

**ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ  
16.07.2013.Т.08.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**НУРМОНОВ СУВОНҚУЛ ЭРХОНОВИЧ**

**ФАОЛ ВОДОРОДЛИ ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИ  
КАТАЛИТИК ВИНИЛЛАШ**

**02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси  
(техника фанлари)**

**ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент шаҳри – 2015 йил**

**Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата докторской диссертации**  
**Content of the abstract of doctoral dissertation**

Нурмонов Сувонкул Эрхонович.....	3
Фаол водородли органик бирикмаларни каталитик виниллаш	
Нурманов Суванкул Эрханович.....	27
Каталитическое винилирование органических соединений, содержащих активные водороды	
Nurmanov Suvankul.....	53
Catalitic vinylation of some organic compounds containing active hydrogen atom	
Эълон қилинган ишлар рўйхати .....	76
Список опубликованных работ List of published works	

**ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ  
16.07.2013.Т.08.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**НУРМОНОВ СУВОНҚУЛ ЭРХОНОВИЧ**

**ФАОЛ ВОДОРОДЛИ ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИ  
КАТАЛИТИК ВИНИЛЛАШ**

**02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси**

**(техника фанлари)**

**ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент шаҳри– 2015 йил**

**Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида 12.05.2015/В2015.2.Т471 рақам билан рўйхатга олинган.**

Докторлик диссертацияси Мирзо Улугбек номидаги Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) Илмий кенгаш веб-саҳифаси(www.tkti.uz) ва“Ziyonet” таълим ахборот тармоғида (www.ziyonet.uz)жойлаштирилган.

**Илмий маслаҳатчи:**

**Икромов Абдувахоб**

техника фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:**

**Магруппов Фарход Асадуллаевич**

техника фанлари доктори, профессор

**Махсумов Абдухамид Гафурович**

кимё фанлари доктори, профессор

**Сайфутдинов Рамзиддин Сайфутдинович**

техника фанлари доктори, профессор

**Етакчи ташкилот:**

**Ўзбекистон кимё фармацевтика илмий тадқиқот институти**

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти хузуридаги 16.07.2013.Т.08.01 рақамли илмий кенгашнинг 2015 йил«\_\_\_»\_\_\_\_\_соат\_\_\_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади.(Манзил: 100011, Тошкент ш., Шайхонтохур тумани, А.Навоий кўчаси, 32-уй.Тел.: (99871) 244-79-21; факс: (99871) 244-79-17; e-mail:tkti\_info@mail.ru.)

Докторлик диссертацияси билан Тошкент кимё-технология институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (\_\_\_рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100011, Тошкент ш., А.Навоий кўчаси, 32-уй. Тел.: (99871) 244-79-21).

Диссертация автореферати 2015 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ куни тарқатилди.  
(2015 йил“\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_даги рақамли реестр баённомаси)

**С.М.Туробжонов**

Фан доктори илмий даражасини берувчи илмий кенгаш раиси т.ф.д., профессор

**А.С.Ибодуллаев**

Фан доктори илмий даражасини берувчи илмий кенгаш илмий котиби т.ф.д., профессор

**Ғ.Р.Рахмонбердиев**

Фан доктори илмий даражасини берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси к.ф.д., профессор

## Кириш (докторлик диссертацияси аннотацияси)

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Ҳозирги кунда органик бирикмаларнинг винил ҳосилалари кимё саноатида, иқтисодиётда, қимматбаҳо мономерлар ва ярим тайёр махсулотлар сифатида кенг миқёсда қўлланилмоқда. Ундан ташқари бундай моддалардан махсус хусусиятли полимерлар, сорбентлар, инсектицидлар, бўёқлар, пигментлар, доривор препаратлар, фотосезгир материаллар, биологик фаол моддалар, шунингдек рангли плёнкалар, пластиклар, турли металл ионларини аниқлашда аналитик реагентлар сифатида, термостабилловчи толалар олишда ҳам фойдаланилади.

Баъзи бир гидроксил гуруҳи тутган ҳалқали бирикмаларни, ацетилен спиртлари ва диолларининг оддий ва мураккаб эфирларини синтез қилишнинг турли усуллари маълум. Булар ичида энг кўп қўлланиладиган ва қулай усуллардан бири–таркибида гидроксил гуруҳи тутган органик бирикмаларни (спиртлар, феноллар, карбон кислоталар ва бошқалар) ацетилен иштирокида бир босқичли виниллаш реакциясидир.

Маълумки, гидроксил гуруҳи тутган органик бирикмаларни винил эфирлари юқори босимда ацетилен ёки моноалмашинган ацетилен бирикмалари билан виниллаш реакциялари натижасида етарлича юқори унум билан синтез қилинади. Шунини таъкидлаш керакки, бундай жараёнларни олиб бориш учун камёб, қимматбаҳо аппаратлар талаб қилинади. Юқори босимда ацетилен ва унинг ҳосилалари портловчан ва ёнувчан хоссаларга эга бўлганлиги туфайли техника хавфсизлигига ҳам қатъий риоя қилиш талаб этилади.

Сўнгги йилларда органик синтезда фаол водород атоми тутган моддаларни ацетилен бирикмалари иштирокида виниллашда юқори асосли системаларни қўлланилишига тобора қизиқиш ортиб бормоқда. Катализатор-эритувчи системасининг муҳим роли шундаки, икки ёки бир неча асос хоссали компонентларнинг системада синергик хусусияти металл ионларини ҳажмий комплекс катионга ўтиши, зарядларнинг делокалланиши орқали анионларнинг асослигини кескин оширади.

Ацетилен спиртлари ва диоллари, айрим гидроксил гуруҳи тутган ҳалқали бирикмаларнивиниллаш реакциялари, шунингдек бу жараёнларни технологик параметрлари тўлиқ ўрганилмаган. Шунинг учун уларни турли табиатли катализаторлар, органик эритувчилар, уларнинг аралашмалари иштирокида ва юқори асосли муҳитда виниллаш реакцияларини ўрганиш замонавий органик кимёнинг муҳим ва долзарб вазифаларидан ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2006 йил 31 январдаги ПҚ-272-сон «Қишлоқ хўжалиги ўсимликларини ҳимоя қилиш, кимёвий препаратлар билан таъминлаш тизимини такомиллаштириш чоратадбирлари» тўғрисидаги қарорида белгиланган вазифаларни ҳал этишда ушбу диссертация иши хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги.** Диссертация Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялар ривожланишининг ОТ-ФЗ «Кимё,

биология ва медицина» ва ИТД-12-«Органик, ноорганик, полимер ва бошқа табиий материалларни олишни янги технологиялари» устувор йўналишларига мос равишда бажарилган.

**Диссертациянинг мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи.** Дунёнинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида, жумладан Россия Фанлар Академияси Сибир бўлимининг органик кимё, кинетика ва ёниш жараёнлари институтлари, Губкин номидаги Россия давлат университети, Какатия университети (Хиндистон), Ковентри университети (Буюк Британия), Аликанта университети (Испания), Токоху ва Токио технологик институтлари (Япония) ва Шанхай органик кимё институтларида (Хитой) ацетилен кимёси соҳаси бўйича илмий-амалий тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Гетероатом тутган, функционал гуруҳли ацетилен ҳосилалари синтез қилинган ҳамда тузилиши ва хоссалари аниқланган (Иркутск кимё институти); ацетилен бирикмалари винил ҳосилалари синтез қилинган (Губкин номидаги Россия давлат университети); ацетилен спиртлари селектив гидрогенланган (Аликанта университети); ацетилен бирикмаларини энантиомерлари синтези амалга оширилган (Токоху университети); терминал ацетиленлар реакцияси (Шанхай органик кимё институти) олиб борилган ва ишлаб чиқаришга тадбиқ қилинган.

Ҳозирги пайтда ацетилен спиртлари винил эфирларини синтез қилиш ва уларни олиш технологиясини ишлаб чиқиш, ацетилен бирикмаларини синтез қилиш ҳамда хоссаларини аниқлаш бўйича устувор йўналишларда илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Ацетилен кимёси ривожланишида Ўзбекистонда Ф.К.Курбанов, Т.С.Сирлибаев, Д.Юсупов, А.Г.Махсумов, К.М.Ахмеров, А.Икромов, Б.Ф.Мухиддиновларнинг илмий ишлари, дунё миқёсида эса Б.А.Трофимов, О.Н.Темкин, Р.М.Флид, Л.Б.Фишер, И.Л.Котляревский, А.А.Петров, Б.Гусев, А.В.Шелкунов, Пару Рам Пао, Л.Панивника, Йоко Ямамото, Биао Жианг каби олимларнинг илмий тадқиқотлари алоҳида ўрин тутмоқда.

Ҳозирги пайтда ушбу соҳада доривор препаратлар синтез қилинмоқда, уларнинг биологик ҳамда микробиологик хоссалари аниқланмоқда ва ярим ўтказгичли материаллар олинмоқда.

Ароматик ацетилен спиртлари ва уларни винил эфирларини атмосфера босимида олиш шароитини оптималлаштириш, технологиясини ишлаб чиқиш ва математик моделлаштириш бўйича илмий ишлар олиб борилмоқда.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги** Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган «Ацетилен ва унинг ҳосилаларини карбонил бирикмалар ва акрилонитрил билан реакцияси орқали янги органик моддаларни каталитик синтези жараёнини тадқиқ қилиш» (5Ф.2.11.2. №01970006222, 1995-1999 йй.), «Фенол ва унинг ҳосилалари асосида янги винил бирикмаларсинтезининг самарали усулини ишлаб чиқиш» (Грант №21/99, 1999-2001 йй.), «Аминлар асосида янги винил бирикмалар синтези ва

уларни қўлланилиш соҳаларини излаш» (Грант 19/2000 № 01.200010392, 2000-2002 йй.), «Нефть саноати қувурлари (темир ва пўлатли нефть омборлари) бактериал коррозияси ва уни олдини олиш йўллари»(ФА-А6-Т026, 2009-2011 йй.), «Коррозияга қарши янги авлод биоцидларини технологиясини ишлаб чиқариш ва «Ўзбекнефтегаз» МХК нефть қорхоналарида саноат-тажриба синовидан ўтказиш» (Грант КА6-001, 2012-2014 йй.) фундаментал ва амалий грантларида ўз аксини топган.

**Тадқиқотнинг мақсади** ацетилен спиртлари ва диоллари, гидроксил гуруҳи тутган айрим ҳалқали бирикмалар, нефть кислоталарини ацетилен ва унинг ҳосилалари билан виниллаш жараёнларини оптималлаштириш ва технологиясини яратишдан иборат.

Мақсадни амалга ошириш учун қуйидаги **тадқиқот вазифалари** бажарилди:

танланган алифатик ацетилен спиртлари ва диоллари, фенол ва унинг ҳосилалари, лагохилин, нефть кислоталарини ацетилен иштирокида КОН-ДМСО юқори асосли системасида атмосфера босимида каталитик виниллаш реакциясини тизимли тадқиқ қилиш;

танланган органик бирикмаларни КОН-ДМСО юқори асосли системасида, атмосфера босимида гомоген- ва гетероген-каталитик виниллаш, синтез қилинган винил бирикмалар унумига катализаторлар табиати ва миқдори, органик эритувчилар табиати, ҳарорат ва реакция давомийлиги таъсирларини ўрганиш;

олинган органик бирикмаларни атмосфера босимида виниллаш реакциясида КОН-ДМСО юқори асосли системанинг ролини кўрсатиш;

олиб борилган реакцияларнинг кинетикасини ўрганиш ва ҳар бир алоҳида виниллаш жараёни учун фаолланиш энергияларининг қийматларини ҳисоблаш;

танланган моддалар ва уларнинг винил ҳосиларини квант-кимёвий ва молекуляр-динамик ҳисоблаш ҳамда уларни виниллаш жараёнини математик моделлаштириш;

юқорида келтирилган бирикмаларни ацетилен билан каталитик реакцияси натижасида синтез қилинган винил бирикмаларни ҳосил бўлиш механизмини таклиф қилиш;

бутин-3-ол-2, гексин-3-диола-2,5,1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 винил эфирларини дефолиантлик фаоллигини; 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 винил эфирларини металл сиртлари биокоррозиясига қарши ингибиторлик хоссаларини тадқиқ қилиш;

бутин-3-ол-2, гексин-3-диол-2,5,1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва уларнинг винил эфирлари синтезини технологиясини ишлаб чиқиш.

**Тадқиқотнинг объекти** ацетилен спиртлари ва диоллари, айрим гидроксил гуруҳи тутган циклик бирикмалар, нефть кислоталари, шунингдек ишқорлар асосидаги юқори асосли катализаторлардан иборат.

**Тадқиқотнинг предмети** диметилэтинилкарбинол, метилэтилэтинилкарбинол, 1-этинилциклогексанол, метилфенилэтинилкарбинол, фенол,

крезоллар, энант, пеларгон, циклогексанкарбон кислоталари асосидаги винил эфирлари ва КОН-ДМСО юқори асосли системаси ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Кимёвий, физик-кимёвий, технологик ва замонавий компьютер дастурлари.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

ацетилен спиртлари ва диолларини, фенол ва унинг айрим ҳосилалари, лагохилин, энант, пеларгон ва циклогексанкарбон кислоталарни ацетилен иштирокида атмосфера босимида винил ҳосилалари синтез қилинган;

КОН-ДМСО юқори асосли системасининг танланган органик бирикмаларни виниллашдаги аҳамияти кўрсатилган;

ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирларинифазовий тузилиши, молекулаларда электрон зичликнинг таксимланиши квант-кимёвий ва молекуляр-динамик ҳисоблашлар орқали аниқланган, виниллаш жараёни математик моделлаштирилган;

бутин-3-ол-2, гексин-3-диол-2,5, 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 винил эфирларини дефолиантлик фаоллиги, 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 винил эфирларини металл сиртлари биокоррозиясига қарши ингибиторлик хоссалари аниқланган;

ароматик ацетилен спиртларининг винил эфирларини синтез қилиш технологияси ишлаб чиқилган.

**Тадқиқотнинг амалий натижаси** қуйидагилардан иборат:

фаол водород атоми тутган бирикмаларни атмосфера босимида ацетилен иштирокида виниллашнинг усули ва назарий тушунчалари ишлаб чиқилган;

бутин-3-ол-2, гексин-3-диол-2,5, 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 винил эфирларини дефолиантлик фаоллиги, 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 винил эфирларини металл сиртлари биокоррозиясига қарши ингибиторлик хоссалари аниқланган ва ярим саноат миқёсида кенг ўрганишга тавсия этилган (06.01.2009 йилдаги далолатнома);

бутин-3-ол-2 ва гексин-3-диол-2,5 моддаларини ишлаб чиқариш технологияси яратилган ва «Навоиазот» АЖда синовдан ўтказилган ва уларни ишлаб чиқаришнинг материал баланслари ҳисобланган (01.02.2009 йилдаги далолатнома);

1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва унинг винил эфирини ишлаб чиқаришнинг технологик регламенти ва 2,5-дивинилоксигексин-3 нинг техник шароити яратилган (25.08.2009 йилдаги ТР) ва ишлаб чиқаришга қўлланилган («Электрокимё завод» Ўзбекистон-Панама Қўшма корхонаси акциядорлик жамияти ва «Навоиазот» акциядорлик жамияти маълумотномалари).

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги.** Гомоген- ва гетероген-каталитик синтез усулида олинган тажриба натижалари ПМР-, ИҚ- ва -масс спектроскопия, элемент анализи, газ-суюқлик ва юпқа қатлам хроматографиялари, СТАТ дастурининг квант-кимёвий РМЗ ярим эмпирик

усуллари орқали исботланган, шунингдек олинган натижаларни математик қайта ишлаш қиймати тажриба қийматига мослиги кўрсатилган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Ишнинг илмий аҳамияти: диметилэтинилкарбинол, метилэтинилкарбинол, этинилциклогексанол, 1-метилфенилэтинилкарбинол асосидаги ацетилен спиртлари ва диоллари, фенол, крезоллар, энант, пеларгон ва циклогексанкарбон кислоталарни атмосфера босимида КОН-ДМСО юқори асосли системада виниллаш реакцияларини қонуниятлари кўрсатилган.

Бутин-3-ол-2, гексин-3-диол-2,5, 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 винил эфирларини дефолиантлик фаоллиги, 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 винил эфирларини нефть-газ саноати металл конструкциялари биокоррозиясига қарши ингибиторлик хоссалари юқори эканлиги аниқланган ва улар биологик фаол препаратлар сифатида фойдаланишга тадбиқ этилган.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Ацетилен ва сирка альдегидидан бутин-3-ол-2, гексин-3-диол-2,5 ва уларни винил эфирлари синтези технологияси яратилган ва ишлаб чиқаришга жорий қилинган (ТР-12-08 КХХТ 2008 йил 30 декабрь, 2009 йил 6 январь ва 11 мартдаги далолатномалар). Бутин-3-ол-2 ўсимлик ўсишини бошқарувчи препарат сифатида, гексин-3-диол-2,5 ва унинг винил эфирлари дефолиант сифатида қўлланилиб, йилига 570 млн. дан ортиқ соф фойда бермоқда («Электрокимё завод» Ўзбекистон-Панама қўшма корхонаси акциядорлик жамияти 321-сонли 2015 йил 16 июнь ва ва «Навои азот» акциядорлик жамияти 03/4545-сонли 2015 йил 16 июндаги маълумотномалари).

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Диссертацияшининг натижалари турли Халқаро ва Республика илмий анжуманларида: «International workshop on biotechnology commercialization and security» Халқаро конференцияси (Тошкент, 2003.); «Биологически активные полимеры: синтез, свойства и применение» Ёш олимлар Халқаро конференцияси (Тошкент, 2003); «XVII Ulusal kimya kongresi» Халқаро конференцияси (Kars-Turkiy, 2004); «Bilikmi маман даярлау-заман талабы» Халқаро регионал илмий-амалий конференцияси (Атакент-Қазахстан, 2004); «ISTIQLOL» Халқаро илмий-техникавий конференцияси (Навоий, 2006); «Химическая технология ХТ<sup>1</sup>07» Халқаро конференцияси (Россия, Москва, 2007); Ўзбекистон микробиологлар съезди (Ташкент, 2008); «Современное состояние и перспективы развития аналитической химии в Узбекистане» Халқаро илмий конференцияси (Ташкент, 2008); «Современное состояние и перспективы развития аналитической химии в Узбекистане», академик Ш.Т.Талиповнинг 90 йиллик юбилейига бағишланган Халқаро илмий конференция (Ташкент, 2009); «Нефть и газ OGU-2010» 14-Халқаро конференция (Ташкент, 2010); «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития» Халқаро илмий-техник конференцияси (Навоий, 2010); «Перспективы развития техники и технологии и достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан» Халқаро илмий-техник

конференцияси (Навоий, 2011); кимё ва кимёвий технология бўйича II Халқаро Қазоғистон-Россия конференцияси (Қазақстан, Қарағанда, 2012); «Proceedings of Turin Polytechnical University in Tashkent» илмий конференцияси (Тошкент, 2012); «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии» Халқаро илмий конференцияси (Новосибирск, 2013); «Современные проблемы и пути освоения нефтегазового потенциала недр» Халқаро илмий-техникавий конференция (Ташкент, 2013); «Перспективы науки и производства химической технологии в Узбекистане» Халқаро илмий конференцияси (Навоий, 2014); «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» III Халқаро конференцияси (Россия-Суздаль, 2014); «Актуальные проблемы науки и техники-2014» VII Халқаро илмий-амалий конференцияси (Россия-Уфа, 2014) ва Республика илмий конференцияларида (2003-2015 йй.) муҳокама қилинган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши.** Диссертациянинг асосий натижалари 71 илмий иш, жумладан 2 дарслик, 38 илмий мақола, Халқаро ва Республика илмий-техникавий конференцияларида 28 маъруза тезислари сифатида чоп қилинган, 3 ЎЗР патенти олинган.

**Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши.** Диссертация компьютер матнида 193 бетдан иборат бўлиб, 72 расм ва 86 жадвални ўз ичига олади ҳамда кириш, 5 та бўлим ва хулосалардан иборат. Ундан ташқари адабиётлар рўйхати ва иловалар келтирилган.

### **Диссертациянинг асосий мазмуни**

**Кириш** қисмида диссертация тадқиқотининг долзарблиги, мақсади ва вазибалари асослаб берилган, муаммонинг ўрганилганлик даражаси, объектлари, тадқиқот предмети ва усуллари, ҳимояга олиб чиқилаётган асосий масалалар, уларнинг илмий ва амалий аҳамияти, олинган натижаларнинг илмий жиҳатдан янгилиги ва татбиқ қилиниш ҳолати, синов натижалари ва нашр қилиниш даражаси кўрсатилган.

Диссертациянинг биринчи боби «**Адабиётлар шарҳи. Органик бирикмаларни ацетилен билан виниллаш**» деб номланади ва виниллаш реакцияларининг асосий қонуниятларига ва қўлланилиш соҳаларига, фенол ва унинг ҳосилалари, карбон кислоталар винил эфирлари синтезига ҳамда винил бирикмаларнинг хоссалари ва қўлланилишига оид адабиётлар таҳлилига бағишланган. Винил бирикмаларнинг кўп соҳаларда кенг қўлланилиши ва турли усулларда синтез қилиниши, саноат миқёсида муҳимлиги жиҳатдан таркибида фаол водород тутган мос равишдаги бирикмаларни ацетилен билан виниллаш усули долзарб эканлиги таъкидланган.

Илмий адабиётларда винил бирикмаларнинг квант-кимёвий ва молекуляр-динамик ҳисоби, шунингдек органик бирикмаларнинг виниллаш жараёнини математик моделлаштириш ҳақидаги маълумотлар мавжуд

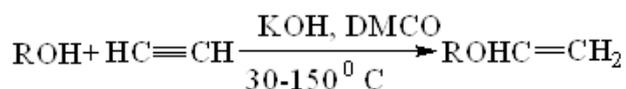
эмаслиги келтирилган. Материалларни таҳлил қилиш асосида диссертацияда қўйилган муаммонинг долзарблиги ва муҳимлиги белгилаб берилган.

Диссертациянинг иккинчи боби «Тажриба қисм. Бошланғич моддалар, виниллаш усули, олинган винил бирикмаларни анализ қилиш ва хоссаларини ўрганиш» деб номланиб, катализаторларни тайёрлаш, гомоген ва гетероген шароитларда виниллаш реакцияларини ўтказиш усуллари ва синтез қилинган бирикмаларнинг структураси ва хусусиятларини таҳлил қилиш методикаларига бағишланган.

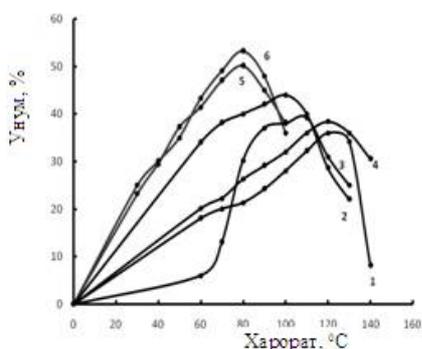
Диссертациянинг учинчи боби «Фаол водород атоми тутган органик бирикмаларни каталитик виниллаш» деб номланади ва алифатик ҳамда ацетилен спиртларини виниллаш реакцияларини системали ўрганиш натижалари батафсил ёритилган. Кротон альдегиди, ацетон ва метилэтилкетон асосида Фаворский, Гриньяр-Июцич ва диазотирлаш методлари ёрдамида ароматик ацетилен спиртларини синтез қилиш ва уларни ацетилен билан виниллаш бўйича олинган натижалар ҳамда уларнинг таҳлили, фенол, крезоллар ва лагохилинни винил эфирларини юқори асосли системада атмосфера босимида винил эфирлари синтези натижалари келтирилган.

Пеларгон, энант ва циклогексанкарбон кислоталарини гетероген шароитда винил эфирларини синтез қилиш ҳолатлари муҳокама қилинган. Карбон кислоталарининг винил эфирлари унумига катализатор табиати ва ҳарорат таъсирини ўрганиш натижалари, шунингдек винил маҳсулотларини юқори асосли система иштирокида атмосфера босимида синтезининг хусусий ва умумий қонуниятлари келтирилган.

Алифатик спиртлар: пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, пентанол ва изопентанолни турли органик эритувчиларда атмосфера босимида юқори асосли КОН-DMCO системасидаги виниллаш жараёнлари системали ўрганилган.

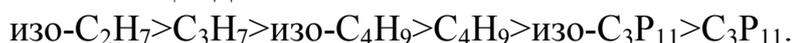


бунда: R = -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

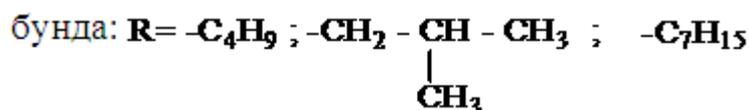


1- Алифатик спиртларини винил эфирлари унумига ҳароратнинг таъсири:  
1-пропил; 2-изопропил; 3-бутил;  
4-изобутил; 5-амил; 6-изо амил спирти

Ўрганилган спиртлар виниллаш реакцияга нисбатан фаоллиги бўйича қуйидаги қаторни ташкил қилди:



Баъзи алифатик спиртларнинг фенилацетилен билан юқори асосли системалар (МОН-DMCO, МОН-DMФА) иштирокидаги гомоген-каталитик реакциялари тадқиқ қилинган ва уларнинг 2-фенилвинил эфирлари ҳосил бўлиши кўрсатилган:

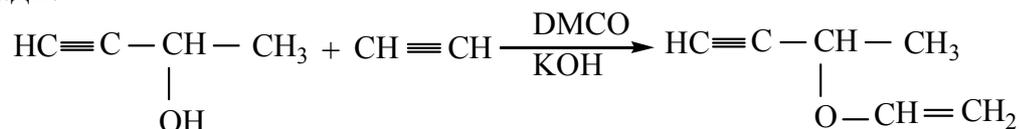


Катализатор сифатида Li, Na ва K гидроксидлари қўлланилган, чунки спиртларни виниллаш шароити кучли ишқорий муҳитни талаб қилади. DMCO, DMФА ва бошқа кутбли эритувчилари шқорлар билан эритмада юқори асосли системани ҳосил қилади, яъни уларнинг асослилиги бир неча қийматга ошади.

Ацетилен ва сирка альдегиди Фаворский усули бўйича реакциясида КОНнинг диэтил эфири суспензиясида бутин-3-ол-2 синтези ва уни виниллаш жараёни ўрганилган. 1-Жадвалда бутин-3-ол-2 синтезининг кинетик параметрлари келтирилган.

Олинган натижалар асосида жараённинг фаолланиш энергияси ҳисобланган ва унинг қиймати 42,3 кж/молга тенглиги аниқланган.

Таъкидлаш керакки, адабиёт маълумотларига кўра спиртларни виниллаш асосан ацетиленнинг ёки суюлтирувчи (инерт газ) нинг юқори босимида ўтказилади. Эритувчи сифатида диметилсульфоксид қўлланилиши реакция боришини осонлаштиради, яъни жараённи атмосфера босимида амалга ошишини таъминлайди. Катализатор сифатида КОН (ацетилен спирти массасига нисбатан 10 %) қўлланилган. Бунда бошланғич ацетилен спирти гидроксил гуруҳи водороди ҳисобига, асосан бутин-3-ол-2 нинг винил эфири ҳосил бўлади:

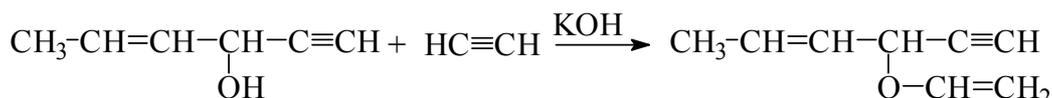


Жараён боришини оптималлаштириш натижалари шуни кўрсатадики, бутин-3-ол-2 винил эфирининг максимал унуми (55,1 % ёки 6,67 моль/л) 105<sup>0</sup>С ҳарорат, реакция давомийлиги 5 соатда, реакция ўртача тезлигининг максимал қиймати эса (13,67 %/соат) 105<sup>0</sup>С ва реакция давомийлиги 3 соатда кузатилди. Жараённинг фаолланиш энергияси қиймати эса 151,9 кж/молга тенг.

