

**ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ
ЧИРЧИК ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ ХУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.09.2020.К.82.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ОТАМУХАМЕДОВА ГЎЗАЛ ҚАМАРИДДИНОВНА

**ТУРЛИ ХИЛ КАТАЛИЗАТОРЛАР ЁРДАМИДА ТЕРМИНАЛ
АЛКИНЛАР ВА КЕТОНЛАР АСОСИДА АЦЕТИЛЕН
СПИРТЛАРИНИ СИНТЕЗ ҚИЛИШ**

02.00.03 – Органик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
chemical sciences**

Отамухамедова Гўзал Қамариддиновна

Турли хил катализаторлар ёрдамида терминал алкинлар ва
кетонлар асосида ацетилен спиртларини синтез қилиш..... 3

Отамухамедова Гузал Камариддиновна

Синтез ацетиленовых спиртов на основе терминал алкинов
и кетонов в присутствии различных катализаторов..... 21

Otamukhamedova Guzal Kamariddinovna

Synthesis Of Acetylene Alcohols On The Basis Of Terminal Alkynes
And Ketones Using Various Catalyst..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works 42

ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ
ЧИРЧИҚ ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.09.2020.К.82.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ОТАМУХАМЕДОВА ГЎЗАЛ ҚАМАРИДДИНОВНА

ТУРЛИ ХИЛ КАТАЛИЗАТОРЛАР ЁРДАМИДА ТЕРМИНАЛ
АЛКИНЛАР ВА КЕТОНЛАР АСОСИДА АЦЕТИЛЕН
СПИРТЛАРИНИ СИНТЕЗ ҚИЛИШ

02.00.03 – Органик кимё

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2018.2.PhD/K113 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.cspi.uz.ilmiy-kengash) ва «Ziyonet» Ахборот-таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич
кимё фанлари доктори, доцент

Расмий оппонентлар:

Махсумов Абдухамид Гафурович
кимё фанлари доктори, профессор

Мухиддинов Баходир Фахриддинович
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Самарқанд давлат университети

Диссертация ҳимояси Тошкент вилояти Чирчик давлат педагогика институти ҳузуридаги DSc.03/30.09.2020.K.82.02 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «6» декабр соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 111720, Тошкент вилояти Чирчик шаҳри, Амир Темур кўчаси, 104-уй. Тел.: (99870) 712-27-55, факс (99870) 712-45-41; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

Диссертация билан Тошкент вилояти Чирчик давлат педагогика институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (24 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 111720, Тошкент вилояти Чирчик шаҳри, Амир Темур кўчаси, 104-уй. Тел.: (99870) 712-27-55, факс: (99870) 712-45-41; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

Диссертация автореферати 2020 йил «24» 12 куни таркатилди.

(2020 йил «24» 12 даги 1 рақамли реестр баённомаси).



Д.А.Гафурова

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раиси, к.ф.д., доцент

И.С.Ортиков

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.ф.д. (PhD)

А.Г.Махсумов

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунёда янги биологик фаол органик бирикмаларни мақсадли синтезини амалга ошириш, уларни нефт-газ, кимё, фармацевтика ва тўқимачилик саноатида ингибиторлар сифатида қўллаш муҳим масалалардан бири ҳисобланади. Айниқса, бу борада арзон, юқори самарали ва экологик тоза маҳаллий препаратлар яратиш, уларнинг физик-кимёвий, биологик ва фармакологик хоссаларини яхшилаш алоҳида аҳамият касб этади.

Жаҳонда нефт-газ, кимё, қишлоқ хўжалиги ва тиббиёт амалиётида молекуласида фаол марказлар сақлаган, алифатик, ароматик ва гетероциклик ўринбосарлар тутган ацетилен спиртлари (АС) асосида яратилган ингибитор ва доривор воситалар кенг қўламда ишлатилмоқда. Жумладан, бу синф бирикмалари асосида яратилган препаратлар нефт таркибидаги микроорганизмларга қарши биоингибиторлар, кимё саноати корхоналарида катлам ҳосил қилувчи компонентларга қарши ингибиторлар, резина-техника материаллари ишлаб чиқаришда эритувчилар, маҳаллий доривор ўсимликлар алколоидлари заҳарлигини камайтиришда тикувчи агентлар сифатида қўлланилмоқда. Шунинг учун, таркибида учбог, гидроксил гуруҳи, ароматик ва циклик халқалар сақлаган АС ва уларни янги ҳосилаларининг мақсадли синтезини амалга ошириш, уларнинг тузилишини замонавий усуллар ёрдамида аниқлаш, олинган бирикмаларни кимёвий хоссаларини ўрганиш, синтез қилинган АС асосида ноёб хоссаларга эга бўлган янги биоцид, ионит ва ингибиторлар яратиш бўйича илмий тадқиқотлар бажарилмоқда.

Республикада маҳаллий хом-ашё ва чиқинди маҳсулотларни қайта ишлаш асосида импорт ўрнини босадиган янги препаратлар синтез қилиш, уларни ишлаб чиқариш технологияларини яратиш устида илмий изланишларни юқори даражада ташкил этиш ва нефт-газ, кимё ва фармацевтика бозорини сифатли препаратлар билан таъминлаш борасида кенг кенг камровли чора-тадбирлар амалга оширилмоқда ва натижада рақобатбардош табиий ҳамда уларнинг синтез маҳсулотлари асосида ноёб хоссаларга эга препаратлар яратиш борасида муҳим натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасининг янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ «ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлайдиган маҳсулот ва технологияларнинг тубдан янги турларини ишлаб чиқаришни ўзлаштириш»га йўналтирилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада маҳаллий хом-ашёлар асосида нефт-газ, кимё, тўқимачилик, фармацевтика саноати учун юқори самарали препаратлар яратиш ва ишлаб чиқариш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони ҳамда 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибadorлигини ошириш» тўғрисидаги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

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

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси². АС молекуласида бир нечта фаол марказ бўлганлиги сабабли улар асосида саноатда биологик фаол препаратлар олишда хом-ашё, эритувчи ва қўшимча маҳсулотлар сифатида фойдаланиш бўйича талайгина илмий тадқиқот ишлари олиб борилган. АС ва улар асосида олинadиган ҳосилаларни синтез қилиш, ишлаб чиқариш ва мақсадли қўллаш бўйича R.Fassler, M.O.Hoshino, T.P.Perumal, E.J.Corey, A.S.Chan, A.Hosseini, P.G.Cozzi, A.E.Фаворский, Б.А.Трофимов, Е.Ю.Шмидт ва бошқа олимларнинг алоҳида ўрни бор. Ўзбекистонлик олимлар Т.С.Сирлибоев, А.Ғ.Махсумов, А.Икрамов, С.М.Туробжонов, С.Э.Нурмонов, Б.Ф.Мухиддинов, Ҳ.М.Вапоевлар ацетилен кимёси бўйича, жумладан АС, диоллар, уларнинг эфирлари, гетероциклик ва винил ҳосилаларини синтез қилиш, саноатда ишлаб чиқариш бўйича салмоқли улуш қўшганлар.

Кислородли органик бирикмалар, жумладан кетонларни ацетилен углеводородлари билан селектив катализаторлар ёрдамида алкиниллаш орқали АСни юқори унум билан синтез қилиш, улар асосида янги турдаги эритувчилар, бўёқлар, полимер материаллари, ионалмашинувчи смолалар, ингибиторлар, гербицидлар ва дори воситалари яратишга олиб келади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасаси илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг МУ-ФЗ-20171025111 рақамли: “Карбон кислоталарни виниллашнинг илмий асослари ва олинган бирикмаларни хоссалари” мавзусидаги амалий грант доирасида бажарилган (2018-2019 йй.)

Тадқиқотнинг мақсади турли хил каталитик системалар ёрдамида ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг турли ҳосилаларини синтез қилиш усуллари ишлаб чиқиш, уларни тузилиши, физик-кимёвий ва биологик хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

янги комплекс каталитик системалар- $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{DMCO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$, $3,3'\text{-Ph}_2\text{BINOL-2Li}/\text{TF}\Phi$, $\text{BuLi}/\text{KO}^t\text{Bu}/\text{TF}\Phi$ ёрдамида фенилацетилен ва айрим циклик кетонлар асосида ароматик ацетилен спиртларини синтез қилиш усуллари ишлаб чиқиш, жараёнлар учун

² Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи www.sciencedirect.com, www.elsevier.com, www.scholar.google.com, www.fundamental-research.ru, www.elibrary.com ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

мукобил шароитларни аниқлаш;

ароматик ацетилен спиртларини синтез қилиш реакциялари фаолланиш энергияларини аниқлаш, кимёвий ўзгаришлар кинетикасини таҳлил қилиш, жараёнларни математик моделлаштириш ва оптималлаштириш ҳамда қўлланиш сохаларини топиш;

реакцияларнинг бориши ва маҳсулот унумига танланган кетонлар тузилиши ҳамда табиати таъсирини таҳлил қилиш, ароматик ацетилен спиртларини синтез қилишнинг нисбий самарадорлик қаторини топиш, олинган натижаларни илмий асослаш;

қўлланилган комплекс каталитик системаларнинг ароматик ацетилен спиртларининг тозалиги, унуми ва ҳосил бўлиш самарадорлигига таъсирини кузатиш ва таҳлил қилиш орқали уларнинг каталитик фаоллик қаторини яратиш;

синтез қилинган ароматик ацетилен спиртларининг кимёвий ўзгаришларини тадқиқ қилиш мақсадида уларнинг винилокси эфирлари (ВОЭ) ни синтез қилиш;

ароматик ацетилен спиртлари ва ВОЭни хусусий физик катталикларини, тузилиши, таркиби ва тозалигини замонавий физик-кимёвий тадқиқот усулларида исботлаш;

синтез қилинган ароматик ацетилен спиртларининг нефт саноатида биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши ҳамда кимё саноати корхоналарида қатлам ҳосил қилувчи тузларга қарши ингибиторлик хоссаларини тадқиқ қилиш;

Тадқиқотнинг объекти – сифатида фенилацетилен, циклопентанон, циклогексанон, метилциклогексанон, ментон, камфора, адамантанон, эритувчилар, қуритувчилар, ароматик ацетилен спиртлари, комплекс каталитик системалар.

Тадқиқотнинг предмети – кимёвий ўзгаришлар, нуклеофил бирикиш, алкиниллаш, виниллаш реакциялари, катализ, регенерация, математик моделлаштириш жараёнлари, олинган маҳсулотларнинг физик-кимёвий ва биологик фаоллигини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқотлар жараёнида нозик органик синтез, спектроскопия (ИК-, ^1H ва ^{13}C ЯМР), хроматография (ЮҚХ, КХ) усуллари, масс-спектрометрия, квант-кимёвий ва элемент таҳлили, математик моделлаштириш ва биологик тадқиқот усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилigi қуйидагилардан иборат:

айрим кетонлар- циклопентанон, циклогексанон, 2-метилциклогексанон, ментон, камфора ва адамантанонларни Cs_2CO_3 , $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, BuLi/KO^tBu асосидаги комплекс каталитик системалар ёрдамида фенилацетилен билан этиниллаш реакцияси орқали ароматик ацетилен спиртлари синтез қилинган;

танланган моно-, би- ва трициклик кетонлар молекуласидаги ҳалқалар ҳажми ва сони этиниллаш реакциялари боришига ҳамда ацетилен спиртларини ҳосил бўлиш самадорлигига таъсири аниқланган;

ароматик ацетилен спиртларини синтез қилиш учун танланган

$\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{DMCO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$, $3,3'\text{-Ph}_2\text{BINOL-2Li/TGF}$, $\text{BuLi/KO}^t\text{Bu/TGF}$ комплекс каталитик системаларнинг нисбий каталитик фаоллик қатори яратилган;

кетонларни фенилацетилен оркали этиниллаш реакциялари математик моделлаштирилган, фаолланиш энергиялари, кимёвий ўзгаришлар кинетикаси ва реакция механизмлари аниқланган;

илк бор синтез қилинган ароматик ацетилен спиртларини фенилацетилен билан юқори асосли каталитик системада этиниллаш реакцияси асосида янги винилокси эфирлар синтез қилинган;

ароматик ацетилен спиртларидан саноатда биокоррозия жараёнига ва куйқа ҳосил қилувчи тузларга қарши ингибиторлик хоссалари аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

ароматик ацетилен спиртларини янги комплекс каталитик системаларда синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилган, уларнинг спектрал характеристикалари аниқланган;

синтез қилинган ароматик ацетилен спиртларининг биоцидлик хоссалари юқори даражада бўлиб, маҳаллий нефт конларидан олинган нефт-сув эмульсиялари микроорганизмларининг 86% миқдорини зарарсизлантириши аниқланган;

синтез қилинган 1-(2-фенилэтинил)циклопентанол, 1-(2-фенилэтинил)-циклогексанол, 2-метил-1-(2-фенилэтинил)циклогексаноллар металл конструкцияларида биокоррозия жараёнига қарши ингибиторлар яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги замонавий ИҚ-, ^1H ва ^{13}C ЯМР спектроскопия, масс спектрометрия, хроматографик (ЮҚХ, КХ), квант кимёвий ҳисоблашлар, биологик ва бошқа тадқиқот усулларида олинган натижалар асосида ишончли тарзда таҳлил қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти ароматик ацетилен спиртлари синтез қилишда жараён боришига эритувчилар роли, комплекс каталитик системалар табиати, кетонлар молекуласидаги ҳалкалар сони, тузилиши, молекуляр массаси, ҳамда молекуладаги $>\text{C}=\text{O}$ гуруҳига тўғри, тармоқланган ва ҳажмдор радикалларнинг фазовий таъсири, уларнинг симметрик ёки носимметрик ҳолати, электрон булутлар зичлиги ва жойлашуви ҳамда реакцияда карбокатион ва карбоанионларнинг ҳосил бўлиш даври каби мезонларнинг таъсири илмий қонуният сифатида кўрсатиб берилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, синтез қилинган бирикмаларнинг нефтни қайта ишлаш корхоналари, нефт маҳсулотларини сақлаш, транспортировка қилиш қурилмалари, пўлат конструкциялари ва жиҳозларининг биокоррозия жараёни натижасида емирилишига қарши, кимё саноати корхоналари айланма оқава сувлари таркибидаги катлам пайдо қилувчи компонентлар миқдорини камайтирувчи самарадор ингибиторлар яратилганлиги ва уларнинг қўлланилиши, ароматик ацетилен спиртлари асосида истиқболли препаратлар яратишга хизмат қилиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилинганлиги. Турли хил катализаторлар ёрдамида терминал алкинлар ва кетонлар асосида ацетилен спиртларини синтез қилиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

синтез қилинган ароматик ацетилен спиртлари асосида олинган ингибиторлар “Chinoz neftni qayta ishlash zavodi” MChJда амалиётга жорий қилинган (“O‘zbekneftegaz” AJнинг 2020 йил 7 октябрдаги 28-1-09-05-325-сон ва “Chinoz neftni qayta ishlash zavodi” MЧЖнинг 2020 йил 29 августдаги 470/02-сон маълумотномалари). Натижада, нефть саноати корхоналари металл қурилмалари эксплуатацион самарадорлигини ошириш имконини берган;

синтез қилинган ингибиторлар саноат оқава сувлари таркибида қуйқа ҳосил қилувчи тузлар таркибидаги металлларни ажратиб олувчи сифатида “Ohangaronsement” AJда амалиётга жорий қилинган (“Ohangaronsement” AJнинг 2020 йил 28 августдаги АТЦ-473-сон маълумотномаси). Натижада, саноат корхоналари қурилмаларида қатлам ҳосил бўлишини 87% гача камайтириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларнинг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 17 та, жумладан, 14 та халқаро ва 3 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 26 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 6 та мақола республика, 3 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати, иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 118 саҳифани ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

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

Диссертациянинг **“Ацетилен спиртлари олиниши, хоссалари ва қўлланилиши ҳамда синтез жараёнида катализаторнинг роли”** деб номланган биринчи бобида асосан АСни синтез қилиш усуллари, физик-кимёвий хоссалари, қўлланилиш соҳалари, улар асосида борадиган кимёвий реакцияларга таъсир этувчи омиллар қиёсий кўрилган ва таҳлил қилинган.

