilingan atsetilen spirtlari va ular asosida olingan vinil va viniloksi efirlar, diollar hamda diatsetilen diollar tozaligi, tuzilishi va tarkibi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida isbotlangan, xususiy konstantalari aniqlangan, reaksiya mexanizmlari taklif qilingan, energetik va kvant-kimyoviy kattaliklari hisoblangan, molekuladagi atom zaryadlari, elektron zichligi va optik taqsimlanishi o‘rganilgan, olingan natijalar nazariy va amaliy organik kimyoda qo‘llashga tavsiya qilingan.

8. Sintez qilingan atsetilen spirtlari va ularning vinil hosilalaridan sanoat korxonalari metall konstruksiyalarida hosil bo‘ladigan komponentlar (tuz qatlam)ga qarshi ionitlar va tabiiy gaz tarkibidagi oltingugurtli birikmalarni kompleks ajratib oluvchi ingibitorlar sifatida foydalanilgan hamda sanoatda ishlab chiqarishga tavsiya etilgan.

НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc03/30.09.2020.K.82.02 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ЧИРЧИКСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ ПЕДАГОГИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

ЧИРЧИКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ОТАМУХАМЕДОВА ГУЗАЛ КАМАРИДДИНОВНА

СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ НА ОСНОВЕ АЛКИНИЛИРОВАНИЯ КЕТОНОВ И ИХ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

02.00.03 –Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSc)

Чирчик – 2024

Тема диссертации доктора химических наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан под номером B2024.1.DSc/K181.

Диссертационная работа выполнена в Чирчикском государственном педагогическом университете.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице научного совета (www.cspi.uz.ilmiy-kengash) и на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyonet.uz).

Научный консультант:	**Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич** доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты:	**Тургунов Эрхон** доктор химических наук, профессор
	Хантбаев Алишер Хамидович доктор химических наук, профессор
	Мухиддинов Баходир Фахриддинович доктор химических наук, профессор
Ведущая организация:	**Ташкентский химико-технологический институт**

Защита диссертации состоится «18» 09 2024 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.09.2020.K.82.02 по присуждению учёных степеней при Чирчикском государственном педагогическим университета (Адрес: 111720, Ташкентская область, г. Чирчик, ул. Амира Темура, дом 104. Тел.: (+998) 70-716-68-05, факс (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Чирчикского государственного педагогического университета. Адрес: 111720, г.Ташкентская область, г. Чирчик, ул. Амира Темура, дом 104. Тел.: (+99870) 716-68-11, факс: (370) 716-68-11. (зарегистрирована за №346).

Автореферат диссертации разослан «4» 09 2024 года.

(реестр протокола рассылки № 21 от «4» 09 2024 года.)

Р.И.Адилов
Председатель научного совета по присуждению ученой степени, д.т.н., профессор

М.А.Махкамов
Ученый секретарь Научного совета по присуждению ученой степени, д.х.н., профессор

А.Г.Махсумов
Председатель Научного семинара при научном совете по присуждению ученой степени, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире растет спрос на органические вещества, широко применяемые в нефтегазовой, химической, электротехнической, фармацевтической, косметической, ридиохимической и электронной промышленности на основе химической переработки природного сырья. В результате из года в год увеличивается производство высоко потребляемых органических препаратов, материалов и биодобавок, что требует получения органических веществ нового поколения на основе тонкого органического синтеза и изучения области их применения. В частности, актуальны поиск новых способов получения высокоактивных ацетиленовых спиртов, исследование физико-химических свойств и определение целевых областей применения. Особое значение приобретает использование ацетиленовых спиртов и их производных в качестве высококачественных препаратов в нефтегазовой, химической, лакокрасочной и фармацевтической промышленности.

В мире ведутся обширные исследования выявления методов синтеза гормонов, витаминов, фунгицидов, деэмульгаторов и ингибиторов на основе ацетиленовых соединений, изучения хода процессов и влияния различных факторов на выход продукции, применения новых каталитических систем, внедрения технологий производства, изучения их физико-химических, технических, фармакологических, экологических и биологических свойств, определения состава и структуры, частных и квантово-химических характеристик, разработке технических условий и требований. В связи с этим создание методов и технологий синтеза и производства ацетиленовых спиртов, их эфиров, алкоголятов, диолов и диацетилендиолов, исследование физических, химических, энергетических и механических свойств, химических превращений и активности, использование их в качестве ионитов, биоцидов, ингибиторов, растворителей, красителей, сшивающих и блокирующих агентов.

В Республике осуществляются комплексные реформы по целевому использованию местного сырья и вторичных отходов для синтеза новых видов ацетиленовых соединений, конкурентноспособных на мировом рынке. В связи с этим проводится ряд научно-исследовательских работ по выявлению альтернативных способов получения ацетиленовых спиртов и их производных, разработке и внедрению новых каталитических систем с достижением определенных результатов. В новой стратегии развития Узбекистана на 2022-2026 годы определены важные задачи, направленные на «развитие химической и газохимической отраслей и переработке природного газа»[1] и в стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан, «освоение производства совершенно новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе производства конкурентоспособной отечественной продукции на внешнем и внутреннем рынках». Важное

[1] Указ Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы»

практическое значение в этом плане имеют научно-практические исследования, направленные на поиск методов и технологий синтеза ацетиленовых спиртов и получаемых на их основе простых эфиров, диолов и диацетилендиолов в селективных каталитических системах, их идентификацию, разработку технических и технологических параметров и создание из них эффективных биологически активных веществ.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-4992 от 13 февраля 2021 года «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовому оздоровлению предприятий химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью» и в Постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-3983 от 25 октября 2018 «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации.[2] Научные исследования, направленные на синтез, создание технологий производства и расширение областей применения ацетиленовых спиртов и ряда новых видов органических веществ на их основе, проводятся ведущими мировыми научными центрами, в том числе Delft University of Technology (Нидерландия), Institute of Bio-Chemistry (Германия), University of Ferrara (Италия), University of Lyon (Франция), Federal University of Campina Grande (Бразилия), West Virginia University (США), The University of Tokyo (Япония), Korea Institute Science and Technology (Южная Корея), Aristotle University of Thessaloniki (Греция).

В результате проведенных в мире исследований по синтезу и созданию технологий производства ацетиленовых спиртов и синтезируемых на их основе простых эфиров, диолов, диацетилендиолов, алкоголятов и элементоорганических соединений были получены следующие научные результаты: синтез ацетиленовых спиртов на основе различного сырья, растворителей и катализаторов, созданы технологии их производства (Federal University of Campina Grande, Korea Institute Science and Technology); с помощью щелочных металлов, щелочей, комбинированных тяжелых металлов, минеральных солей и нанокатализаторов синтезированы

[2] Обзор зарубежных исследований по теме диссертации www.mendeley.com, www.mjl.clarivate.com, www.scopus.com, www.sciencedirect.com, https://orcid.org, www.elsevier.com, www.fundamental-research.ru, www.elibrary.com, www.edunews.ru и разработано на основе других источников.

ароматические ацетиленовые спирты (Aristotle University of Thessaloniki, The University of Tokyo); созданы технологии получения спиртов на основе ацетилена и его гомологов, элементоорганических соединений (Институт элементоорганических соединений, Vienna University of Technology); ацетиленовые спирты использовались в химической, фармацевтической и нефтегазовой промышленности для различных целей (Institute of Chemistry, University of Ferrara, Италия; University of Lyon).

В области синтеза ацетиленовых соединений в мире ведутся исследования по следующим приоритетным направлениям, в том числе при синтезе ацетиленовых спиртов $C_{16}H_{15}NO/Ti(O^iPr)_4/Et_2Zn/TGF$, (S)-BINOL/$Ti(O^iPr)_4/Et_2Zn$, $CsOH/NH_3/CH_3OH$, $InBr_3$/(S)-BINOL/Cy_2NMe/CH_2Cl_2, Применение селективных нанокатализаторов $EtMgBr/Ti(O^iPr)_4/PhMe$ и $Cl_2Ti(OPh)_2$, производство ацетиленовых спиртов и органических препаратов на основе отходов нефтегазовой и химической промышленности, создание различных витаминов, гормонов, антибиотиков, антибактериальных биоцидов, из ацетиленовых спиртов, при получении полимеров, резино-каучуковых изделий и наноматериалов, создание биологически активных соединений, применяющихся в качестве сшивающих агентов.

Степень изученности проблемы. На основе альдегидов и кетонов методами Фаворского, Кулинковича, Томкина, Реппе и Фригнани синтезированы ацетиленовые спирты, но не изучены реакции алкинилирования кетонов гексином-1, в молекуле которого сохранены разные заместители, не синтезированы их виниловые и винилоксиэфиры, ацетилендиолы и диацетилен диолы, не исследован синтез ароматического ацетилена из терминальных ацетиленовых спиртов.

За рубежом в этом направлении А.Хусейний и Д.Саидий разработали энантиоселективное этинилирование кетонов в присутствии карбида кальция в каталитической системе Cs_2CO_3-ДМСО, Р.Такита разработал каталитическую систему на основе солей In (III) и $^iPr_2NEt$ для асимметричного процесса алкинилирования альдегидов и кетонов. Д.Фандрик синтезировал хиральные гомопропаргиловые спирты реагента, образованного соединением алкинилборолана с триметилсилилалкином, с альдегидами, а Е.Шмидт синтезировала пропаргиловые спирты по реакции ацетилена с альдегидами в каталитической системе Bu_4NOH/H_2O/ДМСО. Дж.Бланше впервые абсорбировал триметилалюминий в алкины, С.Родригес синтезировала кетоны с помощью катализаторов, таких как XANTPOS, (+)-DUANPHOS, (*S*)-BINAP, (+)-^{i}Pr-DUPHOS, BIBOP и (*R,R*) NORPHOS, Зили Чен использовала разные альдегиды, Льюиса с помощью каталитической системы на основе кислот и аминоспиртов, Н.Хияма по асимметричному катализу в каталитической системе Cr/Mn/DIPEA/TMCCl разработали методы синтеза ацетиленовых спиртов. Ж.Ферреилу получил пропаргилдиолы от соединения пропаргиловых спиртов с альдегидами в присутствии электрофильного реагента N-бутиллита в присутствии системы $CeCl_3$/ТГФ/NH_4Cl. Х.Ли разработал реакцию фосфорилирования пропаргиловых спиртов с использованием окислителя Ag_2O в качестве

катализатора. Чжао в результате окисления спиртов с помощью *N*-йодосукцинимида были получены алкинилкетоны.

В нашей республике проводится ряд научных исследований в области химии ацетиленовых соединений. В том числе, А.Махсумов синтезировал пропаргиловые спирты и их производные, Э.Тургунов синтез кислород и азотсодержащих полифункциональных ацетиленовых соединений, Б.Мухиддинов и Х.Вапоевы разработали технологию синтеза виниловых эфиров, А.Икрамов технологию получения ацетиленовых спиртов и сложных эфиров гетерогенно-каталитическими методами, С.Турапджанов синтез ацетиленовых спиртов на основе аминов, С.Саматов сложные эфиры ацетиленовых спиртов, С.Абдурахманова винилоксиэфиры ацетиленовых спиртов, С.Тиркашева проводит исследования по синтезу диолов ацетиленовых спиртов в каталитической системе $Bu_4NOH/ДМСО/H_2O$.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения или научно-исследовательского заведения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательских работ Чирчикского государственного педагогического университета и Национального университета Узбекистана по фундаментальному проекту №ФЗ-20170926416 «Выделение ионов металлов из состава технологических растворов и сточных вод с участием ионитов, полученных на основе местного сырья» и прикладного проекта № МУ-ФЗ-20171025111 «Научные основы винилирования карбоновых кислот и свойства полученных соединений».