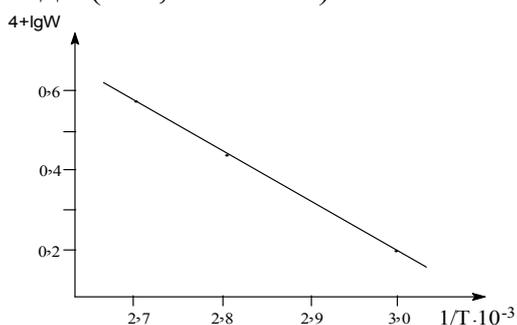
Шунингдек, ацетилен ва кротон альдегидидан синтез қилинган гексен-4-ин-1-ол-3 ни виниллаш реакцияси ҳам тадқиқ қилинган. Катализатор сифатида КОН (ацетилен спирти массасига нисбатан 10%), эритувчи сифатида эса диметилсульфоксид ишлатилган. Бунда, асосан гидроксил гуруҳидаги фаол водород ҳисобига реакция кетиши ва 31% унум билан гексен-4-ин-1-ол-3 нинг винил эфири ҳосил бўлиши аниқланди.

Ацетилен ва сирка альдегиди реакциясида бутин-3-ол-2  
синтезининг кинетик параметрлари

Реакция давомийлиги, соат	Бутин-3-ол-2 унуми, %	Реакциянинг ўртача тезлиги:	
		%/с	моль/л с
Ҳарорат 10 <sup>0</sup> С			
1	4,0	4,0	0,016
2	6,0	3,0	0,012
3	7,0	2,0	0,009
Ҳарорат 5 <sup>0</sup> С			
1	13,0	13	0,052
2	17,0	8,5	0,034
3	22,0	7,3	0,029
Ҳарорат 0 <sup>0</sup> С			
1	32,0	32	0,128
2	37,0	18,5	0,074
3	45,0	15	0,060
Ҳарорат -5 <sup>0</sup> С			
1	40,0	40,0	0,160
2	55,8	27,9	0,112
3	64,4	21,5	0,086



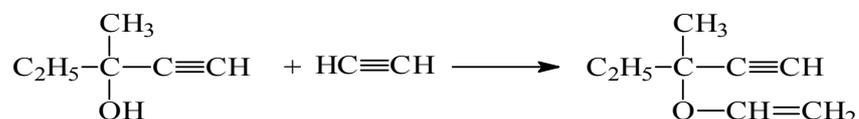
Ҳароратнинг 20-85 °С оралиғида ошиши билан гексен-4-ин-1ол-3 нинг винил эфири унуми 11,0 дан 31,0 % гача ортиши кузатилади, ҳароратнинг янада кўтарилиши эса маҳсулот унумига салбий таъсир кўрсатади. Жараён кинетикаси ўрганилди, Аррениус усулида (2-расм) фаолланиш энергияси ҳисобланди (109,4 кЖ/мол).



2-Расм. Гексен-4-ин-1-ол-3  
ни виниллаш реакциясида  
lgWнинг 1/Тга боғлиқлиги

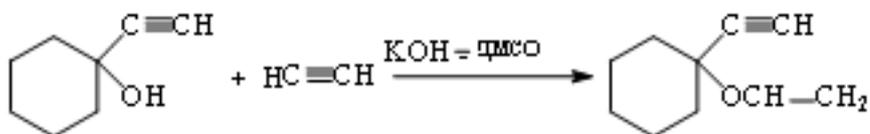
Олинган гексен-4-ин-1-ол-3 винил эфирининг тузилиши ИҚ- ва ПМР-спектроскопия натижалари асосида тасдиқланган.

Синтез қилинган диметилэтинилкарбинол ва метилэтилэтинилкарбинолларнинг юқори асосли КОН-ДМСО системаси иштирокида виниллаш реакцияси тадқиқ қилинган. Жараён схемаси диметилэтинилкарбинол мисолида қуйида келтирилган.

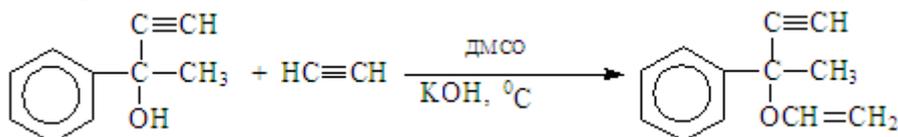


Маҳсулот унумига ҳарорат таъсири ўрганилган ва 80 °С да синтез қилинган винил эфирларининг максимал унуми мос равишда 27,8 ва 38,5 %ни ташкил қилади.

1-Этинилциклогексанолни ацетилен билан ксилол ва ДМСО эритмасида турли ҳароратларда (95-143 °С) виниллаш жараёни ўрганилди ва унинг винил эфири ксилол эритмасида 13 %, ДМСО эритмасида эса 42 % унум билан ҳосил бўлиши кўрсатилди:



Турли ҳароратларда метилфенилэтинилкарбинолни бензол, ксилол, ДМСО иштирокида ацетилен билан виниллаш ўрганилган. Бензол суспензиясида метилфенилэтинилкарбинолнинг винил эфири ҳосил бўлмайди, ксилол ва ДМСО эритмаларида эса мос равишда 12 ва 37 % гача унум билан ҳосил бўлди.



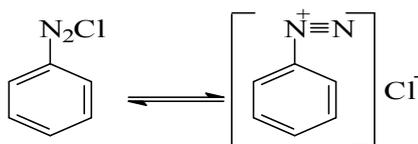
Бутин-3-ол-2 ни сирка альдегиди ва диметилкетон билан реакциясида ацетилен диоли синтези ўрганилди. Бунда сирка альдегидидан гексин-3-диол-2,5 олинди, диметилкетондан эса 2-метилгексин-3-диол-2,5 ҳосил бўлади. Иккиламчи-иккиламчи ацетилен диоли ҳосил бўлишини оптимал шароити: бутин-3-ол-2 ва КОН мол нисбати 1:3-4, ҳарорат 8-10 °С, иккиламчи-учламчи ацетилен диоли синтезида эса мос равишдаги мол нисбат ва +20 °С эканлиги аниқланди.

Гексин-3-диол-2,5 унумининг ҳарорат ва реакция давомийлигига боғлиқлиги ўрганилди ва реакциянинг фаолланиш энергияси ҳисобланди, унинг қиймати 58,6 кЖ/молга тенг бўлиб, жараённинг юмшоқ шароитларда боришини ва маҳсулот унумининг нисбатан юқори бўлишини кўрсатади.

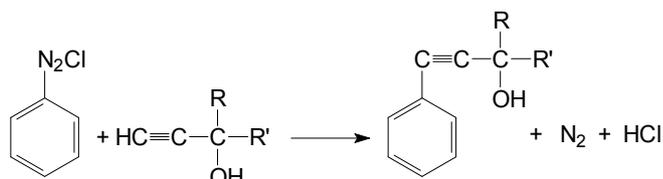
Арилароматик ацетилен спиртларини Фаворский, Гриняр-Иоцич ва диазотлаш методлари ёрдамида синтези тадқиқ қилинган. Ароматик аминларни диазотирлаш методида ҳосил бўлган диаазобирикмалар мис (I) тузлари иштирокида ацетилен спирти билан ўзаро таъсирлашиб фенилацетилен спиртларини ҳосил қилади. Бунда Фаворский ва Гриняр-Иоцич усуллари билан синтез қилинган диметилэтинилкарбинол, метилэтинилкарбинол ва гексен-4-ин-1-ол-3лар қўлланилди. Анилин билан натрий нитриддан суялтирилган хлорид кислотали муҳитда ҳосил бўлган диазотаркибли маҳсулот ҳосил бўлади:



Диазобирикма туз ҳолатда бўлиб, diaзоний катиони ва хлор анионига диссоцияланади:



Паст ҳароратларда diaзоний тузлари эритмада ацетилен спиртлари билан ўзаро таъсирлашиб мос равишдаги ацетилен спиртларини ҳосил қилади:



бунда: 1)  $\text{R}=\text{R}'=-\text{CH}_3$ ; 2)  $\text{R}=-\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=-\text{C}_2\text{H}_5$ ; 3)  $\text{R}=-\text{H}$ ,  $\text{R}'=-\text{CH}=\text{CHCH}_3$

Синтез қилинган ароматик ацетилен спиртларининг юқори асосли  $\text{MOH}$ - $\text{DMCO}$  системаларда гомоген-каталитик усулда виниллаш реакцияси ўрганилган ва уларнинг винил эфирлари ҳосил бўлиши аниқланган. 1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3 мисолида реакция қуйидагича болади:



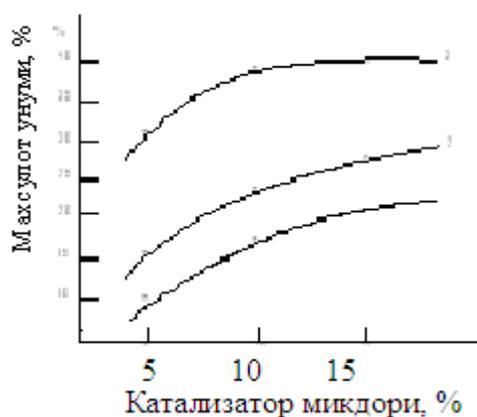
2-Жадвал

Ароматик ацетилен спиртларининг тузилиши ва унуми

Бошланғич ацетилен спирти	Синтез қилинган ароматик ацетилен спирти	Маҳсулот унуми, %
$\text{HC}\equiv\text{CCOH}(\text{CH}_3)_2$ 3-метилбутин-1-ол-3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOH}(\text{CH}_3)_2$ 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3	75,1
$\text{HC}\equiv\text{CCOH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ 3-метилпентин-1-ол-3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3	58,9
$\text{HC}\equiv\text{CCOHC}=\text{CHCH}_3$ гексен-4-ин-1-ол-3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOHC}=\text{CHCH}_3$ 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3	54,5

ЎзР ФА Микробиология институти саноат микробиологияси лабораторияси ходимлари билан ҳамкорликда синтез қилинган ароматик ацетилен спиртларини нефть саноати қувурлари ва нефть омборлари металл конструкциялари биокоррозиясига қарши ингибиторлик хоссаси ўрганилди ва 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ҳамда 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 ни намуналардан ажратиб олинган бактерияларга нисбатан юқори бактерицидлик хоссага эга эканлиги аниқланди.

Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирлари унумига катализаторлар табиати ва миқдори, реакция давомийлиги таъсирлари ўрганилган. 3-Расмда 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 винил эфири унумига катализатор табиати ва миқдори таъсирини ўрганиш натижалари келтирилган.



3-Расм. 1-Фенил-3-метилпентин-1-ол-3 винил эфири унумини катализатор табиати ва миқдорига боғлиқлиги: 1-LiOH, 2-NaOH, 3-KOH

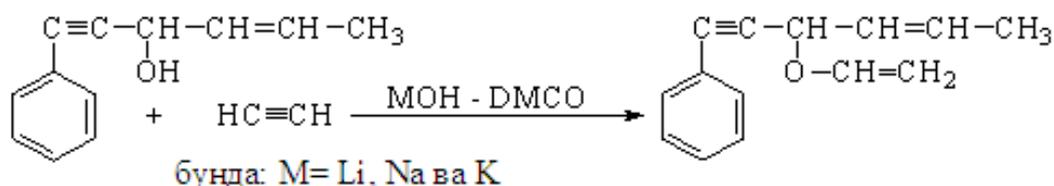
Натижалардан кўринадики, металл катиони радиуси ортиши билан ишқорларни каталитик фаоллиги ва мос равишда винил эфири унуми ҳам ортади. Жараён кинетикаси ўрганилди (3-жадвал) ва реакциянинг фаолланиш энергияси ҳисобланди, унинг қиймати 29,2 кж/молга тенг.

3-Жадвал

1-Фенилгексен-4-ин-1-ол-3 винил эфири синтезининг кинетик параметрлари

Реакция давомийлиги, соат	Ҳарорат, °C	1-Фенил-3-гексен-4-ин-1 винил эфири унуми		Реакциянинг ўртача тезлиги	
		%	моль/л	%/соат	моль/л.соат
4	80	20,7	1,30	5,17	0,32
	100	23,3	1,42	5,82	0,35
	120	34,7	2,09	8,67	0,53
	130	21,0	1,29	5,25	0,33
6	80	33,3	2,07	5,55	0,34
	100	35,8	2,19	5,96	0,37
	120	45,8	2,66	7,63	0,44
	130	40,8	2,50	6,80	0,41
8	80	46,0	2,65	5,75	0,33
	100	51,3	2,83	6,41	0,35
	120	55,7	2,96	6,96	0,37
	130	48,4	2,62	6,05	0,31

Винил эфирлар унумига ароматик ацетилен спирти табиати таъсирини ўрганиш мақсадида 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 ни гомоген муҳитда КОН-ДМСО иштирокида ацетилен билан виниллаш реакцияси амалга оширилди ва унинг винил эфири ҳосил бўлиши аниқланди:



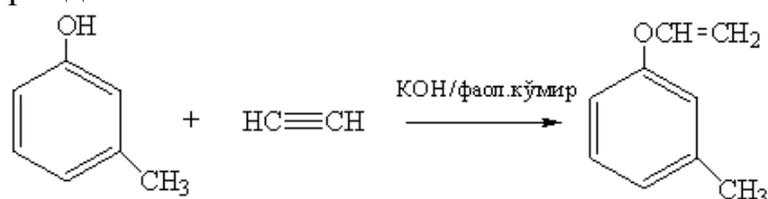
Махсулот унумига катализатор табиати ва миқдорининг, реакция давомийлиги, ҳарорат ва эритувчи табиати таъсирини ўрганиш орқали жараён бориши оптималлаштирилди, 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 винил эфирини максимал унуми 55,7% ни ташкил қилди. Жараён боришининг кинетикаси

тадқиқ қилинди, реакциянинг фаолланиш энергияси ҳисобланди, унинг қиймати 31,5 кЖ/молга тенг.

Фенол ҳалқасига электронодонор ёки электроноакцептор гуруҳини киритилиши виниллаш жараёнида ҳосил бўладиган винил эфирлари унуми ўзгаришига сабаб бўлади.

Фенол, *o*-, *m*- ва *n*-крезолларнинг гомоген-каталитик виниллаш жараёни турли хил ишқорий катализаторлар ва эритувчилар иштирокида тадқиқ қилинди, жараёнда бошланғич маҳсулотларга мос равишда винил эфирлар ҳосил бўлиши аниқланди. 4-Жадвалда жараёнларни оптималлаштириш натижасида олинган винил эфирларни максимал унуми келтирилган. Ўрганилган моддалар виниллаш реакциясидаги фаоллиги бўйича қуйидаги каторни ташкил қилди: фенол < *n*-крезол < *o*-крезол < *m*-крезол.

Ундан ташқари крезолларни гетероген-каталитик усулда виниллаш реакцияси ҳам тадқиқ қилинди ва жараён боришига катализатор ўзагига юттирилган катализатор фаол компоненти-КОН миқдори (катализатор массасига нисбатан), ҳарорат ва крезол табиати каби омиллар таъсири системали ўрганилди. Натижалар шуни кўрсатдики, *o*-, *m*-ва *n*-крезолларнинг гетероген шароитда ацетилен билан ўзаро таъсири натижасида ҳам уларнинг винил эфирлари ҳосил бўлади. Реакция схемаси *m*-крезол мисолида қуйидагича келтирилди:



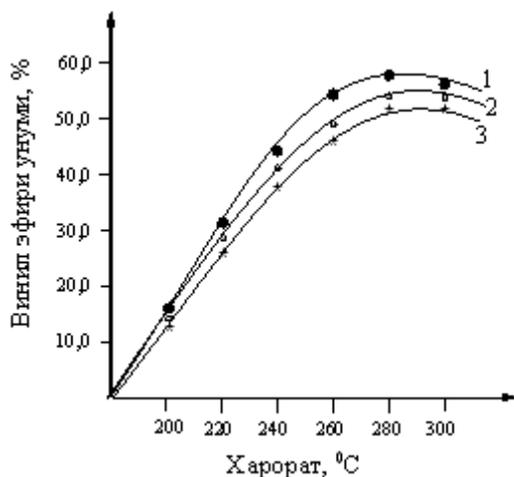
4-Жадвал

Фенол ва крезолларни виниллаш маҳсулоти максимал унуми (эритувчи-ДМСО, катализатор-КОН 10%, реакция давомийлиги 4 соат)

Бошланғич модда	Ҳарорат, °С	Винил эфири унуми, %
фенол	95-100	17-19
<i>o</i> -крезол	110	36
<i>m</i> -крезол	110	43
<i>n</i> -крезол	110	29

Крезолларнинг табиати ва ҳароратни 30 % КОН юттирилган КОН/фаоллангирланг кўмир системасида винил эфирлар унумига таъсирини ўрганиш натижалари 4-расмда келтирилган.

Бундан кўринадики, винил эфирлар унуми крезол табиатига ва ҳароратга боғлиқ. Ҳарорат 300 °С гача ортганда барча крезолларнинг винил эфирлари унуми максимум орқали ўтади ва уларнинг максимал қиймати 280 °С да кузатилади. Унумнинг максимал қиймати *m*-крезол учун 280 °С да 58 % ни ташкил қилади. Фенол ва унинг ҳосилаларини гомоген ваа гетероген усулларда виниллаш реакциясини қиёсий таҳлили шуни кўрсатадики, барча ҳолатларда гетероген усулда маҳсулот унуми гомоген усулга нисбатан юқори бўлди.



4-Расм. Гетероген усулда крезолларни ацетилен билан виниллашда махсулот унумини хароратга боғлиқлиги:

- 1) *m*-крезол; 2) *o*-крезол;  
3) *p*-крезол

Конденсирланган халқали бирикмаларни виниллаш реакциясидаги фаоллигини аниқлаш ва уларни қўлланиш соҳасини кенгайтириш мақсадида лагохилинни ацетилен билан реакцияси тадқиқ қилинди. Лагохилин ва унинг ҳосилалари кенг диапазондаги кон тўхтатувчи хусусията эга. Ҳозирда лагохилин асосида кон тўхтатувчи “Лагоден” препарати ишлаб чиқарилмоқда. Шунинг учун лагохилин асосида янги функционал гуруҳли моддалар синтези, жумладан винил гуруҳли ҳосиласи синтези катта қизиқиш уйғотади. Лагохилинни ажратиб олиш ва виниллаш Ўзбекистон Миллий университети «Табий бирикмалар кимёси» кафедраси ходимлари билан ҳамкорликда амалга оширилди.

Лагохилинни ацетилен билан атмосфера босимида КОН катализатори иштирокида диоксан ва диметилсульфоксид эритмасида гомоген-каталитик виниллаш тадқиқ қилинди. Олинган кристалл махсулот юпка қатламли хроматография (эритувчи этилацетат,  $R_f=0,75$ ) ёрдамида таҳлил қилинди. Элемент анализи амалга оширилди, ИҚ-, ПМР- ва масс-спектрлари олинди.

Элемент анализ натижалари  $C_{24}H_{40}O_5$  брутто формуласини берди, молекуляр массаси 408 га тенг:

Топилди: %	C-70,68	H-9,75	O-19,45
Ҳисобланди: %	C-70,59	H-9,80	O-19,61

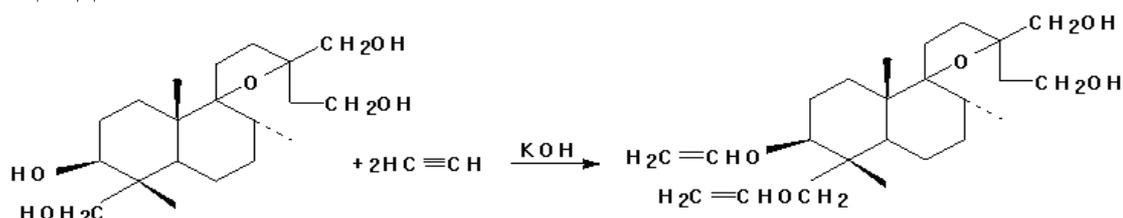
Махсулот ИҚ-спектрида қуйидаги ютилиш соҳалари аниқланди:  $1660\text{ см}^{-1}$  да  $H_2C=CH-$  гуруҳининг валент тебранишига хос ютилиш чизиқлари,  $3400, 3500\text{ см}^{-1}$  соҳаларда гидроксил гуруҳларининг валент тебранишларига хос интенсив ютилиш чизиқлари кузатилди.

Махсулотнинг ПМР-спектрида лагохилин спектридан фарқли равишда  $4,67-4,65$  м.у. соҳасида кватрет шаклдаги винил гуруҳига хос ёйилган резонансли сигналлар кузатилди. Бундан ташқари  $C_3$  даги протонга тегишли ажралмаган частота ўрнига  $3,5-3,7$  м.у.соҳасида дублет-триплет сигнали кузатилди. Бу эса винил гуруҳи айнан  $C_3$  даги протон ҳисобига киритилганлигини кўрсатади.  $3,3-3,6$  м.у.соҳасида  $C_{15}, C_{16}$ га тегишли оксиметилен гуруҳлари протонларига тегишли қийматлар лагохилин спектридаги қийматларга айнан мос келади. Лагохилиннинг ПМР-спектрида  $3,2$  м.у. соҳада  $C_{18}$  даги оксиметилен гуруҳи протонлари кузатилади, махсулот спектрида эса  $3,1$  м.у. соҳада дублет-дублет сигнали кузатилиши иккинчи винил гуруҳини  $C_{18}$  углеродида жойлашганлигини кўрсатади.

Лагохилиннинг виниллаш махсулоти масс-спектрида  $m/z$  408, 390, 211, 67, 83 ионларига хос чизиқлар кузатилади. 408 массали ион винил гуруҳлари

лагохилиннинг  $C_3$ ,  $C_{18}$  углеводлариди винил гуруҳи жойлашган дивинилли молекуляр ионига тегишли. Ушбу молекуляр ион парчаланишидан  $m/z$  211, 167, 83 массали ионлар ҳосил бўлади. Бундан ташқари  $m/z$  390 иони мавжуд бўлиб, у эса 408 молекуляр ионидан бир молекула сув ажраб чиқиши натижасида ҳосил бўлади. Таъкидлаш керакки, лагохилинни масс спектрида  $m/z$  338 массали молекуляр ион мавжуд ва лагохилиннинг  $m/z$  356 молекуляр ионидан бир молекула сув ажралиши натижасида ҳосил бўлади.

Махсулотнинг элемент ва спектрал анализлари таҳлили ишқорий катализаторлар иштирокида лагохилинни ацетилен билан реакцияси 9,13-эпокси-3,18-дивинилокси-15,16-дигидроксилабдан ҳосил бўлиши билан қуйидаги схема асосида боришини кўрсатди. Махсулот унуми 48,6 % ни ташкил қилди:



Нефть таркибидан ажратиб олинган нефть кислоталари: пеларгон, циклогексанкарбон ва энант кислоталарини гетероген-каталитик виниллаш реакциялари амалга оширилди. Пеларгон кислотасининг  $Al_2O_3$ ; фаоллантирилган кўмир/ $Zn(CH_3COO)_2$ ;  $\gamma-Al_2O_3/Zn(CH_3COO)_2$ ;  $\gamma-Al_2O_3/Cd(CH_3COO)_2$  ва  $\gamma-Al_2O_3/Zn(C_8H_{17}COO)_2$  катализаторлари иштирокида ацетилен билан реакцияси натижалари таҳлили шуни кўрсатадики, барча ҳолатларда пеларгон кислотасининг винил эфири ҳосил бўлади ва унинг максимал унуми (55,4 %), алюминий оксидига шимдирилган пеларгон кислотасининг рух тузи катализаторлигида олинди:



Қўлланилган нефть кислоталарини молекуляр массаси ортиши билан уларни виниллаш жараёни юқори ҳароратни талаб қилади, винил эфири унуми эса нисбатан камаяди. Олинган натижалар кўрсатадики (5-жадвал), танланган нефть кислоталари виниллаш жараёнидаги фаоллиги бўйича қуйидаги қаторни ташкил этади:  $C_6H_{11}COOH < C_8H_{17}COOH < C_6H_{13}COOH$ . Уларнинг винил эфирлари унуми мос равишда 53,0; 55,4 ва 63,4 % га тенг.

5-Жадвал

Нефть кислоталарини виниллаш реакциясига катализатор табиатининг таъсири (кислота:ацетилен мол нисбати 1:5, ҳарорат  $300^{\circ}C$ )

Катализатор	Кислоталарнинг винил эфирлари унуми, %		
	энант	пеларгон	Циклогексанкарбон
$\gamma-Al_2O_3$	кам миқдорда	-	-
Фаоллантирилган кўмир/ $Zn(CH_3COO)_2$	43,4	33,2	31,4
$\gamma-Al_2O_3/Zn(CH_3COO)_2$	61,8	51,3	48,5
$\gamma-Al_2O_3/Cd(CH_3COO)_2$	52,7	37,4	35,2
$\gamma-Al_2O_3/Zn(C_{16}H_{13}COO)_2$	63,4		
$\gamma-Al_2O_3/Zn(C_8H_{17}COO)_2$		55,4	
$\gamma-Al_2O_3/Zn(C_6H_{11}COO)_2$			53,0

Диссертациянинг тўртинчи боби «Бирикмаларнинг электрон тузилиши, квант-кимёвий ҳисоблашлари, виниллаш жараёни механизми ва синтез қилинган винил бирикмаларни қўлланилиши» деб номланиб, бошланғич моддалар ва махсулот молекуласининг электрон тузилиши ва квант-кимёвий ҳисоблашларини ўрганишга, виниллаш жараёнини математик моделлаштиришга, олинган натижаларини математик қайта ишлашга ва тажриба натижалари билан солиштиришга ҳамда синтез қилинган винил бирикмаларни таклиф этилган ҳосил бўлиш механизмларига бағишланади.

Молекуланинг айни бир реакциядаги фаоллиги, асосан унинг тузилишига ва энергетик хусусиятларига боғлиқ. Органик молекуланинг реакция марказини аниқлаш қийин ва муҳим вазифалардан ҳисобланади. Квант-кимёвий ҳисоблаш усуллариининг ривожланиши натижасида кимёгарлар тажрибаларни режалаштириш ва йўналтирилган мақсадли махсулотлар синтезини амалга ошириш имкониятига эга бўлди.

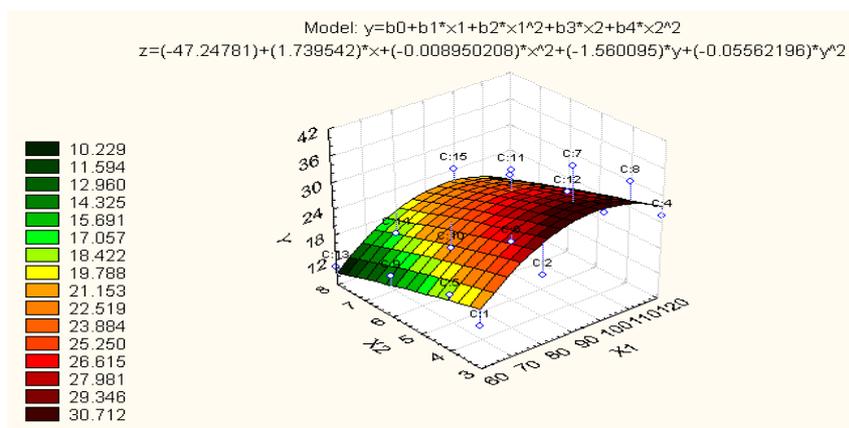
Фенилацетилен, сирка альдегиди, *n*-бутанол ва унинг винил эфири, 1-фенил-2-бутилоксиэтилен, бутин-3-ол-2 ва унинг винил эфири, гексин-3-диол-2,5 ва унинг моно-(ди) винил эфирлари молекулаларининг 3D тузилиши, заряднинг ва электрон зичликнинг тақсимланиши кенг тарқалган Hyper Chem дастурининг полуэмпирик PM3 квант-кимёвий усули ёрдамида тадқиқ қилинди.

Гексин-3-диол-2,5 молекуласида заряд ва электрон зичликнинг атомларда тақсимланишини ўрганиш натижасида, унинг симметрик тузилишга эга эканлиги, нисбатан манфий заряд ва электрон зичлик кислород атомларида йиғилганлиги ва улар ишқорий виниллаш реакциясида бир хил фаолликка эга эканлиги кўрсатилди.