Адабиёт маълумотларининг таҳлили шуни кўрсатадики, молекуласида карбонил ва гидроксил гуруҳи сақлаган органик бирикмалар билан алкинларнинг ўзаро реакциялари асосида саноатнинг турли соҳаларида кенг

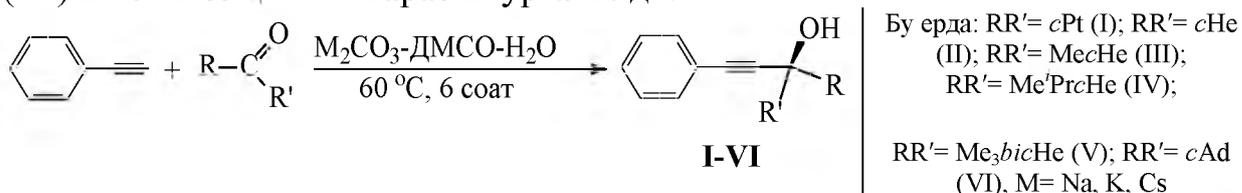
кўлланивчи биологик фаол АС ва уларнинг ҳосилаларини олиш имконини беради. Бироқ АСни синтез қилишда фаоллиги юқори бўлган каталитик системаларни кўллашга етарлича эътибор қаратилмаган. Молекуласида бир канча реакцион марказга эга бўлган АСни синтез қилиш, улар асосида истиқболли препаратлар ишлаб чиқариш, уларни турли соҳаларда мақсадли кўллаш долзарб вазифалардан ҳисобланади. Шунингдек АС кимёси ва технологияси бўйича хорижий ва маҳаллий тадқиқотчиларнинг илмий изланиш ишлари натижалари ҳам шу бобда ўз аксини топган.

Диссертация ишининг “**Ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг ҳосилаларини синтез қилиш усуллари**” мавзусидаги иккинчи бобида тадқиқотни олиб бориш учун зарур кимёвий бирикмалар, қуритувчи, катализатор ва эритувчилар тавсифи, ААС ва ВОЭни синтез қилиш усуллари келтирилган. Физик-кимёвий тадқиқот усуллари асосида ААС тузилиши, таркиби, тозалиги тўғрисидаги натижаларнинг таҳлили келтирилган.

Диссертация ишининг “**Ароматик ацетилен спиртларининг турли каталитик системалар ёрдамида олиниши**” номли учинчи бобида танланган ААС синтези натижалари ва уларнинг таҳлили келтирилган.

Юқори асосли каталитик система ёрдамида айрим циклик кетонларни фенилацетилен иштирокида этиниллаш реакцияси

Юқори асосли каталитик система ($\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{DMCO}\cdot\text{H}_2\text{O}$) ёрдамида фенилацетиленнинг айрим циклик кетонлар – циклопентанон, циклогексанон, 2-метилциклогексанон, ментон, камфора ва адамантанон билан нуклеофил бирикиш реакцияси асосида мос равишдаги ААС – 1-(2-фенилэтинил)циклопентанол (I), 1-(2-фенилэтинил)циклогексанол (II), 2-метил-1-(2-фенилэтинил)циклогексанол (III), 2-изопропил-5-метил-1-(2-фенилэтинил)циклогексанол (IV), 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)-бицикло[2.2.1]гептанол-2 (V) ва 2-фенилэтинилтрицикло[3,3,1.0^{3,7}]нонанол-2 (VI) ни синтез қилиш жараёни ўрганилди.



Танланган системада ААСни синтез қилиш жараёнига турли омиллар – ҳарорат, реакция давомийлиги, эритувчи ва катализаторлар табиати, бошлангич моддалар моль миқдори таъсири тизимли равишда таҳлил этилди.

Танланган кетонларни этиниллаш реакциясида Na_2CO_3 , K_2CO_3 ва Cs_2CO_3 катализатор сифатида қўлланилганда металл атоми радиуси ошиши билан уларнинг каталитик фаоллиги ортиши натижасида ААС унумининг ўсиши кузатилди. Этиниллаш реакцияси 240 минутда олиб борилганда ААС унуми минимум, реакция давомийлиги 360 минут бўлганда максимум чиқиши, реакция 480 минут давом этганда эса системада олигомерлар, винил ёки оксобирикмалар ҳосил бўлиши ҳисобига ААС унумида камайиш кузатилди.

Реакция тезлиги ва маҳсулот унумига эритувчилар (ДМСО ва ДМФА) таъсири ўрганилди. Бунда ААС унуми ДМСО да юқори чиқди. Жараёнда

ДМСО қисман катализатор вазифасини бажариши натижасида системада ҳосил бўладиган ацетиленидлар M_2CO_3 билан таъсирлашиб донор-ацептор бог орқали боғланган оралик комплекс ҳосил қилиб, хусусий сольватланиш вужудга келди. Оралик комплекс реакция тезлигини ошириб, алкоголятлар ҳосил қилиши кузатилди. Алкоголятлар эса осон гидролизланиб, юқори унум билан мос равишдаги ААС ҳосил қилди.

1-жадвал

Маҳсулот унумига катализатор табиати ва реакция давомийлиги таъсири (фенилацетилен:кетон 1:2 моль нисбатда, ҳарорат 60 °С, эритувчи ДМСО)

Катали- затор	Реакция вақти, минут	ААС унуми, %					
		I	II	III	IV	V	VI
Na ₂ CO ₃	240	35,0	31,0	27,0	22,0	18,3	17,2
	360	38,7	36,0	32,0	24,5	21,0	18,5
	480	38,0	34,8	31,4	22,7	19,3	17,4
K ₂ CO ₃	240	48,9	42,2	36,2	31,2	28,7	25,5
	360	52,2	44,4	38,0	35,8	33,0	28,9
	480	51,1	43,5	37,3	34,7	31,7	27,2
Cs ₂ CO ₃	240	70,4	64,0	60,6	56,5	49,8	47,0
	360	73,5	69,0	67,5	64,2	52,4	51,9
	480	71,0	67,8	63,5	58,0	49,6	45,5

ААС синтез қилиш реакцияларига ҳарорат таъсири тадқиқ қилинди. Бунда жараёнлар 40-100 °С интервалларда ўрганилди. Реакция ДМСО эритмасида 360 минут давомида олиб борилди, бошлангич маҳсулотлар массасига нисбатан Cs₂CO₃ миқдори 12,5:1 нисбатда олинди.

Реакция 40 °С да олиб борилганда ААС унуми паст чикди. Ҳарорат 60 °С бўлганда реагент ва субстратнинг эритувчи молекулаларида ҳаракат тезлиги ортиб, уларнинг заррачалари юқори энергияга эга бўлган фаол молекулалар ҳосил қилди. Бунда заррачалар иссиқлик ҳаракати ошиб, бетартиб жойлашиши натижасида бир-бирига нисбатан силжиши ва заррачалар ўртасида кимёвий боғлар узилиб, янги боғлар ҳосил бўлиши кузатилди.

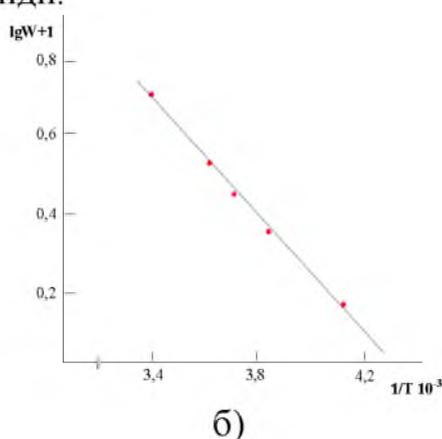
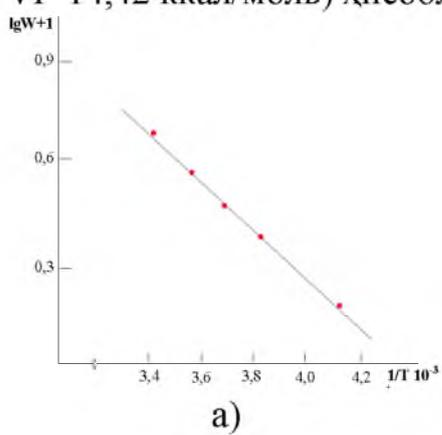
2-жадвал

Маҳсулот унумига ҳарорат таъсири

Ҳарорат, °С	ААС унуми, %					
	I	II	III	IV	V	VI
40	58,0	54,5	52,0	48,6	43,0	37,1
60	73,5	69,0	67,5	64,2	52,4	51,9
80	75,7	70,2	68,8	65,5	54,0	53,4
100	62,0	57,1	53,3	48,1	41,0	38,7

Яъни фаол молекулалар сони ортиши билан системадаги алкоголят ва ацетиленидларнинг молекуласидаги ион боғлари осон узилиб, эркин катионлар ҳосил бўлади, натижада ацетиленидларнинг кетонлар билан нуклеофил бирикиш реакцияси ҳам осон бора бошлади, алкоголятлар беқарорлиги ортиб, ААС юқори унум билан ҳосил бўлди. Реакция 100 °С ҳароратда олиб борилганда унумнинг камайиши кузатилди, буни системада ҳосил бўлган ААС катализатор ва фенилацетилен билан реакцияга киришиб ацетиленидлар ҳамда ВОЭ ҳосил қилганлиги билан изоҳлаш мумкин.

ААС синтези реакцияларининг фаолланиш энергиялари (E) аниқланди. Жумладан, олинган эксперимент натижаларига мувофиқ $\lg W$ нинг $1/T$ боғлиқлик графиги асосида Аррениус усули бўйича барча реакцияларнинг фаолланиш энергиялари (I=11,93; II=12,45; III=12,68; IV=13,03; V=13,28; VI=14,42 ккал/моль) ҳисобланди.



1-расм. АС синтезида $\lg W$ ни $1/T$ га боғлиқлиги
а) II синтези учун,
б) III синтези учун

Олиб борилган тадқиқот натижалари асосида $M_2CO_3/DMCO \cdot H_2O$ система ёрдамида ААСни синтез қилишни энг муқобил шароити аниқланди. Унга кўра, ААС энг юқори унум (I= 73,5%; II= 69,0%; III= 67,5%, IV= 64,2%; V= 52,4% ва VI= 51,9%) билан жараён $60^\circ C$ ҳароратда, реакция давомийлиги 360 минутда, бошлангич маҳсулотлар массасига нисбатан катализатор миқдори 12,5:1 нисбатда олинганда синтез қилинди.

Ароматик ацетилен спиртларини 3,3'-дифенилбинафтолат дилитий катализатори ёрдамида синтез қилиши

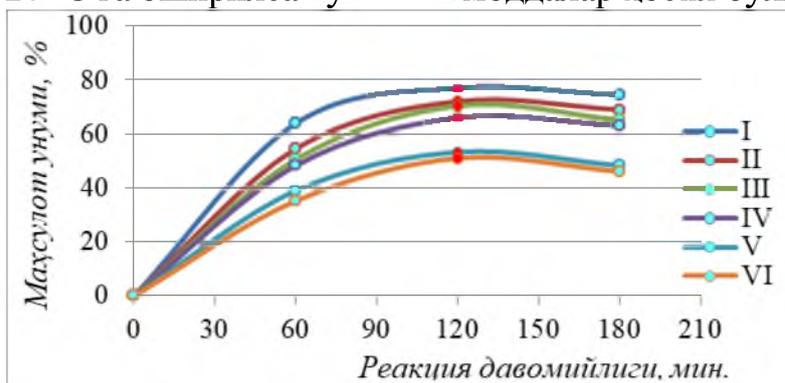
Тадқиқот объекти сифатида олинган циклик кетонларни катализатор $3,3'-Ph_2BINOL-2Li$ иштирокида фенилацетилен билан энантиоселектив алкиниллаш реакцияси ёрдамида ААС– I-VI лар синтези ўрганилди.



Бу ерда: $RR' = cPt$ (I); $RR' = cHe$ (II);
 $RR' = MecHe$ (III); $RR' = Me'PrсHe$ (IV);
 $RR' = Me_3bicHe$ (V); $RR' = cAd$ (VI)

$3,3'-Ph_2BINOL-2Li$ каталитик системасида унумига ҳарорат таъсири таҳлил қилинди. Жумладан, $-20 - 20^\circ C$ ҳарорат интервалларида реакция олиб борилди, $0^\circ C$ да ААС унуми максимум (I-VI мос равишда – 77,3; 72,0; 70,4; 66,6; 53,3 ва 51,0%) чиқиши кузатилди. Реакция $-20^\circ C$ да олиб борилганда $3,3'-Ph_2BINOL-2Li$ эритмада пассив бўлиб, фаол марказларни ҳосил қилиши, заррачаларнинг ўзаро таъсирлашуви секин бўлишидан ААС унуми паст чиқди. Ҳарорат $0^\circ C$ да эса бошлангич моддалар ва эритувчининг молекулаларида ҳаракат тезлиги ортиб, уларнинг заррачалари юқори энергияга эга бўлган молекулалар ҳосил қилиши билан этиниллаш реакцияси тезлиги ортиб, системада ацетиленидлар ва алкоголятлар миқдори ва фаоллиги (молекуласидаги ион боғлари осон узилиб эркин катионлар ҳосил

бўлади) ошиб борди, натижада ААС юқори унум билан ҳосил бўлди. Ҳарорат 20 °С га оширилса кўшимча моддалар ҳосил бўлиб ААС унуми камайди.



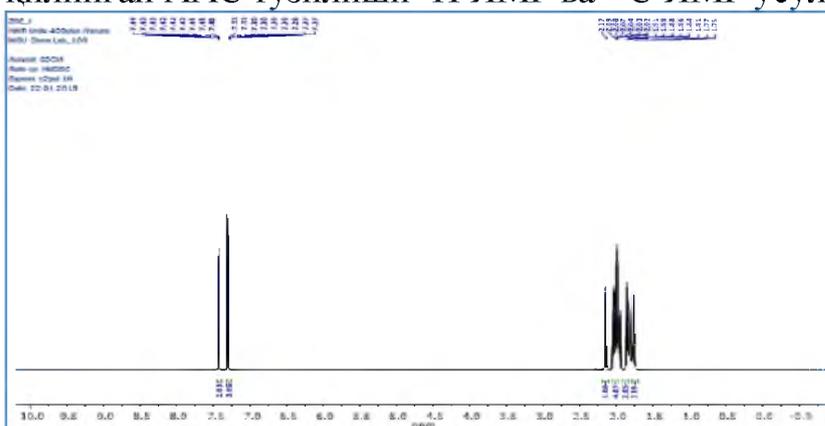
2-расм. Маҳсулот унумига реакция давомийлиги таъсири (эритувчи ТГФ, ҳарорат 0 °С, катализатор миқдори реагент массасига нисбатан 58,0%, бошлангич моддалар моль миқдори 1:2 нисбатда)

Танлаган кетонларни фенилацетилен билан реакцияси 60-180 минут давомида олиб борилди. ААС энг юқори унум билан реакция 120 минутда олиб борилганда синтез қилинди. Реакция 180 минутда ўтказилганда системадаги ААС қисман бошлангич моддаларга, фенилацетилен стиролга айланиши натижасида унумининг камайиши кузатилди.

