

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

---

ТОШКЕНТ ВЕЛОЯТИ  
ЧИРЧИК ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ

АБДУРАХМАНОВА САИДА САБИДОВНА

ФЕНИЛАЦЕТИЛЕН ВА АЙРИМ АЛЪДЕГИДЛАР АСОСИДА  
АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИ КАТАЛИТИК СИНТЕЗИ ТЕХНОЛОГИЯСИ

02.00.03 – Органик кимё

КИМЁ ФАҲЛАРИ БЎИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Чирчик – 2021

УЎТ: 547.241.281.362.381.661.7.8.678.727.662

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси  
автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по  
химическим наукам

Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on  
Chemical sciences

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

ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ ЧИРЧИК ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ  
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DS-c03/30.09.2020.K.82.02  
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ  
ЧИРЧИК ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ

АБДУРАХМАНОВА САИДА САБИДОВНА

ФЕНИЛАЦЕТИЛЕН ВА АЙРИМ АЛЬДЕГИДЛАР АСОСИДА  
АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИ КАТАЛИТИК СИНТЕЗИ ТЕХНОЛОГИЯСИ

02.00.03 – Органик кимё

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Чирчиқ – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси «Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.2.PhD/K187 рақам билан рўйхатга олинган»  
Диссертация Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институтини ташкил қилган.  
Диссертация авторферати уч тилда (Ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-сайдига (www.scri.uz/ilmiy-kengash) ва «Ziyouat» Аxbорот-тaълим порталига (www.ziyouat.uz) joylashtirilgan.

Илмий раҳбар:

Зиндуллова Олдизода Эгамбердиевич  
каме фанлари доктори, доцент

Расмий оппонентлар:

Мақсумов Абдухамид Гафурович  
каме фанлари доктори, профессор

Тўрғунов Эркин  
каме фанлари доктори, доцент

Етакчи таъкилот:

Самарқанд давлат университети

Диссертация ҳомози Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институтини хузурида  
DSs.03/30.09.2020.K.82.02 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил 24, XII сент 14 даги  
мажлисида бўлиб ўтди. (Манзил: 111720, Тошкент вилояти Чирчиқ шаҳри, Амир Темур кўчаси,  
104-уй. Тел.: (0370) 716-68-05, факс (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdri\_k.kengash@mail.ru).

Диссертация билан Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институтининг Аxbорот-ресурс  
марказида таништин мумкин (6x рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 111720, Тошкент  
вилояти Чирчиқ шаҳри, Амир Темур кўчаси, 104-уй. Тел.: (0370) 716-68-05, факс (0370) 716-68-11;  
e-mail: tvchdri\_k.kengash@mail.ru).

Диссертация авторферати 2021 йил «13» XII куни тарқатилди.  
(2021 йил «13» XII даги «13» VII рақамли ресстр бўёнмаси).



ДА.Гафурова  
Илмий даражалар бeрувчи Илмий кенгаш  
раиси, к.ф.д., доцент  
Г.Қ.Отматова  
Илмий даражалар бeрувчи Илмий кенгаш  
аъзои, к.ф.д. (PhD)

А.Г.Мақсумов  
Илмий даражалар бeрувчи Илмий кенгаш  
аъзои, к.ф.д., профессор

## КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунёда углеводородлар асосида органик моддалар синтез қилишда янги инновацион технологияларнинг жорий қилиниши оқибатида янги препаратларни ишлаб чиқариш йилдан йилга орттиб бормоқда. Табиий хом-ашёлардан ацетилен спиртиларни синтез қилишда фаол катализаторларни қўллаш, жараёларин назорат қилишнинг технологик ҳисоблашларини амалга ошириш, ацетилен спиртиларидан резина-техника, лок-буёқ саноатида, медицина ва қишлоқ хўжалигида юқори сифатли препаратлар олишда ишлаштириш, уларнинг тарқибига функционал гуруҳлар киритиш орқали қўллаб янги моддалар синтез қилиш мумкин аҳамиятга эга ҳисобланади.

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

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

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

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПҚ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янда ривожлантириш бўйича Харакатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.



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

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мўслиғи. Маъмур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII «Кимё» технологиялари ва нанотехнологиялари устувор йўналишига мувофиқ баъжарилган.

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

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

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

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

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

#### Тадқиқотнинг вазифалари:

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

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

танланган альдегидлар табиаги асосида ацетилен спиртларини синтез қилишнинг нисбий самарадорлик каторини, қўлланилган комплекс каталитик системаларнинг нисбий каталитик фаоллик каторини ишлаб чиқиш;

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

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

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

Тадқиқотнинг предметини ацетилен спиртлари, уларнинг винил ва винилкокси эфирлари, куригувчи, катализатор ва эригувчилар ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқотлар жарёёнида синтез, катализ, виниллаш, спектроскопия (ИК-, <sup>1</sup>H- ЯМР, <sup>13</sup>C- ЯМР, <sup>19</sup>F- ЯМР, ар- ЯМР, масс-спектрометрия), хроматография (ЮҚХ, КХ) усуллари, квант-кимёвий ва элемент таҳлили ва биологик тадқиқот усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

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

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

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



катори, жарён селективлиги асосида қўлланилган комплекс каталитик системаларнинг нисбий каталитик фюллнк катори ишлаб чиқилган.  
Илк бор юқори асосли каталитик системлада ацетилен спиртларини синтез қилиш технологияси яратилган;

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

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

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

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

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

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги замонавий ИҚ, <sup>1</sup>H-ЯМР, <sup>13</sup>C-ЯМР, bг- ЯМР, ар- ЯМР спектроскопия, масс спектрометрия, хроматографияк (ЮҚХ, КХ), квант-кимёвий, биологик ва бошқа тадқиқот усулларидан олинган натижалар асосида ишончли тарзда таҳлил қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти ацетилен спиртларини синтез қилишда эригувчилар роли, каталитик фаол марказ ва молекулаларни ҳосил бўлиши, альдегидлар табиати, молекуласини тузилиши, массаси, ҳамда форми гурӯҳига боғланган радикаллар фазовий таъсири, уларнинг симметрик ёки носимметрик ҳолати, электрон булутлар зичлиги ва жойлашуви, реакцияда карбокатсион ва карбoанионлар ҳосил бўлиш даври, технологик жарасёларни бошқариш, назорат қилиш каби мезонлар таъсири илмий қонуниятлар сифатида кўрсатиб берилганлиги билан изоҳланади.

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

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

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

маълумотномаси). Натижада нефть таркибидаги олтингурутли бирикмалар миқдорини 52% гача камайтириш имконини берган;

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

Тадқиқот натижаларининг апробацисси. Мазкур тадқиқот натижалари асосида жами 21 та, жумладан, 18 та халқаро ва 3 та республика илмий-амалий аниқмавларида маърузалар қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

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

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

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

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

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

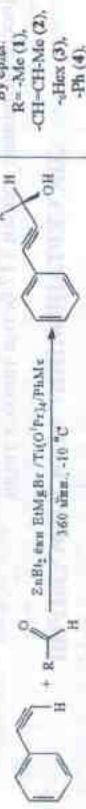
Адабиёт маълумотлари таҳлилига кўра молекуласида карбонил гурӯҳи сақлаган органик бирикмаларни алкинлар билан этириллаш реакциялари асосида саноатнинг турли сохаларида кенг қўлланывчи ацетилен спиртлари ва уларни винил ҳосилаларини олиш имконини беради. Юқори унум билан ацетилен спиртлари на улар асосида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



Дисертациянинг "Ацетилен спиртлари ва уларни ҳосилларини синтез қилиш усуллари" мавзусидаги иккинчи бобида АС ва уларни ҳосилларини синтез қилишда фойдаланилган бошланғич моддалар, катализатор, эригувчи ва қуритувчиларнинг физик катталарини ва хусусий хоссаларни келтирилган. АС ва улар асосида олинмаган винил эфирлари (ВЭ) ни синтез қилиш усуллари баён қилинган.

Дисертациянинг "Ацетилен спиртлари ва уларнинг винил ҳосилларини турли каталитик системалар ёрдамида олиниши" номли учинчи бобида танланган АС ва уларнинг винил ҳосилларини турли каталитик системаларда синтез қилиш реакциялари ўрганилган ва олинган тадқиқот натижалари тахлил қилинган.