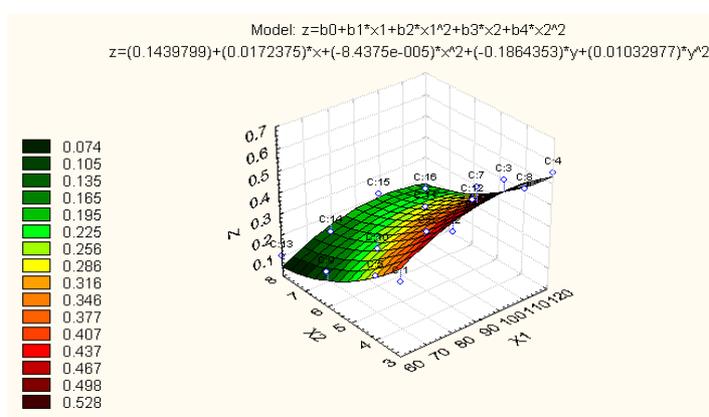
Шунингдек, ацетилен, фенилацетилен, *n*-бутанол, бутин-3-ол-2, гексин-3-диол-2,5, 2-метилгексин-3-диол-2,5, сирка альдегиди, 1-фенил-2-бутилоксиэтилен, бутин-3-ол-2 винил эфири, гексин-3-диол-2,5 нинг моно- ва дивинил эфирлари, 2-метилгексин-3-диол-2,5 нинг моно- ва дивинил эфирлари ва ароматик ацетилен спиртларини (1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 мисолида) квант-кимёвий ҳисоблашлари (умумий энергияси, ҳосил бўлиш энергияси, ҳосил бўлиш иссиқлиги, электрон энергияси, ядро энергияси, дипол моменти, кислород атомининг заряди) ўрганилган. Олинган натижалар турли хил органик бирикмаларнинг аниқ реакция марказларини тушунтиришда ва реакция боришини таҳлил қилишда самарали фойдаланилиши мумкин.

Ўрганилган фаол водородли бирикмаларни виниллаш жараёнини STAT дастурини қўллаш орқали математик моделлаштириш амалга оширилди. Мақсадли функция сифатида винил эфири унуми ва реакция тезлиги қабул қилинди. 1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ни виниллаш жараёнини моделлаштиришда олинган иконограммалар тасвири 5 ва 6-расмларда келтирилган. Бунда ишчи функция сифатида реакция давомийлиги ва ҳарорат олинган, чунки ҳосил бўлган винил эфир унумининг ҳарорат ва реакция давомийлигига боғлиқлиги тахмин қилинганидек экстремал хусусиятга эга

бўлиб, бу эса ушбу параметрларни тажрибаларда танланган оралиғини тўғрилигини тасдиқлайди.



5-Расм. 1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ни виниллаш жараёни иконограммаси



6-Расм. 1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ни виниллаш жараёнида реакция тезлигининг ҳарорат ва реакция давомийлигига боғлиқлик иконограммаси

Аниқланган 1-фенил-метилбутин-1-ол-3 винил эфири унумининг ҳарорат ва реакция давомийлигига боғлиқлик қуйидагича ифодаланади:

$$y = -133,34 + 4,15x_1 - 0,028x_1^2 + 2,78x_2 - 0,47x_2^2 \quad (1);$$

бу ерда:  $y$ -винил эфири унуми (%);

$x_1$ —ҳарорат ( $^{\circ}\text{C}$ );

$x_2$  – реакция давомийлиги (соат).

Реакция тезлигининг ҳарорат ва реакция давомийлигига боғлиқлиги эса қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$z = -18,20 + 0,79x_1 - 0,0052x_1^2 + 4,87x_2 + 0,64x_2^2 \quad (2);$$

бу ерда:  $z$ - реакция тезлиги (моль/л.с  $10^{-4}$ )

$x_1$ – ҳарорат ( $^{\circ}\text{C}$ )

$x_2$  – реакция давомийлиги (соат).

Виниллаш жараёнини оптималлаштиришда технологик параметрлар моҳияти маҳсулот унумининг максимал бўлишига қаратилади:

$$y(x_1, x_2) \rightarrow \max \quad (3)$$

Оптимал ҳолатни аниқлаш учун (1-2) математик моделлаштирилади ва қуйидаги кўринишга келтирилади:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_1^2 + b_3x_2 + b_4x_2^2 \quad (4)$$

ва “ $y$ ” ни ҳар бир  $x_1$  ва  $x_2$  ўзгарувчан катталиқ қиймати бўйича дифференциялаб (5) ифодани ҳосил қиламиз:

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial x_1} = b_1 + 2b_2x_1 = 0 \\ \frac{\partial y}{\partial x_2} = b_3 + 2b_4x_2 = 0 \end{cases} \quad (5)$$

Ушбу тенгламалар системасини ечиш орқали  $x_1$  ва  $x_2$  ни қийматини топамиз:  $x_1 = -\frac{b_1}{2b_2}$ ;  $x_2 = -\frac{b_3}{2b_4}$  (6)  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  ва  $b_4$  қийматларини (1-2)

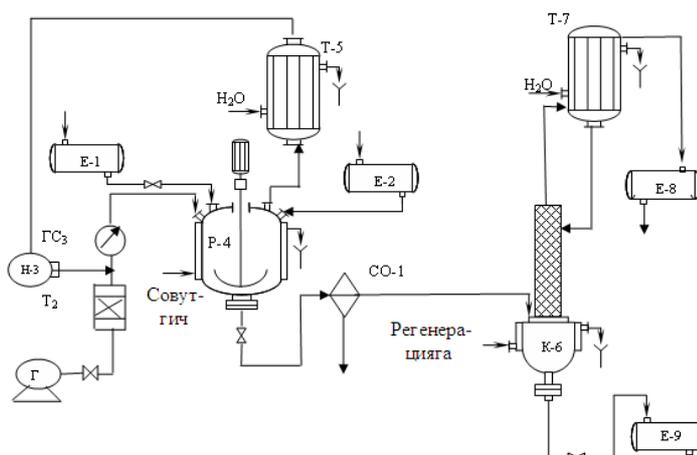
тенгламага қўйиб  $x_1$  ва  $x_2$  ни оптимал қийматини аниқлаймиз:

$$x_1 = 96,7 \text{ } ^\circ\text{C}; x_2 = 4,7 \text{ соат}, y = 42,6 \text{ } \%; z = 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ мол/л.соат.}$$

Диссертациянинг бешинчи боби «**Ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирлари синтези технологияси**» деб номланади ва унда бутин-3-ол-2, 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3, гексин-3-диол-2,5 ва уларнинг винил эфирларини ишлаб чиқариш технологияси таҳлил қилинган, ҳамда технологик жараён ва ишлаб чиқаришнинг материал сарфи ҳисоби келтирилган.

Бутин-3-ол-2 ва гексин-3-диол-2,5 ишлаб чиқариш технологияси (7-расм) Навоий давлат кончилик институти ва “Навоийазот” АЖ ходимлари билан ҳамкорликда яратилди. Жараён даврий, қуввати режалаштириш асосида. Ишлаб чиқилган усул ацетиленни эритувчи (диэтил эфир, тетрагидрофуран, толуол ва бошқалар) ва катализатор-кукунсимон калий ишқори иштирокида  $-40 \text{ } ^\circ\text{C} : +10 \text{ } ^\circ\text{C}$  да сирка альдегид билан конденсациясидан иборат.

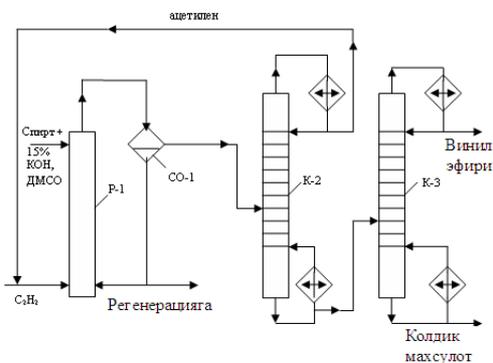
Бутин-3-ол-2 ва гексин-3-диол-2,5 ишлаб чиқаришда қаттиқ ҳолатдаги чиқинди ҳосил бўлмайди. Суюқ ҳолатдаги чиқинди сифатида ишлатилган катализатор-калий гидроксидининг сувли эритмаси ҳосил бўлади ва сақлаш учун йиғичга юборилади. Газ ҳолатда эса реакцияга киришмаган ацетилен чиқади ва газ йиғичда йиғилиб қайта тозалангандан сўнг жараёнга қайтарилади.



7-Расм. Бутин-3-ол-2 ва гексин-3-диола-2,5 ни ишлаб чиқаришнинг технологик схемаси: Г1-ацетилен учун газгольдер; Т2-иссиқлик алмаштиргич; ГС<sub>3</sub> – газ ўлчагич; Р4-реактор; Т5-дефлегматор; Об-гиндиргич; Е7-сув учун идиш; К8-ректификацион колонна; Е9-қолдиқ маҳсулот учун идиш.

Ацетилен Г1 газгольдердан Г2 иссиқлик алмаштиргич орқали Р4 реакторга берилади. Ацетилен сарфи ГС<sub>3</sub> газ ўлчагич орқали амалга оширилади. Реакторда белгиланган миқдорда эритувчи, сирка альдегиди ва калий ишқори жойлаштирилади. Сирка альдегиди  $-5 \div -10^{\circ}\text{C}$  да ацетилен билан тўйинтирилади, реакцияга киришмаган ацетилен қайтадан Р4 реакторга юборилади.

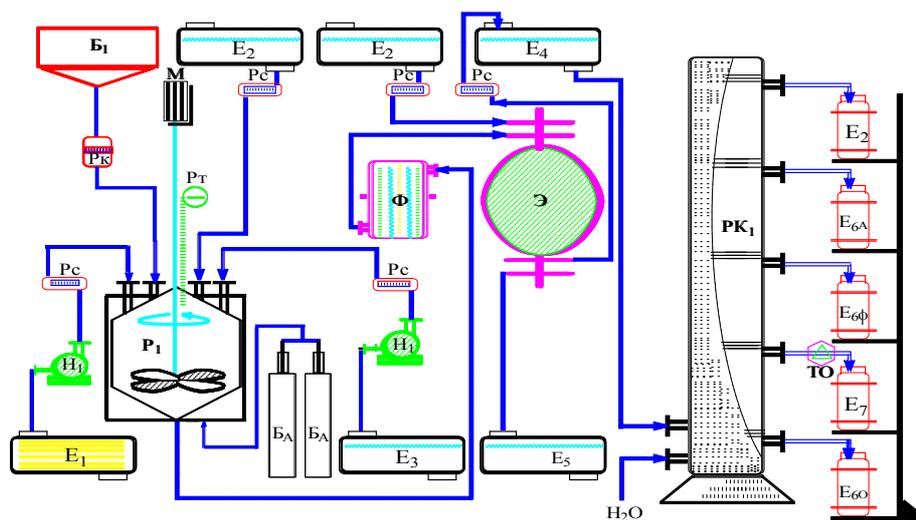
Бутин-3-ол-2 ва гексин-3-диол-2,5 нинг винил эфирларини ишлаб чиқариш технологиясининг схемаси 8-расмда келтирилган. Жараён даврий. Бутин-3-ол-2 Р-1 реакторга берилади,  $+100 \div +105^{\circ}\text{C}$  да КОН-ДМСО каталитик системаси иштирокида ацетилен билан таъсирлашади. Ҳосил бўлган реакцион аралашма СО-1 сепаратор-тиндиргичга юборилади, юқори қисми эриган ацетиленни ажратиш учун К-2 колоннага берилади. К-2 колонна енгил учувчан моддаларни ва ацетиленни ажратиш учун буғ ёрдамида қиздирилади. Реакцияга киришмаган ацетилен жараёнга қайтарилади.



8-Расм. Бутин-3-ол-2 ва гексин-3-диол-2,5 нинг винил эфирларини олишни технологик схемаси: Р-1-реактор, СО-1-сепаратор-тиндиргич, К-2-парлатиш колоннаси, К-3-ректификацион колонна.

К-2 колоннанинг туб қисмидан реакция маҳсулоти К-3 ректификацион колоннага юборилади ва винил эфирни олинади. Суюқ ҳолдаги қолдиқ эса йиғгичга ўтказилади.

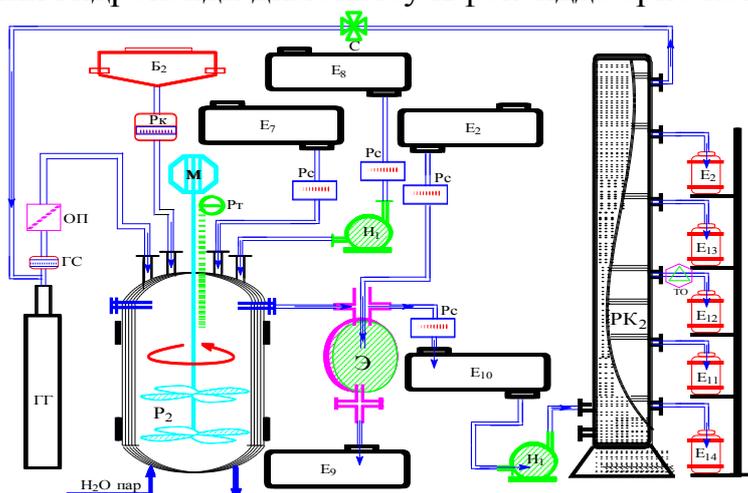
1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва унинг винил эфирини ишлаб чиқаришни технологик схемаси 9-расмда келтирилган. Механик аралаштиргичли Р<sub>1</sub> реакторга Б<sub>1</sub> бункердан КОН, Е<sub>2</sub> идишдан абсолют эфир юборилади ва суспензия ҳосил қилинади. Реакторга Е<sub>1</sub> идишдан фенилацетилен, Е<sub>3</sub> идишдан эса белгиланган тезликда ацетон юборилади. Реактор сиртки қисмидан Б<sub>А</sub> баллондан бериладиган суюқ азот ёрдамида совитилади. Жараён шу шароитда  $-10 \div +10^{\circ}\text{C}$  ҳароратда 8 соат давомида олиб борилади. Ҳосил бўлган катализат Ф филтр орқали экстракторга ўтказилади ва унда абсолют эфирда органик қатлам экстракция қилиниб Е<sub>4</sub> идишда, сувли қатлам эса Е<sub>5</sub> идишда йиғилади. Органик қисм РК<sub>1</sub> ректификацион колоннага юборилади ва кетма-кет ажралиб чиққан диэтил эфир, реакцияга киришмаган ацетон ва фенилацетилен мос равишдаги Е<sub>2</sub>, Е<sub>6а</sub> ва Е<sub>6б</sub> идишларда йиғилади. 1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3  $145-150^{\circ}\text{C}$  да ажралади ва Е<sub>7</sub> идишда, мумсифат қолдиқ маҳсулот эса Е<sub>6в</sub> да йиғилади.



9-Расм. 1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3 олишни технологик схемаси: E<sub>1</sub>-фенилацетилен учун идиш, E<sub>2</sub>- диэтил эфири учун идиш, E<sub>3</sub>- ацетон учун идиш, E<sub>4</sub>- органик қатлам учун идиш, E<sub>5</sub>- сувли қатлам учун идиш, E<sub>6A</sub>- ацетон учун идиш, E<sub>6Ф</sub>- фенилацетилен учун идиш, E<sub>6O</sub>- қолдиқ махсулот учун идиш, E<sub>7</sub>-1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 учун идиш, Н<sub>1</sub>- насос, Б<sub>1</sub> катализатор учун бункер, М- аралаштиргич, Б<sub>A</sub>- суёқ азот баллони, P<sub>1</sub>-реактор, Ф- фильтр, Э-экстрактор, ТО- иссиқлик алмаштиргич, РК<sub>1</sub>-ректификацион колонна, Р<sub>к</sub> – микдор ўлчагич, Р<sub>с</sub>- реагентларни берилиш нисбатини бошқарувчи қурулма, Р<sub>т</sub>- хароратни бошқаргич.

1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ни ацетилен билан виниллаш жараёнининг технологик схемаси 10-расмда келтирилган.

Жараёнда дастлаб P<sub>2</sub> реакторга E<sub>8</sub> идишдан диметилсульфоксид берилади, B<sub>2</sub> бункердан эса аралаштириб турилган ҳолда калий гидроксид юборилади, калий гидроксиди диметилсульфоксидда эриб кетгунча 100 °С



10-Расм. 1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3 нинг винил эфирини олишни технологик схемаси: E<sub>2</sub>- диэтил эфирли идиш, E<sub>7</sub>- 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 учун идиш, E<sub>8</sub>- ДМСО учун идиш, E<sub>9</sub>- сувли эритма учун идиш, E<sub>10</sub>- органик қатлам учун идиш, E<sub>11</sub>- қўшимча махсулот учун идиш, E<sub>12</sub>- винил эфири учун идиш, E<sub>13</sub>- 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 нинг винил эфири учун идиш, E<sub>14</sub>- қолдиқ махсулот учун идиш, Н<sub>1</sub>- насос, Б<sub>2</sub>- катализатор учун бункер, М- аралаштиргич, P<sub>2</sub>- реактор, Э-экстрактор, ТО- иссиқлик алмаштиргич, ГГ- ацетилен учун газгольдер, ГС– газ ўлчагич, РК<sub>2</sub>- ректификацион колонна, Р<sub>к</sub> –микдор ўлчагич, Р<sub>с</sub>- моддаларни берилиш нисбатини бошқарувчи қурулма, Р<sub>т</sub>- хароратни бошқаргич, С-газ йиғич.

атрофида киздирилади. Сўнгра 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 қўшилади ва аралаштириб турилган ҳолда ГГ газгольдердан 34,94 л/соат тезликда ацетилен берилади, 4 соатдан кейин ҳосил бўлган катализат Э экстракторга юборилади ва диэтил эфирида экстракция қилинади. Органик қатлам E<sub>10</sub> идишда, сувли қисм эса E<sub>9</sub> идишда йиғилади. Органик қисм қуритилади ва E<sub>10</sub> идишдан РК<sub>2</sub> ректификацион колоннага юборилади. Бунда кетма-кетликда диэтил эфири, 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 нинг винил эфири ва 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ажралиб чиқади ва мос равишда E<sub>2</sub>, E<sub>12</sub> ва E<sub>13</sub> идишларда йиғилади. Қолдиқ маҳсулот E<sub>14</sub> идишга юборилади, реакцияга киришмаган ацетилен эса тозалаш орқали жараёнга қайтарилади.

## Хулоса

1. Айрим алифатик ва синтез қилинган ацетилен спиртларини, диоллар, фенол ва унинг ҳосилаларини ацетилен ва фенилацетилен билан атмосфера босимида калий гидроксид-диметилсульфоксид юқори асосли системаси иштирокида, нефть кислоталарини эса алюминий оксиди ва фаоллантирилган кўмирга шимдирилган рух тузлари катализаторларида виниллаш жараёни системали ўрганилди. Алифатик спиртларни:

изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>>изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>>изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> ва кислоталарни: C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>COOH < C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>COOH < C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>COOH виниллаш реакциясидаги фаоллик қатори аниқланди. КОН-ДМСО юқори асосли системасининг фаол водородли органик бирикмаларни виниллаш жараёнидаги роли кўрсатилди.

2. 1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 ароматик ацетилен спиртларини Фаворский, Гриньяр-Иоцич ва диазотирлаш усулларида синтези системали тадқиқ қилинди. Жараёнга ҳарорат, реакция давомийлиги, бошланғич моддалар мол нисбати, эритувчи ва катализатор табиати ва миқдори таъсирини ўрганишорқали реакция шароити оптималлаштирилди. Ацетилен спирти синтезида қўлланилган усулларни маҳсулот унуми бўйича самарадорлиги аниқланди:

диазотирлаш < Фаворский < Гриньяр-Иоцич.

3. Тадқиқ қилинган реакцияларнинг кинетик параметрлари аниқланди, винил бирикмалар ҳосил бўлишининг фаолланиш энергиялари ҳисобланди. Қўлланилган бирикмаларнинг электрон тузилиши, зарядларнинг молекулада тақсимланиши, квант-кимёвий ва молекуляр-динамик хусусиятлари ўрганилди. Қўлланилган гидроксил гуруҳли органик бирикмаларда кислородга бириккан водород атомида мусбат заряднинг концентрангани ҳисобига фаол марказ бўлиши ва шу марказлар ҳисобига реакция бориши кўрсатилди. Виниллаш жараёни математик моделлаштирилди, синтез қилинган бирикмаларнинг тузилиши ПМР-, ИҚ- ва масс-спектрлар ёрдамида, таркиби элемент анализ, тозалиги эса ЮҚХ ва ГСХ ёрдамида исботланди. Олинган натижалар асосида винил бирикмалар синтезининг механизми таклиф этилди.

4. Ацетилен ва сирка альдегидидан бутин-3-ол-2 ва гексин-3-диол-2,5 олиш технологияси ҳамда бутин-3-ол-2, гексин-3-диол-2,5 ва уларни винил

эфирлари синтезини технологик регламенти ишлаб чиқилди ва техник шароити яратилди.

5. Бутин-3-ол-2 ва гексин-3-диол-2,5 ларни синов партияси олинди, 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва унинг винил эфири «Навоиазот» АЖ тажриба қурилмасида синтез қилинди. 1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ишлаб чиқаришни технологик регламенти яратилди. Винил бирикмаларни гетероген-каталитик усулда катталаштирилган қурулмада синтез қилиш учун фаоллантирилган кўмир ва калий гидроксиди асосидаги катализаторнинг синов партияси тайёрланди ва қўлланилди.

6. Синтез қилинган бирикмаларни пахта учун дефолиантлик ва буғдойни униб чиқиш даврида ўстирувчи фаоллиги аниқланди. Гексин-3-диол-2,5 ва унинг винил эфирини, 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 ларни винил эфирлари дефолиант, бутин-3-ол-2 эса буғдойни ўсишига самарали таъсир этувчи препарат сифатида қўлланилди.

Бутин-3-ол-2 ни ўсимликни ўстирувчи препарат сифатида импорт махсулот «Далтебу» препаратига нисбатан 1 тоннаси учун иқтисодий самарадорлик 77283212,4 сўм, гексин-3-диол-2,5 ни 1 тоннаси учун эса дефолиант сифатида қўлланилиши импорт «Авгурон Экстра» препаратига нисбатан 152115161 сўм иқтисодий самара бериши кўрсатилди.

Олинган бирикмаларнинг микробиологик фаоллиги ўрганилди ва 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 ларни нефть саноати металл конструкциялари биокоррозиясига қарши фаол ингибиторлиги кўрсатилди ва саноат тажрибаси ўтказишга тавсия қилинди.

7. Бутин-3-ол-2 ва гексин-3-диол-2,5 моддаларини ишлаб чиқариш технологияси яратилди, «Навоиазот» АЖда синовдан ўтказилди ва уларни ишлаб чиқаришнинг материал сарфи ҳисобланди. 1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ва унинг винил эфирини ишлаб чиқаришнинг технологик регламенти ва 2,5-дивинилоксигексин-3 нинг техник шароити яратилди.

8. 1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3 ни атмосфера босимида ацетилен билан гомоген-каталитик ва нефть кислоталарини ишлаб чиқилган гетероген-каталитик виниллаш усули Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети кимё факультети ва Қарши давлат университети «Нефть ва табиий газ кимёси» мутахассислиги магистрантларига лаборатория машғулоти ўтишда қўлланилмоқда.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ 16.07.2013.Т.08.01 ПРИТАШКЕНТСКОМ  
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ  
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК**

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**НУРМАНОВ СУВАНКУЛ ЭРХАНОВИЧ**

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВИНИЛИРОВАНИЕ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ  
АКТИВНЫЕ АТОМЫ ВОДОРОДА**

**02.00.14 - Технология органических веществ  
и материалов на их основе**

**(технические науки)**

**АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ**

**Ташкент - 2015**

**Тема докторской диссертации зарегистрирована за 12.05.2015/В2015.2.Т.471 в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.**

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский) размещен на веб-странице по адресу [www.tkti.uz](http://www.tkti.uz) и информационно-образовательном портале ZIYONET по адресу [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)

**Научный консультант:**

**Икрамов Абдувахоб**  
доктор технических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Магрупов Фарход Асадуллаевич**  
доктор технических наук, профессор

**Махсумов Абдухамид Гафурович**  
доктор химических наук, профессор

**Сайфутдинов Рамзиддин Сайфутдинович**  
доктор технических наук, профессор

**Ведущая организация:**

**Узбекский химико-фармацевтический научно-исследовательский институт**

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г. в «\_\_\_» часов на заседании научного совета 16.07.2013.Т.08.01 при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-21; факс: (99871) 244-79-17; e-mail:tkti\_info@mail.ru.).

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института № \_\_\_\_\_, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32.Тел.:(99871)244-79-21).

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 года.  
(протокол рассылки № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 2015 г.).

**С.М.Туробжонов**

Председатель научного совета по присуждению учёной степени доктора наук д.т.н., профессор

**А.С.Ибодуллаев**

Ученый секретарь научного совета по присуждению учёной степени доктора наук д.т.н., профессор

**Г.Р.Рахмонбердиев**

Председатель научного семинара при научном совете по присуждению учёной степени доктора наук д.х.н., профессор

## Введение (аннотации докторской диссертации)

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В настоящее время виниловые производные органических соединений весьма широко используются в науке и экономике в качестве ценных мономеров и полупродуктов. В тоже время они являются основой получения полимеров специального назначения, сорбентов, инсектицидов, красителей, пигментов, лекарственных препаратов, фоточувствительных материалов, биологически активных соединений, а также применяются для получения окрашенных пленок, пластиков, волокон, в качестве аналитических реагентов при определении ионов различных металлов, термостабилизирующих, антиокислительных и фотосенсибилизирующих добавок к полимерам.

Известны различные методы синтеза простых и сложных виниловых эфиров ацетиленовых спиртов и диолов, некоторых циклических соединений, содержащих гидроксильные группы, среди которых наиболее универсальным и удобным является одностадийное винилирование ацетиленом органических соединений, содержащих в своем составе активные атомы водорода, к числу которых относятся спирты, диолы, фенолы, карбоновые кислоты и др.

Как правило, виниловые эфиры синтезируют винилированием соответствующих органических соединений ацетиленом или его монозамещенными производными при высоких давлениях с весьма высокими выходами. Немаловажно также и то обстоятельство, что проведение таких процессов требует труднодоступной, дорогостоящей аппаратуры и строгого соблюдения особых, специфичных условий техники безопасности, а также необходимость и важность учета степени взрыво- и огнеопасности ацетилена и его производных при высоких давлениях.

В последние годы в органическом синтезе, особенно при винилировании ацетиленовыми соединениями различных веществ, содержащих активные атомы водорода, значительно возрос интерес к применению высокоосновных систем. Существенна также роль систем катализатор–растворитель, действие которых основано на синергизме двух или нескольких оснований при повышении активности их анионов за счет превращения ионов металла в объемные комплексные катионы с делокализованным зарядом.

Винилирование ацетиленовых спиртов и диолов, некоторых циклических соединений, содержащих гидроксильные группы, а также технологические параметры этого процесса изучены крайне не достаточно и поэтому их винилирование в присутствии различных по природе и концентрации катализаторов, органических растворителей и высокоосновных сред является весьма важной и актуальной задачей современной органической химии.

Для выполнения задач постановления Президента Республики Узбекистан ПП-272 от 31 января 2006 года «О мерах по усовершенствованию планов защиты сельскохозяйственных растений и система мероприятий по обеспечению химическими препаратами» данная диссертационная работа имеет определенное значение.

**Связь исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики.** Настоящая работа выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологии Республики Узбекистан ОТ-ФЗ – «Химия, биология и медицина»;ППИ-12. Новые технологии получения органических, неорганических, полимерных и других естественных материалов.

**Международный обзор научных исследований по теме диссертации.**

В области химии ацетилена научно-практические исследования проведены многими ведущими научными центрами мира, в том числе в институте органической химии, в институте кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии Наук, Российского государственного университета имени Губкина, в университете Какатия (Индия), в университете Ковентри (Великобритания), в университете Аликанта (Испания), в университете Токоху и Токийского технологического институте (Япония) и в Шанхайском институте органической химии (Китай).

Исследована и внедрена в производстве синтез и изучению структура и свойств функциональных производных ацетилена, содержащие гетероатомы (Иркутский институт химии), свойств виниловых производных ацетиленовых соединений (Российского государственного университета имени Губкина), селективному гидрированию ацетиленовых спиртов (Университет Аликанта), синтез энантимеров ацетиленовых соединений (Университет Токоху), реакция терминальными ацетиленами (Шанхайский институт органической химии).

В настоящее время по проблемам синтеза и свойствам ацетиленовых соединений, разработки технологии их получения проводятся научно исследовательские работы в приоритетных направлениях.

**Степень изученности проблемы.** В развитии химии ацетилена в Узбекистане особое место занимают научные работы Ф.К.Курбанова, Т.С.Сирлибаева, Д.Юсупова, А.Г.Махсумова, К.М.Ахмерова., А.Икрамова, Б.Ф.Мухиддинова, а в мире Б.А.Трофимова, О.Н.Темкина, Р.М.Флида, Л.Б.Фишера, И.Л.Котляревского, А.А.Петрова, Б.Гусева, А.В.Шелкунова, Пару Рам Пао, Л.Панивника, Йоко Ямамото, Вiao Jiang и др.

