

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

CHIRCHIQ DAVLAT PEDAGOGIKA UNIVERSITETI

ABLAKULOV LOCHINBEK QUCHQOROVICH

**AYRIM DIKETONLAR ASOSIDA ATSETILEN DIOLLARI SINTEZI VA
ULARNING KIMYOVIY O'ZGARISHLARI**

02.00.03 – Organik kimyo

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Chirchiq – 2025

**Kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi
avtoreferati mundarijasi**

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

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

Ablakulov Lochinbek Quchqorovich

Ayrim diketonlar asosida atsetilen diollari sintezi va ularning kimyoviy o‘zgarishlari..... 3

Аблакулов Лочинбек Қучқорович

Синтез ацетилендиолов на основе некоторых diketонов и их химические превращения 21

Ablakulov Lochinbek Quchqorovich

Synthesis of acetylene diols based on certain diketones and their chemical transformations 41

E‘lon qilingan ishlar ro‘uxati

Список опубликованных работ

List of published works..... 45

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

CHIRCHIQ DAVLAT PEDAGOGIKA UNIVERSITETI

ABLAKULOV LOCHINBEK QUHQOROVICH

**AYRIM DIKETONLAR ASOSIDA ATSETILEN DIOLLARI SINTEZI VA
ULARNING KIMYOVIY O'ZGARISHLARI**

02.00.03 – Organik kimyo

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Chirchiq – 2025

Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2025.3.PhD/K1028 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya Chirchiq davlat pedagogika universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezюме)) ilmiy kengash veb-sahifasida (www.cspi.uz) va "Ziyonet" Axborot-ta'lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Ikramov Abduvaxab
texnika fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Abdushukurov Anvar Kabirovich
kimyo fanlari doktori, professor

Qodirov Xasan Irgashovich
texnika fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot:

Samarqand davlat universiteti

Dissertatsiya himoyasi Chirchiq davlat pedagogika universiteti huzuridagi DSc.03/30.09.2020.K.82.02 raqamli Ilmiy kengashning 2026-yil "7" I soat 14⁰⁰ da majlisida bo'lib o'tadi (Manzil: 111720, Toshkent viloyati Chirchiq shahri, Amir Temur ko'chasi, 104-uy. Tel.: (+998) 70-716-68-05, faks (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

Dissertatsiya bilan Chirchiq davlat pedagogika universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (428 raqami bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 111720, Toshkent viloyati Chirchiq shahri, Amir Temur ko'chasi, 104-uy. Tel.: (+998) 70-716-68-05, faks (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz.

Dissertatsiya avtoreferati 2026-yil "7" I kuni tarqatildi
(2026-yil "7" I daqi 29 raqamli reyestr bayonnomasi).



O.E.Ziyadullayev

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash raisi, k.f.d., professor

G.Q.Otamuxamedova

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash ilmiy kotibi, k.f.d.

A.G.Maxsumov

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

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Hozirgi vaqtda jahonda organik kimyoda alifatik, aromatik va geterosiklitik o‘rinbosarlarga ega bo‘lgan biologik faol atsetilen spirtlarini sintez qilishning yuqori samaradorlikka ega yangi usullari rivojlanmoqda. Ushbu moddalar polimer va plastik materiallar, farmatsevtika, to‘qimachilik, fungitsidlar, mashinasozlik, antibiotiklar va bo‘yoq sanoatida keng qo‘llaniladi, bu ularga bo‘lgan talabni doimiy oshirmoqda. Natijada, nozik organik sintez asosida innovatsion moddalar ishlab chiqarish, ularning xususiyatlari va qo‘llanish imkoniyatlarini o‘rganish zaruriyati paydo bo‘ldi. Ayniqsa, yuqori sifatli atsetilen spirtlarini neft-gaz, kimyo, rezina-texnika va farmatsevtika sohalarida qo‘llash strategik ahamiyatga ega.

Dunyo miqyosda atsetilen birikmalari asosida fungitsidlar, va ingibitorlarni sintez qilish metodlari, katalitik tizimlarni takomillashtirish, texnologik jarayonlarni optimallashtirish bo‘yicha tadqiqotlar olib borilmoqda. Bu borada, ayrim atsetilen spirtlari bilan reaksiyalari asosida biologik faol birikmalar olish, atsetilen spirtlari va diollarning sintezi, ularning fizik-kimyoviy xossalari, ionitlar, biotsidlar va polimer kompozitlar sifatida samaradorligini aniqlashga alohida e‘tibor berilmoqda.