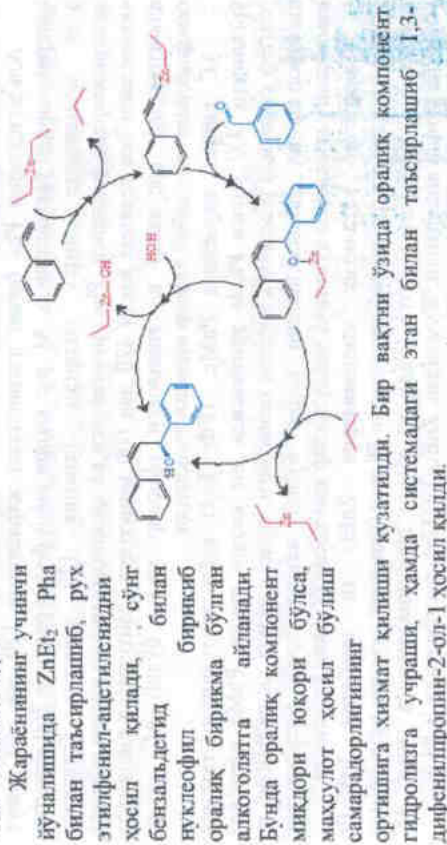
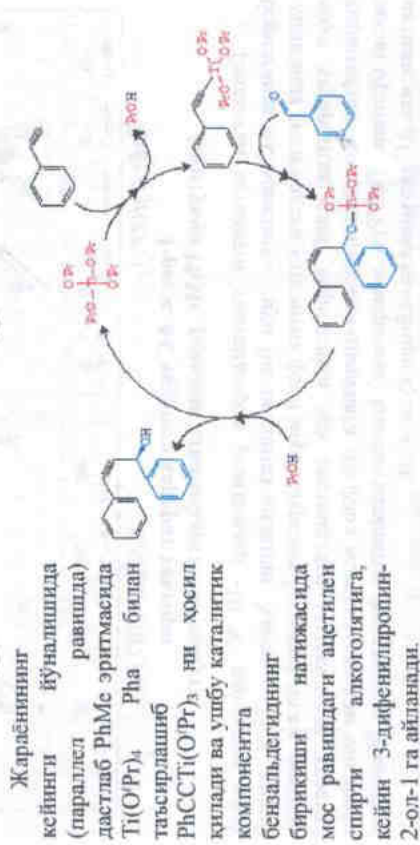
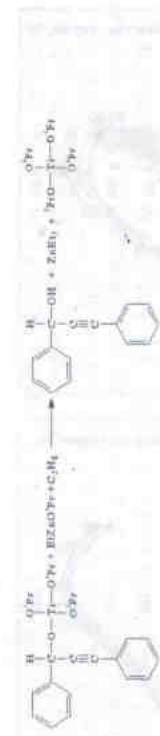
**Ti(OPr)<sub>4</sub> асосидаги каталитик системалар ёрдамида ацетилен спиртларининг олиниши:** Ti(OPr)<sub>4</sub> асосидаги каталитик системалар ZnEt<sub>2</sub>/Ti(OPr)<sub>4</sub>/PhMe ёки EtMgBr/Ti(OPr)<sub>4</sub>/PhMe ёрдамида сирка альдегида, кротон альдегида, циклогексанкарбальдегид ва бензальдегидни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



**Реакция механизми:** (Намуна сифатида 4 синтез келтирилди). ZnEt<sub>2</sub>/Ti(OPr)<sub>4</sub>/PhMe каталитик система ёрдамида Pha га бензальдегид таъсир эттирилганда реакция бир вақтнинг ўзида уч йўналишда бориши мумкин.



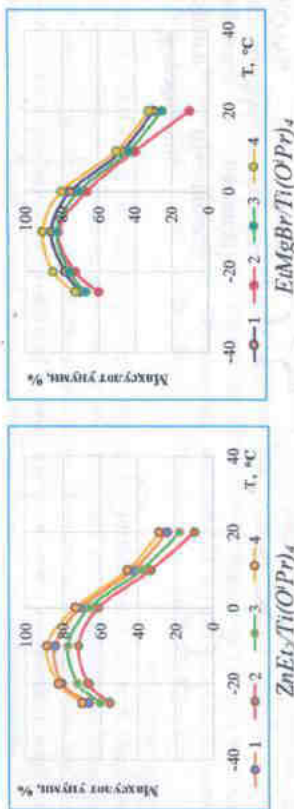
Ҳосил бўлган EtTi(OPr)<sub>3</sub> бензальдегид билан бирикши реакцияга киришиб каталитик фаол оралик бирикмага айланади. Pha нинг ҳаракатчан водороди каталитик компонент молекуласидаги этил радикалига, фенилгидроген радикали эса танкис электрон зичлиги эга углеводга бириккади.



АС синтези жараёни учун энг муҳобил шароитни топиш мақсадида танланган альдегидларни этиниллаш реакцияларига ҳарорат (-25+20 °С), реакция давомийлиги (120+600 минут), бошланғич моддалар, каталитик системалар (ZnEt<sub>2</sub>/Ti(OPr)<sub>4</sub>, EtMgBr/Ti(OPr)<sub>4</sub>), эригувчилар (PhMe, ТГФ, Et<sub>2</sub>O) таъбири ва миқдори таъсирлари тизимли равишда ўрганилди.

АС синтез қилиш жараёнига ҳароратнинг таъсири тадқиқ қилинди.





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

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

Альдегидларни Phа билан алкениллаш жараёнлари 120 дан 600 минут интервалларида ўрганилганда, АС энг юқори унум билан реакция 360 минутда олиб борилганда синтез қилинди. Реакция 120 минутда ўтказилса катализаторлар фаоллиги, Phа эрувчанлиги ва диссоциациялаши юқори чўккига чиқмаслиги ёки реакция вақти 420 дан 600 минутгача узайтирилса системада алкогюлятлар, ацеталлар ва винилокси эфирлар ҳосил бўлиб АС унуми самарадорлигига салбий таъсир қилиши аниқланди.

АС синтез жараёнига PhMe,  $\text{TiF}_4$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  каби эритувчилар таъсири ўрганилди. АС унуми PhMe эритмасида энг юқори чиқди. PhMe жараёнда реагент сифатида реакция қирриша олмаслиги, молекуласида халқа бўйлаб  $\pi$ -электронларини делокаляцияши содир бўлиб маълум қисм энергиянинг камайиши натижасида қўшимча маҳсулотлар кам ҳосил бўлиши қўзғатилди.

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

$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  асосидаги каталитик системаларда АС синтез қилиш жараёни учун энг муқобил шарт топилди. Унга кўра катализатор  $\text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  (3:0,25 моль нисбатда), эритувчи PhMe, ҳарорат  $-10^{\circ}\text{C}$ , реакция давомийлиги 360 минут, бошлангич маҳсулотлар 3:1 нисбатда олинган ҳолат танланди. АС тузилиши спектроскопия усулида тахлил қилинди. 1-  $R_f = 0,47$ ; (86%);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.18-7.27 (m, 5H, ArH), 4.78 (d,  $J=6.5$  Hz, 1H, CHOH), 2.05 (d, 1H, OH), 1.56 (d,  $J=7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  131.7, 128.3, 127.7, 91.3,

83.8, 58.6, 24.4; 2-  $R_f=0.52$ ; (82,4%);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.14-1.23 (m,  $=\text{CH-CH}_3$ ), 4.13-4.21 (m,  $>\text{CH-OH}$ ), 5.2 (d, 1H, OH), 5.53-5.71 (m,  $-\text{CH=CH-}$ ), 5.91-6.27 (d,  $J=5.8$  Hz,  $=\text{CH}(-\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ), 6.45 (m, 2H), 7.62 (m, 3H).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  122.1, 116.8, 117.2, 96.3, 88.4, 67.5, 21.2; 3-  $R_f = 0.43$ ; (83,1%);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.45-7.41 (m, 2H), 7.33-7.28 (m, 3H), 4.38 (t,  $J=5.9$  Hz, 1H), 1.95-1.90 (m, 2H), 1.86-1.78 (m, 3H), 1.72-1.64 (m, 2H), 1.32-1.11 (m, 5H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  131.7, 131.7, 128.27, 128.24, 122.8, 89.3, 85.7, 67.7, 44.3, 28.6, 28.2, 26.4, 25.92, 25.90; 4-  $R = 0.39$ ; (90,8%);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.82-7.74 (m, 2H), 7.55-7.42 (m, 6H), 5.88 (d,  $J=5.8$  Hz, 1H), 2.42 (d,  $J=5.9$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  140.4, 131.2, 128.3, 128.7, 128.3, 128.2, 126.6, 122.5, 88.5, 86.8, 65.2.

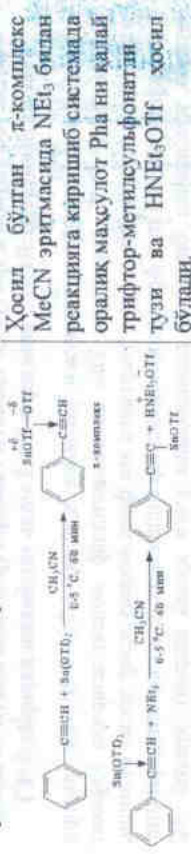


2-расм. 4  $^{13}\text{C-NMR}$  спектри  
3-расм. 4  $^{13}\text{C-NMR}$  спектри

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



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



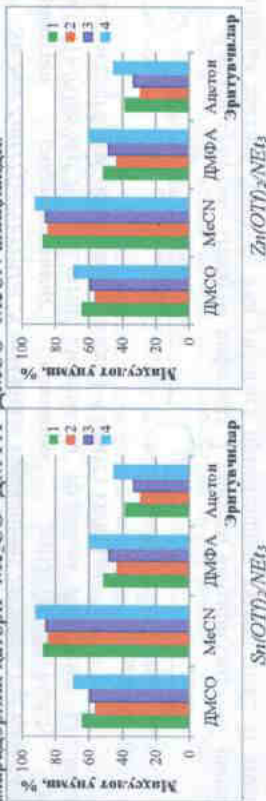
Оралик маҳсулот молекуласидаги  $\text{SnOTf}^+$  катионнинг ҳаракатчанлиги фаол бўлганлиги учун кротон альдегидни молекуласидаги ксилород атомига кучли ҳужум қилиши натижасида ацетилен спиртининг қайай трифторметилсульфонатли тузига айланиб, суңгра бу туз гидролизга учраши натижасида 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 ни ҳосил қилади.