В настоящее время в этой области синтезируются лекарственные препараты, выявляются их биологические, а также микробиологические свойств и на их основе синтезируются полупроводниковые материалы.

Проводятся научные исследования по оптимизации синтеза ароматических ацетиленовых соединений и их виниловых эфиров при атмосферном давлении, разработке технологии их синтеза и математическому моделированию процессов.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ** отражена в фундаментальных и прикладных грантах, выполненных в Национальном университете Узбекистана «Исследование процессов каталитического синтеза новых органических веществ реакциями ацетилена и его производных с карбонильными соединениями и акрилонитрилом» (5Ф.2.11.2.№ 01970006222, 1995-1999 гг.),

«Разработка эффективных методов синтеза новых виниловых соединений на основе фенола и его производных» (Грант №21/99, 1999-2001 гг.), «Синтез новых виниловых соединений на основе аминов и изыскание области их применения» (Грант 19/2000, № 01.200010392, 2000-2002 гг.), «Бактериальная коррозия нефтепромысловых трубопроводов (железных и стальных нефтехранилищ) и пути ее предотвращения» (Грант ФА-А6-Т026, 2009-2011 гг.), «Разработка технологии производства противокоррозионных биоцидов нового поколения и их опытно-промышленное испытание на предприятиях НХК «Узбекнефтегаз» (Грант КА6-001, 2012-2014 гг.).

**Целью исследования является** разработка научно-технических основ оптимизации винилирования ацетиленовых спиртов и диолов, некоторых циклических соединений, содержащих гидроксильные группы, нефтяных кислот ацетиленом и его производными.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи исследования:**

исследование реакции каталитического винилирования выбранных алифатических, ацетиленовых спиртов и диолов, фенола и его производных, логохилина и нефтяных кислот ацетиленом в присутствии высокоосновной системы КОН-ДМСО при атмосферном давлении;

исследование реакции гомогенно- и гетерогенно-каталитического винилирования выбранных органических соединений в присутствии высокоосновной системы КОН-ДМСО при атмосферном давлении, определение влияния природы и количества катализаторов, а также органических растворителей, температуры и продолжительности реакции на выход синтезированных виниловых соединений;

выявление роли высокоосновной системы КОН-ДМСО в реакциях винилирования выбранных органических соединений при атмосферном давлении;

изучение кинетики осуществленных реакций и проведение расчетных значений энергии активации винилирования в каждом отдельном случае;

проведение квантово-химических и молекулярно-динамических расчетов выбранных соединений и синтезированных виниловых производных на их основе, а также математическое моделирование процесса их винилирования;

выявление предполагаемых механизмы образования синтезированных виниловых соединений каталитическими реакциями винилирования выше указанных соединений ацетиленом;

исследование дефолирующей активности бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5, виниловых эфиров 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3; ингибирующих свойств 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 при биокоррозии металлических поверхностей;

разработка технология синтеза бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5, 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и их виниловых эфиров.

**Объектом исследования** являются ацетиленовые спирты и диолы, некоторые циклические соединения, содержащие гидроксильные группы, нефтяные кислоты, а также катализаторы на основе щелочей.

**Предмет исследования** виниловые эфиры на основе диметилэтинилкарбинола, метилэтилэтинилкарбинола, 1-этинилциклоцексанола, метилфенилэтинилкарбинола, фенола, крезолов; энантовой, пеларгоновой, циклогексанкарбоновой кислот и высокоосновная система КОН-ДМСО.

**Методы исследования.** Химические, физико-химические, технологические и современные компьютерные программы.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

синтезированы виниловые производные ацетиленовых спиртов и диолов, фенола и его производных, а также лагохилина; энантовой, пеларгоновой и циклогексанкарбоновой кислот при атмосферном давлении;

выявлена роль высокоосновной системы КОН-ДМСО при винилировании выбранных органических соединений;

определено пространственное строение синтезированных ароматических ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров, распределение электронной плотности в их молекулах, проведены квантово-химические и молекулярно-динамические расчеты молекул и создана математическая модель процессов винилирования;

установлены дефолирующая активность бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5; виниловых эфиров 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3; ингибирующее действие 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 на биокоррозию металлических поверхностей нефтехранилищ;

разработана технология синтеза виниловых эфиров ароматических ацетиленовых спиртов.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

разработаны теоретические предпосылки и методики винилирования соединений, содержащих активные атомы (атом) водорода, ацетиленом при атмосферном давлении;

выявлены дефолирующая активность бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5; виниловых эфиров 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 и ингибирующее действие 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 на биокоррозию металлических поверхностей нефтехранилищ (акт испытания от 06.01.2009 года);

рассчитан материальный баланс производства бутин-3-ола-2; гексин-3-диола-2,5, который апробирован в АО «Навоиазот» (акт от 01.02.2009 года);

разработаны технологический регламент производства 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и его винилового эфира и технические условия синтеза 2,5-дивинилоксигексин-3 (ТР от 25.08.2009 года) и внедрены в производство (справки совместно Узбекско-Панамское предприятие-акционерное общество «Электрохимзавод» и акционерное общество «Навоиазот»).

**Достоверность результатов исследований** подтверждается тем, что состав, чистота и структура синтезированных соединений гомогенно- и гетерогенно-каталитическими способами винилирования, доказаны элементарным анализом, газо-жидкостной и тонкослойной хроматографией; ПМР-, ИК- и масс-спектроскопией, полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ и использованием программы STAT, а также математической обработкой полученных результатов.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Научная значимость полученных результатов исследования заключается в выявлении закономерностей каталитического винилирования фенола, крезолов, ацетиленовых спиртов и диолов: диметилэтинилкарбинола, метилэтилилкарбинола, 1-этинилциклогексанола, метилфенилэтинилкарбинола; энантовой, пеларгоновой и циклогексанкарбоновой кислот ацетиленом в присутствии высокоосновной системы КОН-ДМСО при атмосферном давлении, предложены механизмы образования синтезированных виниловых соединений.

Выявлены дефолирующая активность бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5 и виниловых эфиров 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3; ингибирующее действие 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 на биокоррозию металлических конструкций нефтегазовой отрасли и применены в качестве биологически активных препаратов.

**Внедрение результатов исследования.** Разработанная технология получения бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5 и их виниловых эфиров из ацетилена и ацетальдегида внедрена в производство (ТР-12-08 КХХТ от 30 декабря 2008 года, акты 6 июня и 11 марта 2009 года). Бутин-3-ол-2 в качестве регулятора роста; гексин-3-диол-2,5 и его виниловые эфиры в качестве дефолиантов внедрены в производство и годовой экономический эффект от их использования составляет более 570 млн сум (справки из «Совместного Узбекско-Панамского предприятия-акционерного общества «Электрохимзавод» 321 от 16 июня 2015 года и Акционерного общества «Навоизот» 03/4545 от 16 июня 2015 года).

**Апробация результатов исследования.** Основные положения диссертационной работы доложены на различных Международных и Республиканских форумах: Международной конференции «International workshop on biotechnology commercialization and security» (Ташкент, 2003); Международной конференции молодых ученых «Биологически активные полимеры: синтез, свойства и применение» (Ташкент, 2003); Международной конференции «XVII Ulusal kimya kongresi», (Kars-Turkiy, 2004); Межрегиональной научно-практической конференции «Bilikmi маман даярлау–заман талабы» (Атакент-Казахстан, 2004); Международной научно-технической конференции «Istiqloq» (Навоий, 2006); Международной конференции «Химическая технология ХТ<sup>1</sup>07» (Москва, 2007); Ўзбекистон микробиологлар съезди (Ташкент, 2008); Международной научной конференции «Современное состояние и перспективы развития

аналитической химии в Узбекистане» (Ташкент, 2008); Международной научной конференции «Современное состояние и перспективы развития аналитической химии в Узбекистане», посвященной 90-летию академика Талипова Ш.Т. (Ташкент, 2009); 14-ой Международной конференции «Нефть и газ OGU-2010» (Ташкент, 2010); Международной научно-технической конференции «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития» (Навоий, 2010); Респ. научно-прак. конференции «Актуальные проблемы химии комплексных соединений» (Ташкент, 2011); Респ. научно-техн. конференции «Перспективы развития техники и технологии, достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан» (Навоий, 2011); Международной конференции «Нефть и газ» (Лондон, 2011); II-ой Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии (Казахстан, Караганда, 2012); Международной конференции «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии» (Новосибирск, 2013); Международной научной конференции «Перспективы науки и производства химической технологии в Узбекистане» (Навоий, 2014); III Международной конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Россия-Суздаль, 2014); VII Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники-2014» (Россия-Уфа, 2014) и Республиканских научных конференциях (2003-2015 гг.).

**Опубликованность результатов исследования.** Основное содержание работы опубликовано в 71 научных работах, в том числе 2 учебниках, 38 научных статьях в зарубежных и Республиканских изданиях, 28 тезисах докладов; получено 3 патента РУз.

**Объём и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, приложения, содержит 193 страниц текста, включает 72 рисунка и 86 таблиц.

### **Основное содержание диссертации**

**Во введении** обосновываются актуальность, цель и задачи исследования, приведены степень изученности проблемы, объекты, предметы и методы исследований, научная и практическая значимость, научная новизна полученных результатов и их реализация, апробированность и опубликованность.

Первая глава диссертации называется «**Обзор литературы. Винилирование ацетиленом органических соединений**» и посвящена анализу литературных материалов, освещающих основные закономерности реакций винилирования и области применения синтезированных веществ, синтез виниловых эфиров фенола, его производных и карбоновых кислот, а также свойства и применение виниловых соединений. Отмечено, что последние широко применяются во многих отраслях и синтезируются

различными способами, среди которых по промышленной важности наиболее актуальным является винилирование соединений, содержащих активный атом водорода, ацетиленом.

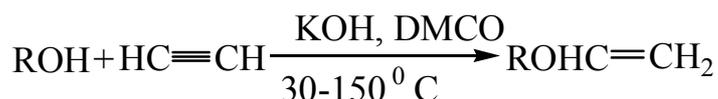
Показано, что в литературе отсутствуют сведения о квантово-химических и молекулярно-динамических расчетах молекул виниловых соединений, а также математическом моделировании процессов винилирования органических соединений. На основе обсуждения материалов сформулированы актуальность и важность проблемы в предлагаемой диссертационной работе.

Вторая глава диссертации называется «**Экспериментальная часть. Исходные вещества, методика винилирования, анализ и исследование свойств полученных виниловых соединений**» и посвящена методикам приготовления катализаторов, проведению реакций винилирования в гомогенных и гетерогенных условиях и методам анализа структур и свойств синтезированных соединений.

Третья глава диссертации называется «**Каталитическое винилирование органических соединений, содержащих активные атомы водорода**» и в ней подробно обсуждены полученные результаты систематического изучения винилирования алифатических и ацетиленовых спиртов. Приводятся результаты и обсуждение по синтезу ароматических ацетиленовых спиртов на основе кротонового альдегида, ацетона и метилэтилкетона методами Фаворского, Гриньяра-Иоцича, diazотирования и их винилирования ацетиленом. Приведены синтезы виниловых эфиров фенола и его производных, в частности *o*-, *m*- и *n*-крезолов и лагохилина при атмосферном давлении в присутствии высокоосновных систем.

Обсуждены синтезы виниловых эфиров пеларгоновой, энантовой и циклогексанкарбоновой кислот в гетерогенных условиях и показано влияние природы катализатора и температуры на выход их виниловых эфиров. Приводятся специфические и общие закономерности синтеза их виниловых производных при атмосферном давлении в присутствии высокоосновной системы.

Систематически исследовано винилирование алифатических спиртов: пропанола, изо-пропанола, бутанола, изо-бутанола, пентанола и изо-пентанола в присутствии высокоосновной системы КОН-DMCO при атмосферном давлении в различных органических растворителях. При этом образуются их виниловые эфиры по схеме:



где R = -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

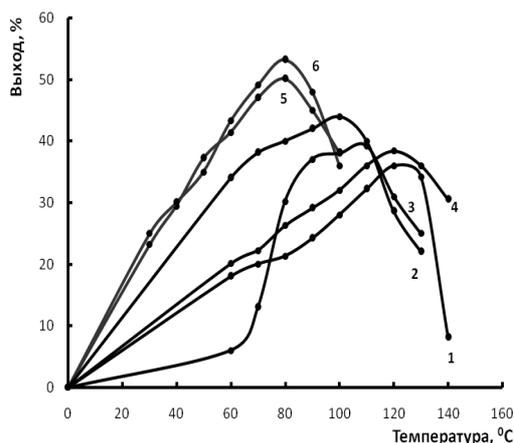
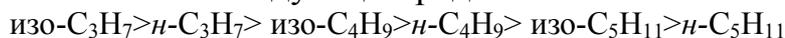
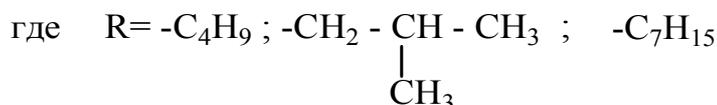


Рис. 1. Зависимость выхода виниловых эфиров алифатических спиртов от температуры реакции: 1- *n*-пропилового; 2-изо-пропилового; 3- *n*-бутилового; 4-изо-бутилового; 5- *n*-амилового; 6-изо-амилового спиртов

По активности в реакции винилирования изученные алифатические спирты можно расположить в следующий ряд:



Исследованы гомогенно-каталитические реакции некоторых алифатических спиртов с фенилацетиленом в присутствии высокоосновных систем (МОН-ДМСО, МОН-ДМФА) и при этом установлено образование их 2-фенилвиниловых эфиров по схеме:



В качестве катализаторов использованы гидроксиды Li, Na, и K, выбор которых обусловлен тем, что для винилирования спиртов требуется щелочная среда. В растворе таких полярных растворителей, как ДМСО, ДМФА и др., щелочи дают высокоосновные системы, т.е. их основность увеличивается в несколько раз.

Исследован синтез ацетиленового спирта-бутин-3-ола-2 по методу Фаворского реакцией ацетилена с уксусным альдегидом (табл.1), а также и его винилирование.

На основе результатов эксперимента рассчитана энергия активации процесса, которая равна 42,3 кДж/моль.

Необходимо отметить, что согласно литературным данным винилирование спиртов, в основном, проводится при высоких давлениях ацетилена или разбавителя - инертного газа. Применение диметилсульфоксида в качестве растворителя облегчает протекание реакции, т.е. ее можно провести при атмосферном давлении. В качестве катализатора использован КОН (10 % от массы ацетиленового спирта). При этом, в основном, образуется виниловый эфир бутин-3-ола-2 за счет атома водорода гидроксильной группы исходного ацетиленового спирта:

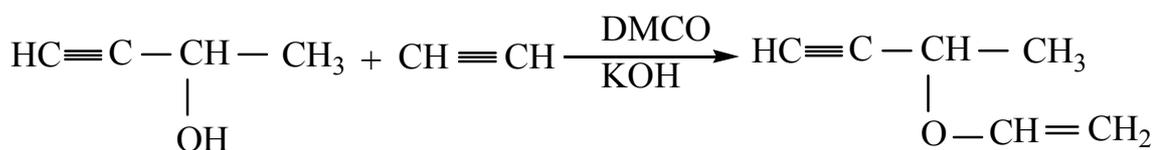


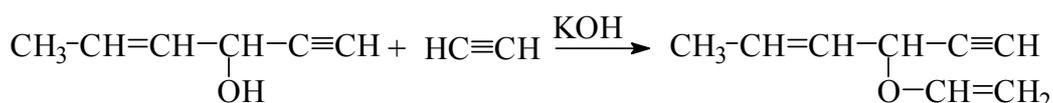
Таблица 1

Некоторые кинетические параметры синтеза бутин-3-ола-2 реакцией ацетиленом с уксусным альдегидом

Продолжительность реакции, час	Выход бутин-3-ола-2, %	Средняя скорость реакции:	
		%/час	моль/л. час
Температура 10 <sup>0</sup> С			
1	4,0	4,0	0,016
2	6,0	3,0	0,012
3	7,0	2,0	0,009
Температура 5 <sup>0</sup> С			
1	13,0	13	0,052
2	17,0	8,5	0,034
3	22,0	7,3	0,029
Температура 0 <sup>0</sup> С			
1	32,0	32	0,128
2	37,0	18,5	0,074
3	45,0	15	0,060
Температура -5 <sup>0</sup> С			
1	40,0	40,0	0,160
2	55,8	27,9	0,112
3	64,4	21,5	0,086

Результаты показали, что его максимальный выход (55,1 % или 6,67 моль/л) наблюдается при 105<sup>0</sup>С и продолжительности реакции 5 часов. Максимальная скорость реакции при 105<sup>0</sup>С и при продолжительности 3 часа составляет 13,67 %/час. Рассчитана энергия активация его образования, которая равна 151,9 кДж/моль.

Также исследовано винилирование гексен-4-ин-1-ола-3, синтезированного из ацетиленом и кротонового альдегида. В качестве катализатора использован КОН (10 масс.% от массы ацетиленового спирта), растворителем служил диметилсульфоксид. При этом, в основном, образуется виниловый эфир за счет атома водорода его гидроксильной группы с выходом 31 %.



Наблюдается, что с возрастанием температуры в интервале 20-85<sup>0</sup>С выход винилового эфира соответственно увеличивается от 11,0 до 31,0%, а дальнейшее повышение температуры отрицательно сказывается на его выход. Исследована кинетика синтеза и по методу Аррениуса (рис.2.) рассчитана энергия активация, которая составляет 109,4 кДж/моль.

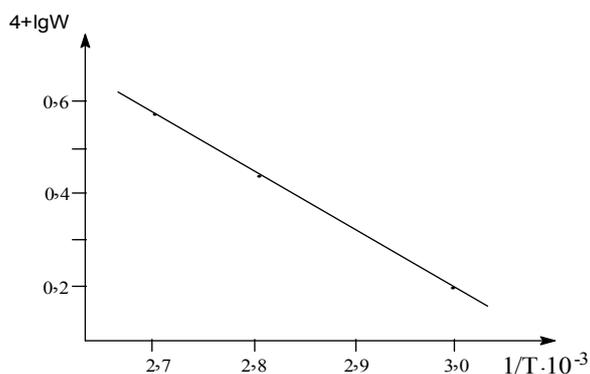
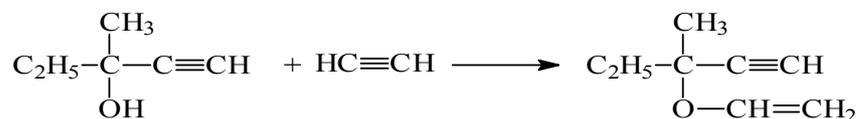


Рис.2. Зависимость  $\lg W$  от  $1/T$  для винилирования гексен-4-ин-1-ола-3

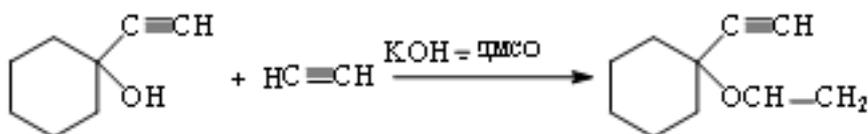
Структура синтезированного винилового эфира подтверждена данными ИК- и ПМР-спектроскопии.

Было исследовано винилирование синтезированных диметилэтинилкарбинола и метилэтинилкарбинола в присутствии высокоосновной системы КОН-ДМСО. Реакция протекает в случае метилэтинилкарбинола по схеме:

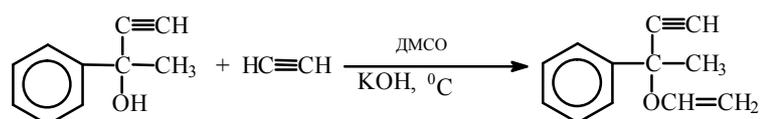


Максимальный выход виниловых эфиров составляет соответственно 27,8 и 38,5%, при этом показано, что он сильно зависит от температуры (максимальный выход наблюдается при 80°C).

Проведено винилирование 1-этинилциклогексанола ацетиленом в растворах ксилола и ДМСО при различных температурах (95-143°C) и показано, что в случае ксилола его виниловый эфир образуется с выходом 13% по исходному спирту. В присутствии же ДМСО при одинаковых условиях целевой продукт образуется с выходом 42%:



Было изучено винилирование метилфенилэтинилкарбинола ацетиленом в присутствии бензола, ксилола и ДМСО при различных температурах. Показано, что в присутствии бензола его виниловый эфир не образуется, а в растворах ксилола и ДМСО он синтезируется с выходом до 37%:

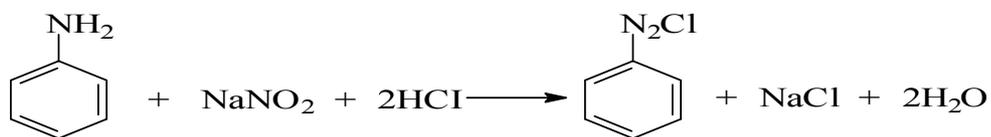


Исследован синтез ацетиленовых диолов взаимодействием бутин-3-ола-2 с уксусным альдегидом и диметилкетонем, при этом соответственно образуются гексин-3-диол-2,5 и 2-метилгексин-3-диол-2,5. Оптимальными условиями получения вторично-вторичного ацетиленового диола являются:

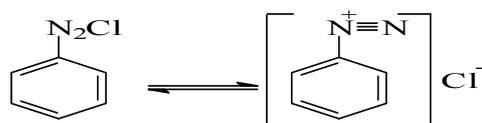
соотношение бутин-1-ола-3 и КОН 1:3-4, температура 8-10<sup>0</sup>С, а синтеза вторично-третичного ацетиленового диола помимо указанного соотношения спирта и щелочи оказалась сравнительно высокая температура (+20<sup>0</sup>С).

Изучена зависимость выхода гексин-3-диола-2,5 от температуры и продолжительности реакции и рассчитана энергия активация реакции его образования, которая равна 58,6 кДж/моль.

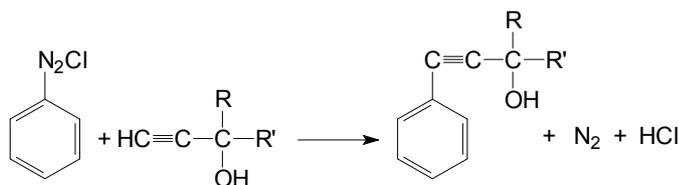
Исследован синтез арилароматических ацетиленовых спиртов методами Фаворского, Гриньяра-Иоцича и диазотирования. По методу диазотирования ароматических аминов образующиеся диазосоединения взаимодействуют с ацетиленовыми спиртами в присутствии соли меди (I) с образованием фенилацетиленовых спиртов. При этом были использованы диметилэтинилкарбинол, метилэтилэтинилкарбинол, гексен-4-ин-1-ол-3, полученные по методам Фаворского и Гриньяра-Иоцича. Было установлено, что диазосоставляющий продукт на основе анилина, синтезированный взаимодействием последнего с нитритом натрия в среде разбавленной соляной кислоты, образуется в стабильном виде:



Образующиеся диазосоединения представляют собой солеобразные соединения, диссоциирующие на катион диазония и анион хлора:



При низкой температуре в растворе соли диазония легко реагируют с ацетиленовыми спиртами, образуя соответствующие ароматические ацетиленовые спирты:



где: 1) R=R'=-CH<sub>3</sub>; 2) R=-CH<sub>3</sub>, R'=-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 3) R=-H, R'=-CH=CHCH<sub>3</sub>

Исследовано гомогенно-каталитическое винилирование 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 ацетиленом в суперосновной среде МОН-ДМСО. Установлено, что при этом, в основном, образуется его виниловый эфир:



Сравнительные выходы синтезированных ароматических ацетиленовых спиртов

Исходный ацетиленовой спирт	Полученный ароматический ацетиленовый спирт	Выход продукта, %
$\text{HC}\equiv\text{CCON}(\text{CH}_3)_2$ 3-метилбутин-1-ол-3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCON}(\text{CH}_3)_2$ 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3	75,1
$\text{HC}\equiv\text{CCON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ 3-метилпентин-1-ол-3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3	58,9
$\text{HC}\equiv\text{CCNONCH}=\text{CHCH}_3$ гексен-4-ин-1-ол-3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCNONCH}=\text{CHCH}_3$ 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3	54,5

Для изыскания возможных областей применения синтезированных соединений изучена их микробиологическая активность в лабораторных условиях совместно с сотрудниками лаборатории технической микробиологии института микробиологии АН РУз против биокоррозии трубопроводов и нефтехранилищнефтяной промышленности. Среди исследованных соединений 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 обладают наиболее активными бактерицидными свойствами в отношении бактерий, выделенных из проб нефтепромысловых трубопроводов.

Изучено влияние природы и количества катализатора, а также продолжительности реакции на образование виниловых эфиров ароматических ацетиленовых спиртов. На рис.3. приведены результаты исследования влияния природы и количества катализаторов на выход винилового эфира 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3.

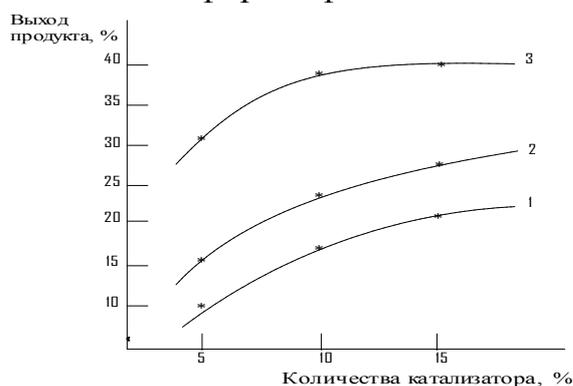


Рис.3. Зависимость выхода винилового эфира 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 от количества катализатора:  
1-LiOH, 2-NaOH, 3-KOH

Видно, что с увеличением радиуса иона щелочного металла возрастают каталитическая активность щелочи и соответственно выход винилового эфира.

Для выявления особенностей винилирования 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 изучена кинетика его синтеза, полученные при этом результаты приведены в табл. 3, на основе которых рассчитана энергия активации, которая равна 29,2 кДж/моль.

Также исследовано винилирование 1-фенигексен-4-ин-1-ола-3 ацетиленом в гомогенной среде в присутствии KOH-DMCO и при этом синтезирован его виниловый эфир по схеме:



где: M= Li, Na и K

При этом исследовано влияние природы и количества катализатора, продолжительности реакции, температуры и природы растворителей на выход продукта и оптимизированы условия проведения процесса (табл.3.). Максимальный выход винилового эфира 1-фенигексен-4-ин-1-ола-3 составляет 55,7 %. Изучена кинетика реакции и рассчитана энергия активации процесса, которая составляет 31,5 кДж/моль.

Таблица 3

Некоторые кинетические параметры синтеза винилового эфира 1-фенилгексен-4-ин-1-ола-3

Продолжительность реакции, час	Температура, °С	Выход винилового эфира 1-фенил-3-гексен-4-ина-1		Средняя скорость реакции	
		%	моль/л	%/час	моль/л.час
4	80	20,7	1,30	5,17	0,32
	100	23,3	1,42	5,82	0,35
	120	34,7	2,09	8,67	0,53
	130	21,0	1,29	5,25	0,33
6	80	33,3	2,07	5,55	0,34
	100	35,8	2,19	5,96	0,37
	120	45,8	2,66	7,63	0,44
	130	40,8	2,50	6,80	0,41
8	80	46,0	2,65	5,75	0,33
	100	51,3	2,83	6,41	0,35
	120	55,7	2,96	6,96	0,37
	130	48,4	2,62	6,05	0,31

Введение электронодонорной или электроноакцепторной групп в бензольное кольцо фенола меняет характер винилирования и выходы образующихся при этом виниловых эфиров. В табл.4 приведены максимальные значения выходов синтезированных виниловых эфиров при оптимальных условиях проведения процесса. Изученные соединения по их активности в реакции винилирования можно расположить в следующий ряд: фенол < *n*-крезол < *o*-крезол < *m*-крезол.