Целью исследования является синтез ацетиленовых спиртов на основе энантиоселективного алкинилирования кетонов, разработка усовершенствованных методов получения органических веществ нового поколения путем проведения реакций их винилирование, димеризации, изомеризации и присоединения, определение строения, состава, физико-химических и биологические свойства синтезированных соединений.

Задачи исследования:

разработка новых методов синтеза ацетиленовых спиртов алкинилированием кетонов, содержащих в своей молекуле алифатические, ароматические, циклические и гетероциклические заместители, с использованием различных катализаторов;

разработка экономичных методов синтеза простых эфиров синтезированных ацетиленовых спиртов по реакции винилирования в гомогенных и гетерогенных каталитических системах;

поиск эффективных способов синтеза диолов и диацетилендиолов с использованием каталитических систем нового поколения;

разработка реакций получения ароматических ацетиленовых спиртов из ацетиленовых спиртов и разработка каталитических систем с высоким выходом продукта;

поиск альтернативных условий синтеза ацетиленовых спиртов, простых эфиров, диолов и диацетилендиолов, предложение механизмов реакции,

определение порядка управления и контроля процессов, выполнение кинетических расчетов и математическое моделирование;

на основе природы выбранных кетонов выявить закономерности, химию и механизм влияния на химические изменения структуры и конфигурации ацетиленовых спиртов и органических соединений нового типа, полученных на их основе, определить реакционную способность, активность и стабильность синтезируемых соединений и провести сравнительный анализ полученных результатов;

доказать и идентифицировать конфигурацию, квантово-химические расчеты, чистоту, состав и структуру ацетиленовых спиртов и их производных физико-химическими методами исследования;

исследование целевых областей применения ацетиленовых спиртов и их производных и внедрение их в практику.

Объектами исследования являются ацетилен, фенилацетилен, гексин-1, алифатические, ароматические, циклические и гетероциклические кетоны, ацетиленовые спирты, винил и винилоксиэфиры, диолы, диацетилендиолы, каталитические системы, растворители, осушители, солеобразующие компоненты, ингибиторы и иониты.

Предметом исследования являются ацетиленовые спирты, простые эфиры, полученные на их основе, диолы и диацетилендиолы, осушители, катализаторы, лиганды, промоторы, растворители и ингибиторы.

Методы исследования. Исследований использованы органический синтез, дуал катализ, алкинилирование, винилирование, димеризацию, спектроскопию, хроматографию, квантово-химический и элементный анализ.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые были синтезированы ацетиленовые спирты с несколькими реакционно-активными центрами на основе реакции нуклеофильного присоединения кетонов с ацетиленом, фенилацетиленом и гексин-1, в молекуле которых сохранены алифатические, ароматические, циклические и гетероциклические заместители;

разработаны эффективные методы синтеза ацетиленовых спиртов с терминальными и ароматическими алкинами с использованием различных по природе кетонов новых двухкомплексных каталитических систем-3,3'-Ph_2BINOL-2Li/Ti(O^iPr)$_4$/Et_2Zn < $Zn(OTf)_2$/TBAF·3H_2O, установлено протекание дополнительных реакций, селективность катализаторов, обнаружен и доказан механизм образования и разделения изомеров с асимметричным атомом углерода в молекуле, состав и строение;

предложены этапы реакции синтеза ацетиленовых спиртов, химизм и механизм, найдены наиболее альтернативные условия процессов, рассчитано влияние растворителя, катализатора, лиганда и промежуточных соединений на скорость реакции и энергию активации, разработаны закономерности влияния на природу кетонов, их реакционную способность, ход процесса и выход продукта, установлены закономерности устойчивости, активности и обратимости катализаторов;

разработан ряд методов относительной эффективности кетоновой природы и активности катализаторов синтеза ацетиленовых спиртов, найдены фрагменты и комбинации, повышающие выход продукта, доказаны параметры их действия;

проведены реакции винилирования синтезированных ацетиленовых спиртов с ацетиленом гетерогенно-каталитическим методом с использованием катализатора $Ti(O^iPr)_4$ и фенилацетиленом с использованием высокоосновной каталитической системы CsF/MOH/ДМСО и установлено, что виниловые и винилоксиэфиры образуются с высоким выходом;

синтезированы ацетилендиолы на основе реакции нуклеофильного присоединения подвижного водорода в связи *sp-s* к ацетону, метилбутилкетону и метил-трет-бутилкетонам в каталитических системах $CaO/NH_3/Et_2O$ и Bu_4NOH/H_2O/ДМСО;

осуществлен синтез диацетилендиолов в каталитической системе $CuCl/ТМЕДА/CCl_4/MeOH$ на основе процесса димеризации и доказано, что можно получать 3,4,4-триметилпентин-1-ол-3, 1-этинилциклопентанола, 2-фенилбутин-3-ол-2 и 2-(фуранил-2)бутин-3-ол-2, в молекуле которых сохранены две-три связи и гидроксильные группы, а также алифатические, ароматические, циклические и гетероциклические заместители;

установлено, что каталитическая система $Pd(OAc)_2/CuCl/Et_3N/MeCN/H_2O$ эффективно влияет на выход продуктов в синтезе ароматических ацетиленовых спиртов из терминальных ацетиленовых спиртов;

определены частные величины ацетиленовых спиртов и простых эфиров, полученных на их основе, диолов и диацетилендиолов, рассчитаны квантово-химические параметры, чистота доказано хроматографическим, структура спектроскопическим, состав элементным анализом, электронное строение квантово-химическими методами.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

получены сорок восемь различных ацетиленовых спиртов на основе алифатических, ароматических, циклических и гетероциклических заместителей в молекуле и на основе химических превращений ацетилена, фенилацетилена, гексина-1, включая шестнадцать различных виниловых и винилоксиэфиров в соответствии с реакциями винилирования, двадцать четыре различных диолов от нуклеофильных соединений с кетонами, от перекрестной димеризации четыре разных диацетилендиола и ряд алкоголятов, производных серы, ароматических ацетиленовых спиртов;

разработаны эффективные методы синтеза ацетиленовых спиртов и на основе простых эфиров, диолов и диацетилендиолов, а также внутренних ароматических ацетиленовых спиртов на основе терминальных ацетиленовых спиртов с использованием различных каталитических систем, определены их частные, физико-химические, квантово-химические, термодинамические, биологические, рентгеновские и спектральные характеристики;

определены ингибирующие свойства ацетиленовых спиртов по отношению к солеобразующим компонентам в сточных водах промышленных предприятий и комплексному выделению фрагментов серы из продуктов природного газа.

Достоверность результатов исследования анализировались на основе результатов, полученных с помощью современной спектроскопии, масс-спектрометрии, хроматографии, квантово-химических и биологических методов исследования.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в изучении роли растворителей в синтезе ацетиленовых спиртов и их производных, каталитически активного центра и образования молекул, природы кетонов, спиртов и их производных, свойств заместителей и радикалов, молекулярного состава, молекулярной массы, пространственной структуры, разветвленности, симметричного или несимметричного положения, расположения и распределения электронных облаков, плотности, периода образования реакции карбокатиона и карбоанионов, супрамолекулярные свойства, агрегатное состояние, способность реагировать, энантиоселективность заключается в том, что реакции алкинилирования, винилирования, димеризации и изомеризации, порядок их управление и контроль объясняется разработкой научных законов действия субстратов и реагентов.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что с помощью двойных катализаторов впервые синтезированы ацетиленовые спирты, сохраняющие в своей молекуле различные заместители, впервые разработаны методы получения простых эфиров, ароматических алкинов, ацетилендиолов и диацетилендиолов на основе ацетиленовых спиртов с использованием комплексных каталитических систем нового поколения иониты против солей металлов, образующих слой (осадок) в установках химической промышленности, с применением новых видов ингибиторов очистки природного газа от сернистых соединений, служит повышению эффективности производства экологически чистой и качественной нефтегазовой продукции и технологических установок промышленных предприятий.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов синтеза ацетиленовых спиртов, их виниловых эфиров, диолов и диацетилендиолов, кетонов и алифатических, ароматических алкинов различных классов:

синтезированные ацетиленовые спирты внедрены в практику на АО «Охангаронцемент» в качестве ингибитора солевых слоеобразующих компонентов в промышленных сточных водах (справка АО «Охангаронцемент» от 16 декабря 2021 года). В результате это позволило уменьшить наслоение в установках промышленных предприятий;

синтезированные ацетиленовые спирты внедрены в практику в ООО “Мубарекский ГПЗ” в качестве ингибиторов выделения серы и сернистых соединений, содержащихся в природном газе (справка №454/ГК-07 от

19 июля 2023 года ООО "Мубарекский ГПЗ"). В результате удалось снизить содержание серы и сернистых соединений в природном газе на 58%, получить доступное и качественное природное газовое сырье;

синтезированные виниловые эфиры ацетиленовых спиртов внедрены в практику в ООО "Шуртан ГХК" в качестве ингибиторов выделения сероводорода, меркаптанов, сульфидов и дисульфидов, содержащихся в природном газе, подготовленном к потреблению (справка № 004/2149 от 02 июня 2023 года ООО "Шуртан ГХК"). В результате было выделено до 71% сернистых соединений в природном газе, которые служили для производства технических и экологически чистых газовых продуктов.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены на 26 конференциях, в том числе на 11 международных и 15 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, из них 1 монография, 12 научных статей в республиканских, 1 научные статьи в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Содержание диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 200 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребовательность проводимого исследования, цели и задачи исследования, объект и предмет исследования, показано соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрыта теоретическая и практическая значимость полученных результатов, внедрение результатов исследования, представлены опубликованные работы и информация о структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Синтез ацетиленовых спиртов, свойства, технологии производства и области применения»** представлен анализ зарубежной и отечественной литературы синтеза, химических превращений ацетиленовых спиртов (АС), технологий производства, физико-химических свойств, химических процессов, протекающих на их основе, а также их применение.

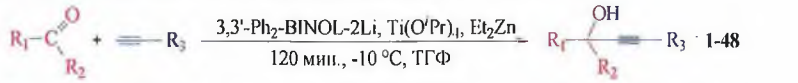
Обоснована актуальность и значимость темы, сделаны выводы о необходимости синтеза АС и их производных, совершенствования технологий производства, широкомасштабного использования.

Во второй главе диссертации по теме **«Ацетиленовые спирты и способы получения их различных производных»** представлены методы синтеза АС путем алкинилирования кетонов, содержащих алифатические, ароматические, циклические и гетероциклические заместители, в

присутствии ацетилена, фенилацетилена и гексин-1. На основе синтезированных АС описаны способы получения виниловых и винилоксиэфиров, диолов, диацетилендиолов и внутриароматических АС, а также типы исходных веществ, катализаторов, растворителей, осушителей, используемых при синтезе и их свойства.

В третьей главе диссертации **«Получение ацетиленовых спиртов в двойных каталитических системах»** систематически излагаются процессы синтеза АС.

Получение ацетиленовых спиртов в каталитической системе 3,3'-Ph_2BINOL-2Li/Ti(O^iPr)$_4$/Et_2Zn: в каталитической системе 3,3'-Ph_2BINOL-2Li/Ti(O^iPr)$_4$/Et_2Zn имеющие алифатические, ароматические, циклические и гетероциклические заместители в молекуле – циклопентанон, циклогексанон, камфора, адамантанон, метилбутилкетон, метилэтилкетон, метилизопропилкетон, метилтретбутилкетон, ацетофенон, метил-п-толилкетон, метилмезитилкетон, метил-*β*-нафтилкетон, метилфуранилкетон, метилтиофенилкетон, в результате реакций этинилирования метилпиридинилкетонов и метил-2-хлортиофенилкетонов с использованием ацетилена, гексина-1 и фенилацетилена (ФА) соответственно были синтезированы АС **(1-48)** и была предложена схема реакции.