Sn ёки  $Zn(OTf)_2$  асосидagi каталитик системалар ёрдамида АС синтез қилиш реакциялари 40-80 минут интервалларда ўрганилди. Реакция 60 минут давомийда олиб борилганда  $Sn(OTf)_2$  да 1-87; 2-84; 3-86 ва 4-92%,  $Zn(OTf)_2$  да эса 1-91; 2-87; 3-89 ва 4-94% унум билан энг юқори самардорликда синтез қилинди, реакция давомийлиги 80 минутга ортини билан системда алкогюлятлар, ацетиленидлар ва полимер махсулотлар ҳосил бўлиши АС унумининг  $Sn(OTf)_2$  да 1-5; 2-13; 3-8 ва 4-6% га,  $Zn(OTf)_2$  да эса 1-6; 2-8; 3-8 ва 4-7% га камайишига олиб келди.

Тайланган альдегидларни турли эригувчилар- ДМСО, MeCN, ДМФА, Me<sub>2</sub>CO иштирокида энантоселектив алкиниллаш реакциялари ўрганилди. MeCN молекуласида тақсимланмаган жуфт электронларга ва юқори диэлектрик ўтказувчанликка эгаллиги ҳисобига системада металл катионларни осон сольватлаб, Rha ва альдегидларни ўзаро фазовий тўқнашуви учун қулай муҳит яратиб АС унумининг ортинши хизмат қилди. Тадқиқот натижалари, АС унуми, реакция тезлиги, жараён селективлиги асосида эригувчиларнинг нисбий самардорлик катори- Me<sub>2</sub>CO < ДМФА < ДМСО < MeCN аниқланди.

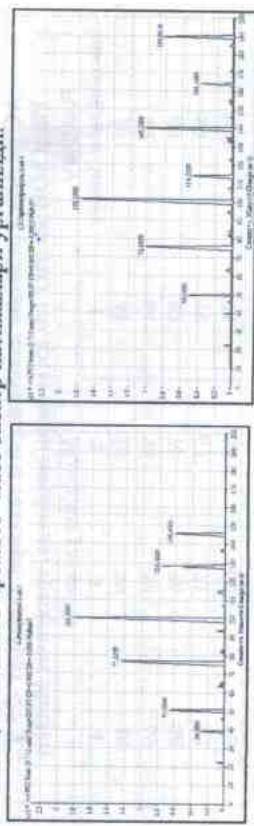


4-расм. АС унумига эригувчи табиати таъсири (реакция вақти 60 мин., Rha:катализатор:RCHO миклори 2:1:2 моль нисбатда, ҳарорат 5 °С)

АС синтез қилишда махсулот унумига ҳарорат (-20 + 20 °С) таъсири ўрганилганда 5 °С ҳароратда Rha ва альдегидлар молекулаларида ҳаракат тезлигининг кучайиши, юқори энергияга эга фаол молекулалар ҳосил бўлиши, барқарор қалай ёки руҳ фенилацетиленидлар билан алкогюлятлар миклорининг ортинши нуклеофил бирикшиш реакциялари учун қулай шароит яратиб АС максимум унум билан синтез қилишга эришилди.

$Sn(OTf)_2$  га нисбатан  $Zn(OTf)_2$  да амфотерлик хоссабини юқорилиги АС синтез қилишда системада кучли кислотали муҳитни бериши натижаида реагентлар кучли фаолланган ҳолатда бўлиши ҳисобига махсулот унумини юқори бўлишини таъминлади. Олинган натижаларга кўра, жараён учун энг муқобил шароит топилди, яъни реакция MeCN эритмасида, 5 °С ҳароратда,

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

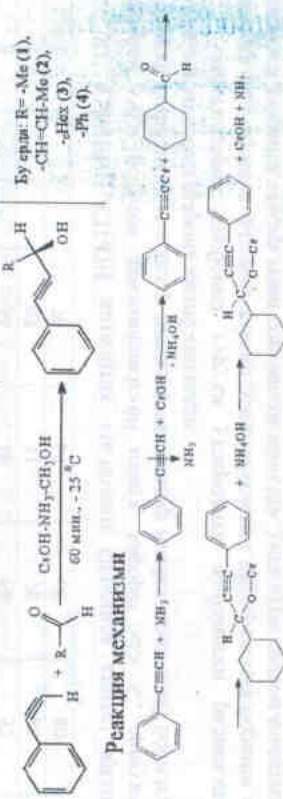


5-расм. 1 хромато-масс спектри

6-расм. 4 хромато-масс спектри

АС тузилиши ИК- спектроскопик усулда ўрганилди. 1 ИК-спектрада 3400-3200 см<sup>-1</sup> (-OH), 3080; 3056; 3030 см<sup>-1</sup> (C<sub>sp</sub>H), 2960-2870 см<sup>-1</sup> (-CH<sub>2</sub>), 2234 см<sup>-1</sup> (-C≡C-) ва 1597-1440 см<sup>-1</sup> (-C=C-)Ar боғининг валент тебранишлари кузатилди. 2 нинг қўйдагича ютилиш соҳалари: 3400-3200 см<sup>-1</sup> (-OH), 3084; 3055; 3020 см<sup>-1</sup> (C<sub>sp</sub>H), 2970; 2940; 2880 см<sup>-1</sup> (-CH<sub>2</sub>), 2240 см<sup>-1</sup> (-C≡C-), 1675 см<sup>-1</sup> (-C=C-) 1592-1482 см<sup>-1</sup> (-C=C-)Ar боғининг валент тебраниши кузатилди. 3 нинг ютилиш соҳалари: 3400-3200 см<sup>-1</sup> (-OH), 3085; 3050; 3020 см<sup>-1</sup> (C<sub>sp</sub>H), 2926-2854 см<sup>-1</sup> (-CH<sub>2</sub>), 2236 см<sup>-1</sup> (-C≡C-), 1595-1484 см<sup>-1</sup> (-C=C-) боғининг валент тебраниши кузатилди. 3450-3200 см<sup>-1</sup> (-OH), 3080; 3055; 3025 см<sup>-1</sup> (C<sub>sp</sub>H), 2890 см<sup>-1</sup> (-CH), 2225 см<sup>-1</sup> (-C≡C-), 1585; 1560; 1460 см<sup>-1</sup> (-C=C-)Ar боғининг валент тебраниши 4 га тегишлилиги кузатилди.

**С<sub>2</sub>ОН/Н<sub>2</sub>/С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН каталитик системасида ацетилен спиртларини олиниши:** Метанол эритмасида суюқ аммиак ва С<sub>2</sub>ОН иштирокида АС синтез қилиш реакция схемаси ва механизми қўйдагича таклиф этилди.



Синтез қилинган АС унумига тайланган альдегидларнинг табиати, унинг молекуласини фазовий тузилиши ва оптик фаоллиги таъсири ўрганилди. АС ҳосил бўлиш самардорлиги ва кимёвий реакциялар боришига ҳарорат, реакция давомийлиги, эригувчилар ва катализаторлар табиати, бошланғич моддалар концентрацияси ҳамда моль миклорлари таъсири ўрганилди. Этиниллаш жараёни 20-100 минут давомийда ўрганилди. Реакция 60 минутда олиб



борилганда CsOH фаоллиги, Pha эрувчанлиги ва диссоцияланиш даражаси максимумга чиқishi натижасида AC энг юкори унум билан олинди.

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

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

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

AC унумига бошлангич моддалар моль миқдори таъсири тадқиқ қилинди. 2-жадвалдан кўриниб турибдики Pha танланган альдегидлар билан эквимоляр нисбатда олинганда AC унуми энг юкори чиқishi кузатилди. Pha ва альдегидлар миқдорини 3:1 ёки аксинча нисбатларда реакция ўтказилганда эса ортиқча Pha системадаги AC билан ўзаро таъсирлашиб винилокси эфирлар хосил қилди ва унумнинг кескин пасайишига олиб келди.

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

Реагентларнинг моль миқдори нисбатлари	Махсулот унуми, %			
	1	2	3	4
PhCCH				
RCHO				
3	1	54	48	50
1	1	82	71	76
1	3	76	64	69
				80

AC CsOH/NH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH каталитик системаси ёрдамида синтез қилиш жараёни учун реакция давомибллиги 60 минут, харорат -25 °C, эритувчи метанол, бошлангич моддалар миқдори эквимоляр нисбатларда олиб борилган ҳолат энг муқобил шароит қилиб танланди.

Альдегидларни карбонил гуруҳи углеродига жойлашган радикаллар табиати ва уларнинг фазовий таъсир этиш хоссавага кўра реакция бориши ва махсулот унумига таъсир этиш қонуниятни топилиди, унга кўра кротон альдегиди < цилогексан-карбальдегид < сирка альдегид < бензальдегид бўйича этиниллаш реакциясини самарадорлиги ошиб бориши аниқланди.