Также проведено исследование гетерогенно-каталитического винилирования крезолов и выявлено влияние таких факторов как количество нанесенного на носитель катализатора KOH (от массы крезола), температура и природа крезола. Эксперименты показали, что при взаимодействии *m*- и *n*-крезолов с ацетиленом в гетерогенных условиях также образуются их

виниловые эфиры. В качестве примера ниже приведена схема реакции *m*-крезола с ацетиленом:

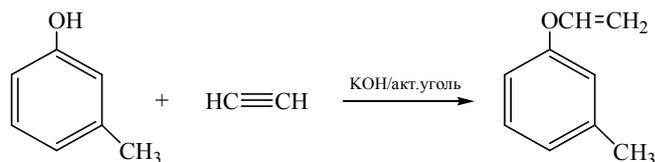


Таблица-4

Максимальные значения выходов продуктов винилировании фенола и крезолов (растворитель-ДМСО, катализатор-КОН 10%, продолжительность реакции 4 часа)

Исходные соединения	Температура, °С	Выход винилового эфира, %
фенол	95-100	17-19
<i>o</i> -крезол	110	36
<i>m</i> -крезол	110	43
<i>n</i> -крезол	110	29

Выход соответствующих виниловых эфиров существенно зависит от количества КОН, нанесенного на носитель (активированный уголь): в обоих случаях их выходы возрастают с увеличением нанесенного КОН до 30 масс.%, после чего они практически не изменяются при дальнейшем увеличении количества нанесенного катализатора.

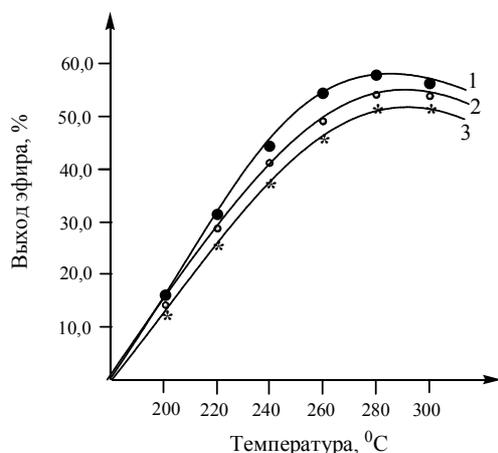


Рис.4. Зависимость выходов виниловых эфиров от температуры при гетерогенном винилировании ацетиленом 1) *m*-крезол; 2) *o*-крезол; 3) *n*-крезол

Для выявления влияния конденсированного цикла на винилирование была исследована реакция ацетилена с лагохилином, т.к. синтез его новых функциональных производных представляет большой интерес. В этом аспекте наиболее интересным является введение в его молекулу винильной группы. Винилирование лагохилина проведено совместно с сотрудниками кафедры «Химия природных соединений» НУУз имени Мирзо Улугбека.

Исследовано гомогенно-каталитическое винилирование лагохилина ацетиленом при атмосферном давлении в растворе диоксана и диметилсульфоксида в присутствии катализатора КОН. Полученный кристаллический продукт анализировали методом ТСХ (растворитель этилацетат,  $R_f=0,75$ ). Проведен элементный анализ, сняты ИК-, ПМР- и масс-спектры.

Результаты элементного анализа дают брутто формулу  $C_{24}H_{40}O_5$ , которой соответствует молекулярная масса 408.

Найдено: % C - 70,68 H - 9,75. O - 19,45.

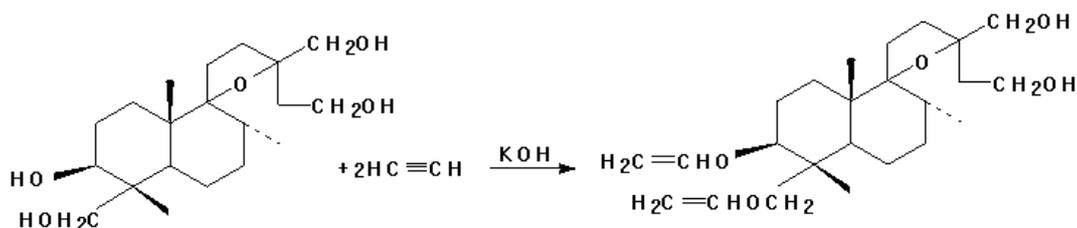
Вычислено: % C - 70,59. H - 9,80 O - 19,61.

В ИК-спектре продукта винилирования лагохилина обнаруживаются частоты:  $1660\text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям  $C=CH_2$  группы; интенсивные полосы в области  $3400, 3500\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям гидроксильных групп.

В ПМР-спектре продукта в отличие от такового лагохилина в области 4,67-4,65 м.д. наблюдаются расщепленные резонансные сигналы по форме квартета, которые можно отнести к винильной группе. Кроме того, в области 3,5-3,7 м.д. вместо нерасщепленных частот наблюдается дублет-триплетный сигнал, который относится к протону при  $C_3$ . Именно измененные сигналы протона при  $C_3$  указывают, что винильная группа присоединилась по этому атому углерода. В области 3,3-3,6 м.д. наблюдаются сигналы протонов оксиметиленовых групп  $C_{15}, C_{16}$ , которые почти идентичны спектру лагохилина. В ПМР-спектре лагохилина в области 3,2 м.д. наблюдается сигнал протонов оксиметиленовой группы при  $C_{18}$ , однако, в спектре его продукта наблюдается сигнал дублет-дублет в области 3,1 м.д., что указывает на то, что вторая винильная группа располагается при  $C_{18}$ .

В масс-спектре продукта винилирования лагохилина обнаруживаются пики ионов с  $m/z$  408, 390, 211, 67, 83. Ион с массой 408 относится к молекулярному иону дивинил лагохилина, где винильные группы расположены при  $C_3, C_{18}$ . Из молекулярного иона образуются осколочные ионы с  $m/z$  211, 167, 83. Кроме того, имеется ион с  $m/z$  390, образующийся в результате отщепления одной молекулы воды из молекулярного иона 408. Следует отметить, что в масс-спектре самого лагохилина из молекулярного иона 356 легко образуется осколочный ион с массой 338 в результате отщепления одной молекулы воды.

Результаты элементного и спектрального анализов показали, что реакция лагохилина с ацетиленом в присутствии щелочных катализаторов протекает с образованием 9,13-эпокси-3,18-дивинилокси-15,16-дигидроксилабдана по следующей схеме:



Изучено винилирование нефтяных кислот: пеларгоновой, циклогексанкарбоновой и энантовой. Исследовано винилирование пеларгоновой кислоты ацетиленом в присутствии катализаторов:  $\gamma-Al_2O_3$ ; активированный уголь/ $Zn(CH_3COO)_2$ ;  $\gamma-Al_2O_3/Zn(CH_3COO)_2$ ;  $\gamma-$

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})_2$ . Результаты показали, что среди использованных катализаторов наиболее активным является катализатор на основе цинковой соли пеларгоновой кислоты, в присутствии которого выход винилового эфира составляет 55,4%.



Установлено, что с увеличением молекулярной массы карбоновых кислот их винилирование требует более высоких температур, а выходы их виниловых эфиров незначительно уменьшаются. Полученные результаты (табл.5) показывают, что исследованные кислоты по отношению к винилированию располагается в следующий ряд:  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH} < \text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH} < \text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$  и при этом максимальные выходы их виниловых эфиров соответственно составляют 53,0; 55,4 и 63,4%.

Таблица 5

Влияние природы катализатора на винилирование карбоновых кислот (мольное соотношение кислота:ацетилен=1:5, температура- 300 °С)

Катализатор	Выход виниловых эфиров кислот, %		
	энантовой	пеларгоновой	циклогексан-карбоновой
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	следы	-	-
Активированный уголь/ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	43,4	33,2	31,4
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	61,8	51,3	48,5
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	52,7	37,4	35,2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Zn}(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{COO})_2$	63,4		
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})_2$		55,4	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO})_2$			53,0

Четвертая глава диссертации называется «**Электронная структура, квантово-химические расчеты соединений, математическое моделирование, механизмы процессов винилирования и применение синтезированных виниловых соединений**» и посвящена исследованию электронной структуры, квантово-химическим расчетам исходных соединений и продуктов, математическому моделированию винилирования, математической обработке полученных экспериментальных результатов и их сопоставлению с рассчитанными, а также установлению предполагаемых механизмов образования синтезированных виниловых соединений.

Активность молекулы в каких либо реакциях, в основном, зависит от её структуры и энергетических характеристик. Предсказание реакционных центров в молекулах органических веществ является весьма трудной и актуальной задачей. С развитием квантово-химических методов расчетов химии имеют возможность планирования экспериментальных исследований и проведения направленного синтеза целевых продуктов.

Исследованы 3D структуры, распределение зарядов и электронной плотности молекул фенилацетилена, уксусного альдегида, *n*-бутанола и его

винилового эфира, 1-фенил-2-бутилоксиэтилена, бутин-3-ола-2 и его винилового эфира, гексин-3-диола-2,5 и его моно-(ди) виниловых эфиров по широко распространенной программе Nupur Chem полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ.

Исследование распределения зарядов и электронной плотности по атомам в молекуле гексин-3-диола-2,5 показало, что она имеет симметрию, наиболее отрицательный заряд и наибольшая электронная плотность с концентрированы на атомах кислорода, которые проявляют одинаковую активность в реакции щелочного винилирования ацетиленом.

Также проведены квантово-химические расчеты (т.е. определены общая энергия, энергия образования, теплота образования, энергия электрона, энергия ядра, дипольный момент, заряд на атоме кислорода) исследованных соединений: ацетилена, фенилацетилена, *n*-бутанола, бутин-3-ола-2, гексин-3-диола-2,5, 2-метилгексин-3-диола-2,5, уксусного альдегида, 1-фенил-2-бутилоксиэтилена, винилового эфира бутин-3-ола-2, моно- и дивинилового эфиров гексин-3-диола-2,5, моно- и дивинилового эфиров 2-метилгексин-3-диола-2,5 ароматических ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров (на примере 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и его винилового эфира). Полученные данные могут быть эффективно использованы для выяснения конкретных реакционных центров в молекулах разнообразных органических соединений.

Проведено математическое моделирование винилирования использованных соединений с использованием программы STAT. Причем, в качестве целевых функций использованы выход винилового эфира и скорость реакции. На рис. 5 и 6 приведены визуальные иконограммы моделирования винилирования 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3, где рабочими функциями являются продолжительность реакции и температура, причем температурная и временная зависимости выхода образующегося винилового эфира, как и предполагалось, имеют экстремальный характер, что подтверждает правильность установленных экспериментом диапазонов этих параметров. Установленная зависимость выхода 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 от температуры и продолжительности реакции аппроксимируется уравнением:

$$y = -13334 + 4,15x_1 - 0,028x_1^2 + 2,78x_2 - 0,47x_2^2 \quad (1)$$

где:  $y$ —выход продукта (%);

$x_1$ — температура ( $^{\circ}\text{C}$ );

$x_2$ — продолжительность реакции (час).

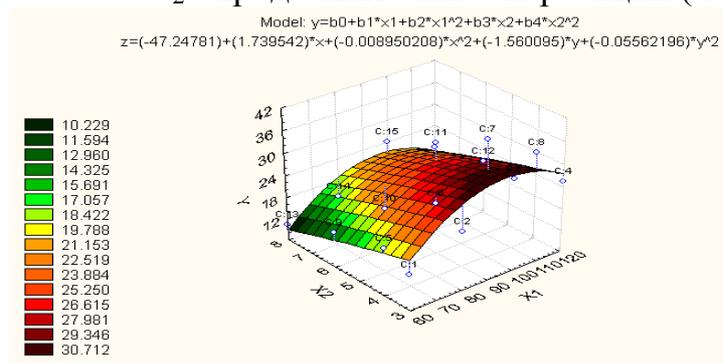


Рис. 5. Иконограмма математического моделирования винилирования 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3

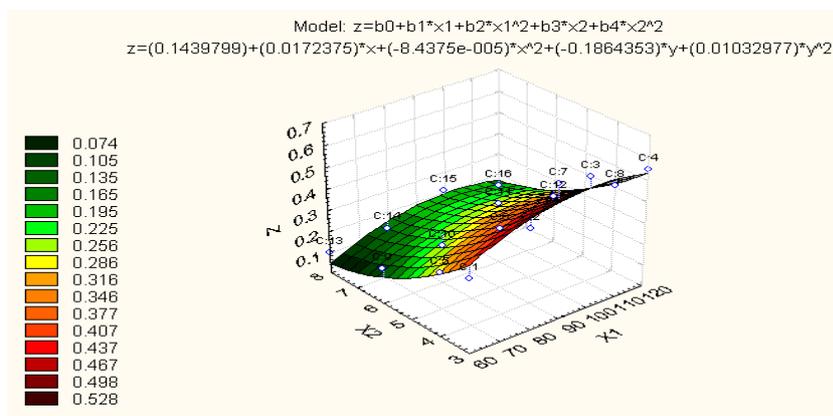


Рис. 6. Иконограмма зависимости скорости реакции винилирования 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 от температуры и продолжительности реакции

Зависимость скорости реакции винилирования от температуры и продолжительности реакции аппроксимируется уравнением:

$$z = -18,20 + 0,79x_1 - 0,0052x_1^2 + 4,87x_2 + 0,64x_2^2 \quad (2);$$

где:  $z$ — скорость винилирования (моль/л·с ·  $10^{-4}$ );

$x_1$ — температура ( $^{\circ}\text{C}$ );

$x_2$ — продолжительность реакции (час).

Технологический критерий оптимизации условий винилирования выражается максимальным выходом целевого продукта:

$$y(x_1, x_2) \rightarrow \max \quad (3)$$

При этом оптимум, как упоминалось выше, достигается при фиксированном выходе продукта. Для определения оптимума необходимо математическое моделирование (1-2), приводящее к общему виду:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_1^2 + b_3x_2 + b_4x_2^2 \quad (4)$$

и дифференцируя « $y$ » по каждой из переменных величин  $x_1$  и  $x_2$  получаем:

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial x_1} = b_1 + 2b_2x_1 = 0 \\ \frac{\partial y}{\partial x_2} = b_3 + 2b_4x_2 = 0 \end{cases} \quad (5)$$

Решив систему уравнений находим  $x_1$  и  $x_2$ :

$$x_1 = -\frac{b_1}{2b_2} \quad \text{и} \quad x_2 = -\frac{b_3}{2b_4} \quad (6)$$

Подставляя значения  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  и  $b_4$  в уравнения (1-2) находим оптимум точек  $x_1$  и  $x_2$ :

$$x_1 = 96,7^{\circ}\text{C}; \quad x_2 = 4,7 \text{ час}, \quad y = 42,6\%; \quad z = 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л·ч.}$$

Пятая глава диссертации называется «Технология синтеза ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров» и в ней обсуждается технология производства бутин-3-ола-2, 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3, гексин-3-диола-2,5 и их виниловых эфиров, а также приводятся описание технологического процесса и расчет материального баланса их производства.

## Технология производства бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5

Технология производства бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5 (рис.7) разработана совместно с сотрудниками Навоинского государственного горного института. Процесс периодический, мощность заданная. Разработанный процесс заключается в конденсации ацетилена с ацетальдегидом в присутствии растворителя (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, толуол и др) и катализатора-порошкообразного едкого калия в интервале температур  $-40^{\circ}\text{C} : +10^{\circ}\text{C}$ .

При производстве вышеуказанных спиртов твердые отходы не образуются, жидким отходом является отработанный катализатор-водный раствор едкого калия, который направляется на захоронение, а газообразным отходом является непрореагировавший ацетилен, который возвращается в цикл.

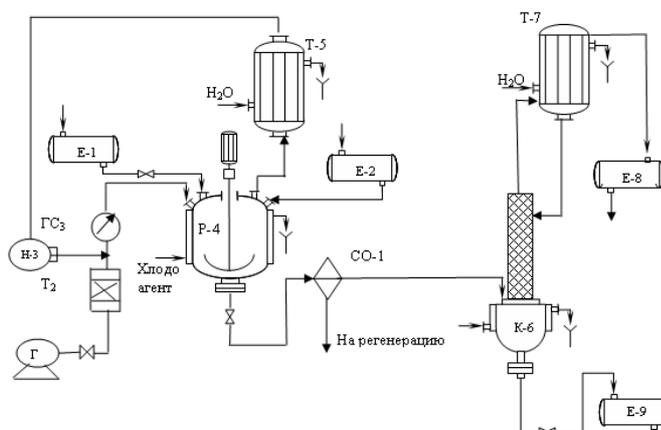


Рис.7. Технологическая схема производства бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5:  
Г1-газгольдер для ацетилена; Т2-огнепреградитель; ГС<sub>3</sub> – газовый счетчик; Р4-реактор; Т5-дефлегматор; Об-отстойник; Е7-емкость для воды; К8-ректификационная колонна; Е9-емкость для кубового остатка

Ацетилен из газгольдера поз. Г1 через огнепреградитель поз. Т2 подается в нижнюю часть реактора поз. Р4, где находятся операционные количества растворителя, ацетальдегида и едкого калия. Расход ацетилена измеряется газовым счетчиком поз. ГС<sub>3</sub>. Ацетальдегид насыщается ацетиленом при температуре  $-5 \div -10^{\circ}\text{C}$ , которая создается захлажденной водой, подаваемой в рубашку реактора поз. Р4. Непрореагировавшийся ацетилен поступает во второй реактор поз Р4.

Принципиальная технологическая схема производства виниловых эфиров бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5 приведена на рис.8. Процесс периодичный. Бутин-3-ол-2 подаётся в реактор поз. Р-1, где при температуре  $+100 \div +105^{\circ}\text{C}$  в присутствии высокоосновной системы КОН-ДМСО реагирует с ацетиленом. Полученная реакционная смесь поступает в сепаратор-отстойник поз. СО-1., верхний слой далее направляется в колонну отпарки ацетилена поз. К-2. В рубашку колонны поз. К-2 подается пар для выделения более легких примесей и непрореагировавшего ацетилена, который возвращается в цикл.

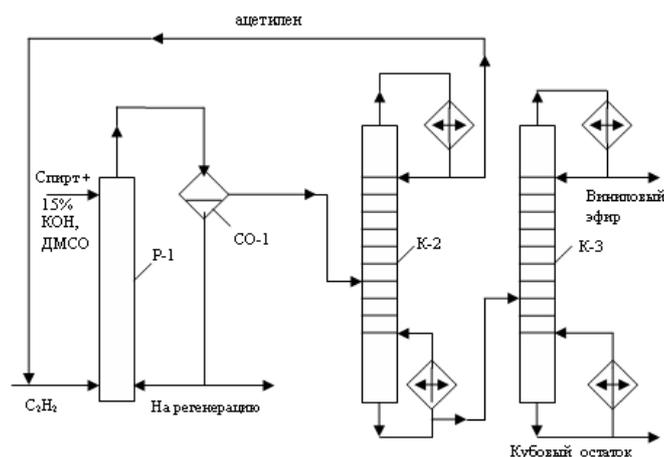


Рис.8. Технологическая схема получения виниловых эфиров бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5: Р-1-реактор, К-2-колонна отпарки, К-3-ректификационная колонна, СО-1-сепаратор-отстойник

Продукты реакции с низа колонны направляются в ректификационную колонну поз. К-3, где выделяется чистый виниловый эфир, а из низа отводится кубовая жидкость.

Принципиальные схемы производства 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и его винилового эфира приведены на рис.9,10.

Механической мешалкой в раствор Р<sub>1</sub> из бункера Б<sub>1</sub> загружается КОН, из емкости Е<sub>2</sub>-абсолютный эфир и при этом образуется суспензия, в которую из емкости Е<sub>1</sub>подаётся фенилацетилен, а из Е<sub>3</sub> с помощью насоса Н<sub>1</sub>-ацетон. Реактор снаружи охлаждается жидким азотом, который подаётся из баллона Б<sub>А</sub>. Процесс в этих условиях проводится при температуре -10- 10<sup>0</sup>С и продолжительности 8 часов. Образующийся катализат через фильтр Ф подается в экстрактор, в котором абсолютным эфиром экстрагируется органический слой и собирается в емкость Е<sub>4</sub>, водная часть-в емкость Е<sub>5</sub>. Органическая часть подается в ректификационную колонну РК<sub>1</sub>, где последовательно выделяется диэтиловый эфир, непрореагировавшие ацетон и фенилацетилен, которые соответственно собираются в емкости Е<sub>2</sub>, Е<sub>6а</sub>, Е<sub>6б</sub>. При 145-150<sup>0</sup>С выделяется 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 и собирается в емкость Е<sub>7</sub>. Смолистый остаток выливается в емкость Е<sub>6в</sub>.

В процессе винилирования 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 ацетиленом в реактор Р<sub>2</sub> при постоянном механическом смешивании из емкости Е<sub>8</sub> подается диметилсульфоксид, а из бункера Б<sub>2</sub>гидроксид калия и содержимое нагревается до взаимно растворения компонентов. После этого из газгольдера ГГ в реакцию смесь через огнепреградитель ОП непрерывно подается ацетилен со скоростью 34,94 л/час. Через 4 часа после охлаждения образующийся катализат отправляется в экстрактор Э, в котором экстрагируется диэтиловым эфиром. Органический слой собирается в емкость Е<sub>10</sub>, а водная часть - в емкость Е<sub>9</sub>. После сушки органическая часть из емкости Е<sub>10</sub> подается в ректификационную колонну РК<sub>2</sub>, из которой последовательно выделяются диэтиловый эфир, виниловый эфир 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 при 155<sup>0</sup>С, 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 при

145<sup>0</sup>С, которые соответственно собираются в емкости E<sub>2</sub>, E<sub>12</sub>, E<sub>13</sub>. Остаток отправляется в емкость E<sub>14</sub>, непрореагировавший ацетилен после очистки возвращается в цикл.

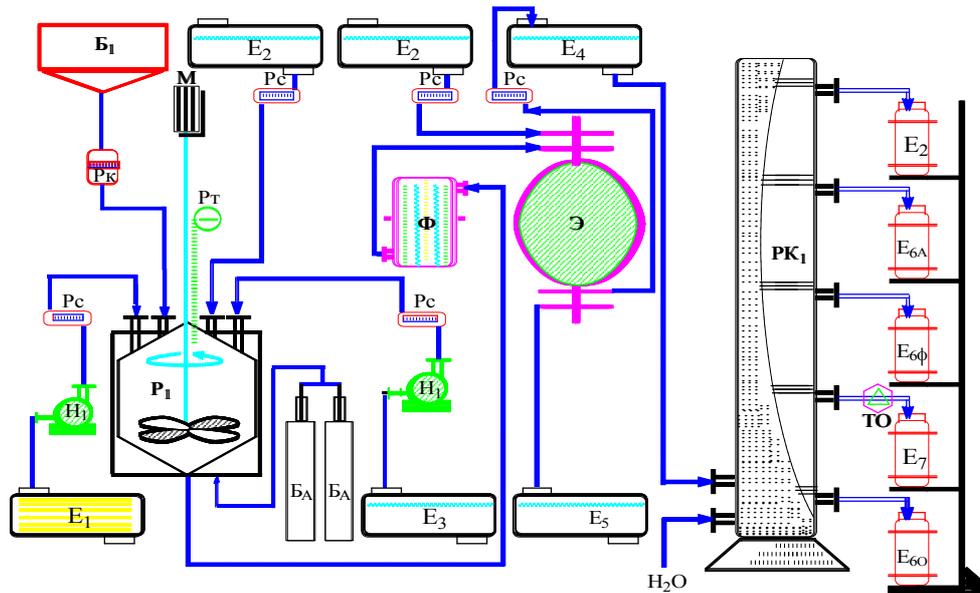


Рис.9. Принципиальная технологическая схема получения 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3: E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub>, E<sub>5</sub>, E<sub>6A</sub>, E<sub>6B</sub>, E<sub>60</sub>, E<sub>7</sub> - емкости для: фенилацетилена, диэтилового эфира, ацетона, органической части, водной части, дополнительного продукта, 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3; Н<sub>1</sub>- насос, Б<sub>1</sub> бункер для катализатора, М- мешалка, Б<sub>А</sub>- баллон с жидким азотом, P<sub>1</sub>- реактор, Ф- фильтр, Э- экстрактор, ТО- теплообменник, РК<sub>1</sub>-ректификационная колонка, Р<sub>к</sub> -регулятор количества, Р<sub>с</sub>- регулятор соотношения реагентов, Р<sub>т</sub>- регулятор температуры

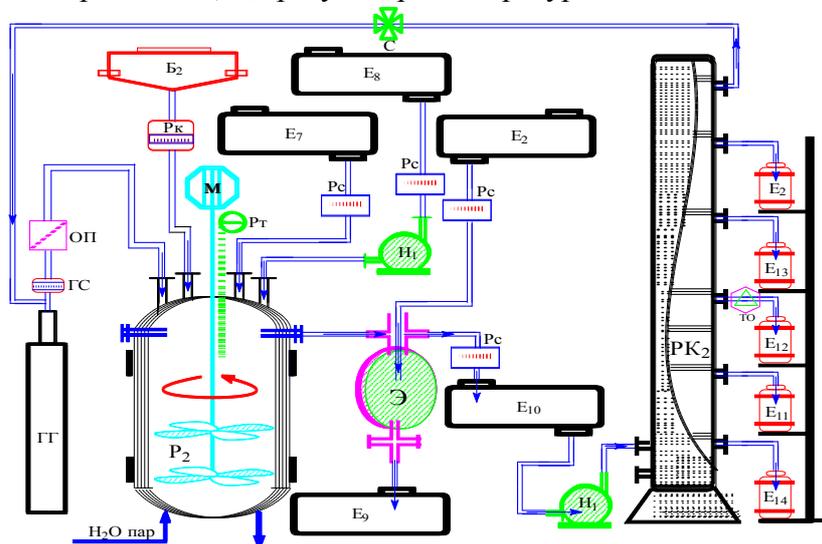


Рис.10. Принципиальная технологическая схема получения винилового эфира 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3: E<sub>7</sub>- емкость для 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3, E<sub>8</sub>- емкость для ДМСО, E<sub>9</sub>- емкость для водного раствора, E<sub>10</sub>- емкость для органической части, E<sub>11</sub>- емкость для дополнительного продукта, E<sub>12</sub>- емкость для винилового эфира, E<sub>13</sub>- емкость для 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3, E<sub>14</sub>- емкость для остатка, Н<sub>1</sub>- насос, Б<sub>2</sub>- бункер для катализатора, М- мешалка, P<sub>2</sub>- реактор, Э- экстрактор, ТО- теплообменник, ГГ- газгольдер для ацетилена, ГС- газовый счетчик, ОП- огнепреградитель, РК<sub>2</sub>-ректификационная колонка, Р<sub>к</sub>-регулятор количества, Р<sub>с</sub>- регулятор соотношения реагентов, Р<sub>т</sub>- регулятор температуры, С-скруббер.

## Выводы

1. Систематически исследовано винилирование некоторых алифатических и синтезированных ацетиленовых спиртов, диолов, фенола и его производных ацетиленом и фенилацетиленом при атмосферном давлении в присутствии высокоосновной системы гидроксид калия-диметилсульфоксид, а также нефтяных кислот в присутствии катализаторов - солей цинка, нанесенных на оксид алюминия или активированный уголь. Выявлен ряд активности алифатических спиртов:  $\text{изо-C}_3\text{H}_7 > \text{н-C}_3\text{H}_7 > \text{изо-C}_4\text{H}_9 > \text{н-C}_4\text{H}_9 > \text{изо-C}_5\text{H}_{11} > \text{н-C}_5\text{H}_{11}$  и изученных кислот:  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH} < \text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH} < \text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$  в реакции их винилирования. Показана роль высокоосновной системы КОН-ДМСО при винилировании соединений, содержащих активный атом водорода.
2. Систематически исследован синтез ароматических ацетиленовых спиртов 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 методами Фаворского, Гриньяра-Иоцича и диазотирования. Изучено влияние температуры, продолжительности реакции, мольного соотношения исходных реагентов, количества и природы растворителей и катализаторов, на основе чего были оптимизированы условия проведения реакций. Выявлено, что использованные методы синтеза ацетиленовых спиртов по их выходу, т.е. по их эффективности располагаются в ряд: диазотирование < Фаворского < Гриньяр-Иоцича.
3. Исследованы кинетические параметры проведенных реакций, рассчитаны энергии активации образования синтезированных виниловых соединений. Изучены электронные структуры, распределение зарядов, рассчитаны квантово-химические и молекулярно-динамические характеристики использованных соединений. Выявлено, что наиболее положительные заряды сконцентрированы на атомах водорода, соединенных с атомами кислорода и азота, которые являются активными центрами, за счет которых протекает винилирование гидроксилсодержащих органических соединений. Проведено математическое моделирование процессов их синтеза. Структура синтезированных соединений доказана ПМР- и ИК-спектроскопией, состав - элементным анализом, а чистота - методами ТСХ и ГЖХ. На основе полученных данных рассмотрены предполагаемые механизмы синтеза виниловых соединений.
4. Разработана технология производства бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5 из ацетилена и ацетальдегида и создан технологический регламент, а также технические условия производства их виниловых эфиров.
5. Нарботаны опытные партии бутин-3-ола-2; гексин-3-диола-2,5, а также 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и его винилового эфира на опытной установке АО «Навоиазот». Разработан технологический регламент производства 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3. На основе активированного угля и гидроксида калия на опытной установке наработана и применена опытная партия катализаторов.