Где: R_1R_2= $_c$Pt (1), R_1R_2= $_c$Hx (2), R_1R_2= Me$_3$*bic*He (3), R_1R_2= $_c$Ad (4), R_1= Me, R_2=Bu (5), R_1= Me, R_2= Et (6), R_1= Me, R_2= ^{i}Pr (7), R_1= Me, R_2= ^{n}Bu (8), R_1= Me, R_2=Ph (9), R_1= Me, R_2= $_p$Tol (10), R_1= Me, R_2=Mes (11), R_1= Me, R_2= $_\beta$Nh (12), R_1= Me, R_2= Fr (13), R_1= Me, R_2= Tp (14), R_1= Me, R_2= Py (15), R_1= Me, R_2= Tp2Cl (16), R_3= H, Ph, Bu

Систематически проанализировано влияние температуры (-20÷0 °C), продолжительности реакции (60-150 минут), природы растворителя и катализаторов, а также мольных количеств исходных веществ на ход реакций и выход АС.

Среди используемых растворителей было выявлено, что тетрагидрофуран (ТГФ) по сравнению с диэтилэфир (ДЭЭ) образует сильнощелочную среду для реакции нуклеофильного присоединения в каталитической системе 3,3'-Ph_2BINOL-2Li/Ti(O^iPr)$_4$/Et_2Zn (табл. 1). Каталитическая система ТГФ легко растворялась, создавая благоприятную гомогенную каталитическую среду с энергией активации нуклеофильного реагента и электрофильного субстрата. Пары электронов атома кислорода в молекуле ДЭЭ, не участвующие в образовании связи, распределены в одной плоскости, в то время как ТГФ считается пространственно благоприятным для сильного сольватирования карбокатиона, то есть он высоко стабилизирует кислотную часть и не позволяет им снова встретиться, то есть реакция идет в обратном направлении. В результате карбанион реагента становится свободным для нуклеофильного соединения с карбкатионом субстрата. Это сольватирование происходит быстро и легко в пространственном отношении при карбокатионе реагента. В результате

обеспечивается высокая производительность продукта. Несмотря на то, что толуол (PhMe) является апротонным растворителем, он не может образовывать прочный комплекс с карбокатионом из-за его низкой диэлектрической проницаемости (2,379) и поляризуемости (0,37), что приводит к эффективности при выходе АС.

Таблица 1

Влияние природы растворителей на продукт АС

	Выход АС, %																							
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**	**22**	**23**	**24**
PhMe	75	71	62	60	70	75	72	64	78	69	57	72	65	59	63	57	69	68	55	54	65	70	64	59
ДЭЭ	81	78	69	67	78	83	72	85	85	76	64	77	72	66	71	64	76	74	62	61	72	76	72	66
ТГФ	89	87	77	76	86	91	85	81	93	83	73	84	80	74	79	71	83	82	71	69	80	85	79	74
	25	**26**	**27**	**28**	**29**	**30**	**31**	**32**	**33**	**34**	**35**	**36**	**37**	**38**	**39**	**40**	**41**	**42**	**43**	**44**	**45**	**46**	**47**	**48**
PhMe	73	61	49	63	58	50	56	46	70	68	57	55	68	75	67	62	77	66	50	66	63	54	58	51
ДЭЭ	80	67	57	70	65	57	62	52	78	76	64	63	76	82	75	69	84	72	58	74	71	62	66	57
ТГФ	88	76	64	78	73	73	65	70	59	85	73	72	84	90	83	78	93	80	67	81	77	70	74	63

При проведении реакций алкинилирования с интервалами -20÷0 °С наблюдался максимальный выход продукта при температуре -10 °С. При -20 °С выход АС будет низким из-за низкого образования промежуточного соединения (комплексной соли), а также из-за медленного взаимодействия частиц, поскольку взаимодействующие частицы не имеют достаточной энергии для эффективных столкновений. Однако при -10 °С скорость движения в молекулах исходного вещества и растворителя увеличивается, и их частицы взаимодействуют с катализатором, образуя активные молекулы с более высокой энергией. С увеличением числа активных молекул реакция взаимного нуклеофильного присоединения между ними также протекает легче, нестабильность ацетиленидов и спиртов увеличивается, что приводит к увеличению продукта АС. Также если процесс проводится при температуре -10 °С, ионные связи в молекуле спиртов и ацетиленидов в системе легко разрываются с образованием катионов, что ускоряет присоединение алкинов к кетонам. Реакция при 0 °С селективность реакции снижалась, а выход продукта снижался за счет протекания аддитивных реакций (полимеризация, циклизация, разложение, дегидратация).

Изучалось влияние количества молей реагентов, являющихся объектом исследования, на выход АС. При этом не наблюдалось образования достаточного количества ацетиленида в системе при получении конечного количества молей алкина:кетона в соотношении 1:1 и, как следствие, увеличения выходного продукта от частичной конденсации кетонов. Когда нуклеофильный реагент и субстрат взяты в соотношении 1,5:1, выход продукта самый высокий **1**-89%, **2**-87%, **3**-77%, **4**-76%, **5**-86%, **6**-91%, **7**-85%, **8**- 81%, **9**- 94%, **10**- 83%, **11**- 73%, **12**-84%, **13**-80%, **14**-74%, **15**-79%, **16**-71%, **17**- 83%, **18**- 82%, **19**- 71%, **20**- 69%, **21**- 80%, **22**- 85%, **23**- 79%, **24**- 74%, **25**- 88%, **26**-76%, **27**-64%, **28**-78%, **29**-73%, **30**-65%, **31**-70%, **32**-59%, **33**-86%, **34**-85%, **35**-73%, **36**-72%, **37**-84%, **38**-90%, **39**-83%, **40**-78%, **41**-93%, **42**-80%, **43**-67%, **44**-81%, **45**-77%, **46**-70%, **47**-74% и выявлен выход **48**-63%.

Когда процесс этинилирования кетонов проводился в течение 60-90 минут, исходные реагенты синтезировались с минимальным выходом АС за счет того, что из-за отсутствия пика диссоциации исходные реагенты не могли полностью взаимодействовать между собой, оставаясь в смеси. Было обнаружено, что при продолжительности реакции 120 минут количество побочного продукта значительно уменьшается и основной продукт выходит максимально (рис. 1). При продлении до 150 минут в системе наблюдалось снижение выходов продукта за счет образования побочных продуктов, в том числе спиртов, виниловых и винилокси эфиров, кеталлов.

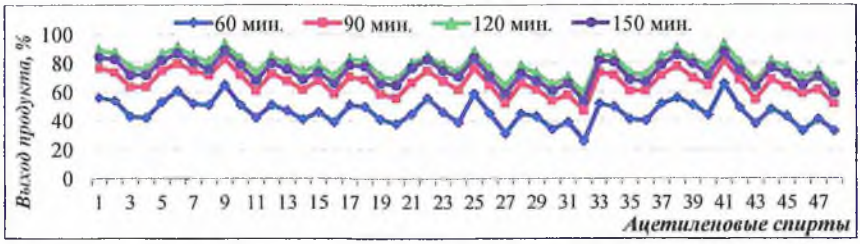
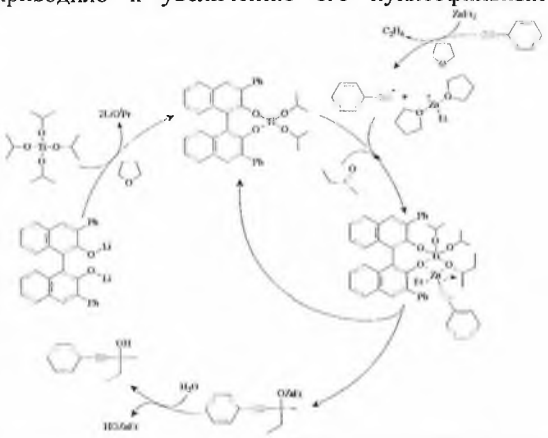


Рисунок 1. Влияние продолжительности реакции на продукт АС

При получении растворителя ТГФ $R_1{\equiv}CH{:}R_2C(O)R_3$ в соотношении 1,5:1 при температуре -10 °С, в течение 120 мин, АС получался с высоким выходом и выбран в качестве наиболее подходящих условий для процесса синтеза АС в каталитической системе 3,3′-Ph_2BINOL-2Li/Ti(O^{i}Pr)$_4$/Et_2Zn.

Реакция алкинилирования происходила за счет разрыва π-связи в карбонильной группе молекулы кетона. При этом электроны двигались в сторону кислорода с более высокой относительной электроотрицательностью, что в результате увеличения электронной плотности в кислороде приводило к увеличению его нуклеофильных свойств и поляризации карбонильной группы. В результате поляризации электрофильный атом углерода карбонильной группы легко вступает в реакцию с различными нуклеофильными реагентами. На основании этих свойств кетонов на примере фенилацетилена и метилэтилкетона был предложен следующий механизм реакции.



Получение АС в каталитической системе $Zn(OTf)_2$/TBAF·$3H_2O$: Для процесса этинилирования кетонов, являющихся объектом исследования, в

присутствии ацетилена, ФА и гексина-1 было получено общее количество выбранных катализаторов $Zn(OTf)_2$ и $TBAF \cdot 3H_2O$ в соотношении 0,025÷0,075 моль. Увеличение энергии активации реакции из-за недостаточного образования соли нуклеофильного реагента фенилэтинилтрифторметилсульфоната цинка за счет депротонирования алкина, выбранного с помощью триэтиламина при получении количества катализатора 0,025 моль, а также соединения катионной части молекулы $Zn(OTF)_2$ с ацетиленид-анионом привело к образованию меньшего количества АС. При получении 0,05 моль общего количества катализатора количество активных ионов в системе и количество столкновений увеличивались, энергия активации реакции уменьшалась, побочных продуктов было наименьшее количество, а выход АС был высоким. Однако установлено, что при повышении содержания катализатора на 0,075 моль, полученный в избытке катализатор взаимодействует с АС образованием алкоголятов, а также высокомолекулярных комплексных соединений.

Реакции синтеза АС проводились при температурах 0 °С, -10 °С и -20 °С. Выход АС был высоким, когда реакции проводились при температуре -10 °С. В результате этого, выбранная каталитическая система проявляет наибольшую активность при температуре -10 °С, происходит диссоциация исходных веществ, образующиеся частицы обладают более высокой энергией, а также их взаимодействие с определенной ориентацией относительно друг к другу, увеличивается выход продукта. Когда реакция проводилась в течение 60 минут, алкины с катализатором ацетиленид, кетоны конденсировались с образованием дополнительных веществ. Эффективность продукта АС увеличивалась, когда реакция длилась 120 мин.

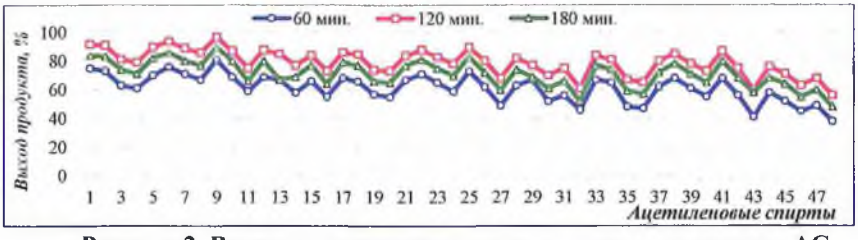


Рисунок 2. Влияние продолжительности реакции на продукт АС

Когда процесс продолжался 180 или 240 минут, в системе наблюдалось образование полуацеталей и кеталлов, алкоголятов, эфиров, частичных диолов и полимерных соединений, при этом выход АС снижался (рис. 2).