3-жадвал  
Синтез қилинган AC элемент тақлили натижалари

Тақлили натижалари	Синтез қилинган AC											
	1			2			3			4		
	C	H	O	C	H	O	C	H	O	C	H	O
Хисобланган	83.81	8.26	7.93	83.31	8.15	8.54	84.77	8.65	7.58	84.19	9.47	6.34
Аниқланган	83.24	8.32	8.44	83.18	8.21	8.61	83.60	8.85	7.55	84.03	9.67	6.30

AC молекулаларининг фазовий тузилиши, молекулаларда электрон зичлики тақсимланиши ACD/FREE12 дастури орқали ўрганилди.



Молекулаларда электрон зичлиқларининг тақсимланиши



7-Расм. AC айрим фазовий тузилишлари

Танланган комплекс каталитик системаларнинг нисбий каталитик фаоллик катори топилиди, унга кўра AC унуми куйидаги CsOH/NH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH < ZnEt<sub>2</sub>/Ti(OPr)<sub>4</sub>/PhMe < EtMgBr/Ti(OPr)<sub>4</sub>/PhMe < Sn(OTf)<sub>2</sub>/NEt<sub>3</sub>/MeCN < Zn(OTf)<sub>2</sub>/NEt<sub>3</sub>/MeCN катор бўйича ортиб бориши аниқланди.

4-жадвал  
Синтез қилинган AC айрим физик катталиклари

AC	Брутто формуласи	Молекуляр массаси, г/моль	T <sub>қайиш</sub> , °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Ранги
1	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	146.2	251-253	1.5667	1.005	Рангсиз
2	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	172.2	153-155	1.4031	1.1784	Сарик
3	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	214.3	346-348	1.569	1.1	Сарик
4	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	208.26	110-112	1.618	1.099	Яшил

Ацетилен спиртларини фенилцетилен иштирокида виниллаш AC гомоген каталитик усулда Pha билан виниллаш орқали молекуласида кўш ароматик халқа сақлаган AC винилокси эфирлари (BOЭ) синтез қилинди.



Бу ерда: R = -Me (5),  
-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Me (6),  
-Hex (7),  
-Ph (8).



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

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



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

5-жадвал

АС винил эфирлари унумига катализатор  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  миқдорининг таъсири (Ҳарорат,  $60^\circ\text{C}$ , реакция давомийлиги 10 соат)

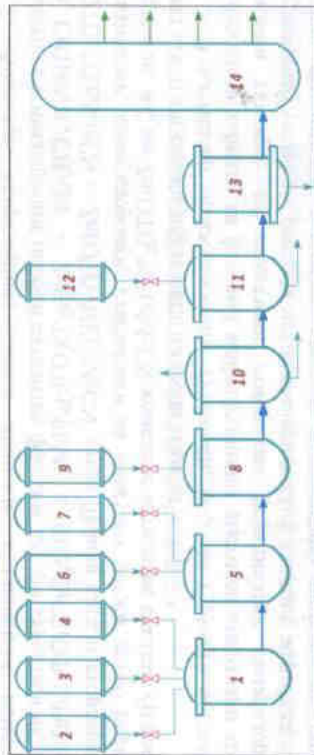
Ti(OR) <sub>4</sub> миқдори, C <sub>акт</sub> массасига нисбатан % да	Маҳсулот унуми, %			
	9	10	11	12
3	50,3	41,0	48,8	54,5
5	58,0	52,0	55,5	62,3
8	75,0	67,8	71,0	84,6
10	75,6	69,1	72,2	85,2
12	77,0	70,3	72,9	86,3

АС ВЭ максимум унумда  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  миқдори, C<sub>акт</sub> массасига нисбатан 8% олинганда ҳосил бўлди.  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  миқдори 10 ёки 12% га оширилганда ВЭ унумида ўсish деярли кузатилмади. Катализатор миқдори минимум 3 ёки 5% миқдорларда олинганда жараёнда старли миқдорда фаол марказлар, молекулалар ва карбанионлар ҳосил бўлмаслиги натижасида ацетилен диффузияси ҳам самарали натижа бермади. АС виниллаш реакцияси  $60^\circ\text{C}$  ҳароратда, 10 соатда,  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  миқдори, C<sub>акт</sub> массасига нисбатан 8% олинганда 9 (75,0%), 10 (67,8%), 11 (71,0%) ва 12 (84,6%) энг максимум унум билан синтез қилинди.

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

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

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



Резервуарлар: 2-кромон альдегиди, 3-суяқ аммиак, 4-фенилгексен, 6-метанол, 9-суяқ, 12-дизтилэфир учун, 7-ишор учун бункер, 1-сатураатор, 5-реактор, 8-гидролизёр, 10-сепаратор, 11-экстрактор, 13-фильтр, 14-ректификацион колона  
8-расм. Суяқ аммиак иштирокида 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 ни ишлаб чикаришининг принципиял технология схемаси

Бошлангич ва ишлаб чикарилган АС физик-кимёвий ва хусусий таъсирлари аниқланган. АС ишлаб чикариш принципиял технология схемаси, технология регламенти ишлаб чикилган, технолог жаранларни бошқариш режими, ишлаб чикариш материал баланси ҳисобланган, техник шартлари лойиҳаси тайёрланган.

**Ацетилен спиртларининг қўлланилиш соҳалари:** Синтез қилинган АС "Фаргона нефтни қайта ишлаш заводи" МЧЖ да нефть ва нефть маҳсулотларини олтингурутги бирикмалардан тозаловчи препарат сифатида қўлланилганда нефть ва нефть маҳсулотлари таркибидаги олтингурут, водород сульфид, сульфидлар ҳамда дисульфидларнинг 38-52% миқдорини комплекс ҳосил қилиш усули орқали ажратиб олишга ва нефть маҳсулотлари сифатини оширишга эришилган. Шунингдек АС санот корхоналари айланма оқова сувлар таркибида туз қатлам ҳосил қилувчи компонентларга қарши ингибиторлик ҳоссалари "Oilbagnosement" АЖ ўрганилди. Нативалар шунинг кўрсатдики, оқова сувлар таркибида туз қатлам ҳосил қилувчи намуналарга қарши АС таъсирчанлигининг фаоллиги, уларнинг металл катионларини ўзда сақлаб қолиш селективлиги (89,0%) аниқланди.



## ХУЛОСАЛАР

1. Турли хил табиатта эга бўлган альдегидлар- сирка альдегиди, кротон альдегиди, циклогексан карбальдегид, бензальдегидни фенолацетилден билан реакциялари ўрганилган. Молекуласида алифатик ва карбоциклик ўринбосарлар сақлаган альдегидларни цезий, рух, калай ва титан бирикмалари асосида тайёрланган комплекс каталитик системалар ёрдамида энантиоселектив этиниллаш реакциялари орқали ацетилден спиртларини синтез қилишни янги усуллари келтирилган.
2. Ацетилден спиртларини синтез қилишда қўлланилган комплекс каталитик системаларнинг нисбий каталитик фаоллик катори кўрсатилган, унга кўра  $CsOH/NH_3/CH_3OH < ZnEt_2/Ti(OPr)_4/PhMe < EtMgBr/Ti(OPr)_4/PhMe < Sn(OTf)_2/NEt_3/MeCN < Zn(OTf)_2/NEt_3/MeCN$  катор бўйича каталитизаторларнинг селективлиги, самарадорлиги, стабиллиги ва маҳсулот унуми ортиб бориши аниқланган. АС ни  $Zn(OTf)_2/NEt_3/MeCN$  комплекс каталитик система ёрдамида синтез усули энг самарадор эканлиги тавсия этилган.
3. Альдегидлар молекуласининг тузилиши, формил гурухига боғланган ўринбосарлар табиати ва фазовий жойлашувининг ацетилден спиртлари ҳосил бўлишига таъсири, альдегидларни этиниллаш реакциялари самарадорлик катори ишлаб чиқилган, реакция механизмлари таклиф этилган, жараянларнинг муқобил шароитлари тошлан, кинетик ўзгаришлари аниқланган, синтез қилинган бирикмаларнинг тузилиши, таркиби ва тозаллиги замонавий физик-кимёвий тадқиқот усулларида ёрдамида исботланган ҳамда қўлланиш соҳалари бўйича тавсиялар берилган.
4. Синтез қилинган ацетилден спиртлари винил эфирлари гомотен ва гетероген каталитик усулларда, юқори асосли-  $CsF/NaOH/DMCO$  ҳамда турли ўлчамдаги фаолланган кўмирга ишқорий ёки оғир металлларни шимдирити орқали тайёрланган нанотүзилишли каталитик системалар  $Ti(OPr)_4/C_{act}$  ва  $ZnO-Na_2CO_3/C_{act}$  ёрдамида синтез қилишнинг самарали усуллари ишлаб чиқилган.
5. Маҳаллий хом-ашёлар асосида танланган ацетилден спиртларини олишнинг ресурс тежамкор, иқтисодий арзон, экологик тоза ишлаб чиқариш технологиялари тавсия қилинган.
6. Синтез қилинган ацетилден спиртлари нефть маҳсулотлари сифатини оширувчи ингибитор сифатида қўлланилган ва нефть маҳсулотларини олтингургуртли бирикмалардан тозаловчи ва ёқилги ишлаб чиқаришда октан сонини оширувчи препаратлар сифатида фойдаланилган.
7. Ацетилден спиртлари санот корхоналари оқова сувларида қатлам ҳосил қилувчи компонентларга қарши ингибитор сифатида фойдаланилган ва оқова сувлар таркибидаги металл ионлари ва туз ҳосил қилувчи кислота анионларини микродорини камайтирувчи ингибитор сифатида қўлланилган.