6. Изучена дефолирующая и стимулирующая активности синтезированных соединений в период созревания хлопчатника и довсходового периода пшеницы. Показано, что гексин-3-диол-2,5 и его виниловый эфир, а также виниловые эфиры 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 обладают дефолирующей активностью, а бутин-3-ол-2 эффективно влияет на рост пшеницы и они рекомендованы для применения на практике.

Экономический эффект бутин-3-ола-2 по отношению к импортному регулирующему препарату «Далтебу» за 1 тонну составляет 77283212,4 сум, а гексин-3-диола-2,5 по отношению к импортному дефолианту «Авгурон Экстра» за 1 тонну составляет 152115161 сум.

Исследована микробиологическая активность синтезированных соединений и показано, что 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 являются активными ингибиторами биокоррозии нефтепромысловых металлических конструкций и они рекомендованы для применения в промышленных условиях.

7. Разработана технология производства бутин-3-ола-2 и гексин-3-диола-2,5, которая опробована на АО «Навоиазот» и рассчитан материальный баланс их производства.

Создан технологический регламент производства 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и его винилового эфира и разработаны технические условия получения 2,5-дивинилоксигексина-3.

8. Разработанные способы гомогенно-каталитического винилирования 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и гетерогенно-каталитического винилирования нефтяных кислот ацетиленом при атмосферном давлении используются при проведении лабораторных занятий с магистрантами химического факультета Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека и Каршинского государственного университета по специальности «Химия нефти и природного газа».



**SCIENTIFIC COUNCIL WITH THE NUMBER OF 16.07.2013.T.08.01  
WHICH GIVES THE DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCE UNDER THE  
TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**NURMANOV SUVANKYL ERXANOVICH**

**CATALITIC VINYLATION OF SOME ORGANIC  
COMPOUNDS CONTAINING ACTIVE HYDROGEN ATOMS**

**02.00.14 - Technology of organic substances  
and materials on their basie**

**(technical sciences)**

**ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION**

**Tashkent - 2015**

**The subject of doctoral dissertation is registered by 12.05.2015/B2015.2.T471 at Higher Attestation Commission under Cabinet of Ministers of Republic of Uzbekistan.**

Doctoral dissertation is carried out at National university of Uzbekistan after name Mirzo Ulugbek

The full text of the doctoral dissertation is placed on web page of scientific council 16.07.2013.T.08.01 at Tashkent Chemical-Technological Institute to the address [www.tkti.uz](http://www.tkti.uz).

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English) is placed on web page to address [www.tkti.uz](http://www.tkti.uz) and information-educational portal ZIYONET to address [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)

**Scientific consultant:** **Ikramov Abduvaxob**  
doctor of technical sciences, professor

**Official opponents:** **Magrupov Farxod Asadullaevich**  
doctor of technical sciences, professor

**Maxumov Abduxamid Gafyrovich**  
doctor of chemical sciences, professor

**Sayfutdinov Ramziddin Sayphutdinovich**  
doctor of technical sciences, professor

**Leading organization:** **Uzbekistan chemical and pharmaceutical scientific research institute**

Defense will take place « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2015 at \_\_\_\_\_ at the meeting of scientific council number 16.07.2013.T.08.01 at Tashkent Chemical-Technological Institute to address: 100011, Uzbekistan, Tashkent, A. Navoi str.,32. Ph.: (99871) 244-79-21; fax: (99871) 244-7917; e-mail: [tkti\\_info@mail.ru](mailto:tkti_info@mail.ru).

The doctoral dissertation is registered in the Information-resource centre at Tashkent Chemical-Technological Institute № \_\_\_\_\_, it is possible to review it in the IRC (100011, Uzbekistan, Tashkent, A. Navoi str.,32. Ph.: (99871) 244-79-21).

Abstract of the dissertation sent out on « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2015 year  
(mailing report № \_\_\_\_\_ on \_\_\_\_\_ 2015)

**S.M.Turobjonov**  
Chairman of scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences d.t.s., professor

**A.S.Ibodullaev**  
Scientific secretary of scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences d.t.s., professor

**G.R.Rachmonberdiev**  
Chairman of scientific seminar under scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences, d.ch.s., professor

## **Introduction (annotation of doctoral dissertation)**

**Topicality and demand of the subject of dissertation.** At present time vinyl derivatives of organic compounds are wide used in science and technique as valuable monomers and semi-products. At the same time they are the base of obtain polymers of special purpose, sorbents, dyes, pigments, medical preparations, photosensible materials, biology-active compounds and also they are used for obtain dyed films, plastics, fibers, analytical reagents for determination of ions of different metals; thermostabilized, anti-oxidizing and photosensibilizing additions to polymers.

It is known different methods of synthesis of vinyl ethers and vinyl esters of acetylenic alcohols and diols; some cyclic compounds containing hydroxylic groups. Between different methods of obtain vinyl compounds the method of one-stage vinylation by acetylene of corresponding organic compounds containing in their composition hydroxylic groups (alcohols, phenols, carbonic acids) is an universal and the most conventional.

As a rule vinyl ethers are synthesized by vinylation of corresponding hydroxyl-containing organic compounds by acetylene or its monosubstituted derivatives at high pressures with high yields. It is necessary to note that carrying out of this process has demanded almost inaccessible expensive apparatus and strong observance of special and specific conditions of safety arrangements and also necessity of accounting of degree of acetylene and its derivatives inflammability at high pressures.

Interest to using of high-base systems has increased in last years in organic chemistry and especially at vinylation by acetylenic of different substances containing active hydrogen atom. Also it is necessary to note a role of system catalyst-solvent the action of which is based on the synergism of two or several bases. Owing to this effect the activity of obtained anions has increased owing to conversion of metal's ions in volume complex cations with delocalized charges.

Vinylation of acetylenic alcohols and diols and some cyclic compounds containing in their composition hydroxylic groups and also technological parameters of this process are investigated extremely insufficiently. By this reason investigation of vinylation of these compounds in the presence of different by nature and concentration of catalysts, organic solvents and high-base systems is an important and actual task of modern organic chemistry.

According to the President of the Republic Uzbekistan Decrees N272 issued on January 31, 2006 «About measures on improvement of plans of agricultural plants protection and the system of measures on supplying by chemical preparations» this dissertation work has an definite importance.

**Conformity to priority directions of development of science and technologies of the Republic of Uzbekistan.** This work has been carried out according to the priority directions of development of science and technology of the Republic of Uzbekistan OT-Ф3- «Chemistry, biology and medicine: new technologies of obtain organic, inorganic, polymeric and some other materials.

**International review of scientific investigation by theme of dissertation.** In field of acetylene some scientific – practical investigations have been carried out chief scientific centers of the world including Institute of organic chemistry (Russian). Institute of kinetics and burning of Siberia department of RAN; Jahits institute of chemistry and Russian state university after name Gubkin; Vakntiya university (India); Kvoventry university (Great Britain), Alicante university (Spain), Tokohu university and Tokyo technological institute (Japan) and Schangha institute of organic chemistry (China)

In last years data by synthesis and investigation of structure and properties of functional derivatives of acetylene containing heteroatoms (Irkutsk institute of chemistry), properties of vinyl derivatives of acetylene compounds (Russian state university after name Gubkin), selective hydration of acetylenic alcohols (Alicante university), synthesis of enantiomers of acetylenic compounds (Tokohu university), reactions of terminal acetylenic compounds (Shangha institute of organic chemistry).

The main place in world scientific investigation by problem of synthesis and properties of acetylenic compounds has been devoted to questions of synthesis and elaboration of technology of obtain of vinyl ethers of acetylenic alcohols

**Degree of study of the problem.** In development of chemistry of acetylene in Uzbekistan the scientific works of F.K.Kurbanov, T.S.Sirlibaev, D.Yusupov, Mahsumov A.G., Ahmerov K.M, Ikramov A., Muhiddinov B.F. and others and in world B.A.Trafimov, O.N.Temkin, R.M.Flid, X.B.Fisher, I.G.Kotlyarevskiy, A.A.Petrov, B.Gusev, A.B.Shelkunov, Paru Ram Pav, G.Panivnika and others have a special place.

At present time in development of chemistry of acetylenic compounds the special important is devoted to synthesis of medical preperates, investigation of their biological and microbiological properties, synthesis on their base semi-conducting materials.

Scientific investigations are carried out by synthesis of aromatical acetylenic acids and their vinyl ethers, elaboration of technology of their synthesis at atmospheric pressure, determination of optimal conditions of their carrying out and mathematical modelation of processes of their vinylation.

**Connection of dissertational research with the thematic plans of scientific-research works is reflected in following projects:** Work has been carried out in accordance with planes of scientific works National university of Uzbekistan after name Mirzo Ulugbek by themes: «Investigation of process of catalytic syntheses of new organic compounds by reactions of acetylene and its derivatives with carbonic substances and acrylonitril» (5Φ.2.11.2. № 01970006222; 1995-1999 years); «Elaboration of effective methods of synthesis of new vinyl compounds on the base of phenol and its derivatives» (Grant № 21/99, 1999-2001 years); «Elaboration of high-effective technological methods of synthesis of valblenitrogen-containing organic compounds pyridine and pyrimidine bases obtained by heterogeneous – catalytically reactions of acetylene and its derivatives with ammiac and technology of these processes» (GNTP-9, P-

9.6, 2002-2004 years); «Bacterial corrosion of oil-field pipings (ferrum and steel oil-reservoirs) and ways of it's preventing» (FA-A6-T026, 2009-2011 years).

**Purpose of research.** Systematical investigation by optimisation of conditions of vinylation of acetylenic compounds: acetylenic alcohols and diols, some cyclic compounds containing hydroxylic groups, oil acids and also determination of some technological parameters of obtain on their base vinyl ethers, investigation of electronic structure and molecular-dinamical characteristics of some initial compounds and their vinyl derivatives by the quantum-chemical methods; carrying out of mathematical modelation of vinylation of selected compounds containing in their composition active hydrogen atom (atoms). Research of possible fields of using of some synthesized compounds.

To achieve thisgoal the following **tasks of the research** are solved:

systematical investigation of reactions of catalytical vinylation by acetylene of some choiced aliphatic, acetylenic alcohols and diols, phenol and it's derivatives, lagohiline, oil acids in the presence of high-base system KOH-DMSO at atmospheric pressure;

carring out of gomogeneous-and heterogeneous-catalytical vinylation of some organic compounds in the presence of high-base system KOH-DMSO at atmospheric pressure; determination of influence of nature and quantity of catalysts, organic solvents, temperature and duration of reaction on the yield of synsesized vinyl compounds;

determination of role of high-base system KOH-DMSO in reactions of vinylation choiced organic compounds at atmospheric pressure;

investigation of kinetics of carring out reactions and calculation of values of the activation energy in every separate case;

quantum-chemical and molecular-dinamical calculations of some initial compounds and synthesized vinyl derivatives on their base and also carring out of mathematical modelation of vinylation reactions;

determination of proposed mechanisms of formation of synthesized vinyl compounds by catalytical reactions of vinylation of abovementioned initial organic compounds;

investigation of defolating activity of butin-3-ol-2, hexyn-3-diol-2,5; vinyl ethers 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3; inhibitoral properties of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3 at biocorrosion of metalic surfaces;

elaboration of technological schemes and technology of synthesis butin-3-ol-2, hexyn-3-diol-2,5 and their vinyl ethers; 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and it's vinyl ether

**Objects ofresearch are** acetylenic alcohols and diols, some cyclic compounds containing hydroxylic groups in their composition; oil acids and also catalysts on the base of alkalies.

**Subjects of the research.** Vinyl ethers on the base of dimethylethynilcarbinol, methylethylethynilcarbinol; 1-ethynilcyclohexanol, methylphenylethynilcardinol, phenol, cresols, n-nitrophenole; enantic, pelargonic

and cyclohexanecarboxylic acids and also high-base system KOH-DMSO are the subject of this investigation.

**Methods of research.** Chemical, physico-chemical, technological and modern computer's programs.

**Scientific novelty of dissertational research consists in the following:** Reactions of catalytical vinylation of acetylenic alcohols and diols, phenol and its derivatives, lagohiline; enantiic, pelargonic and cyclohexanecarboxylic acids at atmospheric pressure in the presence of high-base systems and also different by nature organic solvents and catalysts have been systematically investigated.

The role of high-base system KOH-DMSO at vinylation of choised organic compounds was determined and also conditions of carrying out vinylation reactions were optimized. Influence of the nature and quantity of catalysts, organic solvents and also temperature on yields of forming products was investigated.

Structure of synthesized aromatic acetylenic alcohols and their vinyl ethers; distribution of electronic density in their molecules were investigated. Quantum-chemical and molecular-dynamical calculations of initial compounds and obtained products were carried out and also the mathematical model of vinylation processes was elaborated.

Mechanisms of formation of vinyl ethers obtained at vinylation of corresponded organic compounds were interpreted.

Defoliation activity of butin-3-ol-2 and hexyn-3-diol-2,5; inhibition action of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3 on biocorrosion of metallic surfaces; defoliation activity of vinyl ethers of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3 have been determined.

Technology of synthesis of vinyl ethers of aromatical acetylenic alcohols has been elaborated.

**Practical results.** Determined theoretical suppositions, obtained experimental data and elaborated methods of vinylation of compounds containing active hydrogen atom (atoms) by acetylene at atmospheric pressure have been elaborated.

Butin-3-ol-2, hexyn-3-diol-2,5; vinyl ethers of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3 as defoliantes and 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3 as inhibitors of biocorrosion of metallic surfaces have been recommended to further tests in semi-industrial and industrial conditions.

Elaborated technologies of butin-3-ol-2 and hexyn-3-diol-2,5 production were approbated in AO «Navoiyazot» and also the material balance of their production was calculated (act from 01.02.2009).

Technological reglament of 1-phenyl-3-methyl-1-ol-3 and its vinyl ether synthesis was elaborated and also technological conditions of 2,5-divinyloxyhexyn-3 synthesis were proposed (TR from 25.08.2009).

**Reliability of obtained results.** Composition, purity and structure of synthesized compounds obtained by homogeneous-and heterogeneous-catalytical synthesis have been proved by the elemental analysis, gas-liquid and thin-layer chromatography; PMR, IR- and mass-spectroscopies, semi-empirical quantum-

chemical method RMZ, by using of program STAT and also by mathematical treatment of obtained results.

**Theoretical and practical value of results of the research.** Catalitical vinylation of phenol, cresols, n-nitrophenol, acetylenic alcohols and diols: dimethylethynilcarbinol, methylethylethynilcarbinol, 1-ethynilcyclohexanol, methylphenylethynilcarbinol; carbonic acids: enantic, pelargonic and cyclohexancarboxylic acids in the presence of high-base system KOH-DMSO at atmospheric pressure. Mechanisms of formation of synthesized vinyl compounds in the presence of system KOH-DMSO were proposed.

Defoliating activity of butin-3-ol-2 and hexyn-3-diol-2,5; vinyl ethers of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3 and also inhibitoral properties of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3 have been investigated.

**Realization of the results.** The developed technology for producing butyn-3-ol-2, 3-hexyne-2,5-diol and vinyl esters from acetylene and acetaldehyde introduced into production (TR-12-08 KHHT of december 30, 2008, attacks on june 6 and 11 march 2009). Butyn-3-ol-2 as a growth regulator of the drug; hexyne-3-diol-2,5 and vinyl esters as defoliant production and the introduction of annual economic benefit from their use of more than 570 million sum (certificate of Joint Uzbek-Panamanian companies, joint-stock company «Elektrokimyo zavod» 321 on june 16, 2015 the year and the joint stock company «Navoi azot» 03/4545 of 16 june 2015).

**Approbation of work:** Results of investigations including in dissertation were approbated and reported on following International and Republic scientific conferences: International conference «International workshop on biotechnology, commercialization and security» (Tashkent, 2003); International conference of young scientists «Biologically active polymers: synthesis, properties and application» (Tashkent, 2003); International conference «XVII Ulusal Kimya Kongresi» (Kars-Turkiy, 2004); Inter-regional science-practical conference «Personal training-demand of time» (Atakent-Kazakhstan, 2004); International science-technical conference «Istiqlol», (Navoiy, 2006); International conference «Chemical technology» (Russia, Moscow, 2007); International scientific conference «Morden state and perspectives of development of analytical chemistry in Uzbekistan» (Tashkent, 2008); International scientific conference «Morden state and perspectives of development of analytical chemistry» devoted to 90 years of academician Talipov Sh.T. (Tashkent, 2009); International conference «Oil and gas OGU-2010» (Tashkent, 2010); International science-technical conference «Morden technics and technologies in mining-metalurgical branch and ways of their development» (Navoiy, 2010); International conference «Oil and gas» (London, 2011); International science-technical conference «Perspectives of development of technics and technologies and achivments in mining-metalurgical branch for years of independence of Republic Uzbekistan» (Navoiy, 2011); II International Kazakhstan-Russia conference by chemistry and chemical technology» (Kazakhstan, Karaganda, 2012); International conference «Catalytical processes in oil-refining, oil-chemistry and ecology» (Novosibirsk, 2013); «Perspectives of

science and technology of chemical industry of Uzbekistan» International science conference (Navoiy, 2014); III International conference «Sol-gel synthesis and investigation of inorganic compounds, hybrid functional materials and dispersion systems» (Russia, Suzdal, 2014); VII International science-practical conference «Actual problems of science and technics» (Russia, 2014) and different Republic scientific conferences (2003-2015).

**Publication of the results.** By materials of dissertation 71 scientific works including 2 text-book, 38 scientific reviewed journals articles and 28 theses of International and Republic scientifically-technical conferences have been published, 3 patents have been obtained.

**Structure and volume of the dissertation:** Dissertation is stated on 193 papers of computer text, including 72 figures and 86 tables; it consist from introduction, 5 chapters, conclusions, bibliographical list and supplement.

### **Main contents of dissertation**

**In introduction** actuality, aim and tasks of investigation are grounded; degree of problem studing, objects, subjects and methods of investigation, base states carried out on the defend, scientific and practical importance, scientific novelty of obtained results and their realisation, approbation and publication are presented.

First chapter of the dissertation is named «**Review of literatures vinylation of organic compounds with acetylene**» and it is devoted to analysis of litrature materials taking up basic regularities of vinylation reactions and fields of their using; synthesis of vinyl ethers of phenol and it's derivatives, carbonic acids and also investigation of properties and using of obtained new vinyl compounds. It is note that vinyl compounds are wide used in many different branches of science and industry and also that they can be synthesized by different methods between which vinylation of corresponding organic compounds containing active hydrogen atom (atoms) by acetylene is the most important and actual.

It is shown that in litrature data about quantum-chemical and molecular-dinamycal calculations of molecules of vinyl compounds and mathematical modelation of different processes of vinylation of different organic compounds are absent. Actuality and importance of problems in proposed dissertation work are predetermined on the base of disscusion of litrature materials.

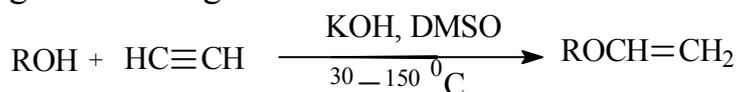
Second chapter of the dissertstion is named «**Experimental part. Analysing and studing of properties of initial substances, vinylation method and obtained vinyl compounds**» and it is devoted to methods of catalysts obtain; carrying out vinylation reactions in homogeneous and heterogeneous conditions and also methods of analysis of structures and properties of synthesized compounds.

Third chapter of the dissertstion is named «**Catalitic vinylation of organic compounds containing active hydrogen atoms**» and it is devoted to discussion of obtained results by systematical investigation of vinylation of aliphatical and acetylenic alcohols; synthesis of aromatic alcohols on the base of crotonic aldehyde, acetone and methylethylketone by method Favorski; Grinyar-Iocich and

their vinylation by acetylene. Particulars of synthesis of vinyl ethers of phenol and its derivatives and also lagohiline at atmospheric pressure in the presence of high – base system are presented.

Syntheses of vinyl ethers of pelargonic, enantic and cyclohexanecarboxylic acids in heterogeneous conditions are discussed. Also results by investigation of influence of catalyst nature and temperature on the yield of vinyl ethers of these acids and some specific particulars of synthesis of these vinyl ethers at atmospheric pressure in the presence of high-base systems are presented.

Vinylation of alyphatical alcohols: propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol, pentanol and iso-pentanol in the presence of high-base system KOH-DMSO at atmospheric pressure in different organic solvents has been investigated. It was determined that in all cases vinyl ethers of corresponding alcohols were obtained according to following scheme:



were: R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; iso-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

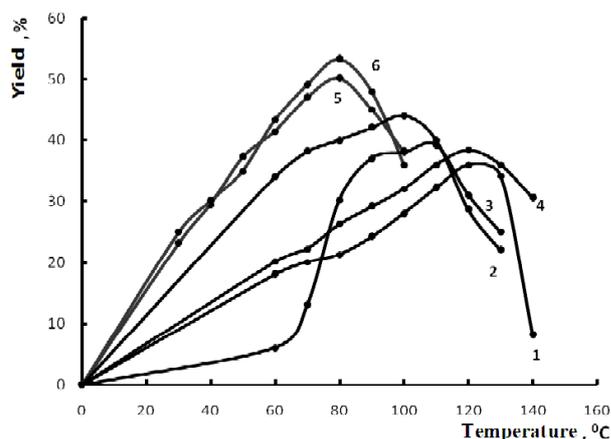
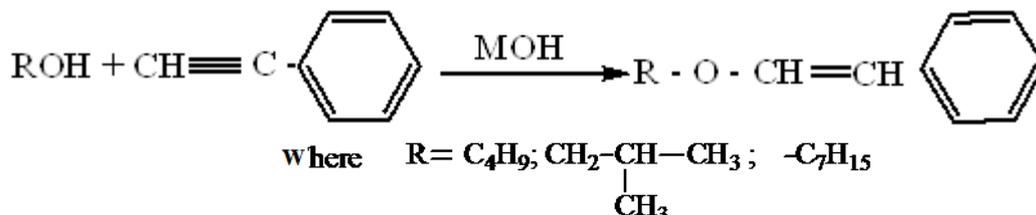


Fig 1. Dependence on the yield of vinyl ethers of alyphatical alcohols from temperature of reaction: 1-propanol; 2-iso-propanol; 3-butanol; 4-iso-butanol; 5-pentanol; 6-iso-pentanol

By activity in vinylation reaction the investigated alcohols can be presented in following raw: iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>>iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Homogeneous catalytical reactions some alyphatical alcohols with phenylacetylene in the presence of high-base systems (KOH-DMSO;-DMFA) have been investigated. In all cases 2-phenylvinyl ethers have been formed by following scheme:



Hydroxides Li, Na and K were used as catalysts because for vinylation of above mentioned alcohols the alkali medium is necessary. In solutions of such polar solvents as DMSO, DMFA alkalies have given high base systems owing to which their basicity has increased.

Synthesis of acetylenic alcohol butin-3-ol-2 by reaction of acetylene and acetic aldehyde and its vinylation has been investigated. Some kinetical parameters of synthesis of butin-3-ol-2 are presented in table 1.

On the base of experimental data the energy of activation of investigated reaction was calculated which was equaled 10,1 kcal/mole. It is necessary to note that according to literature data vinylation of alcohols is carried out at high pressure of acetylene or delutor-inert gas. Using of dimethylsulfoxide as solvent has allowed to carried out reaction at atmospheric pressure in the presence of KOH (10% from mass of acetylenic alcohol) with formation of vinyl ether of butin-3-ol-2 owing to participation of hydrogen atom of its hydroxylic group of initial acetylenic alcohol according to following scheme:

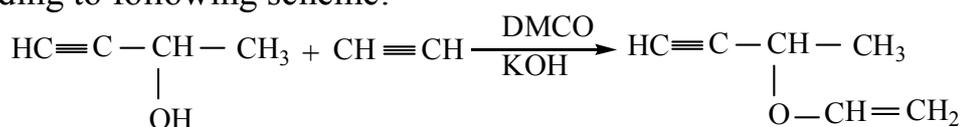


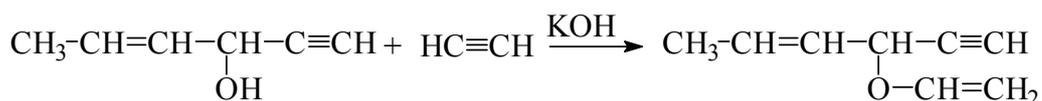
Table 1

Some kinetical parameters of synthesis of butin-3-ol-2 by reaction of acetylene with acetic anhydride

Duration of reaction, h	Yield of butin-3-ol-2, %	Average rate of reaction	
		%/h	mole/l.h
Temperature 10 <sup>0</sup> C			
1	4,0	4,0	0,016
2	6,0	3,0	0,012
3	7,0	2,0	0,009
Temperature 5 <sup>0</sup> C			
1	13,0	13	0,052
2	17,0	8,5	0,034
3	22,0	7,3	0,029
Temperature 0 <sup>0</sup> C			
1	32,0	32	0,128
2	37,0	18,5	0,074
3	45,0	15	0,060
Temperature -5 <sup>0</sup> C			
1	40,0	40,0	0,160
2	55,8	27,9	0,112
3	64,4	21,5	0,086

Obtained results have shown that maximal yield of vinyl ether butin-3-ol-2 (55,1% or 6,67 mole/l) was observed at 105<sup>0</sup>C and duration of reaction 5 hours. The maximal rate of reaction at 105<sup>0</sup>C and duration 3h was equaled 13,67%/h and the activation energy of the investigated reaction was equaled 151,9kjoule/mole.

Vinylation of hexen-4-in-ol-3 obtained from acetylene and crotonic aldehyde also was investigated. KOH (10% from mass of acetylenic alcohol) and DMSO were used correspondently as catalyst and organic solvent. At this vinyl ether was formed with yield 31,0% according to following scheme:



It was shown that with increasing of temperature from 25 to 85<sup>0</sup>C the yield of vinyl ether hexen-4-in-ol-3 increased from 11,0 to 31,0% but following increasing of temperature has caused it's decreasing. Kinetics of synthesis was investigated and by Arrenius method (fig.2) the activation energy of reaction was calculated, which was equaled 109,4 kjoule/моль

Vinylation of synthesized dimethylethynlcarbinol and methylethletinlcarbinol was investigated in the presence of high-base system KOH-DMSO; reaction in case of methylethletinlcarbinol was carried out according to following scheme:

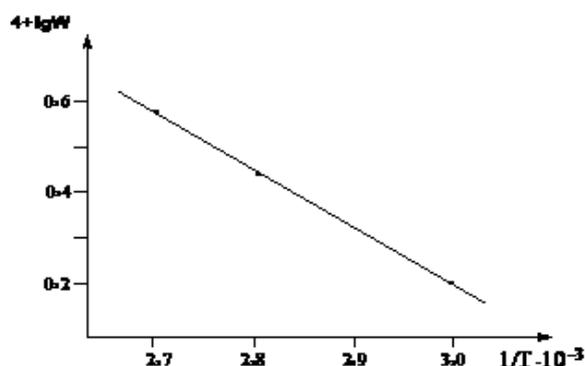
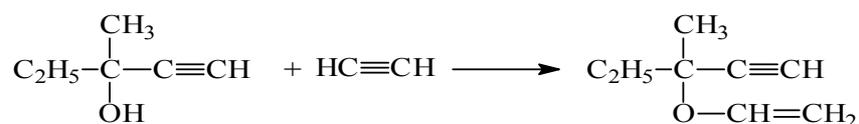
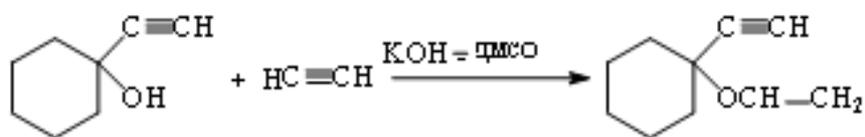


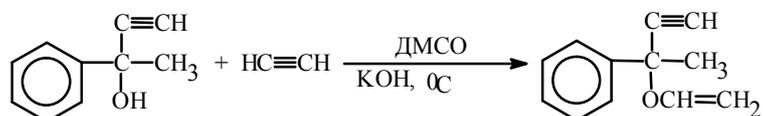
Fig.2. Dependence of lg w from 1/T for vinylation of hexen-4-in-ol-3

Maximal yield of obtained vinyl ethers was equaled correspondently 27,8 and 38,5 % and also it was shown that it's value in great degree is dependen on temperature (optimal temperature-80<sup>0</sup>C.)