Изучено влияние количества молей субстрата и реагентов на процесс синтеза АС. Исследование показало, что АС синтезировался с наивысшим выходом, когда количество $R_1{\equiv}CH{:}R_2C(O)R_3$ принималось в соотношении 2:1 моль. Когда количество $R_1{\equiv}CH{:}R_2C(O)R_3$ было получено в соотношении 3:1 моль, $TBAF \cdot 3H_2O$ в системе не проявлял достаточной каталитической селективности, активируя почти равную половину соли фенилэтинилтрифторметилсульфоната цинка со фтором с образованием

комплекса $[Ph{\equiv}ZnFOTf]^-[NBu_4]^+$, что привело к образованию продукта АС с наименьшим выходом.

Согласно результатам исследования, реакция этинилирования выбранных кетонов с использованием ацетилена, гексина-1 и ФА в каталитической системе с сильным основанием $Zn(OTf)_2/TBAF{\cdot}3H_2O$ в растворе MeCN в течение 120 минут при температуре -10 °С в соотношении алкин:кетон 2:1 моль, при получении общего количества катализатора 0,05 моль ацетиленовые спирты являются самыми высокими **1**-92%, (R_f =0,57); **2**-91%, (R_f =0,57); **3**-81%, (R_f =0,51); **4**-79%, (R_f =0,49); **5**-90%, (R_f =0,57); **6**-94%, (R_f =0,61); **7**-89%, (R_f =0,57); **8**-86%, (R_f =0,54); **9**-51%, (R_f =0,47); **10**-87%, (R_f =0,43); **11**-75%, (R_f =0,40); **12**-88%, (R_f =0,48); **13**-85%, (R_f =0,54); **14**-77%, (R_f =0,51); **15**-84%, (R_f =0,53); **16**-73%,(R_f =0,49); **17**-86%, (R_f =0,47); **18**-85%, (R_f =0,42); **19**-74%, (R_f =0,45); **20**-73%, (R_f =0,43); **21**-84%, (R_f =0,53); **22**-88%, (R_f =0,56); **23**-83%, (R_f =0,51); **24**-78%, (R_f =0,46); **25**-90%, (R_f =0,46); **26**-80%, (R_f =0,41); **27**-68%, (R_f =0,39); **28**-82%, (R_f =0,43); **29**-77%, (R_f =0,50); **30**-70%, (R_f =0,43); **31**-75%, (R_f =0,47); **32**-61%, (R_f =0,41); **33**-90%, (R_f =0,49); **34**-89%, (R_f =0,44); **35**-87%, (R_f =0,48); **36**-77%, (R_f =0,46); **37**-88%, (R_f =0,56); **38**-92%, (R_f =0,59); **39**-87%, (R_f =0,55); **40**-83%, (R_f =0,50); **41**-96%, (R_f =0,47); **42**-84%, (R_f =0,43); **43**-72%, (R_f =0,40); **44**-86%, (R_f =0,45); **45**-81%, (R_f =0,52); **46**-75%, (R_f =0,47); **47**-79%, (R_f =0,50) и **48**-69%, (R_f =0,42) были синтезированы с вышеуказанным эффектом и выбраны в качестве наиболее подходящих условий для процесса. Состав, строение, чистота, молекулярная масса, физические и квантово-химические параметры синтезированных АС доказаны с использованием современных физико-химических методов исследования. (рис. 3-4).

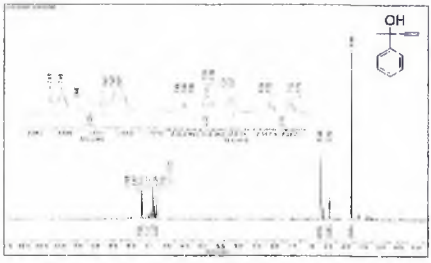


Рисунок 3. ^{1}H ЯМР-спектр 9

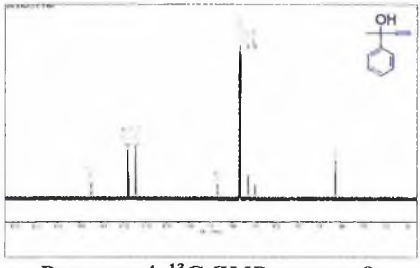


Рисунок 4. ^{13}C ЯМР-спектр 9

В каталитических системах, относительно молекулярной массы кетонов, структуры и индукционного и мезомерного воздействия на карбонильную группу радикалов продукта АС, электронных плотностей и значений заряда атомов в молекуле, их пространственного расположения, а также влияния физических свойств определен ряд относительной эффективности образования АС. По этому, в ряду метил-2-хлортиофенилкетон < метилмезитилкетон < метилтио-фенилкетон < адамантанон < камфора < метилпиридинилкетон < метилфуранил-кетон < метилтретбутилкетон < метил-*p*-толилкетон < метил-β-нафтилкетон < ме-тилизопропилкетон<

метилбутилкетон < метилбутилкетон < циклогексанона < циклопентанона < метилэтилкетона < ацетофенона наблюдалась повышенная эффективность. Это объясняется следующим образом:

- у неразветвленных представителей алифатических кетонов наблюдался более высокий выход продукта по сравнению с разветвленными представителями, т. е. разветвление радикала вызывает пространственную блокировку карбонильной группы и снижение электрофильных свойств, что затрудняет протекание реакции нуклеофильного присоединения и, как следствие, приводит к снижению выхода продукта в процессе;

- увеличение числа атомов углерода в молекуле циклических кетонов, появление объемных радикалов в кольце и увеличение количества колец в молекуле затрудняют протекание процессов, вызывая уменьшение выхода основного продукта и увеличение количества побочного продукта;

- положительное мезомерное (+M) влияние ароматического кольца в молекуле выбранных ароматических кетонов на >C=O группу меньше, чем положительное мезомерное влияние алкильных, циклических и гетероциклических заместителей, а наличие частично отрицательного индукционного (-J) эффекта обеспечивает легкое присоединение нуклеофильных реагентов за счет увеличения электрофильных свойств атома углерода в карбонильной группе;

- наблюдается эффект +M, а также отрицательный индукционный эффект гетероциклических радикалов на группу >C=O. В результате разрыв связи π кетонов становится немного сложнее по сравнению с вышеупомянутыми случаями. Уменьшение его действия +M с увеличением электроотрицательности гетероатомов (S<N<O) дестабилизирует углерод карбонильной группы, обеспечивая легкий ход реакции нуклеофильного присоединения.

В четвертой главе диссертации «**Получение биологически активных веществ на основе химических превращений ацетиленовых спиртов»** системно изложен ряд химических свойств АС.

Винилирование ацетиленовых спиртов в присутствии ацетилена: Гетерогенно-каталитическим методом, реакцией винилирования выбранного АС в присутствии ацетилена с использованием катализатора $Ti(O^iPr)_4$ были получены виниловый эфир 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 (**49**), виниловый эфир 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 (**50**), виниловый эфир 3-метил-1-фенилгептин-1-ол-3 (**51**) и виниловый эфир 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3 (**52**).

49-52

Здесь: R= Et (**49**), R= ^{i}Pr (**50**), R= ^{n}Bu (**51**), R= ^{t}Bu (**52**)

Изучено влияние количества катализатора на выход ВЭ АС (табл. 2), при котором массу $Ti(O^iPr)_4$ проводили в присутствии каталитических

компонентов, полученных в количестве 3, 5, 8 и 10% от массы активированного угля. По результатам исследования в качестве приемлемого количество было выбрано состояние, когда содержание $Ti(O^iPr)_4$ составляло 8% от массы $C_{акт}$. При увеличении содержания $Ti(O^iPr)_4$ на 10% повышения выхода ВЭ АС практически не наблюдалось. Диффузия ацетилена также не была эффективной в результате образования недостаточного количества активных центров, молекул и карбонионов в процессе получения катализатора в количестве минимум 3 или 5%.

Таблица 2

Влияние количества катализатора на выход ВЭ АС

Содержание $Ti(O^iPr)_4$, от массы АС, %	Выход продукта, %			
	49	50	51	52
3	56	48	51	46
5	65	59	60	56
8	86	81	83	78
10	87	83	84	79

Несмотря на то, что в процессе винилирования при температуре в реакторе 40 °С ацетилен нуклеофильно атаковал АС, реакция протекала не до конца и наблюдалась адсорбция ацетилена на поверхности катализаторов, выход продукта не был высоким из-за низкой активности каталитических центров. Установлено, что при повышении температуры в реакторе до 60 °С выход продукта достигает максимума. Однако при дальнейшем повышении температуры наблюдалось изменение структуры катализатора, исчезновение внешних активных центров, снижение селективности продуктообразования за счет отравления катализатора. Винилирование в катализаторе $Ti(O^iPr)_4$ начинается медленно, то есть после некоторого индукционного времени. В этот период, с длительностью реакции 8-10 часов, активность катализаторов увеличивалась, и селективность достигала полного пика. В результате уменьшения энергии активации реакции и увеличения скорости реакции с образованием активного комплекса в системе наблюдается наибольший выход ВЭ АС (рис. 5). При продолжительности процесса 12 или 15 часов в системе протекали реакции полимеризации, изомеризации.

Реакция винилирования АС проводили при температуре 60°С, в течение 10 часов, были синтезированы с наибольшим выходом **49**- 86%, **50**- 81%, **51**-83% и **52**-78% при получении $Ti(O^iPr)_4$ 8% от массы $C_{акт}$ и идентифицировали полученный ВЭ АС.

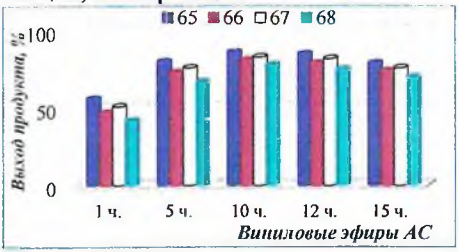


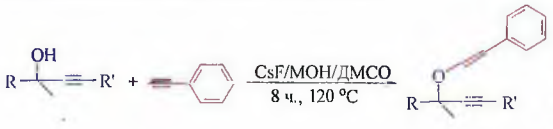
Рисунок 5. Влияние продолжительности реакции на продукт ВЭ АС

Таблица 3

Некоторые физические величины синтезированной ВЭ АС

ВЭ АС	Формула брутто	Молекулярная масса, г/моль	$T_{кип}$, °C	n_D^{20}	d_4^{20} г/см^3
49	$C_{14}H_{16}O$	200	147-149	1,2531	1,1850
50	$C_{15}H_{18}O$	214	163-166	1,4302	1,2960
51	$C_{16}H_{20}O$	228	172-175	1,5181	1,3809
52	$C_{16}H_{20}O$	228	168-169	1,4387	1,3502

Получение винилоксиэфиров ацетиленовых спиртов. Синтезированы винилоксиэфиры (ВОЭ) АС (**53-62**) реакцией АС с фенилацетиленом с помощью высокоосновной каталитической системы. Схема реакции предлагалась следующим образом:



53-62

Здесь RR'= $_c$Pt (**53**); RR'= $_c$He (**54**); RR'= Me$_{3tBu}$He (**55**); RR'= $_c$Ad (**56**); R= Ph, R'= $_p$Tol (**57**); R= Ph, R'= $_\beta$Nh (**58**); R= Ph, R'= Fr (**59**); R= ^{n}Bu, R'= Ph (**60**); R= ^{n}Bu, R'= $_p$Tol (**61**); R= ^{n}Bu, R'= Fr (**62**), M= Li, Na, K

Исследованы роль, природа и количество, а также влияние температуры каталитической системы CsF/MOH/ДМСО на выход ВОЭ АС. При этом процессы проводили с интервалами 4-10 часов в растворе ДМСО. Исходные продукты получены в эквимолярных соотношениях.

При повышении температуры от 70 до 120 °C в процессе винилирования наблюдалось увеличение выхода ВОЭ АС (табл. 4).