Маҳсулот унумига эритувчилар- ТГФ, МеОН ва Et₂O таъсири тадқиқ қилинди. Маҳсулот унуми Et₂O нисбатан ТГФда юқори чиқишига сабаб, ТГФда кислороднинг тақсимланмаган электронлари молекулада ҳалқа бўйлаб (Et₂O да текисликда) делокалланган ҳолатда бўлганлиги учун Et₂O га нисбатан асослилик хоссаси юқори бўлиб, реагентнинг катион қисмини, яъни кислота қисмини юқори стабиллайди ва уларнинг қайта учрашишига (реакциянинг тескари йўналишда боришига) имкон бермайди. Бу стабиллашиш реагент катионида фазовий жиҳатдан тез ва осон содир бўлиб маҳсулот унуми юқори чиқишини таъминлайди. МеОН ўзидан протон ажратиб системада спиртлар, диоллар ҳамда диметилкеталлар ҳосил бўлиши натижасида ААС унумида самарадорлик юқори бўлмайди.

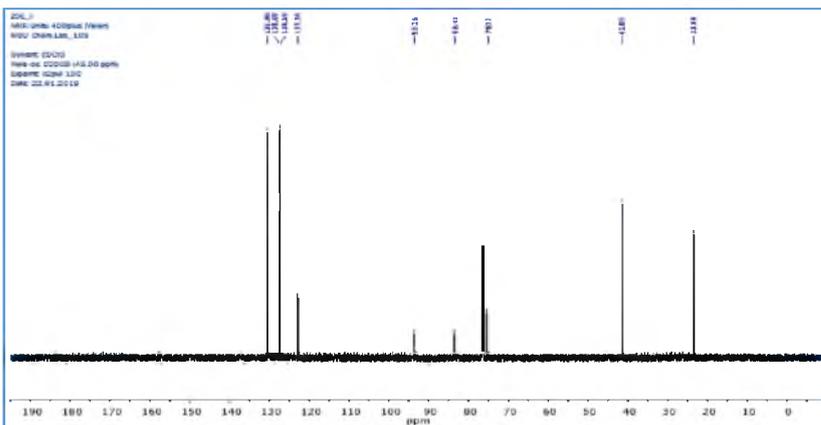
ААС унумига катализатор ва бошлангич моддалар миқдори таъсири ўрганилди. 3,3'-Ph₂BINOL-2Li реагентлар массасига нисбатан 58,0%, фенилацетилен ва кетонлар 1:2 нисбатда олинганда ААС- I-77,3; II-72,1; III-70,4; IV-66,0; V-53,3; VI-50,1% энг юқори унум билан синтез қилинди.

Таҷриба натижалари асосида реакциянинг энг муқобил шароити топилди, яъни ҳарорат 0 °С, реакция давомийлиги 120 минут, эритувчи ТГФ, бошлангич моддалар 1:2 моль нисбатда олинган ҳолат танланди. Синтез қилинган ААС тузилиши ¹H-ЯМР ва ¹³C-ЯМР усулларда таҳлил қилинди.



¹H-ЯМР (400 MHz, CDCl₃) δ 7.44-7.40 (m, 2H, Ph), 7.31-7.27 (m, 3H, Ph), 2.17 (s, 1H, OH), 2.09-2.02 (m, 4H), 1.91-1.84 (m, 2H), 1.81-1.75 (m, 2H).

3-расм. I ¹H-ЯМР спектри



^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ 131.9, 128.6, 128.5, 123.2, 93.2, 83.4, 75.2, 42.8, 23.8.

4-расм. I ^{13}C -ЯМР спектри

I- $R_f = 0,47$; (77,3%): **II**- $R_f = 0,28$; (72,1%): ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.56-7.54 (m, 2H, Ph), 7.48-7.40 (m, 3H, Ph), 2.07 (s, 1H, OH), 1.94-1.86 (m, 2H), 1.73-1.51 (m, 7H), 1.29-1.20 (m, 1H). ^{13}C -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 130.7, 127.8, 127.3, 121.6, 89.3, 85.7, 67.7, 44.3, 28.6, 26.4. **III**- $R_f = 0,34$; (70,4%): ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.57-7.54 (m, 2H, Ph), 7.40-7.31 (m, 3H, Ph), 2.05 (s, 1H, OH), 2.02-1.98 (m, 1H), 1.75-1.43 (m, 6H), 1.33-1.19 (m, 2H), 1.05 (m, 3H, CH_3). ^{13}C -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 131.7, 128.6, 128.3, 126.4, 91.4, 83.5, 72.2, 42.4, 37.9, 27.5, 25.4, 20.7, 16.3. **IV**- $R_f = 0,38$; (66,0%): ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.31-7.18 (m, 5H, Ph), 2.05 (s, 1H, OH), 1.98-1.86 (m, 2H), 1.95 (m, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.74 (m, 1H), 1.63-1.57 (m, 5H), 1.02 (m, 6H), 0.94 (m, 3H). ^{13}C -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 128.4, 124.5, 124.3, 122.1, 86.4, 83.7, 73.4, 69.5, 40.1, 34.6, 32.3, 24.2, 22.8, 21.2, 18.7. **V**- $R_f = 0,27$; (53,3%): ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.74-7.71 (m, 1H), 7.48-7.45 (m, 2H), 7.33-7.30 (m, 3H), 7.27-7.20 (m, 3H), 7.57-7.46 (m, 6H), 1,94 (s, 1H, OH), 1.41-1.48 (m, 1H), 1.08-1.30 (m, 5H). ^{13}C -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 140.5, 139.2, 132.8, 129.2, 128.4, 128, 24, 128.12, 126.4, 122.12, 88.6, 65,4, 48.3, 24,6;. **VI**- $R_f = 0,34$; (50,1%): ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 1.35-2.15 (m, 14H, Ad), 2.08 (s, 1H, OH), 7.15-7.45 (m, 5H, Ph).

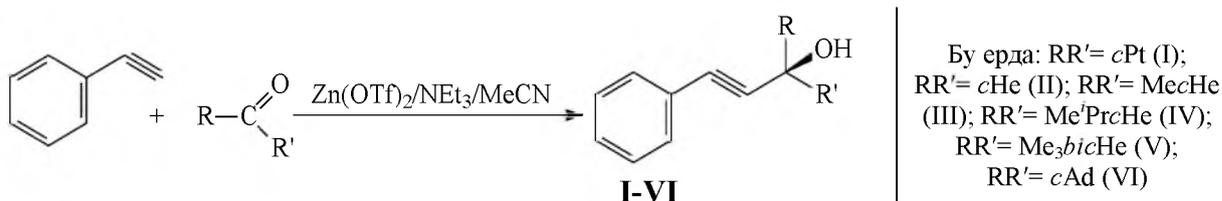
3-жадвал

Синтез қилинган ААСнинг айрим физик катталиклари

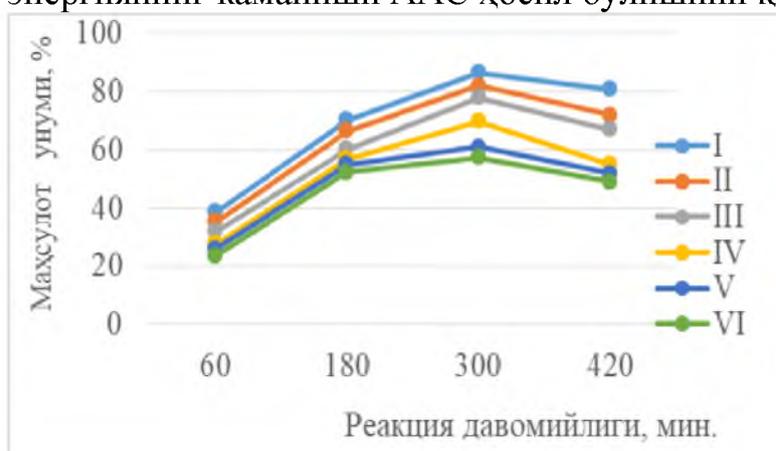
ААС	Брутто формуласи	Молекуляр массаси, г/моль	$T_{\text{қайн.}}^{\circ}\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Ранги
I	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$	186	321-322	1,610	1,1132	Рангсиз
II	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$	200	337-340	1,584	1,2845	Оч сариқ
III	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$	214	335-336	1,544	1,4231	Сариқ
IV	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$	256	374-375	1,342	1,4403	Оч қўнғир
V	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$	254	380-382	1,221	1,4829	Рангсиз
VI	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$	252	417-419	1,173	1,5327	Қизғиш

Рух трифторметилсульфонат катализатори ёрдамида ААС синтези

Трифторметилсульфон кислотасининг рух метали билан ҳосил қилган барқарор тузи асосида тайёрланган комплекс каталитик система- $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$ ёрдамида фенилацетиленнинг танланган кетонлар билан реакцияси асосида ААС (**I-VI**) синтез қилиш реакциялари ўрганилди.



Zn(OTf)₂ катализатори ёрдамида 60 °C ҳароратда ААС синтези жараёнига реакция давомийлиги таъсири ўрганилди. Реакция давомийлиги 60 минутдан 300 минутгача ошиб бориши билан маҳсулот унумида ўсиш кузатилди, аммо реакция 420 минутда олиб борилганда ААСнинг қисман олигомерланиши, шунингдек, диоллар, оддий эфирлар ҳосил қилиши ААС унумига салбий таъсир кўрсатди. Бундан ташқари кетонларни молекуляр массаси ва Гибсс энергияси ортиб бориши билан молекулада умумий энергиянинг камайиши ААС ҳосил бўлишини қийинлаштирди.



5-расм. ААС унумига реакция давомийлиги таъсири (эритувчи CH₃CN, каталитик система миқдори 8 масса.%, бошланғич моддалар эквимоляр нисбатда)

ААС унумига катализатор миқдори ва ҳарорат таъсири тадқиқ қилинди. Таҳлил натижаларига кўра унуми катализатор миқдори 8 масса.%, ҳарорат 60 °C да ААС унуми энг юқори чикди. Жараён 120 °C олиб борилганда кўшимча моддалар миқдори ошиши натижасида ААС унумида самарадорлик камайди.

4-жадвал

Маҳсулот унумига катализатор миқдори ва ҳарорат таъсири

Катализатор миқдори, масс.%	Ҳарорат, °C	ААС унуми, %					
		I	II	III	IV	V	VI
5	30	31,0	28,6	23,0	19,0	17,0	14,9
	60	44,7	41,0	38,4	33,2	31,3	28,5
	90	43,0	41,7	38,7	34,1	30,4	27,0
	120	26,7	24,3	20,0	17,2	16,8	11,9
8	30	65,8	61,3	52,6	48,7	44,4	40,0
	60	86,6	82,0	78,1	70,0	61,0	57,4
	90	87,3	83,4	77,7	71,2	59,4	54,3
	120	52,4	45,6	44,0	41,0	36,0	31,8
11	60	77,0	69,0	62,4	60,0	59,1	51,7
	90	64,3	57,2	50,1	46,1	41,0	34,7

Алоҳида таъкидлаш керакки, Zn(OTf)₂ миқдори 11 масса.% бўлганда, ҳарорат 60 дан 90 °C оширилса, ААС унуми кескин равишда (I-12,7%; II-11,8%; III-12,3%; IV-13,9%; V-18,1% ва VI-17,0% га) камайиб кетиши,

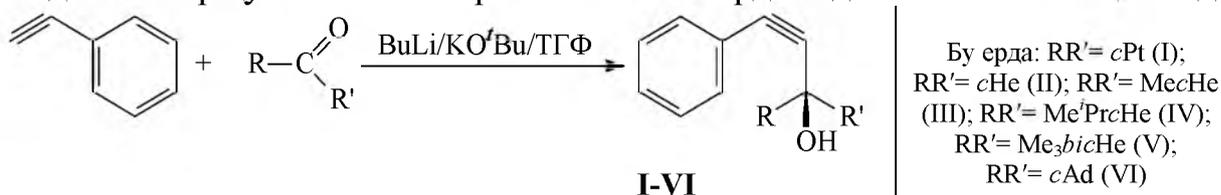
Zn(OTf)₂ 8 масс.% олинганда эса, ААС унуми деярли ўзгармаслиги (I-0,7%, II-1,4%, IV-1,2% га ошган, III-0,4%, V-1,6% ва VI-1,1% камайган) кузатилди. Олинган натижаларга кўра, катализатор миқдори ва ҳароратнинг оширилиши ААС унумига салбий таъсир этади, деган хулосага келинди.

Рух трифторметилсульфонат катализатори иштирокида ААС синтез қилиш реакциялари толуол, ацетонитрил ва толуол-ацетонитрил эритмасида олиб борилди. Олинган натижаларга кўра, реакция ацетонитрил эритмасида олиб борилганда самарали эканлиги аниқланди ва жараён учун энг муқобил шароит топилди. Яъни реакция 60 °С ҳароратда, 5 соат давомида олиб борилганда ААС максимум (%): I=86,6; II=82,0; III=78,1; IV=70,0; V=61,0 ва VI=57,4 унум билан синтез қилинди.

ААС тузилиши ИҚ- спектроскопик усулда таҳлил этилди. Жумладан, I ИҚ-спектрида 3300-3400 см⁻¹ (-ОН), 3030; 3055; 3080 см⁻¹ (С-Н), 2870-2960 см⁻¹ (-CH₂), 2220 см⁻¹ (-C≡C-) ва 1480-1595 см⁻¹ (-C=C-) богининг валент тебранишлари кузатилди. II нинг қуйидагича ютилиш соҳалари: 3200-3400 см⁻¹ (-ОН), 3018; 3055; 3080 см⁻¹ (С-Н), 2855-2930 см⁻¹ (-CH₂), 2240 см⁻¹ (-C≡C-), 1480-1595 см⁻¹ (-C=C-) богининг валент тебраниши кузатилди. III ИҚ- спектрида 3200-3500 см⁻¹ (-ОН), 3020; 3055; 3080 см⁻¹ (С-Н), 2860-2940 см⁻¹ (-CH₂), 2235 см⁻¹ (-C≡C-), 1485-1595 см⁻¹ (-C=C-) богининг валент тебранишлари кузатилди. IV ИҚ- спектрида 3200-3500 см⁻¹ (-ОН), 3030; 3045; 3080 см⁻¹ (С-Н), 2855-2965 см⁻¹ (-CH₂), 2230 см⁻¹ (-C≡C-), 1485-1598 см⁻¹ (-C=C-) богининг валент тебраниши кузатилди. V нинг валент тебранишлари эса 3400-3500 см⁻¹ (-ОН), 3080; 3055 ва 3020 см⁻¹ (С-Н), 2870-2960 см⁻¹ (-CH₂), 2220 см⁻¹ (-C≡C-) ва 1490-1595 см⁻¹ (-C=C-) богнинг валент тебранишлари кузатилди. VI нинг ютилиш соҳалари қуйидагича намоён бўлди: 3400-3500 см⁻¹ (-ОН), 3080; 3055 ва 3020 см⁻¹ (С-Н), 2850-2930 см⁻¹ (-CH₂), 2225 см⁻¹ (-C≡C-) ва 1485-1595 см⁻¹ (-C=C-) богининг валент тебранишлари кузатилди.

ААС нинг KO^tBu/BuLi₂ каталитик системаси ёрдамида олиниши

Охирги йилларда элемент органик бирикмалар кимёси ривожланиши натижасида янги турдаги органик бирикмалар синтез қилинмоқда. Ушбу ишда илк бор қўш катализатор- BuLi/KO^tBu ёрдамида ААС синтези қилинди.



Маҳсулот унумига бошлангич моддалар миқдорининг таъсири ўрганилди, бунда фенилацетилен:кетон миқдорлари 1:1 нисбатда олинганда маҳсулот унуми энг юқори чиқиши кузатилди. Реагент ёки субтратнинг миқдори ўзгарганда ААС унумига сезиларли даражада таъсир кўрсатмади.