Vinylation of 1-ethynylcyclohexanol was carried out by acetylene in solutions of xylol and DMSO at different temperatures (95-143<sup>0</sup>C) and it was shown that in case of xylol vinyl ether of 1-ethynylcyclohexanol was formed with yield 13%; in the case of using DMSO yield of product was equaled 42%:



It was also investigated vinylation of methylphenylethynlcarbinol by acetylene in the presence of benzole, xylol and DMSO at different temperatures. It was shown that in presence of benzole reaction didn't carried out but at using xylol and DMSO vinyl ether of methylphenylethynlcarbinol was synthesized with yield 37% :

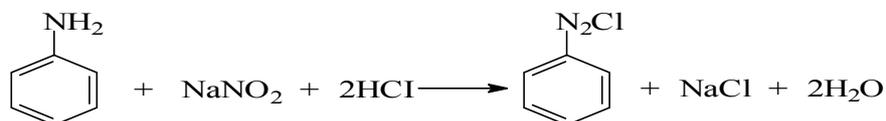


Synthesis of acetylenic diols on the base of butin-3-ol-2 with it's interaction with acetic aldehyde and dimethylketon has been investigated.

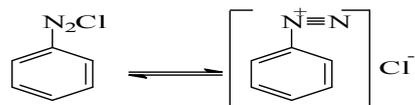
In case of using of acetic aldehyde hexyn-3-diol-2,5 and in case of dimethylketon-2-methylhexyn-3-diol-2,5 were synthesized at optimal conditions: ratio butin-1-ol-3 and KOH 1:3,4; temperature 8-10<sup>0</sup>C.

Dependence on yield of hexin-3-diol-2,5 from temperature and duration of time has been investigated and the activation energy of the reaction was calculated (E=58,6kjoule/mole).

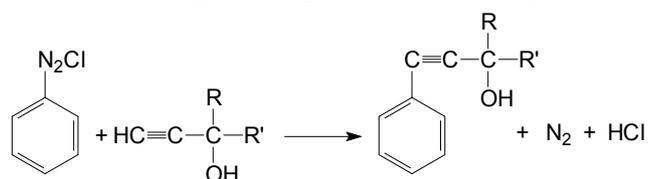
Synthesis of aromatic acetylenic alcohols by methods of Favorsky, Grinyar-Iocich and diazotiration has been investigated. Phenylacetylenic alcohols were synthesized by method of diazotiration aromatic amines,forming diazocompounds interected with acetylenic alcohols in the presence of salts of Cu(I). At this dimethylethynlcarbinol, methylethynlcarbinol, hexen-4-in-1-ol-3 obtained by methods Favorsky and Grinyar-Iocich were used. It was determined, that diazo-constituting product synthesized by interaction of anyline with NaNO<sub>2</sub> in medium of diluted hydrochloric acid has been obtained in stable state:



Obtained diazocompound has dissociated on the cation of diazoniya and chlrorid anion:

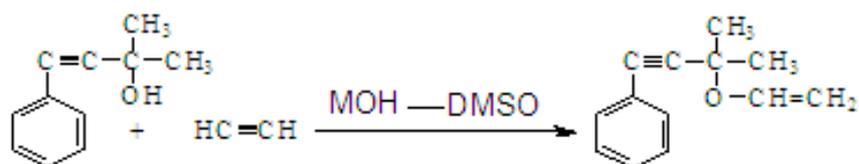


At low temperature in solution salts of diazoniya have reacted with acetylenic alcohols with formation of corresponding aromatic acetylenic alcohols (table 3):



where: 1) R=R'=-CH<sub>3</sub>; 2) R=-CH<sub>3</sub>;R'=-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 3) R=H, R'-CH=CHCH<sub>3</sub>

Homogenno-catalytical vinylation of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 with acetylene in super-basic medium MOH-DMSO was investigated. It was determined that it's vinyl ether was the main product:



Influence of nature and quantity of catalyst and also duration of reaction on the formation of vinyl ethers of aromatical acetylenic alcohols has been investigated. Results of investigation by influence of quantity of catalyst on the yield of vinyl ether1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3are presented on fig. 3. It is shown that with increasing of radius of ion of alkaline metal the catalytical activity alkali and also yield of vinyl ether have increased.

Table 2

Comparative yields of synthesized aromatical acetylenic alcohols

Acetylenic alcohol	Obtained aromatic acetylenic alcohols	Yield of product, %
HC≡CCOH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 3-methylbutin-1-ol-3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡CCOH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1-phenyl-3-methylbutin-ol-3	75,1
HC≡CCOH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 3-methylpentin-1-ol-3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡CCOH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3	58,9
HC≡CCHOHCH=CHCH <sub>3</sub> hexen-4-in-1-ol-3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡CCHOHCH=CHCH <sub>3</sub> 1-phenylhexen-4-in-1-ol-3	54,5

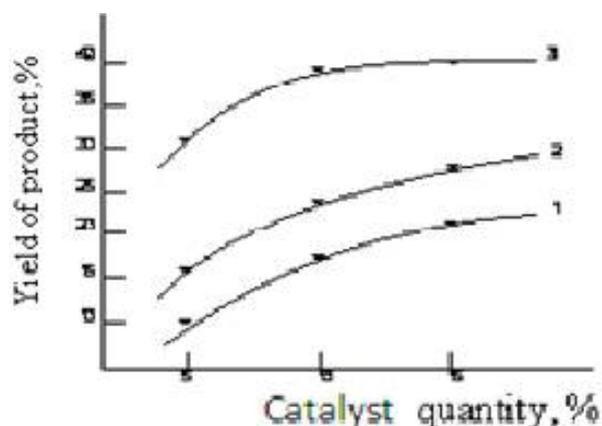
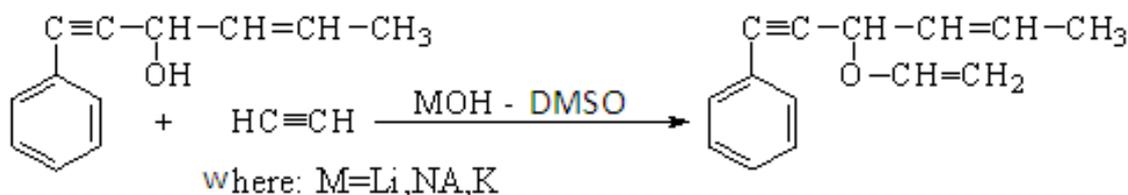


Fig.3. Dependence on yield of vinyl ether 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3 from quantity of catalysts: 1-LiOH; 2-NaOH; 3-KOH

For estimation of peculiarities of vinylation of 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3 kinetics was investigated and obtained data are presented in table.3. On the base of obtained data the activation energy of this process was calculated which has equaled 29,1kjoule/mole.

Also vinylation of 1-phenylhexen-4-in-1-ol-3 by acetylene in homogeneous medium in the presence of system KOH-DMSO with formation of it's vinyl ether was investigated



Influence of nature and quantity of catalyst on the formation of vinyl ether of 1-phenylhexen-4-in-1-ol-3 and also some kinetical peculiarities of this vinylation process have been investigated (table 3). Maximal yield of the obtained product was equaled 46,6%. On the base of obtained data the dependence of average rate of reaction on temperature was determined and also the activation energy of synthesis of obtained vinyl ether was calculated, which was equaled 31,5 kjoule/mole.

Introduction of electron-donor and electron-akceptor groups in phenol ring has changed character of vinylation and yields of forming vinyl ethers.

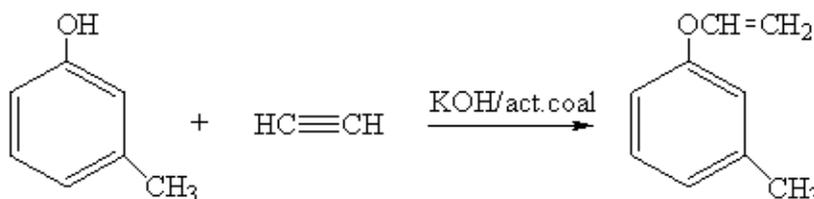
Homogeneous-catalytical vinylation of phenol; *o*-,*m*- and *n*-cresols by acetylene in the presence of different alkaline catalysts and solvents has been investigated and it was determined that in all cases corresponding vinyl ethers were formed.

Table 3

Some kinetical parameters of vinylation of 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3 by acetylene(catalyst KOH-10% from alcohol's mass, solvent-DMSO)

Duration of reaction, h.	Temperature, °C	Yield of vinyl ether 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3		Average rate of reaction	
		%	mole/l	%/h.	mole/l.h
4	70	18,0	0,95	4,50	0,23
	90	39,6	2,03	9,90	0,50
	100	40,2	2,05	10,0	0,51
	120	37,4	1,95	9,35	0,48
6	70	21,9	1,13	3,65	0,19
	90	43,5	2,21	7,25	0,36
	100	44,1	2,26	7,35	0,38
	120	41,7	1,75	6,95	0,29
8	70	14,6	1,07	1,82	0,13
	90	35,3	1,98	4,41	0,25
	100	36,2	2,02	4,52	0,26
	120	33,6	2,20	4,20	0,28

Also investigation of heterogeneous-catalytical vinylation of cresols was carried out and influence on it's carrying out such factors as quantity of plotted on the bearer catalyst KOH, temperature and nature of cresol was determined. It was shown that at interaction of *m*- and *n*-cresols with acetylene in these conditions also their vinyl ethers have been formed according to scheme (for *m*-cresol):



Yields of corresponding vinyl ethers of (*o*-,*m*-) cresols were depended on quantity of KOH on the bearer and they have increased with increasing of KOH on the bearer before 30% and then practically don't changed with further increasing of quantity of KOH.

Obviously with increasing of quantity of KOH on the bearer the number of active centers on the catalyst surface also increased with achieving it's maximal value at containing KOH on the bearer 30%.

Table 4

Maximal values of yields of products of phenol and cresols vinylation (solvent-DMSO, catalyst-KOH/10 % solution, duration of reaction-4 hours)

Initial compounds	Temperature, °C	Yield of vinyl ethers, %
phenol	95-100	17-19
<i>o</i> -cresol	110	36
<i>m</i> -cresol	110	43
<i>p</i> -cresol	110	29

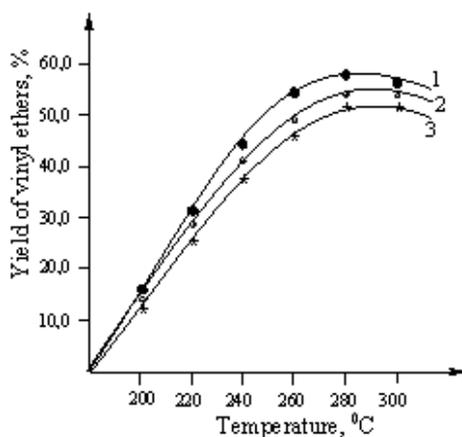


Fig.4. Dependence of yield ether from temperature at herogeneous vinylation by acetylene: 1) *m*-cresol; 2) *o*-cresol; 3) *p*-cresol

For determination of influence of condensation cycle in molecules of organic compounds for their vinylation this reaction was investigated with using logohyline. It and it's derivatives have hoemostatic properties and at present time on the base of logahyline preparate "lagoden" is produced in large scale. Synthesis of new functional derivatives of logahyline is very actual and interesting problem. In this aspect it's vinylation is very interesting problem. In this dissertation work vinylation of logahyline was carried out jointly with coworkers of department of "Chemistry of natural compounds" of NUVz after name Mirzo Ulugbek.

Homogeneous-catalytical vinylation of logohyline by acetylene was carried out at atmospheric pressure in solution of dioxane or DMSO in the presence of KOH as catalyst. The obtained product was analyzed by method of thin-layer chromatography (solvent-ethylacetate,  $R_f=0,75$ ); also elemental analysis was carried out and IR-, PMR- and mass-spectrums were obtained.

Results of elemental analysis have given brutto-formular  $C_{24}H_{40}O_5$  to which compound with molecular mass 408 has corresponded.

Determined:% : C-70,68; H-9,75; O-19,45.

Calculated:% : C-70,59; H-9,8; O-19,6.

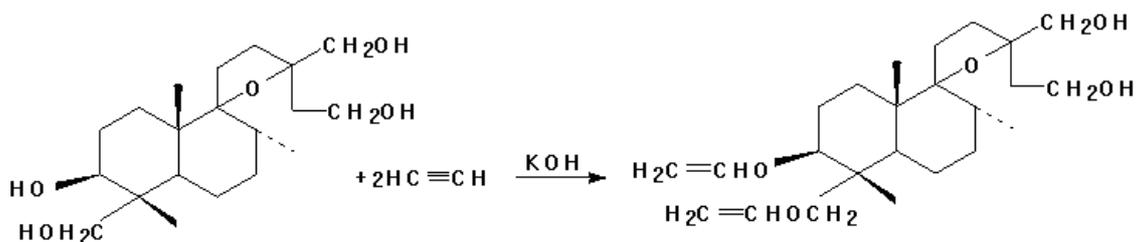
In IR-spectrum of product of logohyline vinylation following vibrations were determined:  $1660\text{ cm}^{-1}$  –valent vibrations of  $C=CH_2$  group; intensive vibrations in range  $3400; 3500\text{ cm}^{-1}$  –valent vibrations of hydroxilic groups.

In PMR-spectrum of obtained product in range 6,47-4,65 m.d. splitting resonance signals in form of quartet were observed which were attributed to vinyl group. In range 3,5-3,7 m.d instead unsplitting frequencies a dublet-triplet signal was observed, which was attributed to protone  $C_3$ . Namely changed signals of protons at  $C_3$  have indicated that vinyl group has connected by this carbon atom. In range 3,3-3,6 m.d. signals of protons of oxymethylen groups  $C_{15}, C_{16}$  were observed which were almost identical to their position in spectrum of logohyline. In PMR-spectrum of logohyline in range 3,2 m.d signal of protons of oxymethylene group at  $C_{18}$  were observed but in PMR-spectrum of obtained product signal dublet-dublet in range 3,1 m.d was observed. This fact has indicated that second vinyl group is at  $C_{18}$ .

In mass-spectrum of product of logohyline vinylation there are peaks of ions with  $m/z$  408; 390; 211; 83,67. Ion with mass 408 is attributed to molecular ion of

divinyl logohyline where vinyl groups placed at carbon atoms C<sub>3</sub>; C<sub>18</sub>. Ion with m/z 390 has formed owing to uncoupling one molecule of water from molecular ion with m/z 408. It is necessary to note that mass-spectrum of logohyline itself has shown that from molecular ion with m/z 365 ion with m/z 338 has formed in result of uncoupling of one molecule of water.

Results of elemental and spectrum analyses have shown that reaction of logahyline with acetylene in the presence of alkaline catalysts has carried out according to mentioned below scheme with formation of 9,13-epoxy-3,18-divinyl-15,16-dihydroxyabdane:



Vinylation of some oil acids: pelargonic, cyclohexanecarbonic and enantiic. Vinylation of pelargonic acid by acetylene was carried out in the presence of following catalysts:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; activated coal/Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>; and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>; results have shown that among these catalysts the catalyst on the base zinc salt of pelargonic acid was a most active and in its presence yield of vinyl ether was equaled 55,4%; in the presence of catalyst  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> yield slightly decreased and was equaled 51,3%. It was determined that with increasing of molecular mass of carbonic acids their vinylation can be carried out only at high temperature and yields of obtained products have decreased.

Obtained results (Table 5) have shown that investigated acids by their activity in vinylation reaction can be placed in following row:



and maximal yields of their vinyl ethers correspondently were equaled 53,0; 55,4 and 63,4%.

Table 5  
Influence of the catalysts nature on the vinylation reaction of carbonic acids (molar ratio acid: acetylenic = 1:5, temperature 300<sup>0</sup>C)

Catalysts	Yield of vinyl ethers of acids, %		
	enantiic	pelargonic	cyclohexan carbonic
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	traces	-	-
Activated coal/Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	43,4	33,2	31,4
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	61,8	51,3	48,5
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	52,7	37,4	35,2
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Zn(C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> COO) <sub>2</sub>	63,4		
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Zn(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COO) <sub>2</sub>		55,4	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Zn(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> COO) <sub>2</sub>			53,0

Forth chapter of dissertation is named «**Electron structure, quantum-chemical calculation of compounds, mathematical modelation, mechanisms of processes of vinylation and using of synthesized vinyl compounds**» and is devoted to investigation of electronic structure and quantum-chemical calculations of initial compounds and obtained products, mathematical modelation of vinylation, mathematical treatment of experimental results and their comparison with calculated and also to proposed mechanisms of formation of synthesized compounds.

Activity of molecule in any reaction has depended on it's structure and energetical characteristics. Prediction of reactive centers in organic molecules is high difficult and actual problem. With development of quantum-chemical calculations chemists have a possibility of planning of experimental investigations and carrying out of trending syntheses of different products.

3D-structures, distribution of charges and electronic density of molecules phenylacetylene, acetic aldehyde, n-butanol and it's vinyl ether; 1-phenyl-2-butylloxyethylene, butin-3-ol-2 and it's vinyl ether, hexyn-3-diol-2,5-and it's (di) vinyl ethers were investigated by using program "Nuper Chem" at empirical quantum-chemical method RMZ.

Investigation of distribution of charges and electronic density by atoms in molecule hexyn-3-diol-2,5 has shown that it has symmetry and that the most of quantity of negative charge and electronic density have concentrated on oxygen atoms which have the same activity in reaction of alkali vinylation with using acetylene.

Also quantum-chemical calculation (general energy, formation energy, the heat of formation, energy of electron, energy of kernel, dipolic moment, charge on the oxygen atom) of some investigated compounds: acetylene, phenylacetylene, n-butanol, butin-3-ol-2, hexyn-3-diol-2,5; 2-methylhexyn-3-diol-2,5; acetic aldehyde, 1-phenyl-2-butylloxyethylene, vinylether of butin-3-ol-2, monovinyl ether of hexyn-3-diol-2,5; divinyl ether of hexyn-3-diol-2,5; monovinyl ether of 2-methylhexyn-3-diol-2,5 and divinyl ether of 2-methyl-hexyn-3-diol-2,5 have been carried out. These data can be used for description molecules and also prediction of their reaction ability.

Also electronic structures and molecular dynamical characteristic as of aromatical acetylenic alcohols and their vinyl ethers were investigated. As in sample geometry (3D-structures), distribution of charges and electronical structure of molecules 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and it's vinyl ether by semi-empirical quanto-chemical method RMZ were determined. There data can be used for characteristics similar molecules and determination of their reaction ability.

Mathematical modelation of vinylation of used compounds with using program STAT was carried out; yield of vinyl ether and the reaction rate were used as purpose functions. On fig.5,6 the visual ikonograms of modelation of vinylation reaction of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 are presented (work functions are the reaction duration and temperature).

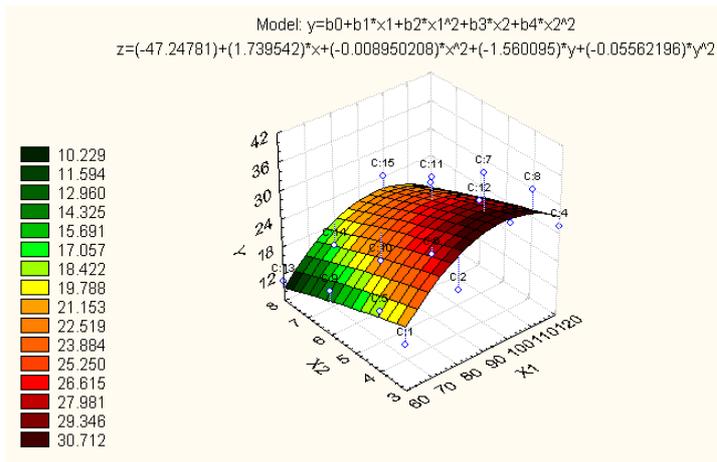


Fig.5. Ikonograma of the mathematical modelation of vinylation of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3

Temperature and time dependences of yield of vinyl ether of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 have an extremal character what has proved a rightness of diapasons determined experimentally. Determined dependence is approximated by equation:

$$y = -133,34 + 4,15x_1 - 0,028x_1^2 + 2,78x_2 - 0,47x_2^2 \quad (1)$$

where:  $y$ -the yield of vinyl ether;  $x_1$ -temperature ( $^{\circ}\text{C}$ );  $x_2$ -duration of reaction (h).

Dependence of vinylation rate from temperature and duration of reaction is approximated by equation:

$$z = -18,20 + 0,79x_1 - 0,0052x_1^2 + 4,87x_2 + 0,64x_2^2 \quad (2);$$

where:  $z$ -rate of vinylation reaction; ( $\text{mole}/1*\text{s}*10^{-4}$ );

$x$ -temperature ( $^{\circ}\text{C}$ );

$x_2$ -duration of reaction (h).

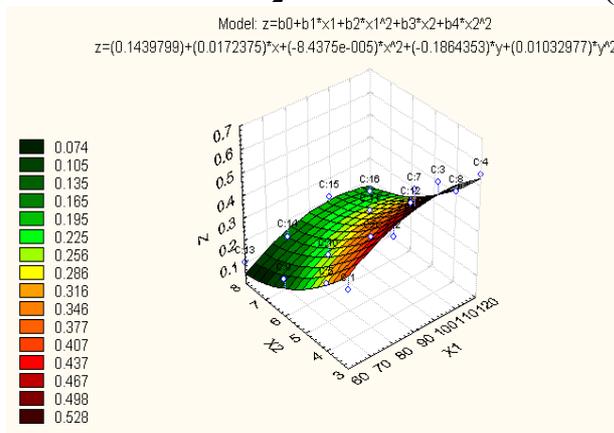


Fig.6. Ikonogram of dependence of reaction rate of vinylation of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 from temperature and duration of reaction

Technological criterion of optimisation of vinylation conditions is presented by maximal yield of product

$$y(x_1, x_2) \rightarrow \max \quad (3)$$

At this optimum is achieved at fixed yield of product.

For determination of optimum it is necessary a mathematical modelation (1,2) reducing to equation (4):differatiation “ $y$ ” by every values  $x_1$  and  $x_2$  has carried out to:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_1^2 + b_3x_2 + b_4x_2^2 \quad (4)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial x_1} = b_1 + 2b_2x_1 = 0 \\ \frac{\partial y}{\partial x_2} = b_3 + 2b_4x_2 = 0 \end{cases} \quad (5)$$

Decision of this system of equations has allowed to find values of  $x_1$  and  $x_2$ :

$$x_1 = -\frac{b_1}{2b_2} \text{ and } x_2 = -\frac{b_3}{2b_4} \quad (6)$$

Optimum of points  $x_1$  and  $x_2$  is determined by substitution of values  $b_1; b_2; b_3$  and  $b_4$  in equations 1,2:

$$x_1 = 96,7^\circ\text{C}; x_2 = 4,7 \text{ hour}, y = 42,6\%; z = 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ mole/h.l}$$

The fifth chapter is named «**Technology of synthesis of acetylenic alcohols and their vinyl ethers**» and in it's technology of production of some synthesized alcohols: butin-3-ol-2; 1-phenul-3-methulbutin-1-ol-3; hexun-3-diol-2,5 and their vinyl ethers and also description of technological process and calculation of material balance of their production are presented.

Technological process was elaborated jointly with workers (fig.7) of Navoi state mining institute. Process is continuous. The elaborated process consist from condensation of acetylene with acetaldehyde in the presence of solvent (diethyl ether, tolyol, tetrahydrofuran) and catalyst-powder KOH at temperature  $-40: +10^\circ\text{C}$  without formation of solid waste. Waste catalyst-water solution of KOH is a liquid waste which is directed on the burning and unreacted acetylene is a gaseous waste which is directed in cycle.

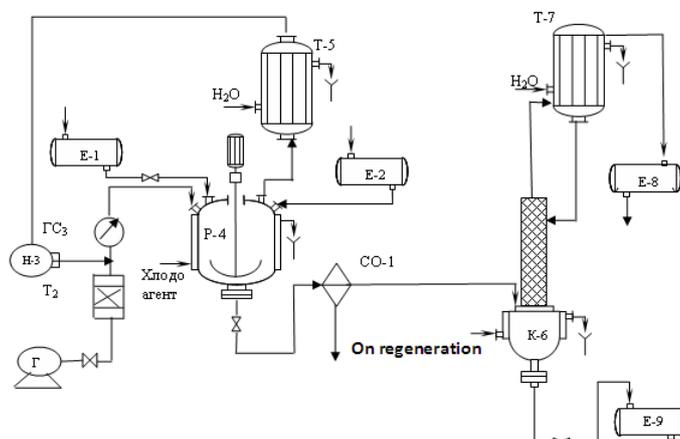


Fig.7. Technological scheme of production of butin-3-ol-2 and hexyn-3-diol-2,5: G1-gas holder for acetylene; FB-flame-barrier; GC<sub>3</sub>-gas counter; R4-reactor, DF5-deflegmator; S6-sedimentor; C7-capacity for water; C8-rectification column; C9-capacity for cube remainder

Acetylene from gas holder G1 through flame-barrier FB is directed in low part of reactor R4. Expenditure of acetylene is measured by gas counter GC<sub>3</sub>. In reactor R4 there are corresponding quantities of solvent, acetaldehyde and KOH.

Acetaldehyde is saturated by acetylene at temperature  $-5: -10^\circ\text{C}$  which is achieved by cooling water, given in jacket of reactor P4. Unreacted acetylene is directed in second reactor P4.

The principal technological scheme of production of vinyl ethers of butin-3-ol-2 and hexyn-3-diol-2,5 is presented on fig.8.

Process is continuous. Butin-3-ol-2 is given in reactor R-1 where at temperature  $+100:+150^{\circ}\text{C}$  in the presence of catalytical system KOH-DMSO it has reacted with acetylene. Obtained reaction mixture is directed in separator-sedimenter CO-1; upper layer from separator-sedimenter is directed in column K-2 for acetylene steaming.

Part of catalyst continuously is removed for regeneration. In jacket of column K-2 steam is given for extraction of more light impurities and acetylene. Unreacted acetylene is returned in cycle. Products of reaction from bottom of column are directed in rectification column K-3 from which pure vinyl ether is extracted.

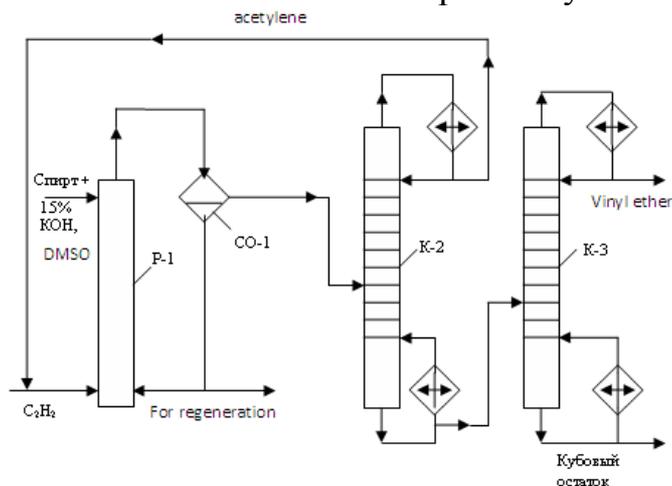


Fig.8. Technological scheme of production vinyl ethers of butin-3-ol-2 and hexyn-3-diol-2,5: R-reactor; R2-column of steaming;C3-rectification column; 5s-1-separator-sedimenter

The principal schemes of production of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and it's vinyl ether are presented on fig.9,10.