Respublikamizda dunyo bozorida raqobatbardosh yangi turdagi atsetilen birikmalarini sintez qilishda mahalliy xomashyo va ikkilamchi chiqindi mahsulotlaridan maqsadli foydalanish bo‘yicha keng qamrovli islohotlar amalga oshirilmoqda. Bu borada atsetilen spirtlari va ularning turli hosilalarini olishning muqobil usullarini aniqlash hamda ularni joriy etish bo‘yicha qator ilmiy tadqiqot ishlari olib borilib, muayyan natijalarga erishilmoqda. 2022-2026-yillarga mo‘ljallangan yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida¹gi Farmonda “Kimyo va gaz-kimyosi sohalarini rivojlantirish va tabiiy gazni qayta ishlash” hamda “O‘zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo‘yicha Harakatlar strategiyasida “mutlaqo yangi turdagi mahsulotlar va texnologiyalarni ishlab chiqarishni o‘zlashtirish, shu asosda tashqi va ichki bozorlarda raqobatbardosh mahalliy mahsulotlarni ishlab chiqarishni ta‘minlash”²ga yo‘naltirilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Jumladan selektiv katalitik sistemalarda atsetilen spirtlari, diollari va ular asosida oddiy va murakkab efirlar sintez qilish usullari va texnologiyalarini topish, ularni identifikatsiyalash, texnik hamda texnologik parametrlarini ishlab chiqish va ulardan samarali biologik faol moddalarni yaratishga yo‘naltirilgan ilmiy-amaliy tadqiqotlar muhim amaliy ahamiyatga ega hisoblanadi.

O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2021-yil 13-fevraldagi PF-4992-son “Kimyo sanoati korxonalarini yanada isloh qilish va moliyaviy sog‘lomlashtirish, yuqori qo‘shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishni rivojlantirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi Qarori, 2018-yil 25-oktyabrdagi PQ-3983-son “O‘zbekiston Respublikasi kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari

¹ O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-son “2022-2026-yillarga mo‘ljallangan yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida”gi Farmoni.

² O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017-yil 7-fevraldagi PF-4947-son “O‘zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo‘yicha Harakatlar strategiyasi to‘g‘risida”gi Farmoni.

to'g'risida", 2019-yil 3-apreldagi PQ-4265-son "Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlar to'g'risida"gi Qarorlari ijrosini ta'minlashda hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti natijalari muayyan darajada xizmat qiladi.

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

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Grinyar-Iotsich va Favorskiy usullari hamda ketonlar asosida atsetilen diollari sintezi amalga oshirilgan, ammo tarkibida, turli o'rinbosarlar saqlagan ketonlarni atsetilen, oktin-1 va fenilatsetilen asosida alkinlash reaksiyasi asosida atsetilen diollari sintezi amalga oshirilgan, ammo atsetilen spirtlari va diindiollar sintezi amalga oshirilmagan.

Xalqaro miqyosda Daniel R. Fandrick trimetilsilil alkil birikmalari yordamida aldegidlar bilan xiral gomopropargil spirtlarini sintezlash usulini ishlab chiqqan. Jerome Blanchet esa terminal alkinlarga trimetilalyuminiy moddasini singdirish orqali yangi yondashuvni taklif etgan. Ketonlarni katalitik aylantirish bo'yicha Soniya Rodriguez XANTPOS, (+)-DUANPHOS, (S)-BINAP kabi metallorganik katalizatorlardan foydalangan holda innovatsion usullarni ishlab chiqdi. Zili Chen Nozaki-Hiyama Cr/Mn/DIPEA/TMSCl tizimi asosida atsetilenli spirtlarning assimetrik sintezi texnologiyasini yaratdi. Gomez-Bengoia esa aldegidlar va atsetilen o'rtasidagi aldol kross-kondensatsiya reaksiyasidan foydalanib diollar sintezini amalga oshirdi. L.V.Snegur organik elementli birikmalardan to'yinmagan spirtlar olish texnologiyasini, A.A.Frignani esa metall korroziyasiga qarshi atsetilenli ingibitorlarni ishlab chiqdi. Yumeng Xi yuqori oktanli benzin ishlab chiqarishda atsetilen derivatlaridan foydalanishni takomillashtirdi.