Маҳсулот унумига бошлангич моддалар миқдорининг таъсири
(эритувчи ТГФ, ҳарорат 0 °С, реакция давомийлиги 8 соат)

Миқдорий нисбатлар		ААС унуми, %					
RCOR'	C ₆ H ₅ C≡CH	I	II	III	IV	V	VI
1	1	73	68	64	59	49	45
1	3	67	59	57	56	44	36
3	1	63	56	51	47	40	32

ААС синтезига эритувчилар таъсири тадқиқ қилинди, жараёнда ҳосил бўладиган оралиқ ва қўшимча маҳсулотлар таркиби ва миқдори аниқланди. Тадқиқотларда кузатилдики, реакция ДЭЭга нисбатан ТГФ ўтказилганда қўшимча моддалар нисбатан кам ҳосил бўлди. Қўшимча маҳсулотлар сифатида ацеталлар, ацетиленидлар, винил спиртлар ва эфирлар ҳосил бўлди.

ААС унумига реакция вақти ва ҳароратнинг таъсирини ўрганиш асосида реакцияларнинг ўртача тезлиги аниқланди, кинетик катталиклари ўрганилди.

ААС синтез қилиш кинетик натижалари

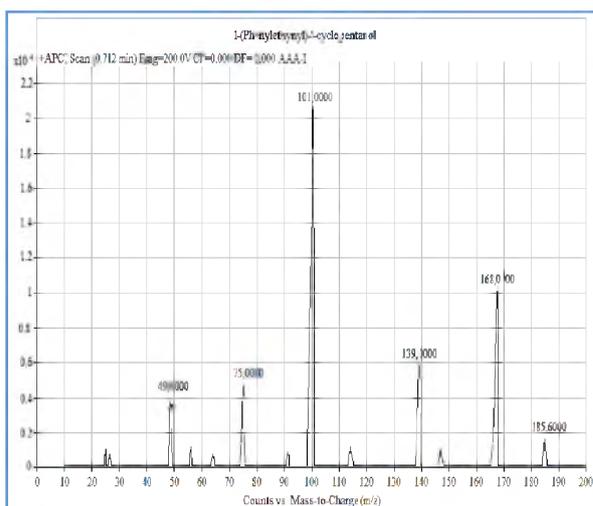
Ҳарорат, °С	Реакция вақти, соат	Маҳсулот унуми				Реакциянинг ўртача тезлиги (W)			
		II		V		II		V	
		%	моль/соат	%	моль/соат	%/соат	моль/соат	%/соат	моль/соат
-20	8	64	0,08	46	0,06	8,0	0,011	5,75	0,007
0	4	60	0,15	42	0,10	15	0,037	10,5	0,026
	8	68	0,09	49	0,06	8,5	0,011	6,12	0,008
	10	65	0,06	43	0,04	6,5	0,006	4,31	0,005
20	8	57	0,07	42	0,05	7,1	0,009	5,25	0,007

KO^tBu/BuLi₂ катализатори ёрдамида ААС синтез қилиш реакцияси учун муқобил шароит топилди, унга кўра, жараён ТГФ эритмасида, 8 соат давомида, ҳарорат 0 °С да, RCOR':C₆H₅C≡CH:BuLi/KO^tBu миқдори 1:1:5 олинганда мос равишда тадқиқот объекти сифатида олинган ААС- I-73; II-68; III-64; IV-59; V-49 ва VI-45% унум билан синтез қилинди.

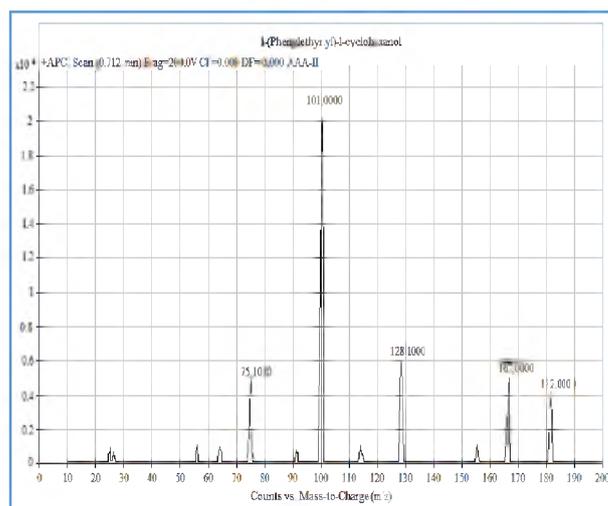
Танланган кетонлар молекуласидаги ҳалқалар сони ва ҳажмининг реакция бориши ва маҳсулот унумига таъсир этиш қонунияти топилди, унга кўра адамантион<камфора<ментон<2-метилциклогексанон<циклогексанон<циклопентанон қатори бўйича самарадорлик ошиб бориши аниқланди. ААС таркиби элемент таҳлил қилинди ва физик катталиклари аниқланди.

Синтез қилинган ААС элемент таҳлили натижалари

Таҳлил натижалари	Элементлар номи ва таҳлили, %						
		I	II	III	IV	V	VI
Ҳисобланган	C	83,80	83,96	84,07	84,32	84,99	88,00
	H	8,21	8,05	8,47	9,44	8,72	6,61
	O	7,99	7,99	7,47	6,24	6,29	5,39
Аниқланган	C	83,24	83,18	83,60	84,03	84,26	87,94
	H	8,32	8,21	8,85	9,67	8,86	6,62
	O	8,44	8,61	7,55	6,30	6,88	5,44



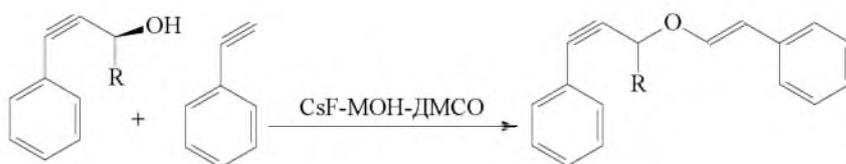
6-расм. I хромато-масс спектри



7-расм. II хромато-масс спектри

Диссертация ишининг “**Ароматик ацетилен спиртларининг физик-кимёвий хоссалари ва биологик фаоллиги**” номли тўртинчи бобида ААС кимёвий ўзгаришлари ва қўлланиш соҳалари натижалари келтирилган.

ААСни юқори асосли каталитик система ёрдамида фенилацетилен билан реакцияси орқали молекуласида қўш ароматик ҳалқа сақлаган ВОЭ (VII-XII) синтез қилинди. Реакция схемаси қуйидагича таклиф қилинди:



**VII-
XII**

Бу ерда: R= cPt(VII);
R= cHe (VIII); R=
MecHe (IX); R=
Me^tPrсHe (X);
R= Me₃bicHe (XI); R=
cAd (XII), M- Li, Na, K

ААС ВОЭ унумига CsF+MOH+DMCO каталитик системанинг роли, табиати ва миқдори ҳамда ҳарорат (70-150 °С) таъсири тадқиқ қилинди. Бунда жараёнлар 4-10 соат интервалларда, ДМСО эритмасида олиб борилди. Бошлангич маҳсулотлар эквимоляр нисбатларда олинди. Танланган ҳароратларда маҳсулот унуми 70 дан 120 °С гача оширилганда ВОЭ унумида ўсиш кузатилди, ҳароратни 150 °С оширганимизда эса маҳсулот унумининг кескин камайиши аниқланди. Реакция 70 °С да олиб борилганда ишқорларнинг ДМСО эритмасида каталитик селективлиги пастлиги кузатилди, ҳарорат 120 °С бўлганда эса ишқорлар ДМСО эритмасида тўлиқ каталитик фаолликни намоён қилди, натижада системада юқори самарадорликда алкоголятлар ва ацетиленидлар ҳосил бўлди ва уларнинг гидролизга учраши натижасида ААС ВОЭ ҳосил бўлиши учун қулай каталитик муҳит яратилди. Ҳарорат янада оширилганда эса системадаги винил ҳосилаларнинг полимерланиши, ААС парчаланиб фенилацетилен ва кетонларга айланиши ҳисобига маҳсулот унумида камайиши кузатилди.

ААС ВОЭ унумига каталитик системаларнинг таъсири
(эритувчи ДМСО, реакция давомийлиги 8 соат, ҳарорат 120 °С)

Каталитик система	Маҳсулот унуми, %					
	VII	VIII	IX	X	XI	XII
LiOH-CsF	67,6	62,0	59,4	52,3	51,0	46,8
NaOH-CsF	89,6	86,7	83,4	77,7	75,0	72,3
KOH-CsF	87,2	84,3	80,1	73,1	71,1	67,8

ААС ВОЭ унуми танланган каталитик системалар ичида LiOH CsF < KOH CsF < NaOH·CsF қатор бўйича ошиб бориши аниқланди. Маҳсулот унумининг NaOH·CsF қўлланилганда юқори чиқишини ДМСО эритмасида NaOH эриши натижасида CsF билан алмашиниш реакцияси охиригача боради, CsOH миқдори нисбатан кўпроқ ҳосил бўлиб, фаол каталитик марказга эга бўлган металл комплекс ҳосил қилади ва у ўз ўрнида фенилацетилен билан осон реакцияга киришади деб изоҳлаш мумкин бўлади.

ААС ВОЭ юқори унум билан синтез қилиш учун энг муқобил шароит қилиб, жараён NaOH+CsF+ДМСО системасида 8 соат давомида, 120 °С ҳароратда олиб борилган ҳолат танланди. Ушбу шароитда VII-89,6; VIII-86,7; IX-83,4; X-77,7; XI-75,0; XII-72,3% унум билан синтез қилинди ва уларнинг тузилиши, тозаллиги ва таркиби замонавий физик-кимёвий усуллар ёрдамида аниқланди ва исботланди.

*Ароматик ацетилен спиртларининг
қўлланилиш соҳалари*

Синтез қилинган ААС нефт ва нефт маҳсулотларини қайта ишлаш корхоналари металл ва пўлат конструкциялари биокоррозиясини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши биологик фаоллиги “Chinoz neftni qayta ishlash zavodi” MChJда ўрганилди. Тадқиқотлар шуни кўрсатадики, ААС биоцидлик хоссалари юқори даражада бўлиб нефт бактерия ва замбуругларни (86%) зарарсизлантириши аниқланди ва улардан нефт микроорганизмларига қарши ингибиторлар сифатида фойдаланилди.

Синтез қилинган ААС саноат корхоналари айланма оқава сувлар таркибида туз қатлам ҳосил қилувчи компонентларга қарши ингибиторлик хоссалари ўрганилди. Тадқиқот объекти сифатида олинган “Ohangaronsement” AJ айланма оқава сувлари каттиқлиги аниқланди. ААС 5,0-25,0 мг/л концентрацияли эритмалари асосида тадқиқотлар олиб борилди. Натижалар шуни кўрсатадики, оқава сувлар таркибида туз қатлам ҳосил қилувчи намуналарга қарши ААС таъсирчанлигининг фаоллиги, уларнинг металл катионларини ўзида сақлаб қолиш селективлиги (87,0%) аниқланди. ААС дан “Ohangaronsement” AJ оқава сувлари таркибида қатлам ҳосил бўлишига қарши ингибитор сифатида фойдаланилди.

ХУЛОСАЛАР

1. Таркибида турлича халқа сақлаган циклопентанон, циклогексанон, 2-метилциклогексанон, ментон, камфора ва адамантанон каби айрим циклик кетонларни Cs_2CO_3 , 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ва $\text{BuLi}/\text{KO}^t\text{Bu}$ катализаторлари ёрдамида фенилацетилен билан этиниллаш реакциялари тадқиқ қилинган ва юқори унум билан ароматик ацетилен спиртларини синтез қилиш усуллари келтирилган.

2. Ацетилен углеводородларининг альдегид ва кетонлар билан нуклеофил бирикиш реакцияси асосида ароматик ацетилен спиртларини синтез қилишда махсулот унумига $\text{BuLi}/\text{KO}^t\text{Bu}/\text{TGF} < \text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{DMCO}\cdot\text{H}_2\text{O} < 3,3'\text{-Ph}_2\text{BINOL-2Li}/\text{TGF} < \text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3$ катализаторларнинг таъсири аниқланган ва уларнинг каталитик фаоллик қатори кўрсатилган.

3. Кетонлар молекуласининг тузилиши, $>\text{C}=\text{O}$ гуруҳига боғланган циклик радикаллар ҳажми, тармоқланиши ва фазовий жойлашувининг реакциянинг боришига таъсири, кетонларнинг реакцион фаоллик қатори, ароматик ацетилен спиртларининг ҳосил бўлиш қонуниятлари аниқланган ва реакция механизмлари тавсия этилган.

4. Синтез қилинган ароматик ацетилен спиртлари молекуласида бир нечта фаол марказлар – ароматик ва циклик халқа, учбоғ, гидроксил гуруҳи, гидроксил гуруҳидаги ҳаракатчан водород сақлаганлиги уларнинг биологик фаол бирикмалар сифатида тавсия этилди.

5. Синтез қилинган ароматик ацетилен спиртлари биокоррозия жараёнига қарши ингибитор сифатида қўлланилган ва нефт микроорганизмларини зарарсизлантирувчи препаратлар сифатида тавсия этилди.

6. Ароматик ацетилен спиртлари кимё саноати корхоналари оқава сувларида туз қатлам ҳосил қилувчи компонентларга қарши ингибиторлар сифатида фойдаланилди ва оқава сувлар таркибидаги металл катионларини миқдорини камайтириш учун тавсия қилинди.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ОТАМУХАМЕДОВА ГУЗАЛ КАМАРИДДИНОВНА

**СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМИНАЛ
АЛКИНОВ И КЕТОНОВ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

02.00.03 – Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Чирчик – 2020

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2018.2.PhD/К113.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета www.cspi.uz.ilmiy-kengash и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziyo.net.

Научный руководитель: Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич
Доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: Махсумов Абдулхамид Гафурович
Доктор химических наук, профессор

Муҳиддинов Баходир Фахриддинович
Доктор химических наук, профессор

Ведущая организация: Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится «06» днварь 2021 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.09.2020.K.82.02 по присуждению учёных степеней при Чирчикском государственном педагогическом институте Ташкентской области. (Адрес: 111720, Ташкентская область, г.Чирчик, ул. Амира Темура, дом 104. Тел.: (+998) 70-712-27-55; факс: (+998) 70-712-45-41; e-mail: tvchdri_k.kengash@umail.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Чирчикского государственного педагогического института Ташкентской области. Адрес: 111720, Ташкентская область, г.Чирчик, ул. Амира Темура, дом 104. Тел.: (+998) 70-712-27-55; факс: (+998) 70-712-45-41 (зарегистрирована за № 24).

Автореферат диссертации разослан « 24 » 12 2020 года.

(реестр протокол рассылки № 1 от 24 12 2020 года).



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

И.С.Ортиков
Ученый секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.х.н. по химии (PhD)

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день одним из важнейших проблем современности является целевой синтез новых биологически активных органических соединений, их использование в качестве ингибиторов в нефте-газовой, химической, фармацевтической и текстильной промышленности. В связи с этим особое значение приобретает создание дешевых, высокоэффективных и экологически чистых отечественных препаратов, улучшающих их физико-химические, биологические и фармакологические свойства.