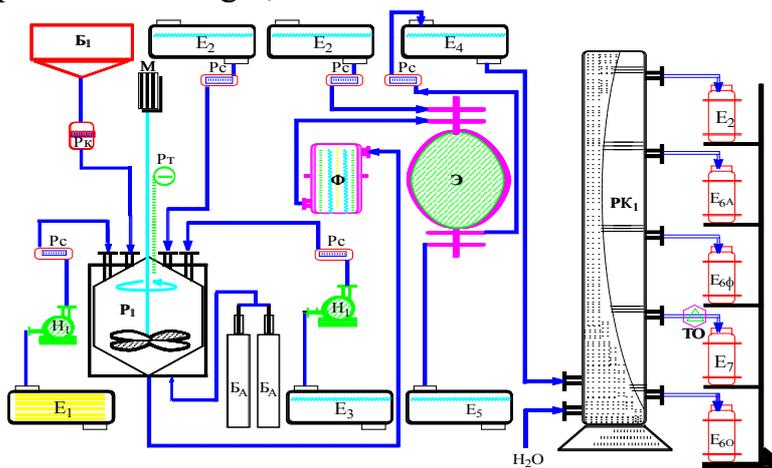


Fig. 9. Principal technological scheme of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 obtain:  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_{6A}, C_{6Ph}, C_{6p}, C_7$  \_capacities for: phenylacetylene; diethyl ether; acetone; organic part; water part; phenylacetylene; additional product; 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3; P-pump; B<sub>1</sub>-bunker for catalyst; M-mixer; B<sub>2</sub>-balloon with liquid nitrogen; R-reactor; F-filter; E-extractor; HE-heat exchanger; RC-rectification column; R-regulator of quantity; R<sub>r</sub>-regulator of components ratio; R<sub>t</sub>-regulator of temperature

In solution in reactor  $P_1$  from bunker  $B_1$  KOH is loaded by mechanical mixer; from  $E_2$ -absolute ether is given and in reactor suspension is formed in which from  $E_1$  and  $E_3$  phenylacetylene and acetone are given by pump. Reactor is cooled by liquid nitrogen which is given from balloon  $B_A$ . Process is carried out at temperature  $-10:10\text{ }^{\circ}\text{C}$  and duration 8 h. Forming catalysate through filter  $F$  is given in extractor where organic layer is extracted by acetone and is collected in capacity  $C_4$  and water part is collected in capacity  $E_5$ . Organic part is given in rectification column  $PK_1$  from which diethyl ether, unreacted acetone and phenylacetylene are isolated and are collected correspondenly in capacities  $E_2$ ,  $E_{6A}$  and  $E_{6B}$ . At temperature  $145-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 is extracted and is collected in capacity  $E_7$ . Resinous remainder is collected in special capacity  $E_{6B}$ .

At vinylation of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 by acetylene (fig.10) in reactor  $P_2$  at constant mechanical mixing from capacity  $E_8$  dimethylsulfoxide is given and from bunker  $B_2$  KOH; mixture is heated before dissolution of components. After this acetylene from gas-golder (GG) is given in reaction mixture with rate 34,94 l/h. After 4h. forming catalysat is cooled and is given in the extractor  $E$  in which organic layer is extracted by diethyl ether and is collected in capacity  $E_{10}$ ; water part is given in capacity  $E_9$ . After drying the organic part from capacity  $E_{10}$  is given in rectification column  $RC_2$  where diethyl ether, vinyl ether of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 ( $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 ( $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) are extracted and are collected correspondenly in capacities  $E_2$ ,  $E_{12}$  and  $E_{13}$ . Remainder is collected in capacity  $E_{14}$  and unreacted acetylene is returned in cycle after purification.

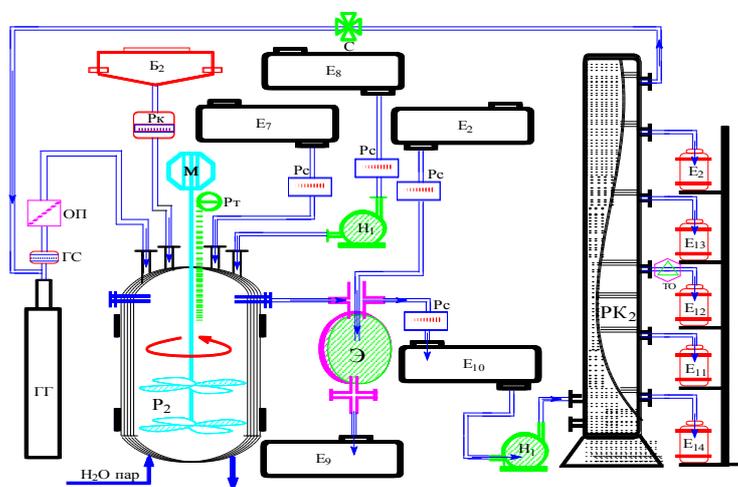


Fig.10. Principal technological sheme of vinyl ether of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 obtain:  $C_2$ -capacity for diethyl ether;  $C_7$ -capacity for 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3;  $C_8$ -capacity for DMSO;  $C_9$ -capacity for water solution;  $C_{10}$ -capacity for organic part;  $C_4$ -capacity for additional product;  $C_{12}$ -capacity for vinyl ether;  $C_{13}$ -capacity for 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3;  $C_{14}$ -capacity for residue; P-pump; B-bunker for catalyst; M-mixer; R-reactor; E-extractor, HC-heat-changer; GH-gas-holder for acetylene; GC-gas-counter; F-fire-barrier; RC-rectification column; RQ-regulator of quantity; RR-regulator of reagents ratio;  $R_t$ -regulator of temperature.

## Conclusions

1. Vinylation of some aliphatic and acetylenic alcohols; diols; phenol and its derivatives by acetylene and phenylacetylene at atmospheric pressure in the presence of high-base system KOH-DMSO and also some carbonic acids in the presence of catalysts- salts of zinc impregnated on the aluminium oxide and activated coal has been systematically investigated. Role of activity of and investigated acids  $C_6H_{11}COOH < C_8H_{17}COOH < C_6H_{13}COOH$  and aliphatic alcohols  $iso-C_3H_7 > n-C_3H_7 > iso-C_4H_9 > n-C_4H_9 > iso-C_5H_{11} > n-C_5H_{11}$  in reaction of their vinylation has been established. Role of high-base system KOH-DMSO at vinylation of compounds, containing of active hydrogen atom has been determined.
2. Synthesis of aromatic acetylenic alcohols 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3 by methods of Favorski; Grinyar-Iocich and diazotation was systematically investigated. Influence of temperature, duration of reactions; mole ratio of initial components, quantity and nature of solvents and catalysts has been investigated. It was determined that methods of synthesis of acetylenic alcohols by their yield can be disposed in following row: diazotation < Favorski < Grinyar-Iocich.
3. Kinetics parameters of carrying out reactions were determined. Activation energy of formation some synthesized vinyl compounds was calculated. Electronic structures; distribution of charges on atoms in molecules of investigated compounds were determined. Quantum-chemical and molecular-dynamical parameters of some initial and obtained compounds were calculated. It was shown that most positive charges were concentrated on hydrogen atoms connected with oxygen atoms which are the active centers owing to which vinylation of hydroxyl-containing organic compounds is carried out. Mathematical modelation of vinyl ethers syntheses was carried out. Structures of synthesized compounds have been proved by PMR- and IR- spectroscopies; their compositions were determined by elemental analysis. On the base of all obtained data some mechanisms of synthesis of vinyl compounds have been proposed.
4. Technology of butin-3-ol-2 and hexyn-3-diol-2,5 production from acetylene and acetaldehyde was elaborated and also technological reglament of their production and corresponding technical conditions were elaborated for synthesis of their vinyl ethers.
5. Experimental batches of butin-3-ol-2 and hexyn-3-diol-2,5 and also 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and its vinyl ether were turn off on the experimental plant of AO "Navoi-azot". Thechnological reglament of production 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 was elaborated. On the base of activated coal and KOH on the industrial installation experimental batch of this catalyst was turn off.
6. Defoliating and stimulation activities of some synthesized compounds were investigated. It was shown that hexyn-3-diol-2,5 and its vinyl ether and also vinyl ethers of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3 have possessed by defolating activity and butin-3-ol-2 has influence effectively

on grows of wheat and they were recommended for testing on comparatively large areas.

Economical effect of using butin-3-ol-2 in relation to import grow-regulating preparate «Dalteby» for 1 ton is equaled 77283212,4 sum and from using hexyn-3-diol-2,5 tu relation to import defoliant Avguron extra for 1 ton is equaled 152115161 sums.

Microbiological activity of some synthesized compounds was investigated. It was shown that 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and 1-phenyl-3-methylpentin-1-ol-3 are effective inhibitors of biocorrosion of oil-yield metallic constructions and they have been recommended for more wide investigation in industrial scale.

7. Technology of butin-3-ol-2 and hexin-3-diol-2 production was elaborated which was aprobated in AO «Navoiyazot» and also material balance of their production was calculated.

Technological reglament of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and it's vinyl ether production was proposed and also technical conditions of 2,5-divinyloxyhexin-3 obtain were elaborated.

8. Elaborated methods of homogeneous-catalytical vinylation of 1-phenyl-3-methylbutin-1-ol-3 and heterogeneous-catalytical vinylation of oil acids by acetylene at atmospheric pressure are used in laboratical studies of bachelors and masters of the chemical faculty of the National university of Uzbekistan after name Mirzo Ulugbek and Karshi state university by speciality «Chemistry of oil and naturel gas».

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**  
**Список опубликованных работ**  
**List of published works**  
**I бўлим (I часть; I part)**

1. Рашидова С.Ш., Сирлибаев Т.С., Икрамов А., Нурмонов С.Э. Ацетилен углеводородлар (дарслик). –Тошкент. -2004.-«Университет». 155 б.
2. S.M.Turobjonov, D.X.Mirhamitova, V.N.Jurayev, S.E.Nurmonov, O.E.Ziyadullaev Neft-gaz kimyosi va fizikasi (darslik). –Toshkent. -2014. -“Tafakkur bo’stoni”. -160 b.
3. Нурманов С.Э., Геворгян А.М., Ш.А.Матмуротов, Касимова О.Х., Калядин В.Г., Сирлибаев Т.С. Синтез винилфенилового эфира и применение его в качестве аналитического реагента // Журнал прикладной химии. –Санкт-Петербург. -2002. -т.75. -вып.3.-С.491-493. (№1. Web of Science. IF=0,287).
4. S.E.Nurmanov, A.M.Gevorgyan, Sh.A.Matmuratov, O.Kasimova, T.S.Sirlibaev, and V.G.Kalyadin. Synthesis of vinyl phenyl ether and its usig for ammetric titration of silver(I) // Russian journal of applied chemistry. –Moskva. -2002. -Vol.75. -№3. -P.480-482. (№1. Web of Science. IF=0,287).
5. Вапоев Х.М., Нурманов С.Э., Умарова Ж.Р., Мухиддинов Б.Ф. Технологические параметры синтезов на основе бутин-1-ола-3 // Химическая промышленность сегодня/ -Новосибирск. -2009. -№6. –С. 12-16. (02.00.00; №22).
6. Olim Ruzimuradov, Suvonkul Nurmanov, Mirabbos Hojamberdiev, Alexander Gurlo, Joachim Broetz, Ralf Riedel. Preparation and characterization of macroporous TiO<sub>2</sub>-SrTiO<sub>3</sub> heterostructured monolithic photocatalust //Journal Materials Letters. –USA. -2014. -№2. –P.353-355. (№39. Impact Factor Search. IF=2,27).
7. Olim Ruzimuradov, Suvonkul Nurmanov, Mirabbos Hojamberdiev, Alexander Gurlo, Joachim Broetz, Ralf Riedel. Fabrication of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> monolith with well-defined macroporous and bicrystalline framework and its photocatalytic performance under visible light //Journal of the European Ceramic Society. –Germaniy. -2014. -34. –С.809-816. (№39. Impact Factor Search. IF=2,27).
8. Нурманов С.Э. Синтез ацетиленовых спиртов и их виниловых соединений //Вестник НУУз. –Ташкент. -2009. -№3. –С.77-84.(02.00.00; № 12).
9. Нурманов С.Э. Электронные структуры ароматических ацетиленовых спиртов и моделирование их винилирования //Вестник НУУз. –Ташкент. -2010. -№4. –С.15-18. (02.00.00; № 12).
10. Кучкарова М.М., Нурманов С.Э., Рашидова С.Ш. Винилирование диметилэтинилкарбинола //Химия природных соединений. –Ташкент. -1998.-Спец. вып. -С.90-91.(02.00.00; № 1).
11. Нурманов С.Э. Синтез сложных виниловых эфиров некоторых карбоновых кислот //Вестник НУУз. -2005. -№4. -С.48-51.(02.00.00; № 12).

12. Кучкарова М.М., Нурманов С.Э., Сирлибаев Т.С., Расулов Г. Синтез и аминометилирование гексен-4-ин-1-ола-3 // Химия природных соединений. –Ташкент. -1998.-Спец. вып. -С.91-93. (02.00.00; № 1).
13. Нурманов С.Э., Кучкарова М.М., Рашидова С.Ш. Синтез виниловых соединений в присутствии системы КОН-ДМСО // Химия природных соединений. –Ташкент. -2000.-Спец. вып. -С.99-101. (02.00.00; № 1).
14. Геворгян А.М., Матмуротов Ш.А., Мухамедгалиева У.А., Нурманов С.Э., Р.М.Караев. Электрохимическое окисление феноксивинила и его использование в качестве аналитического реагента на ионы металлов в неводной амперометрии // Химия природных соединений. –Ташкент. -2000.-Спец. вып. -С.90-91.(02.00.00; № 1).
15. Сирлибаев Т.С., Кучкарова М.М., Нурманов С.Э., Садыков М.К., Мирхамитова Д.Х., Рашидова С.Ш. Новые ингредиенты для композиционных материалов, синтезируемых на основе ацетилена и его производных // Композиционные материалы. –Ташкент. -2002. -№3. -С.20-21. (05.00.00; № 13).
16. Сирлибаев Т.С., Нурманов С.Э., Кучкарова М.М., Садыков М.К., Калядин В.Г., Урдушева Б. Синтез новых стабилизаторов и сшивающих агентов на основе кротонического альдегида // Композиционные материалы. –Ташкент. -2002. -№3. -С.4-5.(05.00.00; № 13).
17. Нурманов С.Э., Кучкарова М.М., Калядин В.Г., Негматов С.С., Тиркашев И. Применение ацетиленовых соединений при получении полимерных композиционных материалов // Композиционные материалы. –Ташкент. -2002. -№3. -С.46-47.(05.00.00; № 13).
18. Нурманов С.Э., Мухиддинов Б.Ф., Умарова Ж.Р., Вапаев Х.М. Винилирование некоторых алифатических спиртов при атмосферном давлении // Вестник НУУз. –Ташкент. -2003. -№3. -С.30-34.(02.00.00; №12).
19. Геворгян А.М., Матмуродов Ш.А., Мухамедгалиев У., Нурманов С.Э. Амперометрическое титрование палладия и серебра в природных и промышленных материалах // Узб. хим. журн.–Ташкент. -2003. -№4. -С.38-40. (02.00.00; № 6).
20. Нурманов С.Э., Муратова С., Сирлибаев Т.С., Нарметова Г.Р.. Винилирование карбоновых (нефтяных) кислот // Узб. хим. журн. –Ташкент. -2003. -№6. -С.13-17. (02.00.00; № 6).
21. Кучкарова М.М., Нурманов С.Э., Сирлибаев Т.С., Зиядуллаев О.Э. Синтез виниловых соединений на основе гексен-4-ин-1-ола-3 // Вестник НУУз. –Ташкент. -2005. -№4. -С.63-66.(02.00.00; № 12).
22. Сирлибаев Т.С., Зиядуллаев О.Э., Нурманов С.Э. Синтез ароматических ацетиленовых спиртов // Вестник НУУз. –Ташкент. -2005. -№4. -С.75-77.(02.00.00; № 12).
23. Сирлибаев Т.С., Зиядуллаев О.Э., Нурманов С.Э., Калядин В.Г., Иргашева Г.А. Кротон альдегид асосида янги синтезлар жараёнининг технологик параметрлари // Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув. –Тошкент. -2006. -№6. –С. 42-46. (05.00.00; № 12).

24. Вапаев Х.М., Умарова Ш.Р., Мухиддинов Б.Ф., Сирлибаев Т.С., Нурманов С.Э. Каталитическая реакция фенилацетилена с бутиловыми и изобутиловыми спиртами // Узб.хим. журн.–Ташкент. -2006. -№4. -С.20-23. (02.00.00; № 6).
25. Зиядуллаев О.Э., Нурмонов С.Э., Сирлибаев Т.С. Фенилацетилен асосида винил эфир синтези // Ўзбекистон кимё журнали. –Тошкент. -2006. -№5. – С.24-26. (02.00.00; № 6).
26. Умарова Ш.Р., Вапаев Х.М., Мухиддинов Б.Ф., Нурманов С.Э. Бутил спиртларини ацетилен иштирокида виниллаш // Ўзбекистон кимё журнали. –Тошкент. -2006. -№3. -С.44-48. (02.00.00; № 6).
27. Зиядуллаев О.Э., Сирлибоев Т.С., Нурмонов С.Э. 1-Фенил-3-метилпентин-1-ол-3 асосида янги винил бирикмалар синтези // ДАН РУз. – Ташкент. -2007. -№4. -С.59-64.(05.00.00; № 9).
28. Сирлибаев Т.С., Мавлоний М.Э., Икрамов А., Нурманов С.Э., Калядин В.Г. Синтез и исследование ингибиторов на основе ацетиленовых соединений // ДАН РУз. –Ташкент. -2007. -№5. -С.49-52.(05.00.00; №9).
29. Нурманов С.Э. О механизме образования виниловых соединений в высокоосновных средах // ДАН РУз. –Ташкент. -2007. -№5. -С.55-58.(05.00.00; №9).
30. Ziyadullayev O.E., Nurmonov S.E., Sirliboyev T.S., Mavloniy M.E.. Fenilatsetilen asosida yangi aromatik atsetilen spirtlari va ularning vinil hosilalari sintezi // Кимё ва кимё технологияси. –Тошкент. – 2008. -№1. - С.34-39. (02.00.00; № 3).
31. Зиядуллаев О.Э., Нурмонов С.Э., Сирлибоев Т.С. Ароматик ацетилен спиртлари асосида янги винил ҳосилалар синтези жараёнига таъсир этувчи омиллар // Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув. –Тошкент. -2008. - №4. –С.18-22. (05.00.00; № 12).
32. Сирлибаев Т.С., Зиядуллаев О.Э., Садиқов М., Нурмонов С.Э., Тургунов Э. Синтез ацетиленовых спиртов методом разложения diazosоединений // Вестник НУУз. –Ташкент. -2009. -№3. –С.85-87.(02.00.00; № 12).
33. Зиядуллаев О.Э., Нурмонов С.Э., Сирлибоев Т.С., Юсупова Л.А., Эшметова Г.Х. 1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3 синтезининг кинетик параметрлари // ЎЗМУ Хабарлари. –Тошкент. -2009. -№3. –С.88-91.(02.00.00; № 12).
34. Нурманов С.Э., Вапоев Х.М., Жураев Г.У. Математическая обработка результатов винилирования алифатических спиртов ацетиленом // Химическая технология. Контроль и управление. Международный научно-технический журнал. –Ташкент. -2010. -№6 (36). -С.75-79.(05.00.00; № 12).
35. Нурмонов С.Э., Мавлоний М.И., Хамидова О.Ш. Синтез и характеристика бактериостатической и бактерицидной активности ацетиленовых спиртов // ДАН РУз. –Ташкент. -2011. -№2. -С.66-69. (05.00.00; №9).
36. Мавлоний М.И., Нурманов С.Э. Новое сырьё для производства ингибиторов коррозии нефтепромысловых трубопроводов // ДАН РУз. – Ташкент. -2012. -№2. -С.58-61.(05.00.00; №9).
37. Мавлоний М.И., Нурманов С.Э., Зиядуллаев О.Э. Бактериальная микрофлора нефтяных месторождений Кокдумалак и Северный Уртабулак

// Узбекский журнал нефти и газа.–Ташкент. -2013. -№2. -С.73-76.(02.00.00; № 7).

38. Мавлоний М.И., Нурманов С.Э., Парманов А.Б. Ингибиторы биокоррозии нефтепромыслового оборудования // ДАН РУз. –Ташкент. -2014. -№4. - С.63-65.(05.00.00; №9).

#### **Патентлар (патенты; patents)**

39. Икрамов А., Сирлибаев Т.С., Нурманов С.Э., Калядин В.Г. Катализатор для получения алкиларилпиридинов. Патент РУз №694. –Ташкент. - Патентный бюллетень Узбекистана. -1994. -№1.
40. Геворгян А.М., Цагараев Е.Т., Алламбергманов Б., Нурманов С.Э. Способ определения палладия. Патент РУз, №3655. –Ташкент. -Расмий ахборотнома. -1996. -№2.
41. Нурманов С.Э., Мавлоний М.И., Зиядуллаев О.Э., Тургунов Э. Способ получения ацетиленовых спиртов. Патент РУз IAP 20110321. –Ташкент. - Официальный бюллетень. -2013. -№1(141). -С.20.

#### **II бўлим (II часть; II part)**

42. Нурманов С.Э., Солиев М.И., Мирхамитова Д.Х. Электронная структура ароматических ацетиленовых спиртов и моделирование их винилирования. // Современные научные исследования и инновации. –Москва. -2015. -№3 (43329).
43. Солиев М.И., Нурманов С.Э., Умаров А.Р., Хайитов Б.А. Расчет реакционной способности молекулы полуэмпирическим методом с использованием информационных технологий // Современные научные исследования и инновации.–Москва. -2015. -№4. (51392).
44. Нурманов С.Э., Рашидова С.Ш., Сирлибаев Т.С., Хасанова Г.А. Ацетилен асосида янги мономерлар синтези //Международной симпозиум «Наука о полимерах на пороге XXI века». –Ташкент. -1999. -С.7.
45. Сирлибаев Т.С., Рашидова С.Ш., Нурманов С.Э., Калядин В.Г. Синтез новых мономеров на основе нефти и природного газа // Международной симпозиум «Наука о полимерах на пороге XXI века». –Ташкент. -1999. - С.10.
46. Кучкарова М.М., Нурманов С.Э., Рашидова С.Ш., Калядин В.Г. Кинетика винилирования гексен-4-ин-1-ола-3 // «Узбекистон кимё таълими, фани ва технологияси» Республика илмий анжумани. –Ташкент. -2002. -С.101.
47. Кучкарова М.М., Нурманов С.Э., Садыков М.К., Рашидова С.Ш., Абдуразоков А.Ш. Синтез виниловых соединений на основе кротонового альдегида // Международной конференции «Биологические активные полимеры: синтез, свойства и применение». –Ташкент. -2003. -С.45.
48. Нурманов С.Э. Синтез виниловых эфиров производных фенола-аналитических реагентов для определения микроэлементов // Техносфера, инсон ва микроэлементлар Республика илмий-амалий анжумани. –Тошкент. -2004. -С.22-24.
49. Нурманов С.Э. Реакции винилирования некоторых ацетиленовых спиртов. // Межрегиональная научно-практическая конференция «Подготовка

- квалифицированных кадров-требование времени». -Атакент (Казахстан). - 2004. -С.68-70.
50. Nurmanov S.E. Synthesis of vinyl ether of phenol derivatives // XVII Ulusal kimya kongresi. -Kars (Turkiy). -2004. -P.961.
51. Kucharova M.M., Nurmanov S.E., Sirlibaev T.S., Kalyadin V.G.. Vinylation of some alcohol's in the presence of high – base systems. // XVII Ulusal kimya kongresi. -Kars (Turkiy). -2004. -P.1001.
52. Нурманов С.Э., Сирлибаев Т.С., Зиядуллаев О.Е., Рашидова С.Ш. 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 синтези // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» Республика илмий-амалий конференцияси–Термиз. -2005. - С.233-234.
53. Зиядуллаев О.Э., Сирлибоев Т.С., Нурмонов С.Э. 1-Фенилгексен-4-ин-1ол-3 нинг акрил эфири синтези // Международной конференции «Актуальные проблемы химии и физики полимеров». –Ташкент. -2006. - С.161
54. Нурманов С.Э. Гетерогенно-каталитическое винилирование *o*-крезола // Ёш олимлар ва профессор-ўқитувчилар илмий-амалий конференцияси.– Тошкент. -2006. -С.6-9.
55. Нурманов С.Э. Синтез аналитических реагентов для определения металлов // Аналитик кимё ва экологиянинг долзарб муаммолари» илмий-амалий конференцияси. –Самарқанд. -2006. –С.146-147.
56. Нурманов С.Э. Синтез и квантово-химические расчеты виниловых соединений на основе производных фенола // Химическая технология. Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии (посвящается 100-летию со дня рождения академика Н.М.Жаворонкова). – Москва. -2007. -Том 5. -С.204-207.
57. Сирлибаев Т.С., Зиядуллаев О.Э., Нурманов С.Э. Винилирование ацетиленовых ароматических спиртов // Химическая технология. Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии (посвящается 100-летию со дня рождения академика Н.М.Жаворонкова). – Москва. -2007. -Том 5. -С.211-213.
58. Ziyadullaev O.E., Nurmanov S.E., Sirlibaev T.S., Kalyadin V.G. Synthesis of aromatic acetylenic alcohols // Химическая технология. Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии (посвящается 100-летию со дня рождения академика Н.М.Жаворонкова). –Москва. -2007. -Том 3. -С.144-146.
59. Нурманов С.Э. Синтез виниловых соединений на основе ацетилена // ЎзМУ кимё факультети профессор-ўқитувчилари ва ёш олимларининг илмий-амалий конференцияси. –Тошкент. -2008, -С.20.
60. Зиядуллаев О.Э., Нурманов С.Э., Сирлибоев Т.С., Акбарова М.Т.Фенилацетилен спиртлари синтези ва спектрал анализи // Материалы Международной научной конференции «Современное состояния и перспективы развития аналитической химии в Узбекистане», посвященной 90-летию академика Талипова Ш.Т. –Ташкент. -2009. -С.80.

61. Мавлоний М.Э., Нурманов С.Э. Разработка технологии получения ингибиторов биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов // 14-я Международная конференция «Нефть и газ OGU-2010». –Ташкент. -2010. -С.140-142.
62. Нурмонов С.Э. Нефть кислоталари винил эфирлари синтези // Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари Республика илмий-амалий конференцияси.–Ташкент. -2011. -С.150-151.
63. Нурманов С.Э. Исследование электронной структуры фенилацетиленовых спиртов // Республиканская научно-техническая конференция «Перспективы развития техники и технологии, достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан». –Навоий. -2011. -С.248-250.
64. Нурманов С.Э., Мавлоний М.Э., Ваповев Х.М., Рузимурадов О.Н. Технологическая схема производства биоингибиторов на основе виниловых эфиров // Международная конференция «Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики». –Ташкент. -2011. -С.226-228.
65. Зиядуллаев О.Э., Мавлоний М.Э., Нурманов С.Э. Синтез ингибитора биокоррозии для нефтепромыслового оборудования // Международной научно-практической конференции «Нефть и газ '12». –Уфа (Россия). -2012. –С.112-113
66. Нурманов С.Э.Способы применения противокоррозионныхбиоцидов // Материалы V Съезда микробиологов Узбекистана. –Ташкент. -2012. –С.85.
67. Olim Ruzimuradov, Suvon Nurmanov, Mirabbos Hojamberdiev, Ravi Prasad, Alexander Gurlo, Joachim Broetz, Ralf Riedel A facile preparation of N-and Sr-La-codoped TiO<sub>2</sub> monoliths with well-defined macroporous and bicrystalline framework // XVII International Sol-Gel conference. –Madrid. -2013. –P.12.
68. Нурманов С.Э., Юсупова Л.А., Парманов А.Б. Каталитическое винилирование бутин-2-диола-1,4 и их математическое моделирование //Труды международной конференции «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии». –Новосибирск. -2013. -С.200-202.
69. Мавлоний М.И., Зиядуллаев О.Э., Нурманов С.Э. Микробиологическое исследование нефтепромыслового оборудования // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники-2014». -Уфа (Россия). -2014. -Том 1. -С.135.
70. Нурманов С.Э., Парманов А.Б., Мирхамитова Д.Х. Синтезы на основе нефтяных кислот // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники-2014». -Уфа (Россия). -2014. -Том 1. -С.136-137.
71. Зиядуллаев А.Э., Нурманов С.Э., Икрамов А.И., Шарипов Ш.Р. Синтез сложных виниловых эфиров некоторых карбоновых кислот // Сборник научных статей 3-й Международной научной конференции «Будущее науки-2015». –Курск(Россия). -2015. –Том 2. –С.192-195.

Автореферат «Кимё ва кимёвий технология» журнали таҳририяида  
таҳрирдан ўтказилди (08.06.2015 йил)

**Босишга рухсат этилди. 25.06.2015**  
**Бичими 60x84 1/8. «Timts Uz» гарнитураси. Офсет усулида босилди.**  
**Шартли босма табағи 4,5. Нашр босма табағи 4,5.**  
**Тиражи 100. Буюртма: №52.**

**«Top Image Media» босмахонасида чоп этилди.**  
**Тошкент шаҳри. Я.Ғуломов кўчаси, 74-уй**