Respublikamizda atsetilen birikmalar kimyosi va texnologiyasi yo'nalishida bir qator olimlar ilmiy izlanishlar olib bormoqda. Jumladan, A.G.Maxsumov atsetilen spirtlari geterosiklik hosilalari sintezi va biologik faolliklari, E.Turg'unov tomonidan Grinyar-Iotsich va Zandmeer reaksiyalari asosida birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi atsetilen spirtlari va diollari sintezi, S.M.Turobjonov bir qator atsetilen spirtlarining fosfatli tuzlari sintezi, R.V.Aliqulov mahalliy sariq savrinjon (*Colchicum luteum*) o'simligidan ajratib olingan kolxaminning ayrim atsetilen spirtlari bilan reaksiyalari asosida biologik faol birikmalar olish ustida ilmiy ishlar olib bormoqda.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasi yoki ilmiy tadqiqot muassasasining ilmiy tadqiqot ishlari rejalari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Chirchiq davlat pedagogika universiteti ilmiy tadqiqot ishlari rejasiga muvofiq №Ф3-20170926416 "Mahalliy xom-ashyolar asosida olingan ionitlar ishtirokida texnologik eritmalar va oqova suvlari tarkibidan metall ionlarini ajratib olish" fundamental loyihasi doirasida bajarilgan

Tadqiqotning maqsadi molekulasida ikkita karbonil guruh saqlagan ketonlarni Cu(OTf)₂/TBABr/TGF va EtMgBr/TGF katalitik sistemasida atsetilen, oktin-1 va fenilatsetilen ishtirokida atsetilen diollari sintezi va ular asosida,

viniloksi efirlar, oddiy efirlar va murakkab efirlar sintez qilish hamda ularni amaliyotga joriy etishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari: molekulasida alifatik, va geterosiklik o‘rinbosarlar tutgan ketonlarni geterogen katalitik katalizatorlar $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{TBABr}/\text{TGF}$ va EtMgBr/TGF ishtirokida alkinlash orqali atsetilen diollarini sintez qilishning yangi usullarini ishlab chiqish;

olingan atsetilen diollarini $\text{Ti}(\text{OTf})_4/\text{C}_{\text{akt}}$ katalitik sistemasida, divinillash, $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/$ $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{C}_6\text{H}_6$ va $\text{CuCl}/\text{Bu}_4\text{NOH}/\text{KOH}$ katalitik sistemasida oddiy efirlar va $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}_6\text{H}_6$ katalitik sistemada murakkab efirlar sintez qilishning samarali usullarini topish;

atsetilen diollari, viniloksi efirlar, oddiy va murakkab efirlarini, sintez qilishning muqobil sharoitlarini ishlab chiqish, reaksiya mexanizmlarini taklif etish, jarayonlarni boshqarish va nazorat qilish, kinetik hisoblashlarini amalga oshirish, jarayonlarni optimallashtirish va matematik modellashtirish;

tanlangan ketonlarning tabiati asosida atsetilen diollari va ularning turli hosilalarini sintez qilishning samaradorlik qatorini topish, atsetilen diollari va ular asosida olingan yangi turdagi organik birikmalarning tuzilishi va konfiguratsiyasini kimyoviy o‘zgarishlarga ta’sir qilish qonuniyatlari topish, reaksiya ximizmi va mexanizmini ishlab chiqish, sintez qilingan birikmalarning reaksiya qobiliyatini o‘rganish, faolligi va barqarorligini aniqlash va olingan natijalarni qiyosiy tahlil qilish;

atsetilen diollari va hosilalarini konfiguratsiyasi, kvant-kimyoviy hisoblashlari, tarkibi, tuzilishi va tozaligini fizik-kimyoviy tadqiqot usullarida isbotlash va identifikatsiyalash;

atsetilen diollari va ular asosida, diviniloksi efirlar, oddiy va murakkab efirlarning qo‘llanish sohasini amaliyotga joriy etish.

Tadqiqot obyekti sifatida atsetilen, oktin-1 va fenilatsetilen, ketonlar, atsetilen diollar, diviniloksiefirlar, oddiy va murakkab efirlar kompleks katalitik sistemalar, erituvchilar, tuz hosil qiluvchi komponentlar, ingibitor va ionitlar tanlangan.