Ингибиторы и препараты созданные на основе ацетиленовых спиртов (АС), содержащие в своем составе молекул активные центры, а также алифатические, ароматические и гетероциклические заменители, широко используются в нефте-газовой, химической, сельскохозяйственной и медицинской практике по всему миру. В частности, созданные препараты на основе этого класса используются в качестве биоингибиторов против микроорганизмов в составе нефти, ингибиторов против слоеобразующих компонентов на предприятиях химической промышленности, растворителей в производстве резино-технических материалов, а также в качестве швейных агентов для снижения токсичности алкалоидов местных лекарственных растений. Таким образом, ведутся научные исследования по реализации целевого синтеза АС и их новых производных, содержащих треугольные, гидроксильные группы, ароматические и циклические кольца, по определению их структуры современными методами, по изучению химических свойств полученных соединений, по созданию новых биоцидов, ионитов и ингибиторов с уникальными свойствами на основе синтезированных АС.

Существенные результаты в Республике достигаются по синтезу новых импортозамещающих препаратов на основе переработки местного сырья и отходов, организовывать на высоком уровне научные исследования по созданию производственных технологий новых препаратов, а также по созданию конкурентоспособных, натуральных и уникальных лекарственных препаратов на основе продуктов их синтеза в результате комплексных мер по обеспечению нефте-газовых, химических и фармацевтических рынков качественными лекарственными средствами. В Стратегии действий³ по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важные задачи, направленные на «освоение производства принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечивающих конкурентоспособность отечественных товаров на внутреннем и внешнем рынке». В связи с этим играет важную роль создание и производство высокоэффективных лекарственных препаратов для нефтегазовой, химической, текстильной и фармацевтической промышленности на основе местного сырья.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики

³ Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № ПФ-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

Узбекистан от 7 февраля 2017 г. № ПФ-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и ПК-3983 от 25 октября 2018 г. «О мерах по ускорению развития химической промышленности в Республике Узбекистан» и 3 апреля 2019 г. № ПК-4265 Постановлении «О дальнейшем реформировании химической промышленности и повышении инвестиционной привлекательности» и других нормативных актах, связанных с этой деятельностью.

Соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологии в Республике. Данное исследование проводилось в соответствии с приоритетами развития науки и технологий в направлении (VII) «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы⁴. В связи с тем, что в молекуле АС имеется несколько активных центров, было проведено множество исследований по их использованию в качестве сырья, растворителей и побочных продуктов при производстве биологически активных препаратов в промышленности. R.Fassler, M.O.Hoshino, T.P.Perumal, E.J.Corey, A.S.Chan, A.Hosseini, P.G.Cozzi, А.Е.Фаворский, Б.А.Трофимов, Е.Ю.Шмидт и другие ученые занимают особое место по синтезу, производству и целевому использованию АС и их производных. Узбекские ученые Т.С.Сирлибоев, А.Г.Махсумов, А.Икрамов, С.М.Туробжанов, С.Э.Нурманов, Б.Ф.Мухиддинов, Х.М.Вапоев внесли значительный вклад на развитие химии ацетиленов, в частности, АС, диолов, их эфиров, на синтез гетероциклических и виниловых производных, а также в их промышленное производство.

Синтез АС с высоким выходом путем алкилирования кислородсодержащих органических соединений, в том числе кетонов, с помощью селективных катализаторов ацетиленовыми углеводородами приведет к созданию новых типов растворителей, красителей, полимерных материалов, ионообменных смол, ингибиторов, гербицидов и лекарств.

Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ высшего образовательного заведения.

Диссертационное исследование выполнено в соответствии с научно-исследовательским планом Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека по государственному гранту: МУ-ФЗ-20171025111 «Научные основы винилирования карбоновых кислот и свойства полученных соединений» (2018-2019 гг.).

Целью исследования является синтез ароматических ацетиленовых спиртов (ААС) и их различных производных с использованием различных каталитических систем, разработка методов синтеза, определение их структуры, физико-химических и биологических свойств.

Задачи исследования:

с помощью новых комплексных каталитических систем –

⁴ Рецензии на зарубежные исследования по теме диссертации основаны на сайтах www.sciencedirect.com, www.elsevier.com, www.scholar.google.com, www.fundamental-research.ru, www.elibrary.com и других источниках.

$\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{DMCO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$, $3,3'\text{-Ph}_2\text{BINOL-2Li}/\text{TГФ}$, $\text{BuLi}/\text{KO}^t\text{Bu}/\text{TГФ}$ разработать методы синтеза ААС на основе фенилацетилена и некоторых циклических кетонов, а также определить альтернативные условия для протекающих процессов;

определение энергий активации реакций синтеза ААС, анализ кинетики химических изменений, математическое моделирование и оптимизация процессов и поиск областей их применения;

анализ протекания реакций и влияния структуры и природы выбранных кетонов на выход продукта, определение ряда относительной эффективности синтеза ароматических ацетиленовых спиртов, научное обоснование полученных результатов;

создание ряда каталитических активностей путем наблюдения и анализа влияния применяемых комплексных каталитических систем на чистоту, выход и эффективность образования ААС;

синтез винилокси эфиров (ВОЭ) для исследования химических изменений синтезированных ароматических ацетиленовых спиртов;

подтверждение особенных физических величин, структуры, состава и чистоты ароматических ацетиленовых спиртов и ВОЭ современными физико-химическими методами исследования;

изучение ингибирующих свойств синтезированных ароматических ацетиленовых спиртов против микроорганизмов, вызывающих биокоррозию в нефтяной промышленности, а также против слоеобразующих солей в химической промышленности.

Объекта исследования являются фенилацетилен, циклопентанон, циклогексанон, метилциклогексанон, ментон, камфора, адамантанон, растворители, осушители, ароматические ацетиленовые спирты, сложные каталитические системы.

Предметом исследования является определение химических превращений, нуклеофильного соединения, алкилирования, винильные реакции, катализ, регенерация, математическое моделирование процессов, определение физико-химической и биологической активности полученных продуктов.

Методы исследования. В процессе исследований использовались методы тонкого органического синтеза, спектроскопии (ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР), хроматографии (ТХ, КХ), масс-спектрометрии, квантово-химического и элементного анализа, математического моделирования и методы биологических исследований.

Научная новизна работы заключается в следующем:

найлены методы синтеза ароматических ацетиленовых спиртов с некоторыми кетонами— циклопентанон, циклогексанон, 2-метилциклогексанон, ментон, камфора и адамантоны на основе Cs_2CO_3 , $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, $3,3'\text{-Ph}_2\text{BINOL-2Li}$, $\text{BuLi}/\text{KO}^t\text{Bu}$ комплексных каталитических систем реакциями этинилирования с фенилацетиленом;

определен влияние размера и количества колец в молекуле выбранных моно-, би- и трициклических кетонов на протекание реакций этинилирования

и эффективность образования ацетиленовых спиртов;

создан ряд относительной каталитической активности комплексных каталитических систем $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{DMCO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$, 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/ТГФ, BuLi/KO^тBu/ТГФ выбранных для синтеза ароматических ацетиленовых спиртов;

математически моделированы реакции этинилирования кетонов фенилацетиленом, определены энергии активации, определена кинетика химического изменения и предложены механизмы реакций;

синтезированы новые винилокси эфиры на основе реакции этинилирования с фенилацетиленом впервые синтезированных ароматических ацетиленовых спиртов в высоко основном каталитическом системе;

определены свойства ароматических ацетиленовых спиртов ингибирующих процессы против биокоррозии и седиментации солей в промышленности.

Практические результаты исследований:

разработаны методы синтеза ароматических ацетиленовых спиртов в новых комплексных каталитических системах, выявлены их спектральные характеристики;

биоцидные свойства синтезированных ароматических ацетиленовых спиртов высокие, и было обнаружено, что водонефтяные эмульсии, полученные на местных месторождениях нефти, нейтрализуют 86% микроорганизмов.

из синтезированных 1-(2-фенилэтинил) циклопентанолов, 1-(2-фенилэтинил) циклогексанолов, 2-метил-1-(2-фенилэтинил) циклогексанолов были созданы ингибиторы против биокоррозии металлических конструкций.

Достоверность результатов исследования обосновывается на основе результатов, полученных современными методами анализов ИК, ¹H, ¹³C ЯМР-спектроскопия, ГХ/МС, ЖХ/МС, ВЭЖХ, квантово-химических расчётов, биологических методов, непосредственного сравнения с подлинными образцами.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования в синтезе ААС зависит от роли растворителя, природы комплексных каталитических систем, количества колец в молекуле кетонов, их структуре, молекулярной массе, а также пространственному влиянию прямых, разветвленных и объемных радикалов на группу >C=O в молекуле, их симметричное или несимметричное положение, плотность и расположение электронных облаков, а также период образования карбокатиона и карбоаниона обосновываются как научный закон.

Практическая значимость результатов исследования обосновываются тем, что они используются в нефтеперерабатывающих заводах, для хранения нефтепродуктов, для оборудования транспортировки, а также они эффективны против эрозии стальных конструкций и оборудования в результате биокоррозии, они являются эффективными ингибиторами,

уменьшающими количество слоеобразующих компонентов в оборотных сточных водах химической промышленности, они служат для создания перспективных препаратов на основе ААС.

Внедрение результатов исследования. На основании научных результатов, полученных по синтезу ацетиленовых спиртов на основе терминальных алкинов и кетонов с использованием различных катализаторов:

ингибиторы на основе синтезированных ароматических ацетиленовых спиртов внедрены в практику ООО “Chinoz neftni qayta ishlash zavodi” (справки АО “O‘zbekneftegaz” № 28-1-09-05-325 от 7 октября 2020 г. и ООО “Chinoz neftni qayta ishlash zavodi” №470/02 от 29 августа 2020 г.). В результате нефтяная промышленность смогла повысить эффективность работы металлического оборудования.

синтезированные ингибиторы внедрены в практику АО “Ohangaronsement” в качестве разделителя металлов, содержащих осадкообразующие соли, в промышленных сточных водах (справка АО “Ohangaronsement” от 28 августа 2020 г. №АТЦ-473). В результате удалось снизить образование слоев в оборудовании промышленных предприятий на 87%.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования доложены и обсуждены на 17, в том числе 14 международных и 3 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 26 научных трудов, из них 9 научные статьи в научных журналах, в том числе 6 в Республиканском и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объём диссертации составляет 118 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В части введения обоснована актуальности и необходимости исследования, охарактеризована цели и задачи, объекты и предметы исследования, его соответствие приоритетным направлением науки и техники, описывается научную новизну и практические результаты исследования, приведено научную и практическую значимость результатов, информация о опубликовании научных результатов работ и структура диссертации.

В первая главе диссертации под названием «**Получение, свойства и применение ацетиленовых спиртов и роль катализаторов в процессе синтеза**», приведена в основном сравнительные материалы по синтезу ацетиленовых спиртов, физико-химические свойства, области применения, факторы, влияющие на химические реакции.

Анализ литературных данных показывает, что на основе взаимодействия

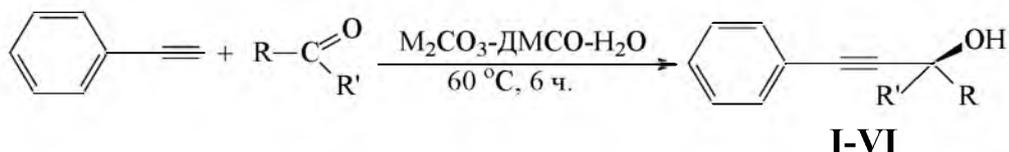
алкинов с органическими соединениями, содержащие в молекуле карбонильные и гидроксильные группы позволяют получать биологически активные АС и их производные, которые широко используются в различных отраслях промышленности. Однако недостаточно внимания уделяется использованию каталитических систем с высокой активностью в синтезе АС. Синтез АС, имеющего в молекуле несколько реакционных центров, получение на их основе перспективных лекарственных препаратов, их целевое применение в различных областях является актуальной задачей. В этой главе также приведены результаты научных исследований зарубежных и отечественных исследователей по химии и технологии АС.

Во второй главе диссертации под названием «**Ароматические ацетиленовые спирты и методы синтеза их производные**» описаны исходные химические соединения, осушители, катализаторы и растворители, необходимые для исследования, методы синтеза ААС и ВОЭ. На основе методов физико-химических исследований определена структура, состав и чистота ААС и приведено их обсуждение.

В третьей главе диссертации «**Получение ароматических ацетиленовых спиртов с использованием различных каталитических систем**» представлены результаты по синтезу выбранных ААС и их обсуждению.

Реакция этинилирования некоторых циклических кетонов в присутствии фенилацетилена с использованием высокоосновной каталитической системы

Используя высокоосновную каталитическую систему ($\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{DMCO}\cdot\text{H}_2\text{O}$) с помощью реакции фенилацетилена с некоторыми циклическими кетонами- циклопентанон, циклогексанон, 2-метилциклогексанон, ментон, камфора и адамантанонам на основе реакции нуклеофильные присоединения синтезированы соответствующие ААС- 1-(2-фенилэтинил) циклопентанол (I), 1- (2-фенилэтинил)циклогексанол (II), 2-метил-1-(2-фенилэтинил)-циклогексанол (III), 2-изопропил-5-метил-1-(2-фенилэтинил)циклогексанол (IV), 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)-бицикло [2.2.1] гептанол-2 (V) и 2-фенилэтинилтрицикло [3,3,1,0^{3,7}]нонанола-2 (VI).



RR' = cPt (I); RR' = cHe (II); RR' = MecHe (III); RR' = MeⁱPrcHe (IV);
RR' = Me₃bicHe (V); RR' = cAd (VI), M = Na, K, Cs

В выбранной системе систематически обсуждены влияние различных факторов- температуры, продолжительности реакции, природы растворителей и катализаторов, мольного соотношения исходных материалов на процесс синтеза ААС.

Таблица 1

Влияние природы катализатора и продолжительности реакции на выход продукта (мольное соотношение фенилацетилен: кетон 1:2, температура 60 °С, растворитель ДМСО)

Катализатор	Продолжительности реакции, мин.	Выход ААС, %					
		I	II	III	IV	V	VI
Na ₂ CO ₃	240	35,0	31,0	27,0	22,0	18,3	17,2
	360	38,7	36,0	32,0	24,5	21,0	18,5
	480	38,0	34,8	31,4	22,7	19,3	17,4
K ₂ CO ₃	240	48,9	42,2	36,2	31,2	28,7	25,5
	360	52,2	44,4	38,0	35,8	33,0	28,9
	480	51,1	43,5	37,3	34,7	31,7	27,2
Cs ₂ CO ₃	240	70,4	64,0	60,6	56,5	49,8	47,0
	360	73,5	69,0	67,5	64,2	52,4	51,9
	480	71,0	67,8	63,5	58,0	49,6	45,5

Использовании Na₂CO₃, K₂CO₃ и Cs₂CO₃ в качестве катализатора в реакции этинировании выбранных кетонов, наблюдается увеличение выхода ААС, поскольку каталитическая активность металлов возрастает с увеличением радиуса атома металла. Когда реакцию этинировании проводили в продолжительности реакции 240 минут, выход ААС было минимальным, при продолжительности реакции 360 минут их выход максимальным, с увеличением продолжительности процесса до 480 минут, за счет образования олигомеров, виниловых или оксосоединений в системе наблюдается уменьшении выхода ААС.

Изучено влияние растворителей (ДМСО и ДМФА) на скорость реакции и выход продукта. При этом выход ААС в ДМСО наблюдается наивысшим. В процессе результате того, что ДМСО частичный действует как катализатор, с образованием при этом образующие ацетилениды взаимодействуют с M₂CO₃ с образованием промежуточного комплекса с донорно-акцепторными связями, что приводит к специфической сольватации. Наблюдается, что образование промежуточной комплексы увеличивает скорость реакции образования спиртов. Алкоголяты легко гидролизуются с образованием соответствующих ААС с высокими выходами.