Таблица 4

Влияние температуры и продолжительности реакции на выход ВОЭ АС

Температура, °C	Продолжительность реакции, час	ВОЭ АС выход, %									
		53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
70	4	30	26	11	10	21	24	18	25	13	15
	6	42	38	23	20	32	36	29	37	24	27
	8	53	49	32	31	44	47	40	48	34	38
	10	52	47	30	28	42	45	37	46	32	36
95	4	59	53	43	40	52	51	49	52	44	47
	6	72	66	56	53	65	64	62	65	57	60
	8	83	77	66	64	76	75	73	76	68	71
	10	81	75	64	62	73	72	70	74	66	68
120	4	60	56	47	45	52	54	50	55	46	48
	6	79	77	62	57	71	75	67	76	64	65
	8	90	87	75	72	83	85	80	86	76	78
	10	88	85	73	71	81	83	78	84	73	76
135	4	43	39	23	20	31	37	28	38	26	27
	6	60	57	41	36	49	55	46	56	42	45
	8	70	67	52	47	60	64	57	65	53	55
	10	68	65	50	44	59	62	55	64	51	52

Было обнаружено, что выход ВОЭ АС увеличивается по ряду LiOH CsF < KOH CsF < NaOH·CsF среди выбранных каталитических систем. Высокий выход продукта при использовании NaOH·CsF можно объяснить тем, что в результате растворения NaOH в растворе ДМСО реакция замещения с CsF идет до конца, количество CsOH образуется относительно больше, образуя, металлический комплекс с активным каталитическим центром и легко реагирует с фенилацетиленом.

В качестве наиболее оптимальных условий для синтеза ВОЭ с высоким выходом было выбрано состояние, в котором процесс проводился в системе NaOH/CsF/ДМСО в течение 8 часов при температуре 120 °C. В этих условиях были синтезированы ВОЭ с выходами **53**-90%, **54**-87%, **55**-75%, **56**- 72%, **57**-83%, **58**-85%, **59**-80%, **60**-86%, **61**-76% и **62**-78% и их структура, чистота и состав были доказаны современными методами.

В синтезированном хромато-масс спектре обнаружены ионы, соответствующие их молекулярной массе и массе фрагментных ионов, образующихся при их расщеплении (рис. 6). При этом после введения 53 в хромато-масс-спектрометр при выбранных условиях пик иона, выделившегося из молекулы за 0,712 мин., был равен 259. Кроме того, в спектре обнаружено образование фрагментных ионов массой m/z 233, m/z 207, 181, m/z 155, m/z 129, m/z 101, m/z 77, m/z 51, m/z 27.

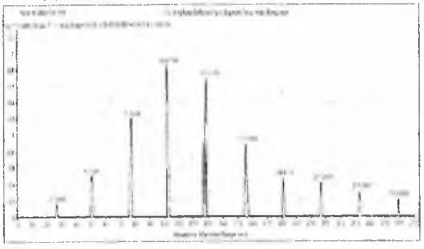
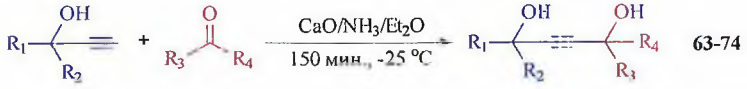


Рисунок 6. Хромато-масс спектр 53

Получение ацетиленовых диолов: Способ 1. Впервые синтезированы ацетиленовые диолы (АД) на основе реакций терминальной АС с некоторыми кетонами, синтезированными с помощью комплексной каталитической системы $CaO/NH_3/Et_2O$. Схема реакции синтеза АД на основе литературных источников предложена следующим образом.



63-74

63- R_1R_2= $_c$Pt, R_3= Me, R_4= Me; **64-** R_1R_2= $_c$Pt, R_3= Me, R_4= Bu; **65** R_1R_2= $_c$Pt, R_3= Me, R_4= ^{t}Bu; **66-** R_1= Me, R_2= Bu, R_3= Me, R_4= Me; **67-** R_1= Me, R_2= Bu, R_3= Me, R_4= Bu; **68-** R_1= Me, R_2= Bu, R_3= Me, R_4= ^{t}Bu; **69-** R_1= Me, R_2= Ph, R_3= Me, R_4= Me; **70-** R_1= Me, R_2= Ph, R_3= Me, R_4= Bu; **71-** R_1= Me, R_2= Ph, R_3= Me, R_4= ^{t}Bu; **72-** R_1= Me, R_2= Py, R_3= Me, R_4= Me; **73-** R_1= Me, R_2= Py, R_3= Me, R_4= Bu; **74-** R_1= Me, R_2= Py, R_3= Me, R_4= ^{t}Bu

Исследовано влияние температуры (-40 ÷ 25 °C), продолжительности реакции (90-180 минут), природы и количества растворителя и катализатора (0,01-0,1), мольных количеств исходных веществ на процесс синтеза АД. При проведении реакции нуклеофильного присоединения при температуре -25 °C энергия, достаточная для числа столкновений активных молекул и ионов, обеспечивает максимальное образование в системе нуклеофильных

реагентов (ацетиленидов кальция) и минимальное образование промежуточных продуктов, что обеспечивает эффективный выход продукта (рис. 7).

При получении в реакции в количестве 0,025 молей CaO АД образуется с высокой эффективностью, а при увеличении на 0,05 или 0,1 молей наблюдается снижение выхода синтезированного АД в результате взаимодействия с избыточными катализаторами с образованием кальциевых алкоголятов, а также образования дополнительных и промежуточных соединений за счет протекания реакций дегидратации, внутренней молекулярной циклизации, димеризация, конденсации и енолизации.

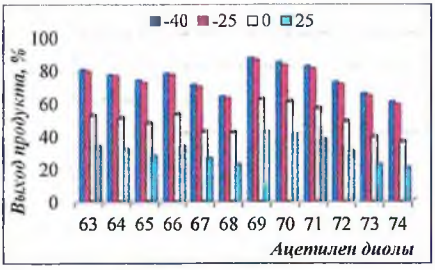
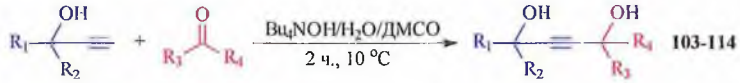


Рисунок 7. Влияние температуры на выход АД

При проведении процесса в течение 90 и 120 минут было замечено, что в результате конденсации кетонов исходные вещества не полностью реагировали. Установлено, что при увеличении продолжительности реакции на 180 минут выход основного продукта снижается.

На основе полученных результатов синтезирован АД в комплексной каталитической системе $CaO/NH_3/Et_2O$ при -25 °C, продолжительности реакции 150 минут, общее количество CaO 0,025 моль по отношению к массе исходных веществ, при эквимолярном соотношении исходных веществ с наибольшим выходом АД **63**- 78,2%, **64**- 75,4%, **65**- 71,3%, **66**- 76,3%, **67**- 68,8%, **68**- 62%, **69**- 85,3%, **70**- 82,0%, **71**- 79,8%, **72**- 70,1%, **73**- 63,4% и 74- 58,2% и был выбран подходящим условием для процесса.

Способ 2. Впервые с помощью высокоосновной каталитической системы, изготовленной на основе Bu_4NOH и ДМСО, был синтезирован АД на основе карбонилизации кетонов терминальной АС.



103-114

R_1R_2= $_c$Hx, R_3= Me, R_4= Ph (**75**); R_1R_2= $_c$Hx, R_3= ^{i}Pr, R_4= ^{i}Pr (**76**); R_1R_2= $_c$Hx, R_3R_4= $_c$Hx (**77**); R_1= Me, R_2= ^{t}Bu, R_3= Me, R_4= Ph (**78**); R_1= Me, R_2= ^{t}Bu, R_3= ^{i}Pr, R_4= ^{i}Pr (**79**); R_1= Me, R_2= ^{t}Bu, R_3R_4= $_c$Hx (**80**); R_1= Me, R_2= $_p$Tol, R_3= Me, R_4= Ph (**81**); R_1= Me, R_2= $_p$Tol, R_3= ^{i}Pr, R_4= ^{i}Pr (**82**); R_1= Me, R_2= $_p$Tol, R_3R_4= ^{c}Hx (**83**); R_1= Me, R_2= Fr, R_3= Me, R_4= Ph (**84**); R_1= Me, R_2= Fr, R_3= ^{i}Pr, R_4= ^{i}Pr (**85**); R_1= Me, R_2= Fr, R_3R_4= ^{c}Hx (**86**)

Системно исследовано влияние температуры, продолжительности реакции, природы растворителя и катализатора, а также мольного соотношения исходных веществ на выход АД. При этом предварительно изучено влияние апротонных растворителей - ДМФА, ДМСО и ТГФ на синтез АД. Реакции карбонилизации проводили при температуре 10 °C в течение 120 минут, исходные вещества получали в мольном соотношении

1:1. Хотя использованные растворители демонстрируют благоприятные условия для реакций S_N2, но относительно высокий выход продукта ДМСО.

Для изучения влияния температуры на выход АД реакции проводили в интервалах 0÷20 °С. При проведении реакции при 10 °С получили наибольший выход АД. При проведении процесса при 20 °С выход АД снижается в результате образования дополнительных продуктов с исходными реагентами Bu_4NOH в системе, а АД с нереагировавшей АС в системе виниловыми эфирами, а также в результате дополнительных реакций полимеризации, дегидратации.

При проведении процессов синтеза АД при температуре 10 °С в течение 60-90 минут, реагент и субстрат не полностью реагировали. Однако за 120 минут под действием ДМСО исходные вещества проявили высокую степень диссоциации, количество столкновений в активных центрах терминальных АС и кетонов прошло через максимум и было синтезировано с наибольшим выходом **75**- 92,4%, **76**- 85,6%, **77**- 86,4%, **78**- 89,1%, **79**- 83,0%, **80**- 87,9%, **81**- 90,1%, **82**- 85,4%, **83**- 87,2%, **84**- 82,3%, **85**- 73,7%, **86**- 76,0% (табл. 5). При проведении реакции за 180 минут наблюдалось уменьшение выхода АД в результате образования в системе алкоголятов, полиацетиленовых спиртов, кетонов, ВЭ, смолистых и полимерных продуктов.

5-Таблица

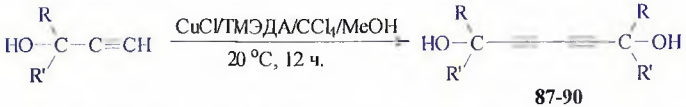
Влияние продолжительности реакции и температуры на выход АД

Продол-житель-ность реакции, минут	Выход АД, %											
	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
температура, 0 °С												
60	56,6	46,7	48,4	52,7	51,4	53,0	56,8	49,5	52,3	47,5	39,2	41,8
90	67,6	58,7	59,1	61,8	55,0	61,8	65,3	57,9	59,2	57,1	49,7	50,2
120	80,1	71,4	75,0	77,6	68,1	74,0	78,4	70,2	74,3	68,9	58,7	60,5
180	71,3	62,5	62,4	65,1	59,4	64,5	68,0	61,3	63,1	60,4	53,8	54,6
температура, 10 °С												
60	70,1	58,2	61,3	67,5	63,0	64,4	66,8	62,1	65,9	59,6	50,7	53,6
90	80,4	70,7	71,1	77,1	70,4	75,2	77,8	71,6	76,0	68,2	61,3	63,5
120	92,4	85,6	86,4	89,1	83,0	87,9	90,1	85,4	87,2	82,3	73,7	76,0
180	83,0	75,2	75,4	80,3	74,1	76,8	81,0	74,6	79,1	71,7	64,2	67,4
температура, 20 °С												
60	62,3	51,4	54,6	56,2	49,5	56,6	59,2	52,3	55,8	51,4	42,5	45,9
90	71,3	62,3	63,7	64,0	58,4	65,2	67,3	60,9	63,4	60,5	52,8	55,1
120	83,1	75,3	76,9	78,7	72,6	77,4	81,9	73,6	76,5	72,1	64,8	66,8
180	74,4	65,2	66,2	68,5	62,7	67,9	71,6	64,1	66,7	63,4	57,2	58,6

Изучено влияние мольных количеств исходных веществ на выход АД. При этом при эквивалентном количестве терминальных АС и кетонов с наибольшим выходом образуется АС. При получении мольного количества кетона и терминальной АС в соотношении 2:1 (и наоборот) наблюдалось снижение выхода АД в результате конденсации избыточных кетонов,

образования дикетонных спиртов, ацетиленовых моно- и дивинилоксиспиртов, а также полимерных продуктов.