Tadqiqotning predmetini atsetilen diollari, ular asosida olingan viniloksiefirlar, oddiy va murakkab efirlar, qurituvchi, katalizator, aktivator, ligand, promotor, erituvchi, ionit va ingibitorlar tashkil etgan.

Tadqiqotning usullari. Tadqiqotlar natijasida sintez qilingan mahsulotlar, spektroskopiya tahlil natijalari (^1H YaMR-, ^{13}C YaMR-, IQ- va mass-spektrometriya), xromatografiya (YQX, KX), rentgen tuzilishi, kvant-kimyoviy va element tahlili natijalaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ilk bor molekulasida alifatik va geterosiklik o‘rinbosarlar saqlagan diketonlarni atsetilen, oktin-1 va fenilatsetilen bilan nukleofil birikish reaksiyasi asosida bir qancha reaksiya faol markazlardan tashkil topgan atsetilen diollari sintez qilingan;

ilk bor turli xil tabiatga ega ketonlarni yangi kompleks katalitik sistemalar- $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{TBABr}/\text{TGF}$ va EtMgBr/TGF yordamida atsetilen, oktin-1 va fenilatsetilen bilan nukleofil birikish reaksiyalarining borishi aniqlangan, katalizatorlarning mahsulot unimiga selektiv ta’siri, qo‘shimcha reaksiyalarining

borishi, oraliq va qo‘shimcha mahsulotlarning hosil bo‘lishi va ularni ajratish usullari aniqlangan, atsetilen diollarini yuqori unim bilan sintez qilishning yangi usullari ishlab chiqilgan;

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

ilk bor atsetilen diollarini $Ti(OTf)_4/C_{akt}$ katalitik sistemasida fenilatsetilen bilan vinillash reaksiyalari amalga oshirilgan va yuqori unum bilan viniloksi efirlar hosil bo‘lishi aniqlangan;

ilk bor atsetilen diollarini $Cu(OTf)_2/Et_3N/CH_2Cl_2$, $Zn(OTf)_2/C_6H_6$ va $CuCl/Bu_4NOH/KOH$ katalitik sistemalarda etil spirti, benzil spirti va 2-(brommetil)piridin gidrobromid ishtirokida oddiy efirlar sintezi qilingan;

H_2SO_4/C_6H_6 katalitik sistemasida atsetilen diollarini sirka kislota, benzoy kislota va akril kislota ishtirokida eterifikatsiyalash jarayoni ilk bor amalga oshirilgan va yangi turdagi murakkab efirlar sintez qilingan;

atsetilen diollari va ular asosida olingan viniloksi efirlar, oddiy va murakkab efirlarning xususiy kattaliklari aniqlangan, kvant-kimyoviy parametrlari hisoblangan, tozaligi xromatografik, tuzilishi spektroskopik, tarkibi element analiz, elektron tuzilishi kvant-kimyoviy usullarida isbotlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

molekulasida alifatik va geterosiklik o‘rinbosarlar saqlagan ketonlar bilan va atsetilen, oktin-1 va fenilatsetilen nukleofil birikishi asosida o‘n sakiz xil atsetilen diollari, 1-12 atsetilen diollariga fenilatsetilen nukleofil birikishidan o‘n ikki xil viniloksi efirlar, atsetilen diollariga benzil spirit va etil spirti bilan reaksiyasi natijasida o‘n sakizta oddiy efir, atsetilen diollariga etil spirt, benzoy kislota va karbon kislota bilan reaksiyasi natijasida o‘n sakizta murakkab efirlar olingan;

atsetilen diollar, viniloksi efirlar, oddiy va murakkab efirlar turli xil katalitik sistemalar ishtirokida sintez qilishning yangi metodlari ishlab chiqilgan va ularning xususiy, fizik-kimyoviy, kvant-kimyoviy, termodinamik, biologik, rentgen, supremolekulyar va spektral xarakteristikalari aniqlangan;

atsetilen diollaridan gaz mahsulotlari tarkibidagi oltingugurt va oltingugurtli birikmalardan tozalovchi ingibitorlar sifatida, Sho‘rtan neft va gaz qazib chiqarish korxonalarini aylanma oqava suvlaridagi tuz qatlam hosil qilishga qarshi ionitlar olingan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi zamonaviy fizik-kimyoviy texnologiyalar IQ-, 1H YaMR-, ^{13}C YaMR- spektroskopiya, xromatografiya, mass spektrometriya, (YQX, KX), (ACDFREE) usullar ishtirokida olingan natijalar asosida tahlil qilingan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Olingan natijalarining ilmiy ahamiyati atsetilen diollari va ularning hosilalarini sintez qilishda erituvchilar roli, katalitik faol markazlarning hosil bo‘lishi, ketonlar, diollar va ularning hosilalari tabiati, molekula tarkibi, tarmoqlanishi, joylashuvi, simmetrik molekulyar massasi, fazoviy tuzilishi, yoki nosimmetrik holati, elektron