Исследовано влияние температуры на реакции синтеза ААС. При этом процессы изучено в интервале температуры 40-100 °С. Реакцию проводили в растворе ДМСО при продолжительности реакции 360 минут, количество Cs₂CO₃ по отношению массу исходных продуктов составляет в соотношении 12,5:1. Проведении реакцию при 40 °С выход ААС был низким. При температуре 60 °С скорость движения молекулы субстрата и реагента в растворителе увеличивается и приводит к образованию активные частицы, имеющие наивысшую энергией. При этом увеличивается тепловую движения частицы, повышается неперядочности расположении относительно друг

другу, разрываются химические связи между частицами и наблюдается образование новых связей.

Таблица 2

Влияние температуры на выход продукта

Температура, °С	Выход ААС, %					
	I	II	III	IV	V	VI
40	58,0	54,5	52,0	48,6	43,0	37,1
60	73,5	69,0	67,5	64,2	52,4	51,9
80	75,7	70,2	68,8	65,5	54,0	53,4
100	62,0	57,1	53,3	48,1	41,0	38,7

По мере увеличения числа активных молекул ионные связи в молекуле спирта и ацетиленидов легко разрушаются и образуются свободные катионы, что приводит к увеличению скорости реакции нуклеофильного присоединения ацетиленидов с кетонами, повышается неустойчивость спирта и ААС образуется с высокими выходами. При проведении реакции при 100 °С наблюдается снижение выхода продукта, что можно объяснить образованием ацетиленидов и ВОЭ при взаимодействии с катализатором ААС и фенилацетиленом.

Определены энергии активации (E) реакций синтеза ААС. В частности, по результатам эксперимента на основе по графике зависимости $\lg W$ от $1/T$, рассчитаны энергии активации всех реакций по методу Аррениуса (I = 11,93; II = 12,45; III = 12,68; IV = 13,03; V = 13,28; VI = 14,42 ккал/моль).

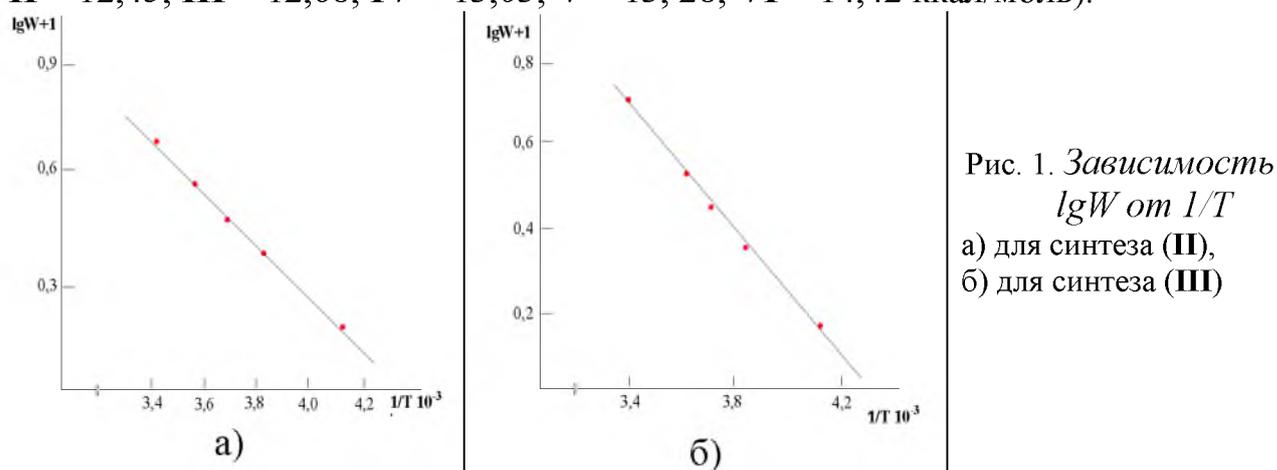
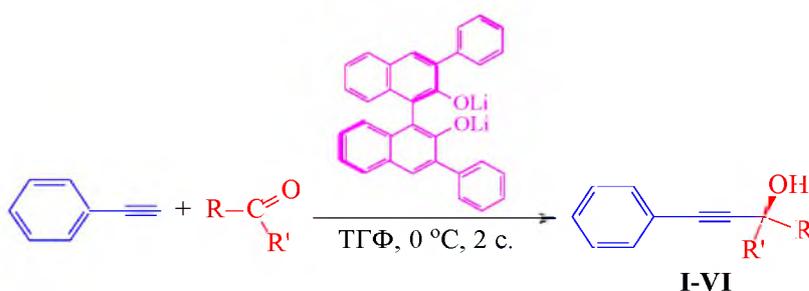


Рис. 1. Зависимость $\lg W$ от $1/T$
а) для синтеза (II),
б) для синтеза (III)

По результатам исследования определены наиболее альтернативные условия синтеза ААС с использованием системы $M_2CO_3/DMCO \cdot H_2O$. Наиболее высокие выходы ААС (I=73,5%; II=69,0%; III=67,5%, IV=64,2%; V=52,4% и VI=51,9%) наблюдаются при температуре 60 °С, продолжительность реакции 360 мин, количество катализатора к массе исходных продуктов в соотношении 12,5:1.

Синтез ароматических ацетиленовых спиртов с использованием катализатора 3,3'-дифенилбинафтолат дилития

Циклических кетонов, как объект исследования с применением катализатора 3,3'-Ph₂BINOL-2Li с помощью реакции энантиоселективного алкилирования фенилацетиленом синтезированы ААС I-VI.



RR' = cPt (I); RR' = cHe (II);
 RR' = MecHe (III);
 RR' = Me^tPrcHe (IV);
 RR' = Me₃bicHe (V);
 RR' = cAd (VI)

Обсуждены влияние температуры на выход продуктов в присутствии каталитической системы 3,3'-Ph₂BINOL-2Li. В частности, реакцию проводили в интервале температур -20 - 20 °С, при 0 °С максимальный выход ААС составляет: I-VI - 77,3; 72,0; 70,4; 66,6; 53,3 и 51,0% соответственно. Когда реакцию проводили при -20 °С, выход ААС был низким из-за того, что 3.3'-Ph₂BINOL-2Li был пассивен в растворе, образование активные центры и взаимодействие частиц было медленным. При 0 °С скорость движения молекулы исходных материалов и молекулы растворителя увеличивается, а также скорость этилирования увеличивается, поскольку их частицы образуют молекулы с высокой энергии. Количество и активность ацетиленидов и спиртов в системе увеличивается и приводит образованию ААС с высокими выходами. При повышении температуры до 20 °С повышается образование побочных продуктов а выход ААС снижается.

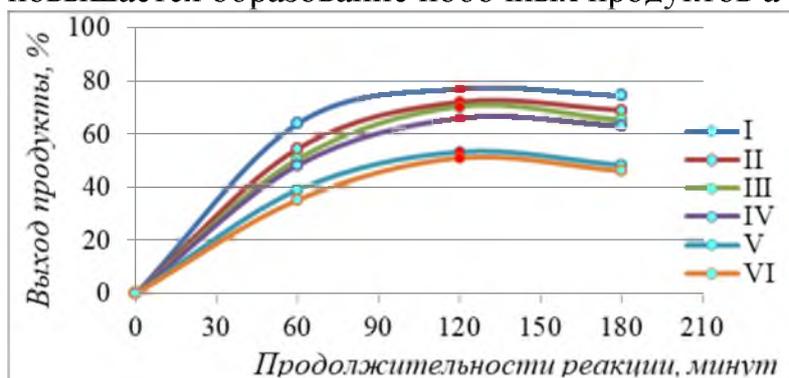


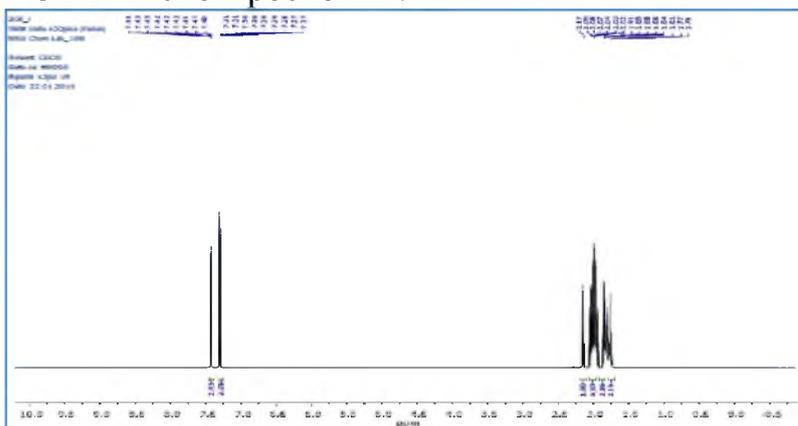
Рис. 2. Влияние продолжительности реакции на выход продукта (растворитель ТГФ, температура 0 °С, количества катализатора 58,0 масс.%, мольное соотношение исходных веществ 1:2)

Реакцию выбранных кетонов с фенилацетиленом проводили в течение 60-180 минут. ААС были синтезированы с максимальным выходом при проведении реакции при продолжительности 120 мин. При проведении реакции в течение 180 мин, наблюдается снижение выхода в результате превращения ААС в исходные вещества: фенилацетилен и стирол.

Изучено влияние растворителей- ТГФ, MeOH и Et₂O на выход продукта. Выход продукта выше в ТГФ, чем в Et₂O, нераспределенные электроны кислорода в TGF делокализованы в кольцо, поэтому его основность больше чем Et₂O и стабилизирует катионный часть реагента, т.е. кислотного части и при этом не допускает ация происходит пространственно быстро и легко в катионе реагента, обеспечивая высокий обратного встречи молекулы (протекании реакции в обратном направлении). Данная стабилизация происходит пространственно быстро и легко в катионе реагента, обеспечивая высокий выход продукта В результате образования в системе спиртов, диолов и диметилкеталей за счет разделения протонов от MeOH эффективность ААС невысока.

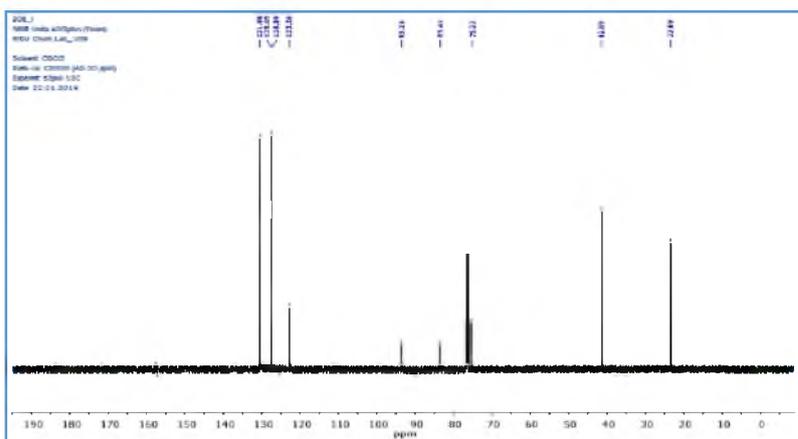
Изучено влияние содержания катализатора и количества исходных соединений на выход ААС. в При соотношении 3,3'-Ph₂BINOL-2Li 58,0 мас.%, в соотношении фенилацетилен и кетоны 1: 2 максимальный выход ААС составляет **I**-77,3; **II**-72,1; **III**-70,4; **IV**-66,0; **V**-53,3; **VI**-50,1%.

По результатам эксперимента были найдены наиболее оптимальные условия проведения реакции: температура 0 °С, продолжительность реакции 120 минут, растворитель ТГФ, мольное соотношении исходных соединений 1: 2. Структура синтезированных ААС была доказана методами ¹H-ЯМР и ¹³C-ЯМР-спектроскопии.



¹H- ЯМР (400 MHz, CDCl₃)
 δ 7.44-7.40 (m, 2H, Ph),
 7.31-7.27 (m, 3H, Ph), 2.17
 (s, 1H, OH), 2.09-2.02 (m,
 4H), 1.91-1.84 (m, 2H), 1.81-
 1.75 (m, 2H).

Рис.3. ¹H- ЯМР спектр **I**



¹³C- ЯМР (100 MHz,
 CDCl₃): δ 131.9, 128.6,
 128.5, 123.2, 93.2, 83.4, 75.2,
 42.8, 23.8.

Рис.4. ¹³C- ЯМР спектр **I**

I- $R_f = 0,47$; (77,3%): **II**- $R_f = 0,28$; (72,1%): ¹H-ЯМР (400 MHz, CDCl₃) δ 7.56-7.54 (m, 2H, Ph), 7.48-7.40 (m, 3H, Ph), 2.07 (s, 1H, OH), 1.94-1.86 (m, 2H), 1.73-1.51 (m, 7H), 1.29-1.20 (m, 1H). ¹³C-ЯМР (400 MHz, CDCl₃): δ 130.7, 127.8, 127.3, 121.6, 89.3, 85.7, 67.7, 44.3, 28.6, 26.4. **III**- $R_f = 0,34$; (70,4%): ¹H-ЯМР (400 MHz, CDCl₃) δ 7.57-7.54 (m, 2H, Ph), 7.40-7.31 (m, 3H, Ph), 2.05 (s, 1H, OH), 2.02-1.98 (m, 1H), 1.75-1.43 (m, 6H), 1.33-1.19 (m, 2H), 1.05 (m, 3H, CH₃). ¹³C-ЯМР (400 MHz, CDCl₃): δ 131.7, 128.6, 128.3, 126.4, 91.4, 83.5, 72.2, 42.4, 37.9, 27.5, 25.4, 20.7, 16.3. **IV**- $R_f = 0,38$; (66,0%): ¹H-ЯМР (400 MHz, CDCl₃) δ 7.31-7.18 (m, 5H, Ph), 2.05 (s, 1H, OH), 1.98-1.86 (m, 2H), 1.95 (m, (CH₃)₂CH), 1.74 (m, 1H), 1.63-1.57 (m, 5H), 1.02 (m, 6H), 0.94 (m, 3H). ¹³C-ЯМР (400 MHz, CDCl₃): δ 128.4, 124.5, 124.3, 122.1, 86.4, 83.7, 73.4, 69.5, 40.1, 34.6, 32.3, 24.2, 22.8, 21.2, 18.7. **V**- $R_f = 0,27$; (53,3%): ¹H-ЯМР (400 MHz, CDCl₃) δ 7.74-7.71 (m, 1H), 7.48-7.45 (m, 2H), 7.33-7.30 (m, 3H), 7.27-7.20 (m, 3H), 7.57-7.46 (m, 6H), 1,94 (s, 1H, OH), 1.41-1.48 (m, 1H), 1.08-1.30 (m, 5H).

^{13}C -ЯМР (400 MHz, CDCl_3): δ 140.5, 139.2, 132.8, 129.2, 128.4, 128, 24, 128.12, 126.4, 122.12, 88.6, 65,4, 48.3, 24.6;. **VI**- $R_f = 0,34$; (50,1%): ^1H -ЯМР (400 MHz, CDCl_3) δ 1.35-2.15 (m, 14H, Ad), 2.08 (s, 1H, OH), 7.15-7.45 (m, 5H, Ph).