Синтез диацетиленовых диолов на основе димеризации ацетиленовых спиртов. Впервые диацетилендиолы (ДД) синтезированы на основе процесса димеризации синтезированных АС в каталитической системе CuCl/ТМЭДА/CCl_4.



87-90

R= Me, R´= ^{t}Bu (**87**); RR´= $_c$Pt (**88**); R= Me, R´= Ph (**89**); R= Me, R´= Fr (**90**)

Для осуществления реакции присоединения с окислением АС в качестве катализатора использовали хлорид меди (I), в качестве лиганда тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА), промотор CCl_4 и растворитель метанол. Изучено влияние природы катализаторов и растворителей, количества исходных веществ, температуры, продолжительности реакции на процесс получения ДД на основе АС, в частности, изучено влияние природы катализаторов CuCl, CuBr и CuJ на выход продукта. Выход ДД показал высокую селективность при использовании CuCl в качестве катализатора по сравнению с CuBr и CuJ.

При повышении температуры от 10 до 20 °С в процессе производительность ДД увеличивалась. При проведении реакций при 30 °С выход продукта снизился за счет частично обратимого процесса и протекания реакций полимеризации (рис. 8).

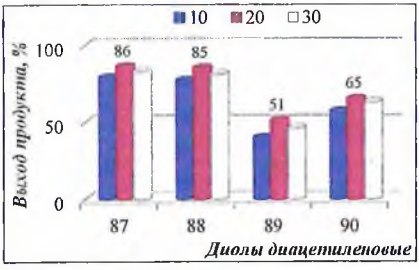


Рисунок 8. Влияние температуры на выход ДД

Исследовано влияние катализатора CuCl, лиганда ТМЭДА и окислителя/растворителя CCl_4 в составе каталитической системы на выход ДД. При использовании количества CuCl/ТМЭДА/CCl_4 в соотношении 0,1:2,0:2,2 моль в системе происходил переход молекул и ионов в максимально возбужденное состояние, стабильность промежуточного продукта повышалась за счет уменьшения энергии активации реакции и смещения реакции вправо. Молекула ТМЭДА, используемая в качестве лиганда, вызывала увеличение количества аниона АС, присоединяя к себе водород в трех связях, действуя как электронодонор за счет пары электронов двух азотов в молекуле, которые не участвовали в образовании связи. CCl_4, с другой стороны, окислял одновалентную соль меди до двухвалентной и присоединял водород к системе, повышая щелочность среды. В результате он способствовал связыванию анионов АС с образованием новой связи С-С и увеличивал выход ДД.

Проведен синтез и идентификация максимальной производительности (**87**-86%, **88**-85%, **89**-51% и **90**-65%) при проведении реакций в каталитической системе CuCl/ТМЭДА/CCl_4/MeOH в течение 12 часов при температуре 20 °C.

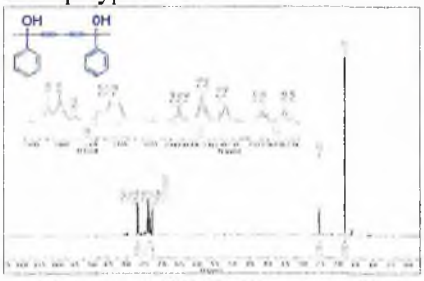


Рисунок 9. ^{1}H ЯМР-спектр 89

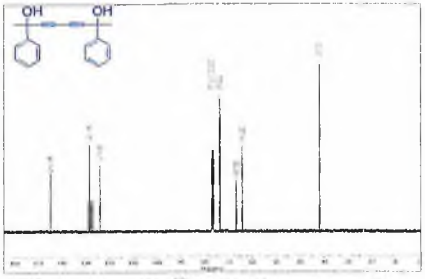
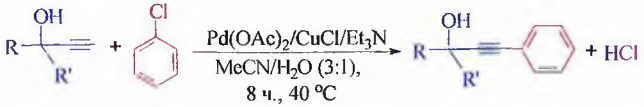


Рисунок 10. ^{13}C ЯМР-спектр 89

Получение интернальных ароматических ацетиленовых спиртов (ИААС) из ацетиленовых спиртов. Впервые ИААС был синтезирован в результате реакции терминального АС с хлорбензолом в каталитической системе $Pd(OAc)_2$/CuCl/Et_3N/MeCN/H_2O.



Где: R= Me, R'= ^{i}Pr (**39**); R= Me, R'= ^{t}Bu (**40**); RR'= $_c$Hx (**34**); RR' = Ad (**36**); R= Me, R'= Ph (**41**); R= Me, R'= $_\beta$Nh (**44**); R= Me, R'= Fr (**45**); R= Me, R'= Py (**47**)

Реакции присоединения исследованы в присутствии катализаторов CuJ/$Pd(OAc)_2$, CuCl/$Pd(OAc)_2$, CuCl/$Pd(PPh_3)_2Cl_2$ и CuJ/$Pd(PPh_3)_2Cl_2$. Было обнаружено, что выход продукта был самым высоким, когда реакция проводилась в каталитической системе CuCl/$Pd(OAc)_2$. При использовании CuJ, который в исследовании считался относительно сильной кислотой, наблюдалось снижение щелочности среды, увеличение количества промежуточных (алкоголяты) и дополнительных (комплексные соединения) соединений, а при проведении в каталитической системе CuCl/$Pd(PPh_3)_2Cl_2$ резко снижался выход продукта.

При проведении реакции синтеза ИААС в присутствии полярных апротонных растворителей - MeCN, CH_2Cl_2, MeOMe и ТГФ было обнаружено, что выход продукта выше в MeCN/H_2O. Причиной использования в качестве растворителя в системе воды также является легким растворением катализатора, повышенной степенью диссоциации, повышенной активностью катализатора, отсутствием необходимости в высоких температурах. Биполярные апротонные растворители MeCN va ТГФ облегчили протекание реакций присоединения. Было обнаружено, что MeCN очень хорошо растворяет соли палладия (II), образуя суспензию, по сравнению с другими растворителями, а его диэлектрическая проницаемость

(ε= 37) и дипольный момент (3,92 D) выше, что дает самый высокий выход продукта при синтезе ИААС (табл. 6).

Таблица 6

Влияние природы растворителей на выход ААС (продолжительность реакции 8 ч., температура 40 °С, катализатор $CuCl/Pd(OAc)_2$)

Растворители	Выход ИААС, %							
	39	40	34	36	41	44	45	47
$MeCN/H_2O$	84	82	87	79	77	67	75	71
CH_2Cl_2/H_2O	67	65	70	57	55	49	54	51
$MeOMe/H_2O$	61	59	54	51	49	42	49	45
$ТГФ/H_2O$	72	70	75	67	63	53	63	59

Было обнаружено, что количество непрореагировавших первичных реагентов было выше, когда процесс проводился при температуре 20 °С. При увеличении процесса до 60 °С наблюдалось образование побочных продуктов с исходными реагентами, образование ениндиольных и полимерных продуктов с взаимодействием ИААС. Влияние продолжительности реакции на производительность ИААС анализировалось в диапазоне 6-10 часов. Когда реакция проводилась в течение 8 часов, исходные вещества полностью растворялись в MeCN и проявляли высокую степень диссоциации, что привело к переходу атома от окисления $Pd(OAc)_2$ под действием хлорбензола к переходу от +2 степени окисления к +4 степени окисления и, следовательно, к присоединению арила и хлора, а также к обмену уходящей молекулы хлора на карбанионную часть ацетиленида меди (I) это привело к тому, что валентность палладия была восстановлена до Pd^0, а затем оптимальным периодом для его элиминирования, что привело к увеличению производительности ААС. Реакцию проводили в каталитической системе $CuCl/Pd(OAc)_2/Et_3N$ ($CuCl:Pd(OAc)_2:Et_3N$ в эквимолярном соотношении) в растворе MeCN в течение 8 часов при 40 °С синтезированные с максимальным выходом ИААС (**39**- 84%, **40**- 82%, **34**- 87%, **36**- 79%, **41**-77%, 44- 67%, **45**-75% и **47**-71%). Синтезированный ИААС, были проанализирован с использованием ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР-, хромато-масс-спектров.

В пятой главе диссертации **«Применение ацетиленовых спиртов и их производных»** исследованы области применения синтезированных АС и их производных.

При этом синтезированные АС внедрены в практику в АО «Охангаранцемент», относящийся к АО «Узхимсаноат», в качестве ингибиторов против солевых отложений и сгусткообразующих компонентов в металлических и стальных конструкциях, содержащихся в сточных водах промышленных предприятий, и обеспечивают уменьшение до 98% пластообразования за счет присоединения к ним металлов, образующих фосфаты, карбонаты, бикарбонаты и сульфаты.

Синтезированные АС внедрены в практику в ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» в качестве очистителей природного газа от серы и сернистых соединений, а также ингибиторов комплексообразования и

достигнуто выделение 42-58% сернистых соединений методом комплексообразования. Также изучены их ингибирующие свойства по отношению к сернистым соединениям в природном газе ВЭ и применены на практике в ООО «Шуртанский газохимический комплекс». Таким образом, 36-71% элементарной серы, сероводорода, меркаптанов, сульфидов и дисульфидов в продуктах природного газа АС ВЭ было выделено методом комплексообразования. В результате достигнуто повышение качества продукции природного газа, уменьшение количества токсичных сернистых газов, выбрасываемых в окружающую среду при сгорании топливных продуктов, увеличение продолжительности эксплуатации технологических установок и станков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые проводились реакции энантиоселективного алкинилирования кетонов в сложных каталитических системах, содержащих в своей молекуле алифатические, ароматические, циклические и гетероциклические заместители, в присутствии ацетилена, фенилацетилена и гексина-1, синтезировано сорок восемь видов ацетиленовых спиртов, в молекуле которых поддерживается несколько активных реакционных центров.

2. Разработаны методы синтеза ацетиленовых спиртов в комплексных каталитических системах 3,3′-Ph_2BINOL-2Li/Ti(O^{i}Pr)$_4$/Et_2Zn и Zn(OTf)$_2$/TBAF·3H_2O. Предложены порядок и механизм реакции, найдены подходящие условия процессов, исследовано влияние природы катализатора, растворителя, субстрата и реагентов на выход продукта и скорость реакции. Была определена чувствительность к кетонам, идентифицированы синтезированные спирты и разработан ряд относительной эффективности.

3. На основе реакций винилирования выбранных ацетиленовых спиртов в гомогенных и гетерогенных каталитических системах с участием ацетилена и фенилацетилена получены четырнадцать видов виниловых и винилоксиэфиров, предложены удобные методы их синтеза. Выявлена реакционная активность селективных ацетиленовых спиртов, объяснено влияние их молекулярной массы, природы и пространственного расположения заместителей в молекуле на образование виниловых и винилоксиэфиров.

4. Впервые изучена реакция нуклеофильного присоединения ацетиленовых спиртов кетонами с использованием сложных каталитических систем CaO/NH_3/Et_2O и Bu_4NOH/H_2O/ДМСО. Предложены удобные методы и закономерности синтеза ацетилендиолов, основанным на природе, пространственной структуре, молекулярной массе, физических размерах и по законам квантово-химических расчетов ацетиленовых спиртов и кетонов.