НАУЧНЫЙ СОВЕТ DS-03/30.09.2020.К.82.02 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ  
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ЧИРЧИКСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ  
ПЕДАГОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ТАШКЕНТСКОЙ ОБЛАСТИ  
ЧИРЧИКСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ  
ПЕДАГОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ТАШКЕНТСКОЙ ОБЛАСТИ

АБДУРАХМАНОВА САИДА САБИДОВНА

ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АЦЕТИЛЕНОВЫХ  
СПИРТОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА И НЕКОТОРЫХ  
АЛЬДЕГИДОВ

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (РФД) ПО  
ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ

Чирчик – 2021



**ВВЕДЕНИЕ (Аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

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

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

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

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

Узбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПП-4947-сон «Ўзбекистон Республикасининг аниқла ривожлантириш бўйича Харақатлар стратегияси» туғрунидаги Фармони.

Тезис диссертации доктора философии (PhD) зарегистрированы в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером ВД19.2. PhD/К.187.

Диссертация выполнена в Черчикском государственном педагогическом институте Ташкентской области.

Авторреферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-сайте Научного совета (www.esri.uz.html-kengashi) и на Информационно-образовательном портале «Ziyoueb» по адресу (www.ziyoueb.uz).

**Научный руководитель:**  
Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич  
Доктор химических наук, доцент

**Официальные оппоненты:**  
Махсумов Абдухамид Гафурович  
Доктор химических наук, профессор

Турунов Эркин  
Доктор химических наук, доцент

**Ведущая организация:** Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится 24 XII 2021 г. в 14:00 часов на заседании Научного совета ДС-03.30.09.2020 К.82.02 по присуждению ученых степеней при Черчикском государственном педагогическом институте Ташкентской области. (Адрес: 111720, Ташкентская область, г. Черчик, ул. Амира Темура, дом 104. Тел.: (+998) 70-716-68-05; факс: (+998) 70-716-68-11; e-mail: tushdri.k.kengashi@mail.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Черчикского государственного педагогического института Ташкентской области. Адрес: 111720, Ташкентская область, г. Черчик, ул. Амира Темура, дом 104. Тел.: (+998) 70-716-68-05; факс: (+998) 70-716-68-11 (электронная почта № 62).

Авторреферат диссертации размещен « 13 » XII 2021 года  
(реферт протокол рассылки № 7 от 13 XII 2021 года).



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

**Г.К. Отамулламова**  
Ученый секретарь научного совета по присуждению ученых степеней, (PhD) доктор филологии по химическим наукам

**А.Г. Махсумов**  
Председатель научного семинара при научном совете по присуждению ученых степеней, д.х.н., профессор



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

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

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

За рубежом о синтезе ацетиленовых спиртов на основе каталитических систем на основе щелочных металлов можно сослаться на научные работы Е.Г.Шмидта в этом направлении. Fatma Latif применяв каталитически активные катионные комплексы в синтезе ацетиленовых спиртов, Gu Li и David Moore используя асимметричные алкилирующие каталитические компоненты, Вату М. Trost используя каталитические промоторы с двойным лигандом, Л.В.Снегур получив ненасыщенные спирты на основе элемент-органических соединений, А.А.Григори создав ингибиторы кислотной коррозии железных и стальных материалов из ацетиленовых спиртов, Ушмев Хи применив ацетиленовых спиртов для производства высококачественного бензина внесли огромный вклад в развитие этого направления.

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

выделенными из интзивного растения желтого безвременника (савранжон) (*Colchicum luteum*).

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

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

**Задачи исследования:**

разработка методов синтеза ацетиленовых спиртов с использованием новых каталитических систем на основе фенилацетилена и альдегидов,

предложить механизм и химизм реакций синтеза ацетиленового спирта, определить распорядки контроля и управления процессами, а также определить альтернативные условия;

разработка ряда относительно эффективностей синтеза ацетиленовых спиртов на основе природно выбранных альдегидов, а также ряда относительной каталитической активности используемых комплексных каталитических систем;

разработка технологий производства ацетиленовых спиртов, исследование и внедрение их целевого применения в нефтегазовой и химической промышленности;

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

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

**Предметом исследования** были ацетиленовые спирты, их виниловые и винилокисные эфиры, осушители, катализаторы и растворители

**Методы исследования.** В процессе исследования используются методы синтеза, катализа, винилирования, спектроскопии (ИК-, <sup>1</sup>H-ЯМР, <sup>13</sup>C-ЯМР, Vt-ЯМР, арт-ЯМР, масс-спектрометрия), хроматографии (ТСХ, КХ), квантовой химии и элементный анализ, а также биологические методы исследований

**Научная новизна результатов исследования:**

разработаны методы синтеза ацетиленовых спиртов на основе фенилацетилена и некоторых альдегидов с использованием комплексных каталитических систем, таких как, Sn(OTf)<sub>2</sub>/NEt<sub>3</sub>/MeCN, Zn(OTf)<sub>2</sub>/NEt<sub>3</sub>/MeCN, ZnEt<sub>2</sub>/Ti(OPr)<sub>4</sub>/PhMe, EtMgBr/Ti(OPr)<sub>4</sub>/PhMe, CsOH/NH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH;



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

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

Впервые разработана технология синтеза ацетиленовых спиртов в высокоскоростной каталитической системе;

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

#### Практические результаты исследования:

разработаны эффективные методы и технологии синтеза ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров с использованием различных сложных каталитических систем, а также их специфические, физико-химические, энергетические, квантово-химические и спектральные характеристики;

определены ингибирующие свойства ацетиленовых спиртов, которые позволяют комплексное разделение серы, меркаптанов, сульфидов и дисульфидов в нефти и нефтепродуктах;

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

Достоверность результатов исследования была надежно проанализирована на основе результатов, полученных с помощью современных ИК-, <sup>13</sup>C-ЯМР, <sup>19</sup>F-ЯМР, ар-ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, хроматографии (ТСХ, КХ), квантово-химических, биологических и других методов исследования.

#### Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования - роль растворителей в синтезе ацетиленовых спиртов, образование каталитически активных центров и молекул, природа альдегидов, строение их молекул, молекулярная масса, а также пространственное влияние радикалов, связанных с формильной группой, их симметрично или симметрично состояние, плотность и расположение электронных облаков, период образования карбонильна и карбонильна в реакции, управление технологическими процессами.

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

образования карбонильнон и карбонильнон в реакции, управлением технологическими процессами и их контролем.

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

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

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

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

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

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

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

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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



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

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

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

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

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

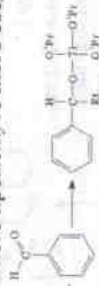


**Механизм реакции:** (Для примера приведен синтез 4). Было обнаружено, что при воздействии бензальдегида на фенилцетилен с использованием каталитической системы  $ZnEt_2/Ti(O\text{Pr})_4/PhMe$  реакция может протекать одновременно в трех направлениях.

Первоначально  $Ti(O\text{Pr})_4$  реагирует с  $ZnEt_2$  в растворе PhMe с образованием стабильного каталитического компонента  $EtTi(O\text{Pr})_3$ .

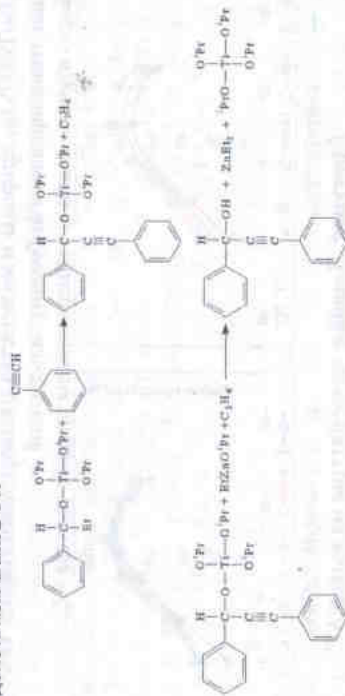


В результате образующийся  $EtTi(O\text{Pr})_3$  реагирует с бензальдегидом с образованием каталитически активного промежуточного соединения.



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

В результате сначала образуется триэтилопропил-оксигетановое производное ацетиленового спирта, а затем производное 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 под действием  $EtZnO\text{Pr}$ .



В следующем этапе процесса  $Ti(O\text{Pr})_4$  сначала (параллельно) реагирует с Pha в растворе PhMe с образованием  $Ph_3STi(O\text{Pr})_3$ , и в результате добавления бензальдегида к этому каталитическому компоненту он сначала превращается в алколят ацетиленового спирта, а потом уже в 3-дифенилпропин-2-ол-1.