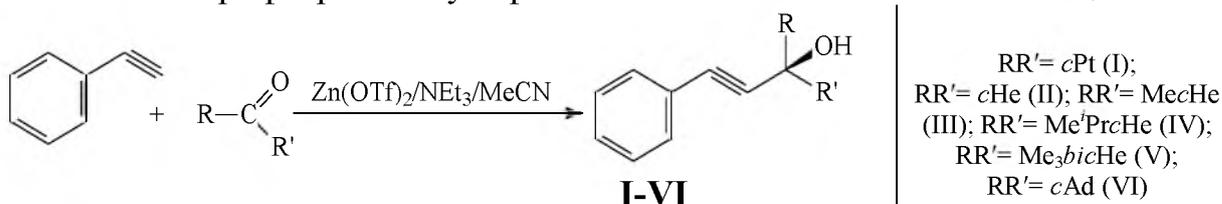
Таблица 3

Некоторые физические константы синтезированных ААС

АА С	Брутто формули	Молекулярная масса, г/моль	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Цвет
I	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$	186	321-322	1,610	1,1132	без цветный
II	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$	200	337-340	1,584	1,2845	желтоватый
III	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$	214	335-336	1,544	1,4231	жёлтый
IV	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$	256	374-375	1,342	1,4403	коричневый
V	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$	254	380-382	1,221	1,4829	без цветный
VI	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$	252	417-419	1,173	1,5327	красный

Синтез ААС с использованием катализатора трифторметилсульфоната цинка

Реакции синтеза ААС (I-VI), основанные на взаимодействии фенилацетилена с выбранными кетонами, были изучены с использованием сложной каталитической системы - $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$, приготовленной на основе соли трифторметилсульфоновой кислоты с металлическим цинком.



Влияние продолжительности реакции на процесс синтеза ААС при 60°C изучено на катализаторе $\text{Zn}(\text{OTf})_2$. Увеличение выхода продукта наблюдалось при увеличении продолжительности реакции с 60 до 300 мин, при проведении процесса при 420 мин. за счет частичная олигомеризация ААС, а также образование диолов, простых эфиров выход ААС уменьшается. Кроме того, с увеличением молекулярной массы и энергии Гиббса кетонов уменьшается общий энергии и затрудняет образования ААС.

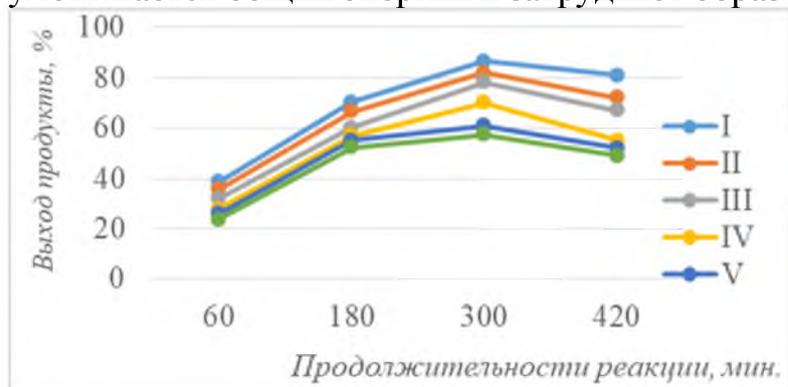


Рис. 5. Влияние продолжительности реакции на выход ААС (растворитель CH_3CN , количества каталитической системы 8 масс.%, исходные соединения в эквимолярном соотношении)

Исследовано влияние количества катализатора и температуры на выход ААС. По результатам анализа когда количества катализатора 8 масс.%, температура- 60°C , выход ААС максимальным. При проведении процесса при 120°C , выходы ААС снижается за счет увеличения побочных продуктов. Следует отметить, что при содержании $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ 11 масс.% и

повышении температуры от 60 до 90 °С выход ААС резко увеличивается (**I**-12,7%; **II**-11,8%; **III**-12,3%; **IV**-13,9%; **V**-18,1% и **VI**-17,0%), а при $Zn(OTf)_2$ 8 масс.% выход ААС практически не меняется (**I**-0,7%, **II**-1,4%, **IV** увеличивается на -1,2%, **III**-0,4% уменьшается, **V**-1,6% и **VI**-1,1% уменьшается). На основе экспериментальных данных сделан вывод, что увеличение количества катализатора и температуры отрицательно влияет на выход ААС.

Таблица 4

Влияние количества катализатора и температуры на выход продукта

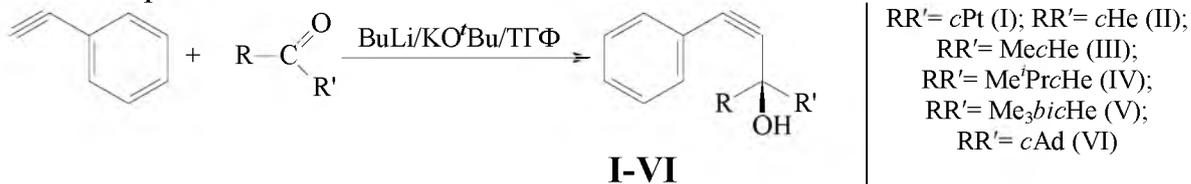
Количества катализатора, масс.%	Температура, °С	Выход ААС, %					
		I	II	III	IV	V	VI
5	30	31,0	28,6	23,0	19,0	17,0	14,9
	60	44,7	41,0	38,4	33,2	31,3	28,5
	90	43,0	41,7	38,7	34,1	30,4	27,0
	120	26,7	24,3	20,0	17,2	16,8	11,9
8	30	65,8	61,3	52,6	48,7	44,4	40,0
	60	86,6	82,0	78,1	70,0	61,0	57,4
	90	87,3	83,4	77,7	71,2	59,4	54,3
	120	52,4	45,6	44,0	41,0	36,0	31,8
11	60	77,0	69,0	62,4	60,0	59,1	51,7
	90	64,3	57,2	50,1	46,1	41,0	34,7

Реакции синтеза ААС в присутствии катализатора трифторметилсульфоната цинка проводили в толуоле, ацетонитриле и растворе толуол-ацетонитрил. Согласно полученным результатам, реакция оказалась эффективной, когда ее проводят в растворе ацетонитрила и были найдены наиболее оптимальные условия для проведения процесса. При проведении реакции при температуре 60 °С в течение 5 часов, максимальное значение выхода ААС составляет: **I**=86,6; **II**=82,0; **III**=78,1; **IV**=70,0; **V**=61,0 и **VI**=57,4%.

Структура ААС исследована методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре **I** 3300-3400 cm^{-1} (-ОН), 3030; 3055; 3080 cm^{-1} (С-Н), 2870-2960 cm^{-1} (-CH₂), 2220 cm^{-1} (-C≡C-) и 1480-1595 cm^{-1} наблюдались валентные колебания (-C=C-) связи. **II** области поглощения следующие: 3200-3400 cm^{-1} (-ОН), 3018; 3055; 3080 cm^{-1} (С-Н), 2855-2930 cm^{-1} (-CH₂), 2240 cm^{-1} (-C≡C-), валентные колебания (-C=C-) связи наблюдается при 1480-1595. cm^{-1} . ИК-спектр **III** 3200-3500 cm^{-1} (-ОН), 3020; 3055; 3080 cm^{-1} (С-Н), 2860-2940 cm^{-1} (-CH₂), 2235 cm^{-1} (-C≡C-), при 1485-1595 cm^{-1} наблюдались валентные колебания (-C=C-) связи. ИК- спектр **IV** 3200-3500 cm^{-1} (-ОН), 3030; 3045; 3080 cm^{-1} (С-Н), 2855-2965 cm^{-1} (-CH₂), 2230 cm^{-1} (-C≡C-), 1485-1598 cm^{-1} наблюдается колебания валентной связи (-C=C-). Валентные колебания **V** наблюдается при 3400-3500 cm^{-1} (-ОН), 3080; 3055 и 3020 cm^{-1} (С-Н), 2870-2960 cm^{-1} (-CH₂), 2220 cm^{-1} (-C≡C-) и 1490-1595 cm^{-1} (-C=C-) валентные колебания не наблюдается. Области поглощения **VI** следующим: 3400-3500 cm^{-1} (-ОН), 3080; 3055 и 3020 cm^{-1} (С-Н), 2850-2930 cm^{-1} (-CH₂), 2225 cm^{-1} (-C≡C-) и 1485-1595 cm^{-1} (-C=C-) валентные колебания не наблюдается.

**Получение ААС с использованием
каталитической системы $KO^rBu/BuLi_2$**

В последние годы в результате развития химии элемент органических соединений синтезируются новые типы органических веществ. В данной работе впервые были синтезированы ААС с использованием двойного катализатора - $BuLi/KO^rBu$.



Изучено влияние количества исходных соединений на выход продукта, при этом наиболее высокий выход наблюдается при соотношении фенилацетилен:кетон 1:1.

Таблица 5

Влияние количества исходных соединений на выход продукта (растворитель ТГФ, температура 0 °С, продолжительность реакции 8 часов)

Соотношения в массе		Выход ААС, %					
RCOR'	C ₆ H ₅ C≡CH	I	II	III	IV	V	VI
1	1	73	68	64	59	49	45
1	3	67	59	57	56	44	36
3	1	63	56	51	47	40	32

Было исследовано влияние растворителей на синтез ААС, а также определены состав и количество промежуточных и побочных продуктов, образующихся в процессе. Исследования показали, что при присутствии ТГФ мало образуется побочные продукты чем в присутствии ДЭЭ. В качестве побочных продуктов образуются ацетали, ацетилениды, виниловые спирты и сложные эфиры.

На основании изучения влияния продолжительности реакции и температуры на выход ААС рассчитана средняя скорость реакций и изучены кинетические величины.

Таблица 6

Кинетические результаты синтеза ААС

Температура, °С	Продолжительность реакции, час	Выход продукта				Средняя скорость реакции (W)			
		II		V		II		V	
		%	моль/час	%	моль/час	%/час	моль/час	%/час	моль/час
-20	8	64	0,08	46	0,06	8,0	0,011	5,75	0,007
0	4	60	0,15	42	0,10	15	0,037	10,5	0,026
	8	68	0,09	49	0,06	8,5	0,011	6,12	0,008
	10	65	0,06	43	0,04	6,5	0,006	4,31	0,005
20	8	57	0,07	42	0,05	7,1	0,009	5,25	0,007

Найдено оптимальное условие реакции синтеза ААС с использованием катализатора $KOtBu / BuLi_2$: в растворе ТГФ в течение 8 ч при температуре 0 °С, RCOR': C₆H₅C≡CH: $BuLi / KOtBu$ в соотношении 1: 1: 5. За объект взят ААС синтезированы с выходами – I-73; II-68; III-64; IV-59; V-49 и VI-45%.

Были найдены закономерности влияние количество и объем цикла в

выбранной молекуле кетона на выход продукта, выявлено, что в следующем ряду увеличивается эффективность кетонов: адамантонона < камфора < ментон < 2-метилциклогексанон < циклогексанон < циклопентанон. Определены элемент-ный состав и физические константы ААС.

Таблица 7

Результаты элементного анализа синтезированных ААС

Вид результата	Элементы и их обсуждения, %						
		I	II	III	IV	V	VI
Вычислена	C	83,80	83,96	84,07	84,32	84,99	88,00
	H	8,21	8,05	8,47	9,44	8,72	6,61
	O	7,99	7,99	7,47	6,24	6,29	5,39
Найдена	C	83,24	83,18	83,60	84,03	84,26	87,94
	H	8,32	8,21	8,85	9,67	8,86	6,62
	O	8,44	8,61	7,55	6,30	6,88	5,44

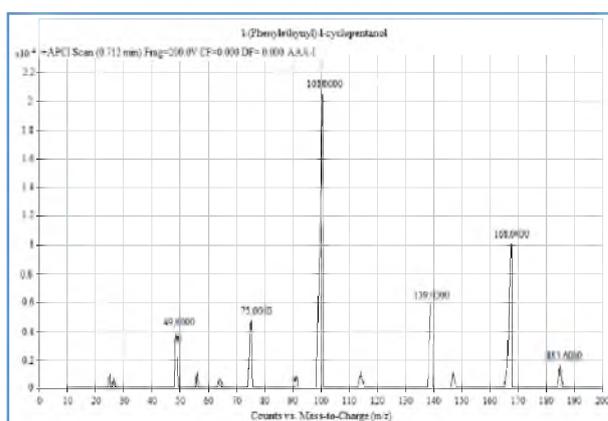


Рис.6. I хромато-масс спектр

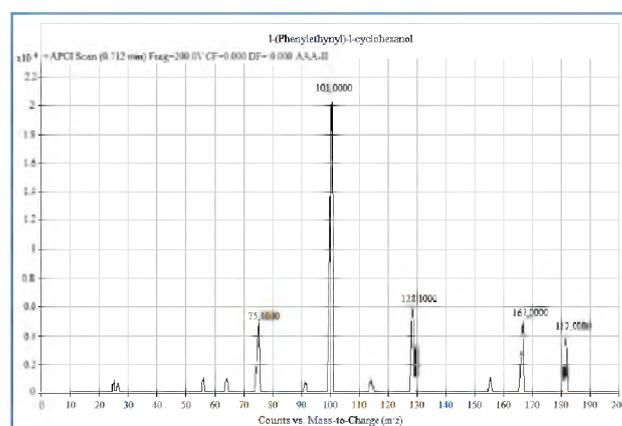
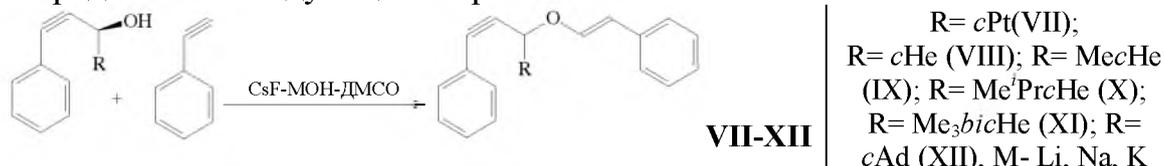


Рис.7. II хромато-масс спектр

В четвертой главе диссертации «Физико-химические свойства и биологическая активность ароматических ацетиленовых спиртов» представлены результаты химические модификации и применения синтезированных ААС.

ВОЭ (VII-XII), который сохраняет двойное ароматическое кольцо в молекуле, был синтезирован путем взаимодействия ААС с фенилацетиленом с использованием высокоосновной каталитической системы. Схема реакции была предложена следующим образом:



Изучены роль, природа и количество каталитической системы CsF+MOH+DMCO, а также влияние температуры (70-150 °C) на выход ААС ВОЭ. В этом случае процесс проводили с интервалом 4-10 часов в растворе DMCO. Исходные продукты получены в эквимолярном соотношении. Увеличение выхода ВОЭ наблюдается при увеличении температуры от 70 до 120 °C, увеличении температуры до 150 °C приводит резкое снижение выхода продукта.

Низкая каталитическая селективность щелочей в растворе ДМСО наблюдается при проведении реакции при 70 °С, а щелочи проявляет полную каталитическую активность в растворе ДМСО при температуре 120 °С, что приводит к эффективно образованию спиртов и ацетиленидов в системе и их гидролизу с образованием ААС ВОЭ. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода продукта за счет полимеризации виниловых продуктов в системе и разложению ААС на фенилацетилен и кетоны.

Таблица 8

Влияние каталитических систем на выход ААС ВОЭ (растворитель ДМСО, продолжительность реакции 8 часов, температура 120 °С)

Каталитические системы	Выход продукта, %					
	VII	VIII	IX	X	XI	XII
LiOH-CsF	67,6	62,0	59,4	52,3	51,0	46,8
NaOH-CsF	89,6	86,7	83,4	77,7	75,0	72,3
KOH-CsF	87,2	84,3	80,1	73,1	71,1	67,8

Было обнаружено, что выход ААС ВОЭ увеличивается в ряде следующих каталитических систем LiOH CsF <KOH CsF <NaOH. Высокий выход продукта при применении NaOH CsF приводит объясняется тем, что реакции обмена CsF с NaOH в растворе ДМСО протекает с образованием CsOH и он образуя комплекс с металлам активного центра катализатора и легко реагирует с фенилацетиленом. В качестве наиболее оптимальных условий синтеза ААС ВОЭ с высоким выходом был выбран процесс в системе NaOH+CsF+ДМСО в течение 8 ч, при температуре 120 °С. При этом выходы составляет VII-89,6; VIII- 86,7; IX- 83,4; X- 77,7; XI- 75,0 и XII- 72,3%. Структура, чистота и состав синтезированных соединений определены и подтверждены с использованием современных физико-химических методов.