5. Впервые осуществлен синтез диацетилендиолов путем проведения реакций гомолитического сочетания, основанных на окислении терминальных ацетиленовых спиртов в каталитической системе CuCl/ТМЭДА/CCl_4/MeOH. Природа, активность, стабильность, резонансное и

пространственное влияние ароматических, алифатических и циклических заместителей в молекуле спирта на выход продукта, протекание реакционных процессов, протекание побочных и дополнительных реакций, таких как полимеризация, дегидратация, разложение и изомеризация определена.

6. Впервые был исследован синтез ароматических ацетиленовых спиртов на основе реакций перекрестного присоединения терминальных ацетиленовых спиртов в комплексной каталитической системе $Pd(OAc)_2/CuCl/Et_3N/MeCN/H_2O$, определен химический состав процесса, предложены стадии и механизмы реакции. По характеру радикалов в молекуле терминальных ацетиленовых спиртов и характеру их пространственного действия определен активационный ряд процесса димеризации.

7. Доказаны современными физико-химическими методами исследования чистота, структура, состав и конфигурация синтезированных ацетиленовых спиртов и полученных на их основе виниловых и винилоксиэфиров, диолов и диацетилендиолов, определены частные константы, предложены механизмы реакций, рассчитаны энергетические и кванто-химические величины, изучены атомные заряды, электронная плотность и оптическое распределение в молекуле, полученные результаты рекомендованы для использования в теоретической и практической органической химии.

8. Синтезированные ацетиленовые спирты и их виниловых производных, применяют как иониты против образующихся компонентов (солевой слой) в металлоконструкциях промышленных предприятий и ингибиторов комплексного выделения сернистых соединений в природном газе и рекомендованы к промышленному производству.

SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc03/30.09.2020.K.82.02 AT CHIRCHIK STATE
PEDAGOGICAL UNIVERSITY

CHIRCHIK STATE PEDAGOGICAL UNIVERSITY

OTAMUKHAMEDOVA GUZAL KAMARIDDINOVNA

SYNTHESIS OF ACETYLENE ALCOHOLS BASED ON ALKYNYLATION OF KETONES AND THEIR CHEMICAL PROPERTIES

02.00.03- Organic Chemistry

DISSERTATION ABSTRACT OF DOCTOR OF SCIENCES (DSc) IN CHEMICAL

Chirchik – 2024

The dissertation subject of Doctor of Science (DSc) is registered by the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan with registration numbers B2024.1.DSc/K181.

The dissertation work was performed at the Chirchik state pedagogical university.

Abstract of the dissertation in three languages (uzbek, russian, english (summary)) posted on the website of the scientific council (www.cspi.uz.ilmiy-kengash) and on the information and educational portal «Ziyonet» (www.ziyonet.uz).

Scientific consultant:	**Ziyadullaev Odiljon Egamberdievich** Doctor of Chemical Sciences, Professor
Official opponents:	**Turgunov Erxon** doctor of Chemical Sciences, professor
	Khaitbaev Alisher Khamidovich Doctor of Chemical Sciences, Professor
	Mukhiddinov Bahodir Fakhriddinovich Doctor of Chemical Sciences, Professor
Leading organization:	**Tashkent Institute of Chemical Technology**

The defence will take place «18» 09 2024 at 10^{00} o'clock the meeting of on-time scientific council DSc.03/30.09.2020.K.82.02 at Chirchik state pedagogical university (Adress: 111720, Tashkent region, Chirchik city, Amir Temur street, 104-uy. Tel.: (+998) 70-716-68-05, faks (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz)

The dissertation can be reviewed at can be reviewed at the information resource center of the Chirchik state pedagogical university, (is registered under № 346). Adress: 111720, Tashkent region, Chirchik city, Amir Temur street, 104-uy. Tel.: (+998) 70-716-68-05, faks (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz.

Abstract of dissertation sent out on «4» 09 2024 y.

(mailing report №21 dated «4» 09 2024 y.)

R.I.Adilov
Chairman of the Scientific Council for awarding of the scientific degrees, Doctor of Chemical Sciences, Professor

M.A.Mahkamov
Scientific Secretary of the Scientific Council for awarding the scientific degrees, Doctor of Chemical Sciences, Professor

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

INTRODUCTION (abstract of DSc dissertation)

The purpose of the research is to synthesize acetylene alcohols on the basis of enantioselective alkynylation of ketones, to develop improved methods of obtaining new generation organic substances by performing their vinylization, dimerization, isomerization and coupling reactions, to determine the structure, composition, physicochemical and biological properties of the synthesized compounds.

The object of research work as an object of research, acetylene, phenylacetylene, hexine-1, aliphatic, aromatic, cyclic and heterocyclic ketones, acetylene alcohols, vinyl and vinyloxy ethers, diols, diacetylene diols, dual and complex catalytic systems, solvents, dryers, salt-forming components, inhibitor and ionites were obtained.

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time, acetylene alcohols with several reactive active centers have been synthesized based on the nucleophilic coupling reaction of ketones containing aliphatic, aromatic, cyclic and heterocyclic substituents with acetylene, phenylacetylene and hexin-1;

new dual complex catalytic systems of different ketones effective methods for the synthesis of acetylene alcohols by reactions with terminal and aromatic alkynes using 3,3'-Ph_2BINOL-2Li/Ti(O^{i}Pr)$_4$/Et_2Zn < $Zn(OTf)_2$/TBAF·3H_2O have been developed, the progress of additional reactions , the selectivity of catalysts was determined, the mechanism of formation of isomers with an asymmetric carbon atom in the molecule and their separation was found, the composition and structure were proved;

the reaction stages, chemistry and mechanism of synthesizing acetylene alcohols have been proposed, the most alternative conditions of the processes have been found, the influence of the solvent, catalyst, ligand and intermediate compounds on the reaction speed and activation energy is calculated, the nature of ketones, their reactivity, process progress and product yield have been calculated. The laws of reaction have been developed, the stability, activity and effect of catalysts on reactions have been determined;

the nature of ketones and the activity of catalysts for the synthesis of acetylene alcohols have been developed as a series of relative efficiency, fragments and combinations that increase product yield have been found, and their parameters of action have been proven;

vinylation reactions of synthesized acetylene alcohols with acetylene using a Ti(OiPr)$_4$ catalyst and with phenylacetylene using a highly basic catalytic system CsF/MOH/DMSO have been carried out in a heterogeneous-catalytic method, and it was determined that vinyl and vinyloxy ethers were formed with high efficiency;

in CaO/NH_3/Et_2O and Bu_4NOH/H_2O/DMSO catalytic systems, acetylene diols have been synthesized based on the nucleophilic coupling reaction of *sp-s* bond mobile hydrogen of acetylene alcohols with acetone, methylbutylketone and methyltertiarybutylketones;

the formation of diacetylene diols containing two triple bonds and hydroxyl groups, as well as aliphatic, aromatic, cyclic, and heterocyclic substituents in the molecule, has been confirmed through the dimerization process of 3,4,4-trimethylpentin-1-ol-3, 1-ethynylcyclopentanol, 2-phenylbutyn-3-ol-2, and 2-(furan-2-yl)butyn-3-ol-2 using the $CuCl/TMEDA/CCl_4/MeOH$ catalytic system;

it has been found that the $Pd(OAc)_2/CuCl/Et_3N/MeCN/H_2O$ catalytic system has an effective effect on the product yield in the synthesis of aromatic acetylene alcohols from terminal acetylene alcohols;

specific sizes of acetylene alcohols and simple ethers obtained on their basis, diol and diacetylene diols have been determined, quantum-chemical parameters have been calculated, chromatographic purity, spectroscopic structure, elemental analysis, and electronic structure have been proved by quantum-chemical methods.

Implementation of the research results. Based on the scientific results obtained from the synthesis of acetylenic alcohols, their vinyl esters, diols, and diacetylene diols derived from ketones of various classes and aliphatic, aromatic alkynes:

synthesized acetylene alcohols have been put into practice at "Ohangaronsement" JSC as an inhibitor against salt layer-forming components in industrial wastewater (reference from "Ohangaronsement" JSC dated December 16, 2021). As a result, it made it possible to reduce layer formation in the devices of industrial enterprises;

synthesized acetylene alcohols have been put into practice at "Mubarak Gas Processing Plant" LLC as inhibitors that remove sulfur and sulfur-containing compounds from natural gas (reference from "Muborak Gas Processing Plant" LLC dated July 19, 2023, No. 454/G'K-07). As a result, it made it possible to reduce the amount of sulfur and sulfur compounds in natural gas by 58%, to prepare cheap and high-quality natural gas raw materials;

synthesized acetylene alcohols and vinyl ethers have been put into practice at "Shurtan Gas Chemical Complex" LLC as inhibitors that remove hydrogen sulfide, mercaptans, sulfides, and disulfides from natural gas prepared for consumption (reference from "Shurtan Gas Chemical Complex" LLC dated June 2, 2023, No. 004/2149). As a result, it has allowed separating up to 71% of sulfur-containing compounds from natural gas, contributing to the production of technically and environmentally clean natural gas products.

Structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a list of references, and appendices. The dissertation comprises 200 pages.

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

I bo'lim (I часть; I part)

1. Ziyadullayev O., Otamuxamedova G., Tirkasheva S., Nenaydenko V. Yangi katalitik sistemalarda atsetilen spirtlaridan diindiollar sintez qilish jarayoni // O'zbekiston Milliy Universiteti xabarlari, 2024. №3/1/1, 322-326 b. (02.00.00., №12).

2. Ziyadullayev O.E., Otamuxamedova G.Q., Qo'shboqov F.Z., Boytemirov O.E. Atsetilen spirtlarini 3,3'-Ph_2BINOL-2Li/Ti($O^iPr)_4$/Et_2Zn katalitik sistemasida sintez qilish usuli // Qo'qon davlat pedagogika instituti ilmiy xabarnomasi jurnali, 2024. №2, 27-40 b. (02.00.00., №19)

3. Otamuxamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Bo'riyev F.X., Boytemirov O.E., Ablakulov L.Q. Yuqori asosli katalitik sistemada atsetilen diollari sintezi // Samarqand davlat universiteti ilmiy axborotnomasi, 2024. №1/1(143) 129-136 b. (02.00.00., №9).

4. Ziyadullayev O.E., Otamuxamedova G.Q., Bo'riyev F.X., Ablakulov L.Q., Boytemirov O.E. Atsetilen spirtlari murakkab efirlari sintezi // Farg'ona davlat universiteti ilmiy xabarlari jurnali, 2024. №2, 48-55 b. (02.00.00., №17).

5. Otamukhamedova G.K., Ziyadullaev O.E., Buriev F.Kh., Kushbakov F.Z. Synthesis of acetylene diols based on the reaction of terminal acetylene alcohols with aliphatic ketones // Actual Problems of Modern Science, Education and Training, 2024. pp. 29-39. (02.00.00., №20).

6. Otamuxamedova G.Q., Ziyadullayev O.E.,Tirkasheva S.I., Ikramov A. Terminal atsetilen spirtlari va benzolxloridning sonogashira reaksiyasi asosida internal atsetilen spirtlari sintezi // Kimyo va kimyoviy texnologiya jurnali, 2024. №1. 27-34 b. (02.00.00., №3).

7. Otamuxamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Ikramov A., Abduraxmanova S.S., Qo'shbaqov F.Z. Atsetilen spirtlari viniloksi efirlarini yuqori asosli katalitik sistemada sintez qilish usuli // Qoraqalpoq davlat universiteti axborotnomasi, 2024. №1 (64) 27-30 b. (02.00.00., №21).

8. Ziyadullaev O., Otamukhamedova G., Ablakulov L., Buriyev F., Boytemirov O. Atsetilen spirtlari vinil efirlarini geterogen katalitik sistemada sintez qilish usuli // Qarshi davlat universiteti xabarlari, 2024. №2 (2), 102-109 b. (02.00.00., №23).