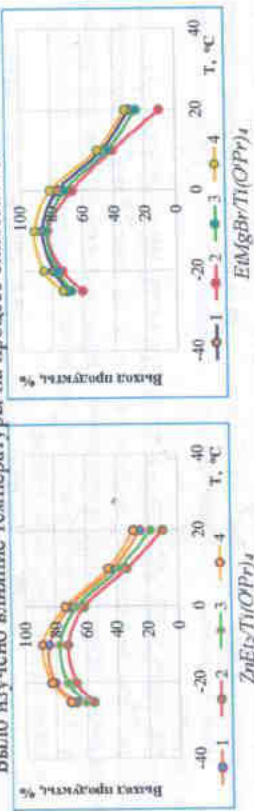
В третьем этапе процесса  $ZnEt_2$  реагирует с Pha с образованием этилфенилацетилениды цинка, затем он превращается в алколят, который является промежуточным соединением, путем нуклеофильного связывания с бензальдегидом. Было замечено, что если количество промежуточного компонента велико, это будет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



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

Для того чтобы найти наиболее подходящие условия для синтеза АС, систематически изучалось влияние температуры (25±20°C), продолжительности реакции (120÷600 минут), исходных материалов, каталитических систем ( $ZnEt_2/Ti(OPr)_4$ ,  $EtMgBr/Ti(OPr)_4$ ), природы и количества растворителей (PhMe, TГФ,  $Et_2O$ ) на реакции этинирования выбранных альдегидов.

Было изучено влияние температуры на процесс синтеза АС.



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

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

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

В выбранных каталитических системах молекула становится поляризованной и сильно диссоциирует под действием брома, который имеет более высокую электроотрицательность в молекуле  $EtMgBr$ , чем в молекуле  $ZnEt_2$ , что приводит к увеличению выхода АС. В частности, в системе  $ZnEt_2/Ti(OPr)_4$  были синтезированы при выходах 1-84,4%, 2-72%, 3-77,5% и 4-88,8%, а в системе  $EtMgBr/Ti(OPr)_4$  относительно высокие 1-86%, 2-82%, 3-83% и 4-91%. Определены наиболее альтернативные условия процесса синтеза ацетиленового спирта в каталитических системах на основе  $Ti(OPr)_4$ . По нему были выбраны катализаторы  $EtMgBr/Ti(OPr)_4$  (мольное соотношение которых 3:0,25), растворители PhMe, температура -10°C, продолжительность реакции 360 минут, исходный продукт получен в соотношении 3:1. Строение АС анализировали методами спектроскопии. 1-  $R_f = 0,47$ ; (86%);  $^1H-NMR$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.18-7.27 (m, 5H, ArH), 4.78 (d,  $J=6.5$  Hz, 1H, CHOH), 2.05 (d, 1H, OH), 1.56 (d,  $J=7.0$  Hz, 3H,  $CH_3OH$ ).  $^{13}C-NMR$ :  $\delta$  131.7, 128.3, 127.7, 91.3, 83.8, 58.6, 24.4; 2-  $R_f = 0,52$ ; (82,4%);  $^1H-NMR$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.14-1.23 (m, =CH- $CH_3$ ), 4.13-4.21 (m, >CH-OH), 5.2 (d, 1H, OH), 5.53-5.71 (m, -CH=CH-), 5.91-6.27 (d,  $J=5.8$  Hz, =CH-(=CH- $CH_3$ ), 6.45 (m, 2H), 7.62 (m, 3H).  $^{13}C-NMR$ :  $\delta$  122.1, 116.8, 117.2, 96.3, 88.4, 67.5, 21.2; 3-  $R_f = 0,43$ ; (83,1%);  $^1H-NMR$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.45-7.41 (m, 2H), 7.33-7.28 (m, 3H), 4.38 (t,  $J=5.9$  Hz, 1H), 1.95-1.90 (m, 2H), 1.86-1.78 (m, 3H), 1.72-1.64 (m, 2H), 1.32-1.11 (m, 5H).  $^{13}C-NMR$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  131.7, 131.7, 128.27, 128.24, 122.8, 89.3, 85.7, 67.7, 44.3, 28.6, 28.2, 26.4, 25.92, 25.90; 4-  $R = 0,39$ ; (90,8%);  $^1H-NMR$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.82-7.74 (m, 2H), 7.55-7.42 (m, 6H), 5.88 (d,  $J=5.8$  Hz, 1H), 2.42 (d,  $J=5.9$  Hz, 1H).  $^{13}C-NMR$ :  $\delta$  140.4, 131.2, 128.3, 128.7, 128.3, 128.2, 126.6, 122.5, 88.5, 86.8, 65.2.



2-рисунок. Спектр 4 ( $^1H-NMR$ )



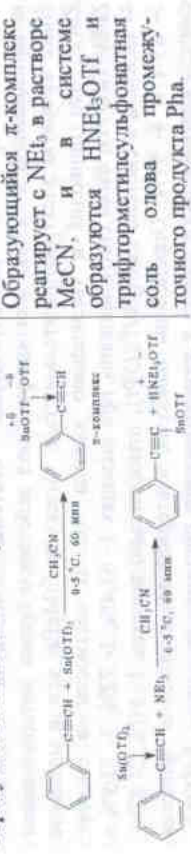
3-рисунок. Спектр 4 ( $^{13}C-NMR$ )

Получение ацетиленовых спиртов с помощью каталитических систем в основе Sn или  $Zn(OTf)_2$ : Соединения 1-4 синтезированы на основе взаимодействия Pha с выбранными альдегидами с использованием каталитических систем  $Sn(OTf)_2/NEt_3/MeCN$  и  $Zn(OTf)_2/NEt_3/MeCN$ .

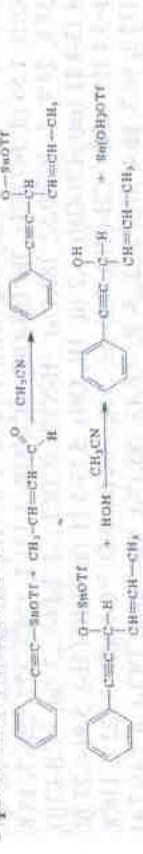




Химия процесса. (Для примера приведен синтез 2). При синтезе АС Sn(OTf)<sub>2</sub> первоначально ориентационно реагирует на тройную связь Rha и образует π-комплекс за счет увеличения подвижности атома Н.



Образующийся π-комплекс реагирует с NEt<sub>3</sub> в растворе MeCN, и в системе образуются HNEt<sub>3</sub>OTf и триформетилсульфонатная соль олова промежуточного продукта Rha.



Поскольку подвижность катиона SnOTf<sup>+</sup> в молекуле промежуточного продукта активна, он сильно атакует атом кислорода в молекуле альдегида кротона, что приводит к превращению ацетиленового спирта в соль триформетилсульфоната олова, которая гидролизуется с образованием 1-фенилгексена-4-ин-1-ол-3.

Реакции синтеза АС с использованием каталитических систем на основе Sn или Zn(OTf)<sub>2</sub> изучались в 40-80 минутных интервалах. Когда реакцию проводили в течение 60 минут, наивысшие выходы АС в Sn(OTf)<sub>2</sub> составляет 1-87; 2-84; 3- 86 и 4-92%, а в Zn(OTf)<sub>2</sub> 1-91; 2-87; 3-89 и 4-94%, а когда увеличили продолжительность реакции на 80 минут, то в системе образовались алколаты, ацетилениды и полимерные продукты, в то время как эти процессы повлияли сниженно выхода АС в Sn(OTf)<sub>2</sub> на 1-5; 2-13; 3-8 и 4-6%, а в Zn(OTf)<sub>2</sub> на 1-6; 2-8; 3-8 и 4-7%.

Изучены реакции алкилирования выбранных альдегидов в различных растворителях- ДМСО, MeCN, DMFA, Me<sub>2</sub>CO.



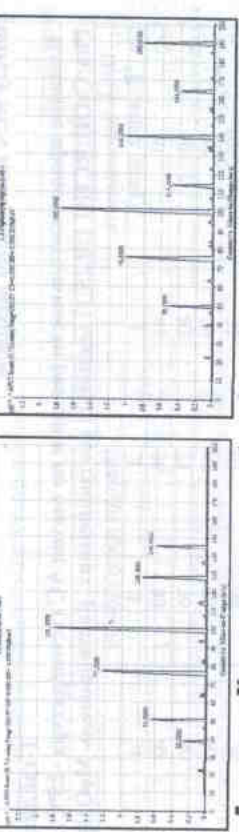
4-рисунок. Влияние природы растворителя на выход АС (время реакции 60 мин., температура 5°C)

Поскольку молекула MeCN имеет неравномерно распределенные двойные электроны и высокую диэлектрическую проницаемость, она легко сольватрует катионы металлов в системе, а также увеличивает выход ацетиленового спирта, создавая благоприятную среду для пространственного столкновения Rha и альдегидов друг с другом. По результатам исследования, выход ацетиленового спирта, скорости реакции, селективности процесса определен ряд относительной эффективности растворителей: Me<sub>2</sub>CO < DMFA < DMSO < MeCN.