Области применения ароматических ацетиленовых спиртов

В ООО “Chinoz neftni qayta ishlash zavodi” изучена биологическая активность синтезированных ААС в отношении микроорганизмов, вызывающих биокоррозию металлических устройств, оборудования и металлоконструкций нефтеперерабатывающих заводов. Исследования показали, что ААС обладает высоким биоцидным свойствам, которые уничтожает микроорганизмы (86%) в эмульсиях нефть-вода и используется в качестве ингибиторов против нефтяных микроорганизмов.

Изучены ингибирующие свойства синтезированных ААС в промышленных предприятиях в отношении солеобразующих компонентов в оборотных сточных водах. В качестве объекта исследования были взяты образцы оборотных сточных вод ОАО “Ohangaronsement” и определена их жесткость. Исследования проводились на основе растворов ААС с концентрацией 5,0-25,0 мг/л. Результаты показали, что чувствительность и активность ААС к солеобразующим компонентам по удержанию катионов металлов составляет 87,0%. Выбранные ААС применены в качестве ингибиторов соли и солеобразования в сточных водах АО “Ohangaronsement”.

ВЫВОДЫ

1. Изучены реакции этилирования некоторых циклических кетонов, таких как циклопентанон, циклогексанон, 2-метилцилогексанон, ментон, камфора и адамантанон фенилацетиленом с использованием катализаторов Cs_2CO_3 , 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ и $\text{BuLi}/\text{KO}^t\text{Bu}$, а также изучены методы синтеза ароматических ацетиленовых спиртов с высокими выходами

2. Определено влияние $\text{BuLi}/\text{KO}^t\text{Bu}/\text{TГФ} < \text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{DMCO} \cdot \text{H}_2\text{O} < 3,3'\text{-Ph}_2\text{BINOL-2Li}/\text{TГФ} < \text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3$ -катализаторов на выход продуктов при синтезе ароматических ацетиленовых спиртов на основе реакции нуклеофильного связывания ацетиленовых углеводородов с альдегидами и кетонами и показан диапазон их каталитической активности.

3. Определены структуры молекулы кетона, объем циклических радикалов, связанных с группой $>\text{C}=\text{O}$, влияние разветвления и пространственного расположения на ход реакции, ряд реакционной активности кетонов, закономерности образования ароматических ацетиленовых спиртов и предложены механизмы реакции.

4. Несколько активных центров в молекуле синтезированных ароматических ацетиленовых спиртов – ароматическое и циклическое кольцо, тройная связь, гидроксильная группа, хранение подвижного водорода в гидроксильной группе - обеспечивают их применение в качестве биологически активных соединений.

5. Синтезированные ароматические ацетиленовые спирты применялись в качестве ингибитора процесса биокоррозии и рекомендованы в качестве препаратов для дезинфекции нефтяных микроорганизмов.

6. Ароматические ацетиленовые спирты используются на предприятиях химической промышленности в качестве ингибиторов против солеобразующих компонентов в сточных водах и рекомендованы для уменьшения количества катионов металлов в сточных водах.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSC.03/30.09.2020.K.82.02 AT THE CHIRCHIK STATE PEDAGOGICAL
INSTITUTE OF TASHKENT REGION**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

OTAMUKHAMEDOVA GUZAL KAMARIDDINOVNA

**SYNTHESIS OF ACETYLENE ALCOHOLS ON THE BASIS OF
TERMINAL ALKYNES AND KETONES USING VARIOUS CATALYSTS**

02.00.03 – Organic chemistry

**DOCTOR OF PHILOSOPHY IN CHEMISTRY (PhD)
DISSERTATION ABSTRACT**

Chirchik – 2020

Doctor of Philosophy in chemistry (PhD) dissertation topic Registered in the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the number B2018.2.PhD / K113.

The dissertation was completed at the National University of Uzbekistan.

The abstract of the dissertation is available in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the website of Academic Council (www.cspi.uz, cspi.uz.ilmiy-kengash) and on the Information and educational portal "ZiyoNet" (www.ziynet.uz).

Scientific supervisor:

Ziyadullaev Odiljon Egamberdievich
Doctor of Chemical Sciences, docent

Official opponents:

Makhsufov Abdukhamid Gafurovich
Doctor of Chemical Sciences, professor

Mukhiddinov Bakhodir Fakhriddinovich
Doctor of Chemical Sciences, professor

Leading organization:

Samarkand state University

The defense of the dissertation will take place on « 06 » january 2021 « 10⁰⁰ » at the meeting of Scientific Council DSc.03/30.09.2020.K.82.02 at the Chirchik Pedagogical Institute of Tashkent region (Address: 111720, Tashkent region Chirchik city, Amir Temur street, 104. Phone: (99870) 712-27-55, Fax (99870) 712-45-41; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

The dissertation is available at the Information Resource Center of Chirchik State Pedagogical Institute of Tashkent region (registered under number 24). (Address: 111720, Tashkent region Chirchik city, Amir Temur street, 104. Phone: (99870) 712-27-55, Fax (99870) 712-45-41; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

The abstract of the dissertation was distributed on 2020 12.

(register protocol No. 1 in " 24 " 12 2020



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

I.S.Ortikov
Scientific Secretary of the Scientific Council
for awarding the scientific degrees
Doctor of Philosophy (PhD) in Chemical sciences

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

INTRODUCTION (abstract of Ph D thesis)

The aim of the research work is to develop methods for the synthesis of aromatic acetylene alcohols and their various derivatives using different catalytic systems, to determine their structure, physico-chemical and biological properties.

The objects the research work - are phenylacetylene, cyclopentanone, cyclohexanone, methylcyclohexanone, menthon, camphor, adamantanone, solvents, desiccants, aromatic acetylene alcohols, complex catalytic systems.

The scientific novelty of the research is as follows:

Some ketones - cyclopentanone, cyclohexanone, 2-methylcyclohexanone, menthon, camphor and adamantanone were synthesized from phenyl acetylene with the use of complex catalytic systems based on ethinyl acetylene with Cs_2CO_3 , $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, BuLi/ KO^tBu made;

the effect of the size and number of rings in the molecule of selected mono-, bi- and tricyclic ketones on the course of ethinilization reactions and the efficiency of the formation of acetylene alcohols was determined;

a series of relative catalytic activity of $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{DMSO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$, 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/TGF, BuLi/ KO^tBu / TGF complex catalytic systems selected for the synthesis of aromatic acetylene alcohols was created;

ethinylation reactions of ketones by phenylacetylene were mathematically modeled, activation energies, kinetics of chemical changes and reaction mechanisms were determined;

new vinyloxy esters were synthesized based on the ethinyllation reaction of the first synthesized aromatic acetylene alcohols with phenylacetylene in a highly basic catalytic system;

Aromatic acetylene alcohols have been shown to have inhibitory properties against industrial biocorrosion and scale-forming salts.

Implementation of research results. Based on the scientific results obtained on the synthesis of acetylene alcohols on the basis of terminal alkynes and ketones using various catalysts:

Inhibitors obtained on the basis of synthesized aromatic acetylene alcohols were introduced in "Chinoz neftni qayta ishlash zavodi" LLC (No. 28-1-09-05-325 of October 7, 2020 of "O'zbekneftegaz" JSC and "Chinoz neftni qayta ishlash zavodi" LLC). References No. 470/02 of August 29, 2020). As a result, the oil industry allowed to increase the operational efficiency of metal devices;

Synthesized inhibitors have been introduced into the practice of "Ohangaronsement" JSC as a separator of metals containing sediment-forming salts in industrial wastewater (reference book of JSC "Ohangaronsement" dated August 28, 2020, No. ATTs-473). As a result, it was possible to reduce layer formation in industrial equipment by up to 87%.

The structure and volume of the dissertation. The content of the dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references, appendices. The volume of the dissertation is 118 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; part I)

1. Otamukhamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Ikramov A. Enantioselective Alkynylation of some Cyclical Ketones by 3,3'-Diphenylbinaphtol Dilithium // International Journal of Advanced Science and Technology, 2020, Volume 29, №12s. -pp. 2503-2511. (Scopus-0.410).
2. Отамухамедова Г.Қ., Зиядуллаев О.Э., Тиркашева С.И. Синтез 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло[2.2.1]гептанола-2 в присутствии высоко основной каталитической системы // Universum: Химия и биология, 2020, Выпуск: 2(68), – С. 84-90. (02.00.00., №2).
3. Отамухамедова Г.Қ., Зиядуллаев О.Э., Икратов А., Абдурахманова С.С., Абдурахманов Х.А. 3,3'-Ph₂BINOL-2Li катализатори иштирокида ацетилен спирлари синтези // Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси маърузалар журналы, 2020, №3. 58-67 б. (02.00.00., №8).
4. Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.Q., Abdurakhmanova S.S., Ikramov A.I. Scientific Bases Of Synthesis Of Acetylene Alcohols From Phenylacetylene Nd Cyclic Ketones On Different Catalytic Systems // Eurasian Union of Scientists, 2019. №6 (63). pp. 49-56. (Global Impact factor IF-0.5).
5. Go'zal Q. Otamuxamedova, Odiljon E. Ziyadullayev, Elena Yu. Shmidt, Tomash Maniecki, Abduvahob Ikramov Ayrim siklik ketonlarni 3,3'-difenilbinaftolat dilitiy katalizatori yordamida enantiosektiv alkinillash // Kimyo va kimyoviy texnologiya jurnali, 2019, №4. 30-36 b. (02.00.00., №3).
6. Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.Қ., Тарханова И.Г., Абдурахманова С.С. Циклик кетонларни юқори асосли каталитик система ёрдамида фенилацетилен иштирокида алкиниллаш // Ўзбекистон кимё журналы, 2019. №4. 61-69 б. (02.00.00., №6).
7. Отамухамедова Г.Қ., Зиядуллаев О.Э. Мавлоний М.Э., Туробжонов С.М., Саматов С.Б. Нефт таркибидаги микроорганизмларига қарши курашувчи биоцидларни синтез қилиш химизми ва уларнинг биологик фаолликлари // Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси маърузалар журналы, Тошкент, 2018, №6. 60-66 б. (02.00.00., №8).
8. Ziyadullayev O.E., Otamuxamedova G.Q., Abduraxmanova S.S. Sanoat chiqindisi kroton aldegidida asosida atsetilen spirtlari va ularning efirlari sintezi // Kimyo va kimyoviy texnologiya jurnali, 2018, №1. 38-44 b. (02.00.00., №3).
9. Otamuxamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Samatov S.B., Abduraxmanova S.S. Siklik ketonlar asosida aromatik atsetilen spirtlarini sintez qilishda rux trifformetilsulfonatning roli // Samarqand davlat universiteti ilmiy axborotnomasi, 2018, №5 (111). 98-103 b. (02.00.00., №9).

II бўлим (II часть; part II)

1. Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Отамухамедова Г.Қ., Икромов А., Абдунабиева К.А., Тиркашева С.И. Энантиселективное алкинирование некоторых алифатических, ароматических, циклических альдегидов и кетонов в присутствии фенилацетиленов // VI Всероссийской научной молодежной школе-конференции “Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии”, Омск, Россия, 2020. – С. 60-61.

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

3. Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.Q., Samatov S.B., Abdurakhmanova S.S., Turabdjhanov S.M. Enantioselective Alkynylation of Cyclic Ketones with Phenylacetylene Catalyzed by Lithium Banaphtolate // XI International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions”, Sochi, Russia, 2019. – P. 396.

4. Ziyadullaev O.E., Otamuhamedova G.Q., Samatov S.B., Nurmanov S.E., Turabdjhanov S.M., Abdurakhmanova S.S. Ikromov A.I. Synthesis of acetylenic alcohols in the presence of different catalytical systems // V International Conference “Catalysis for renewable sources: Fuel, Energy, Chemicals”, Create, Greece, 2019. -pp. 201-202.

5. Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.Қ., Абдурахманова С.С., Атамуродова С.И. Синтез ароматических ацетиленовых спиртов на основе этинилбензола и некоторых кетонов // Международная конференция “Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней”, Москва, Россия, 2019. – С. 122.

6. Отамухамедова Г.Қ., Абдурахманова С.С., Зиядуллаев О.Э. Алкинирование циклических кетонов фенилацетиленом в присутствии высокоосновной каталитической системы // Международной научно-практической конференции “Молодежь– как движущая сила развития науки”, Шымкент, Казахстан, 2019. Т. II. – С. 178-181.

7. Отамухамедова Г.Қ., Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Атамуродова С.И. $Zn(OTf)_2/NEt_3$ каталитик муҳитида фенилацетилен ва камфора асосида ацетилен спирти синтези // “Инновацион гоълар ва технологиялар” Республика илмий-амалий анжумани, Тошкент, Ўзбекистон, 2019. 50-52 б.

8. Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.Қ., Атамуродова С.И., Саматов С.Б. Синтез ацетиленовых спиртов на основе фенилацетиленов и кетонов с использованием катализатора $Zn(OTf)_2$ // IV Всероссийского научного симпозиума “Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов”, Иваново, Россия, 2019. – С. 281-283.

9. Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.Қ., Ростовщикова Т.Н., Худайбердиева М.Қ. Ароматик ацетилен спиртларини синтез қилишда катализаторларнинг роли // “Барқарор ривожланишда узлуксиз таълим:

муаммо ва ечимлар” халқаро илмий-амалий анжумани, Чирчиқ, Ўзбекистон, 2019. Т. I. 286-287 б.

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

11. Отамухамедова Г.Қ., Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Жуманиязова М.А. 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло[2,2,1]-гептанол-2 ни юқори асосли каталитик система ($\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{DMCO}\cdot\text{H}_2\text{O}$) ёрдамида синтез қилиш жараёни // “Замонавий инновация: Ацетилен бирикмалар кимёси. Нефтькимё. Катализ” халқаро илмий-амалий конференция, Тошкент, Ўзбекистон, 2018. 38-39 б.

12. Отамухамедова Г.Қ., Зиядуллаев О.Э. Рух трифторметильсулфонат катализатори ёрдамида фенил ацетилен ва циклик кетонлар асосида ароматик ацетилен спиртлари синтези // “Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни” Республика илмий-амалий анжумани, Самарқанд, Ўзбекистон, 2018. Т. I. 59-60 б.

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

14. Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.Қ., Саматов С.Б., Абдурахимов М.И. Синтез ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров // V Международная конференции “Новые направления в химии гетероциклических соединений”, Владикавказ, Россия, 2018. – С. 768.

15. Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.Қ., Саматов С.Б. Роль катализатора в синтезе ацетиленовых спиртов на основе карбида кальция // XXX Симпозиума “Современная химическая физика”, Туапсе, Россия, 2018. –С. 206.

16. Otamukhamedova G.Q., Samatov S.B., Atamuradova S.I. Ziyadullaev O.E. Synthesis of aromatic acetylene alcohols based of the croton aldehyde and ketones // International scientific-practical conference “Scientific research as a tool for new development opportunities”, Shymkent, Kazakhstan, 2018. Т. II. – С. 208-213.

17. Ziyadullayev O.E., Samatov S.B., Otamuxamedova G.Q., Abduraxmanova S.S. Yahshilikova G.S. Litiy organik birikmalar yordamida geksen-4-in-1-ol-3 va yuqori mokekulyar ketonlardan atsetilen spirtlarini sintez qilish // “Islom Karimov- O’zbekiston Respublikasining birinchi Prezidenti va buyuk davlat arbobi” Respublika ilmiy-amaliy anjumani, Andijon, O’zbekiston, 2018. 152-155 б.