9. Зиядуллаев О.Э., Салиева М.К., Отамухамедова Г.К., Саматов С.Б. Синтез виниловых эфиров ацетиленового спирта при участии каталитической системы Ti($O^iPr)_4$/$C_{акт.}$ // Universum: Химия и Биология, Москва, 2024. №6 (120), С. 30-39. (02.00.00., №2).

10. Ziyadullaev O.E., Otamuxamedova G.Q., Ablakulov L.Q., Ikramov A. Zn$(OTF)_2$/TBAF·3H_2O katalitik sistemasida atsetilen spirtlarining olinishi // Fan va texnologiyalar taraqqiyoti jurnali, 2024. №4, 176-185 b. (02.00.00., №14).

11. Boytemirov O.E., Ziyadullayev O.E., Ikramov A., Abduraxmanova S.S., Otamuxamedova G.Q. 3-Metilgeptin-1-ol-3 ning ayrim alifatik ketonlar bilan reaksiyasi asosida atsetilen diollari sintezi // Fan va texnologiyalar taraqqiyoti ilmiy-texnikaviy jurnali, 2022. №6, 101-110 b. (02.00.00., №14).

12. Ziyadullayev O.E., Abduraxmanova S.S., Boytemirov O.E., Ikramov A. Otamuxamedova G.Q., Bo'riyev F.X. Ayrim atsetilen spirtlarini $Ti(O^iPr)_4/C_{fiol.}$ ishtirokida katalitik vinillash jarayoni // Samarqand davlat universiteti ilmiy axborotnomasi, 2022. №1 (131), 39-45 b. (02.00.00., №9).

13. Ziyadullayev O., Otamuhamedova G., Ikramov A., Abdurahmanova S., Boytemirov O. Kompleks katalitik sistemalar yordamida aromatik atsetilen spirtlari sintezi // Kimyo va kimyoviy texnologiya jurnali, 2021. №2, Maxsus son, 58-73 b. (02.00.00., №3).

14. Otamuxamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Abduraxmanova S.S., Ikromov A. Ketonlar asosida atsetilen spirtlari: olinishi, xossalari, texnologiyalari, qo'llanilishi. Olib borilgan ilmiy tadqiqot natijalari asosida yaratilgan monografiya, Chirchiq, 2023. 208 b.

II bo'lim (II часть; II part)

1. Ziyadullayev O.E., Otamuxamedova G.Q., Ablakulov L.Q. Terminal atsetilen spirtlari va benzolxlorid asosida internal atsetilen spirtlari sintezi / «Umidli kimyogarlar-2024» respublika ilmiy-texnikaviy konferensiya, Toshkent, 2024. 144 b.

2. Ziyadullayev O.E., Otamuxamedova G.Q., Ablakulov L.Q. 3,3′-Ph_2BINOL-2Li/Ti(O^iPr)$_4$/Et_2Zn katalitik sistemasida aromatik atsetilen spirtlari sintezi / "Mineral xomashyolar va texnogen chiqindilarni samarali qayta ishlashning muammolari, istiqbollari va innovatsion yondashuvlar" respublika ilmiy-texnik konferensiya, Olmaliq, 2024. 248-250 b.

3. Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.К., Саматов С.Б., Бойтемиров О.Э. Метод синтеза ацетиленовых спиртов в каталитической системе на основе 3,3′-Ph_2BINOL-2Li/Ti(O^iPr)$_4$/Et_2Zn / Международная конференция «VII Северо-Кавказский симпозиум по органической химии NCOCS-2024», Ставрополь (Россия), 2024. С. 180.

4. Otamuxamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Ablakulov L.Q., Ikramov A. Ayrim alifatik, aromatik, siklik va geterotsiklik ketonlarni terminal alkinlar ishtirokida selektiv alkinillash jarayoni / "Kompozitsion, korroziyaga qarshi va Qurilish materiallarini mahalliy xom ashyolar hamda sanoat chiqindilari asosida olishning Innovatsion texnologiyalar" respublika ilmiy-amaliy konferensiya, Jizzax, 2024. 857-861 b.

5. Ziyadullayev O.E., Otamuxamedova G.Q. Terminal atsetilen spirtlarining alifatik ketonlar bilan reaksiyasi asosida atsetilen diollari sintezi / "Tabiiy fanlar sohasidagi dolzarb muammolar va innovasion texnologiyalar" xalqaro ilmiy - amaliy konferensiya, Toshkent, 2024. 124-128 b.

6. Otamuxamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Buriyev F.X., Abduraxmanova S.S. 3,3′-Ph_2BINOL-2Li/Ti(O^iPr)$_4$/Et_2Zn katalitik sistemasida ayrim ketonlarni

geksin-1 ishtirokida alkinillash reaksiyasi / «Kimyoning dolzarb muammolari» respublika ilmiy-amaliy konferensiya, Urganch, 2024. 417 b.

7. Otamuxamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Samatov S.B., Ikramov A., Ablakulov L.K. Aromatik atsetilen spirtlarining vinil efirlari sintezi / "Termoreaktiv oligomerlar, polimerlar saqlovchi chiqindilar, polifunksional birikmalar va ular asosida polimer materiallar yaratishning istiqbollari" ilmiy-amaliy konferensiya, Toshkent, 2024. 62-64 b.

8. Отамухамедова Г.К, Зиядуллаев О.Э., Буриев Ф.Х., Аблакулов Л.К. Алкинилирование некоторых кетонов в присутствии октина-1 / Международная конференция "Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней", Москва (Россия), 2024. С. 86.

9. Зиядуллаев О.Э., Тиркашева С.И., Музалевский М.В., Отамухамедова Г.К., Буриев Ф.Х. Димеризация терминальных ацетиленовых спиртов / Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023», Иркутск, Россия, 2023. С. 90.

10. Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Икрамов А., Аблакулов Л.К. Реакция алкинилирования кетонов гексином-1 в каталитической системе $SnCl_2 \cdot 2H_2O/KO^tBu$ / VII Всероссийская научная конференции "Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов", Суздаль (Россия), 2023. С. 379.

11. Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.К., Кушбаков Ф.З., Буриев Ф.Х. Синтез ацетиленовых спиртов на основе реакции алкинилирования некоторых кетонов / Международная конференция "Современные проблемы органической химии", Новосибирск (Россия), 2023. С. 42.

12. Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Кушбаков Ф.З., Аблакулов Л.К., Икрамов А. Процесс алкинирования некоторых кетонов гексином-1 с использованием каталитической системы $TBAF \cdot 3H_2O/Zn(OTf)_2$ / Международная конференция «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней», Домбай (Россия), 2023. С. 131.

13. Кушбаков Ф.З., Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Буриев Ф.Х. Процесс октинилирования некоторых кетонов в каталитической системе $Zn(OTf)_2$-$TBAF \cdot 3H_2O$ / Международная конференция «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней», Домбай (Россия), 2023. С. 81.

14. Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Буриев Ф.Х., Аблакулов Л.К. Реакции энантиоселективного каталитического октинилирования различных кетонов / Международной научно технической конференция "Перспективы развития целлюлозы и её производных", Ташкент, 2023. С. 447-448.

15. Otamuxamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Ikramov A. Titan tetraizopropiloksidi katalizatori yordamida atsetilen spirtlarini alkinillash jarayoni / "Nodir va noyob metallar kimyosi va texnologiyasi: bugungi holati, muammolari va istiqbollari" respublika ilmiy-amaliy konferensiya, Termiz, 2023. 25 b.

16. Otamuxamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Samatov S.B., Ikramov A Atsetilen spirtlarining murakkab efirlari sintezi / "Funksional polimerlarning

fundamental va amaliy jihatlari" ilmiy-amaliy konferensiya, Toshkent, 2023. 247-252 b.

17. Samatov S.B., Otamuxamedova G.Q., Ziyadullayev O.E. Aromatik atsetilen spirtlari murakkab efirlari sintezi / "Kimyo va kimyo ta'limi muammolari" ilmiy-amaliy konferensiya, Qo'qon, 2022. 80-82 b.

18. Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Otamukhamedova G.Q., Samatov S.B., Buriyev F.X. Synthesis Of Acetylene Alcohols Of The Different Catalytic Systems / VII International conference "Catalysis: from science to industry", Tomsk (Russia), 2022. P. 125.

19. Ziyadullaev O.E., Otamuxamedova G.Q., Samatov S.B., Ikramov A. Synthesis of Acetylene Alcohols on the Basis of Terminal Alkynes and Ketones Using Various Catalyst / International conference "Modern Problems Of Theoretical & Experimental Chemistry", Baku (Azerbaijan), 2022. pp. 211-213.

20. Boytemirov O.E., Ziyadullayev O.E., Otamuxamedova G.Q., Ablakulov L.Q., Abduraxmanova S.S. $CaO/NH_3/Et_2O$ katalitik sistemasi yordamida atsetilen diollari sintezi / "Kimyoning rivojida fundamental, amaliy tadqiqotlar va ularning istiqbollari" ilmiy-amaliy konferensiya, Toshkent, 2022. 41 b.

21. Otamuxamedova G.Q., Nenaydenko V.G., Ikramov A., Ziyadullayev O.E. Turli xil ketonlarni fenilatsetilen ishtirokida katalitik alkinillash jarayoni / "Kimyoning rivojida fundamental, amaliy tadqiqotlar va ularning istiqbollari" ilmiy-amaliy konferensiya, Toshkent, 2022. 15 b.

22. Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Икрамов А., Кушбаков Ф.З. Винилирование ацетиленовых спиртов с использованием гексина-1 в гетерогенно-каталитической системе / Международная конференция "Марковниковские чтения Органическая чтения: Марковникова до наших дней", Сочи (Россия), 2022. С. 159.

23. Ziyadullayev O.E., Otamuxamedova G.Q., Abduraxmanova S.S., Bo'riyev F.X., Ablakulov L.K. Kompleks katalitik sistemalar yordamida siklik ketonlarni alkinillash / "Tabiiy-ilmiy fanlarni o'qitishda fundamental va amaliy yondashuvlar" ilmiy konferensiya, Chirchiq, 2022. 256-260 b.

24. Samatov S.B., Ziyadullayev O.E., Otamuxamedova G.Q., Ablakulov L.K. $Zn(OTf)_2/TBAF{\cdot}3H_2O$ katalitik sistemasida atsetilen spirtlarini sintez qilishda reaksion omillar ta'siri / "Yangi O'zbekistonda pedagogik ta'lim innovatsion klasterini rivojlantirish istiqbollari" xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya, Chirchiq, 2022. 274-276 b.

25. Otamuxamedova G.Q., Ablakulov L.K., Ziyadullayev O.E., Qo'shbaqov F.Z. Sanoat korxonalari oqava suvlarida tuz qatlam hosil qiluvchi komponentlarga qarshi ingibitorlar sintezi / "Neft va gaz sohasida ta'lim-ishlab chiqarish klasterini rivojlantirishda innovatsion yordashuvlar" xalqaro konferensiya, Toshkent, 2022. 90-91 b.

26. Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Тиркашева С.С., Отамухамедова Г.К., Буриев Ф.Х., Аблакулов Л.К. Синтез ароматических ацетиленовых спиртов с использованием катализатора трифторметилсульфоната цинка и олова / IV Российском конгресс по катализу «Роскатализ», Казань (Россия), 2021. С. 457-458.

Avtoreferat “O‘zMU xabarlari” jurnalida tahrirdan o‘tkazildi.

№ 10-3279

Bosishga ruxsat etildi: 29.08.2024.
Bichimi: 60x84 1/16 «Times New Roman»
garniturada raqamli bosma usulda bosildi.
Shartli bosma tabog‘i 3,9. Adadi 100. Buyurtma: № 99
Tel: (99) 832 99 79; (77) 300 99 09
Guvohnoma reestr № 10-3279
“IMPRESS MEDIA” MChJ bosmaxonasida chop etildi.
Manzil: Toshkent sh., Yakkasaroy tumani, Qushbegi ko‘chasi, 6-uy.