При изучении влияния температуры (-20÷20°C) на выход продукта при синтезе АС увеличение скорости движения молекул Rha и альдегидов при температуре 5°C, образование высокоэнергетических активных молекул, увеличение количества алколатов со стабильными фенилацетиленидными олова или цинка привело к синтезу АС с максимальным выходом, создавая благоприятные условия для реакции нуклеофильного соединения. Высокие амфотерные свойства Zn(OTf)<sub>2</sub> по сравнению с Sn(OTf)<sub>2</sub> создавали сильную кислую среду в системе для синтеза АС и обеспечивали высокие выходы продукта за счет сильного активированного состояния реагентов.

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

Исследованы результаты хромато-масс спектров синтезированного АС.

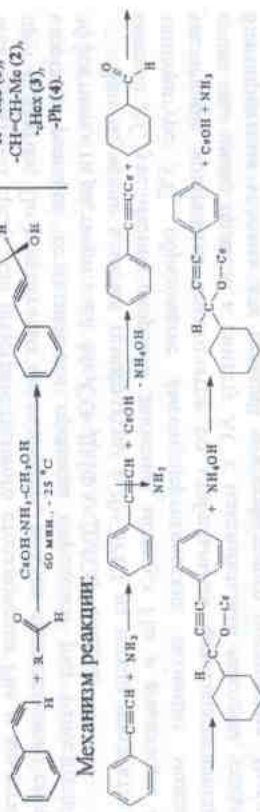


5-рисунок. Хромато-масс спектр 1 6-рисунок. Хромато-масс спектр 4

Структура АС исследована методом ИК-спектроскопии. В частности, в ИК-спектре 1: 3400-3200 см<sup>-1</sup> (-OH), 3080; 3056; 3030 см<sup>-1</sup> (C<sub>sp</sub>-H), 2960-2870 см<sup>-1</sup> (-CH<sub>3</sub>), 2234 см<sup>-1</sup> (-C≡C-) и наблюдались валентные колебания связи 1597-1440 см<sup>-1</sup> (-C=C-)Al. Области поглощения 2: 3400-3200 см<sup>-1</sup> (-OH), 3084; 3055; 3020 см<sup>-1</sup> (C<sub>sp</sub>-H), 2970; 2940; 2880 см<sup>-1</sup> (-CH<sub>3</sub>), 2240 см<sup>-1</sup> (-C≡C-), 1675 см<sup>-1</sup> (-C=C-) 1592-1482 см<sup>-1</sup> (-C=C-)Al, наблюдались валентные колебания связей. Области поглощения 3: 3400-3200 см<sup>-1</sup> (-OH), 3085; 3050; 3020 см<sup>-1</sup> (C<sub>sp</sub>-H), 2926-2854 см<sup>-1</sup> (-CH<sub>3</sub>), 2236 см<sup>-1</sup> (-C≡C-), 1595-1484 см<sup>-1</sup> (-C=C-) наблюдались валентные колебания связей 3450-3200 см<sup>-1</sup> (-OH), 3080; 3055; 3025 см<sup>-1</sup> (C<sub>sp</sub>-H), 2890 см<sup>-1</sup> (-CH), 2225 см<sup>-1</sup> (-C≡C-), 1585; 1560; 1460 см<sup>-1</sup> (-C=C-)Al валентные колебания связи соответствует 4.



**Получение ацетиленовых спиртов в каталитической системе  $\text{CsOH}/\text{NH}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ :** Ниже предложена схема реакции и механизм синтеза АС в присутствии жидкого аммиака и  $\text{CsOH}$  в растворе метанола.



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

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

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

Изучено влияние температуры на реакцию синтеза ацетиленового спирта. В частности, когда реакции этилирования альдегдов проводили при температуре  $-10^\circ\text{C}$  продукты были синтезированы выходами 1-65; 2-52; 3-59 и 4-69%, а когда температуру повысили до  $-25^\circ\text{C}$  продукты были синтезированы 1-82; 2-71; 3-76 и 4-86% с относительно высокими выходами.

**2-таблица**  
Влияние количества исходных веществ на выход АС (время реакции 60 минут, температура  $-25^\circ\text{C}$ )

Соотношения мольных количеств реагентов	Выходы продуктов, %			
	1	2	3	4
$\text{PhCHO}$	1	54	48	50
	1	82	71	76
	3	76	64	69

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

$\text{Pha}$  был получен в эквимолярном соотношении с выбранными альдегидами. При проведении реакции  $\text{Pha}$  и альдегдов в соотношениях 3:1 или в противоположных соотношениях с АС в системе, образуется винилоксен эфиры что в свою очередь, приводит к резкому снижению выхода.

По результатам исследования в качестве наиболее альтернативных условий синтеза ацетиленового спирта с использованием каталитической системы  $\text{CsOH}/\text{NH}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  были выбраны следующие: продолжительность реакции 60 минут, температура  $-25^\circ\text{C}$ , растворитель метанол, мольное количество исходных материалов был взят в эквимолярных соотношениях.

**3-таблица**  
Некоторые физические величины синтезированных АС

АС	Брутто формула	Молекулярная масса, г/моль	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Цвет
1	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$	146,2	251-253	1,5667	1,005	Безцветный
2	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$	172,2	153-155	1,4031	1,1784	Желтый
3	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$	214,3	346-348	1,569	1,1	Желтый
4	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$	208,26	110-112	1,618	1,099	Зеленый

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

**4-таблица**  
Результаты элементного анализа синтезированных АС

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

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



Распределение электронных плотностей в молекулах

3D пространственная структура молекула

**7-рисунк.** Некоторые пространственные структуры АС  
 Был обнаружен ряд относительной каталитической активности выбранных комплексов каталитических систем, согласно которому выход АС увеличивается вдоль ряда  $\text{CsOH}/\text{NH}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  <  $\text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4/\text{PhMe}$  <  $\text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4/\text{PhMe}$  <  $\text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$  <  $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$ .



**Винилирование ацилированных спиртов в присутствии фенилацетилена:** Винилокси эфиры (ВОЭ) АС, сохраняющие в молекуле двойное ароматическое кольцо, были синтезированы винилированием АС с Ph в гомогенно-каталитическом методе.



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

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



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

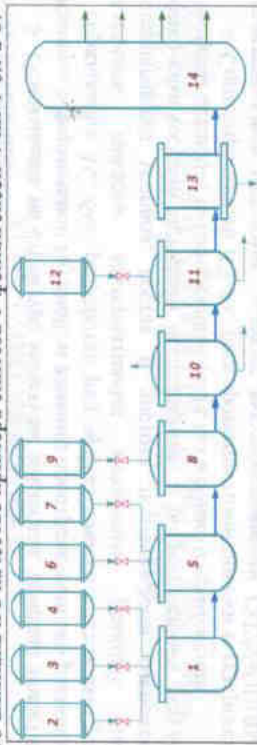
**5-таблица**  
Влияние катализатора  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$  на выход винилового эфира АС (температура 60°C, продолжительность реакции 10 часов)

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

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

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

В четвертой главе диссертации «Технология и применение синтеза ацилированных спиртов» разработана технология синтеза АС в присутствии жидкого аммиака и в качестве примера синтеза 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-9-3.



Реакторы: 2- кротовый альдегид, 3- жидкий аммиак, 4- фенилацетилен, 6- метанол, 9- вода, 12- бункер для диметилового эфира, 7- бункер для уксуса, 1, 5- реакторы, 8- гидромисёр, 10- сепаратор, 11- экстрактор, 13- фильтр, 14- ректификационная колонна

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

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

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



ABDURAKHMANOVA SAIDA

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

02.00.03 – Organic chemistry

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

Chirchik – 2021

ВЫВОДЫ

1. АС был синтезирован реакциями альдегидов различной природы с фенолацетиленами, например укусный альдегид, кротоновый альдегид, циклогексанкарбальдегид, бензальдегид. Проведены реакции этантиоселективного этилирования выбранных альдегидов на основе соединений цезия, цинка, олова и титана с использованием сложных каталитических систем, предложены новые методы синтеза АС.
2. Показан диапазон относительной каталитической активности сложных каталитических систем, используемых при синтезе АС:  $CsOH/NH_3/CH_3OH < ZnEt_2/Ti(O^iPr)_2/PhMe < EtMgBr/Ti(O^iPr)_2/PhMe < Sn(O^iPr)_2/NEt_3/MeCN < Zn(O^iPr)_2/NEt_3/MeCN$ . Определены селективность, эффективность, стабильность и выход продукта катализаторов этой серии, причем наиболее эффективным оказался наиболее эффективный метод синтеза ацетиленового спирта с использованием комплексной каталитической системы  $Zn(O^iPr)_2/NEt_3/MeCN$ .
3. Основываясь на структуре молекулы альдетида, природе заместителей, связанных с формильной группой, и влиянии пространственного расположения на образование АС, был разработан ряд эффективности этиленовых реакций альдегидов, найдены альтернативные механизмы реакций, найдены альтернативные условия, состав и чистота подтверждены современными физико-химическими методами исследования, и по полученным результатам объяснены активные ингибирующие свойства в области применения.
4. Синтезированный ВЭ АС был пропитан гомогенными и гетерогенными каталитическими методами, а также высокоосновными  $CsF/NaOH/DMCO$  и щелочными или тяжелыми металлами в различных размерах активированного угля с использованием полученных наноструктурированных каталитических систем  $Ti(O^iPr)_2/C_{act}$  и  $ZnO/N_2CO_2/C_{act}$ , приведены эффективные методы синтеза.
5. Рекомендованы ресурсосберегающие, экономичные, экологически чистые технологии производства ацетиленового спирта, подобранные на основе местного сырья.
6. Синтезированный АС использовался в качестве ингибитора для улучшения качества нефтепродуктов и рекомендован как приспират, очищающий нефтепродукты от соединений серы и повышающий октановое число при производстве топлива.
7. АС использовался в качестве ингибитора против компонентов, образующих слой в промышленных сточных водах, и был рекомендован в качестве ингибитора, который снижает количество ионов металлов и солесобразующих кислотных анионов в сточных водах.



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

The dissertation was completed at the Chirehlik State Pedagogical Institute of Tashkent region. The abstract of the dissertation is available in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the website of Academic Council ([www.cspn.uz](http://www.cspn.uz), [www.cspn.uz](http://www.cspn.uz), [www.cspn.uz](http://www.cspn.uz)) and on the Information and educational portal "ZiyoNet" ([www.ziyounet.uz](http://www.ziyounet.uz)).

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

**Official opponents:**  
Makhsumov Abdulkhamid Gafurovich  
Doctor of Chemical Sciences, professor

Turgunov Erkhan  
Doctor of Chemical Sciences, docent

**Leading organization:**  
Samarkand State University

The defense of the dissertation will take place on 24 XII 2021 at 14:00 at the meeting of Scientific Council DSc.03.30.09.2020.K.82.02 at the Chirehlik Pedagogical Institute of Tashkent region (Address: 111720, Tashkent region Chirehlik city, Anir Temur street, 104. Phone: (0370) 716-68-05, Fax (0370) 716-68-11; e-mail: [twchdpt\\_k.kengash@mail.uz](mailto:twchdpt_k.kengash@mail.uz)).

The dissertation is available, at the Information Resource Center of Chirehlik State Pedagogical Institute of Tashkent region (registered under number 02). (Address: 111720, Tashkent region Chirehlik city, Anir Temur street, 104. Phone: (0370) 716-68-05, Fax (0370) 716-68-11; e-mail: [twchdpt\\_k.kengash@mail.uz](mailto:twchdpt_k.kengash@mail.uz)).

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

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

G.K. Otamukhamedova  
Scientific Secretary of the Scientific Council for awarding of the scientific degrees in Chemical sciences

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

## INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy PhD thesis)

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

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

The scientific novelty of the research is as follows:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ  
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ  
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. S.S. Abdurakhmanova, O.E. Ziyadullaev, G.Q. Otamukhamedova, A.B. Parmanov Enantioselective alkylation reactions of some aldehydes by catalytic systems based on titanium tetraisopropoxide // O'zbekiston kimyo jurnali, 2021, №3, 53-64 b. (02.00.00., №6).
2. Odiljon Ziyadullaev, Guzal Otamukhamedova, Abduraxab Ikramov, Saida Abdurakhmanova, Otabek Boytemirov Kompleks katalitik sistemalar yordamida aromatik atsetilen spirtlari sintezi // Kimyo va kimyoviy texnologiya jurnali, 2021, №2, Maxsus son, 58-73 b. (02.00.00., №3).
3. Abduraxmanova Saida Sobitovna, Otamukhamedova Guzal Kamariydinovna, Ziyadullaev Odiljon Egamberdiyevich, Tirkasheva Sarvinnoz Isok kuzi Sintez aromatik spirtlari sintezi // Kimyo va kimyoviy texnologiya jurnali, 2021, №3, 7-12. (02.00.00., №2).
4. Saida Abdurakhmanova, Abduraxab Ikramov, Odiljon Ziyadullaev, Lochin Ablakulov, Sarvinnoz Tirkasheva Yuqori asosli katalitik sistemalar yordamida aytim aldegidlatni fenilatsetilen bilan etimillash reaksiyalari // Kimyo va kimyoviy texnologiya jurnali, 2020, №4, 39-46 b. (02.00.00., №3).
5. Abduraxmanova S.S., Ziyadullaev O.E., Ikramov A., Otamukhamedova G.K., Buriyev F.X. Айрим алифатик, ароматик ва циклик альдегидларни фенилацетилен иштирокида энантиоселектив алкиллаш // Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси маърузалари журналы, 2019, №5, 47-52 б. (02.00.00., №8).
6. Saida Sobidovna Abdurakhmanova, Odiljon Egamberdiyevich Ziyadullaev, Abduraxab Ikramov, Nikolay Mikhaylovich Dobrinkin, Tatyana Nikolaevna Rostovshikova Turli katalizatorlar ishtirokida benzaldegidni etimilbenzol bilan alkimillash reaksiyalari // Kimyo va kimyoviy texnologiya jurnali, 2019, №4, 46-53 b. (02.00.00., №3).
7. Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.K., Tarxanova I.G., Abduraxmanova S.S. Циклик кетонларни юқори асосли каталитик система ёрдамида фенилацетилен иштирокида алкиллаш // Ўзбекистон кимё журналы, 2019, №4, 61-69 б. (02.00.00., №6).
8. Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.Q., Abduraxmanova S.S. Sanoat chiqindisi krotон aldegidi asosida atsetilen spirtlari va ularning efrirlari sintezi // Kimyo va kimyoviy texnologiya jurnali, 2018, №1, 38-44 b. (02.00.00., №3).
9. Ziyadullaev O.E., Mavlonov M.I., Nurmonov S.E., Abduraxmanova S.S., Юсупова И.Ш. Синтез противокоррозионных ингибиторов для нефтегазового отрасля // Доклады Академии наук Республики Узбекистан, 2017, №3, -С. 60-64 б. (02.00.00., №8).

10. Махтова Г.Б., Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Мавлоний М.И. Айрим кетонлар ва аминлар асосида янги ароматик ацетиллен спиртлари синтези, технологияси ва уларнинг нефт-газ sanoatida қўлланилиши // Ўзбекистон нефт ва газ журналы, 2017, №1, 58-62 б. (02.00.00., №6).

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

12. Ziyadullaev O.E., Nurmonov S.E., Abduraxmanova S.S. Ацетиллен спиртлари: олинлиши, хоссалари ва қўлланилиши. Олиб борилган илмий тадқиқот натижалари асосида яратилган монография, Тошкент, 2017. 202 б.

II бўлим (II часть; II part)

1. Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Tirkasheva S.I., Ablakulov L.K. Синтез ацетиленовых спиртов на основе терминал алкинов и альдегидов в присутствии различных катализаторов // Всероссийской конференции «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней», Сочи, Россия, 2021. - С. 113.

2. Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Tirkasheva S.S., Otamukhamedova G.K., Buriyev F.X., Ablakulov L.K. Синтез ароматических ацетиленовых спиртов с использованием катализатора трифторметилсульфоната цинка и олова // IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ», Казань, Россия, 2021. - С. 457-458.

3. Ziyadullaev O.E., Tirkasheva S., Otamukhamedova G., Abdurakhmanova S., Salieva M., Ikramov A. Enantioselective alkylation of aldehydes and ketones by catalyst  $\text{KOH-Et}_3\text{N-Et}_2\text{O}$  or TGF // XXIV International Conference on Chemical Reactors «Chemreactor-24», Milan, Italy, 2021. P.439.

4. Abdurakhmanova S.S., Ziyadullaev O.E., Salieva M.K., Ablakulov L.K. Альдегидларни  $\text{EtMgBr/Ti(OiPr)}_4/\text{PhMe}$  иштирокида фенилацетиллен ёрдамида ассиметрик алкиллаш // "Замоновий кимё ва инновациянинг халқ хўжалигини ривожланишидаги аҳамияти" мавзусидаги халқаро илмий ва илмий-техникавий анжумани, Фаргона, 2021. 170-172 б.

5. Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Tirkasheva S.I., Otamukhamedova G.K., Buriyev F.X. Энантиоселективной этилирования различных альдегидов с каталитической системы  $\text{ZnEt}_2/\text{Ti(O}^i\text{Pr)}_4/\text{PhMe}$  // VI Мемориального Семинара "Томоженные и закрепленные металлокомплексные катализаторы для процессов полимеризации и нефтехимии", Иркутск, Россия. - С. 2021. 72-73.

6. Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Samatov S.B., Otamukhamedova G.Q., Tirkasheva S.I., Ikramov A. Synthesis of acetylene alcohols by catalysis  $\text{ZnEt}_2/\text{Ti(O}^i\text{Pr)}_4/\text{PhMe}$  AND  $\text{Sn(OTf)}_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$  // IV Scientific-Technological Symposium "Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining", Novosibirsk, Russia, 2021. -pp. 133-134.

7. Abdurakhmanova S.S., Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.K., Tirkasheva S.I., Ablakulov L.K. Айрим альдегидларни сувоқ аммиак иштирокида



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

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

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

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

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

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

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

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

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

16. Абдурахманова С.С., Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.К., Тиркашва С.И., Саматов С.Б. Юкори асосли катализтик система ёрдамида нефт саноати биокоррозисига қарши ингибиторлар синтези // Республикаанский научно-

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

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

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

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

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

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

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

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

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