bulutlarning zichligi va taqsismlanishi, reaksiya jarayonida karbokation va karboanionlar hosil bo'lishi, reaksiyaga kirishish qobiliyati, agregat holatlari, jarayonni boshqarish va nazorat qilish ketma-ketligi ilmiy qonuniyatlarga tayangan holda ko'rsatib berilgan.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati atsetilen, oktin-1 va fenilatsetilen asosida atsetilen diollari ilk bor sintez qilingan, yangi kompleks katalitik sistemalar yordamida birinchi marta atsetilen diollar, viniloksi efirlar va oddiy va murakkab efirlar olish usullari ishlab chiqilgan, sintez qilingan atsetilen diollaridan tabiiy gaz tarkibida oltingugurt va oltingugurtli birikmalar miqdorini kamaytirish sifatida foydalanish, texnologik qurilmalar foydali ish koeffitsiyentini oshiruvchi ingibitorlar, ekologik toza va yuqori sifatli neft-gaz mahsulotlarini ishlab chiqarishga hizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinganligi. Turli xil tabiatga ega bo'lgan ketonlar va atsetilen, oktin-1 va fenilatsetilen asosida atsetilen diollari sintezi bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

Sintez qilingan atsetilen diollari jumladan, 3,4-dimetilgeksadiin-1,5-diol-3,4, 3,5-dimetilgeptadiin-1,6-diol-3,5, 3,6-diimetiloktadiin-1,7-diol-3,6 va 3-(tiofenil-2)-5-(triflorometil)geptadiin-1,6-diol-3,5 "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MChJ da tabiiy gaz tarkibidagi oltingugurt va oltingugurtli birikmalarni ajratib oluvchi ingibitorlar sifatida amaliyotga joriy qilingan ("Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MChJ ning 2025 yil 9 iyuldagi №966/G'K-07-son ma'lumotnomasi). Natijada tabiiy gaz tarkibida oltingugurt va oltingugurtli birikmalar miqdorini kamaytirish imkonini bergan;

sintez qilingan 9-(tiofenil-2)-11-(triflorometil)nonadekadiin-7,12-diol-9,11, 3,4-dimetilgeksadiin-1,5-diol-3,4 va 3,5-dimetil-1,7-difenilgeptadiin-1,6-diol-3,5 lar sanoat oqava suvlari tarkibida tuz qatlam hosil qiluvchi komponentlarga qarshi ingibitor sifatida Sho'rtan neft va gaz qazib chiqarish korxonasida amaliyotga joriy qilingan (Sho'rtan neft va gaz qazib chiqarish korxonasining 2025 yil 16 iyuldagi №ОП25/ЭД-2493-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, sanoat korxonalari texnologik qurilmalarida tuz qatlam hosil bo'lishini 78% gacha kamaytirish imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarning aprobatsiyasi Mazkur tadqiqot natijalari bo'yicha jami 13 ta, jumladan, 10 ta xalqaro va 3 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruzalar qilingan hamda muhokamadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 8 ta ilmiy ish, shundan, O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa fanlari doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etishga tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 6 ta maqola respublika va 2 ta maqola xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, to'rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 125 betni tashkil qiladi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida o'tkazilgan tadqiqotlarning dolzarbligi va zarurati asoslangan, tadqiqotning maqsadi, vazifalari, obykti va predmetlari tavsiflangan, respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi keltirilgan,

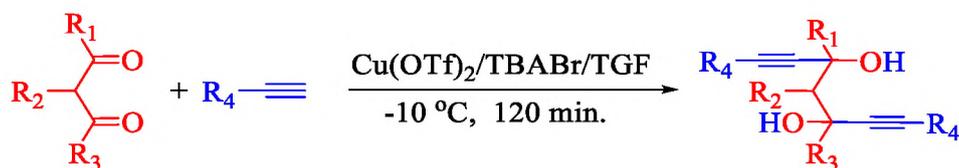
tadqiqotni ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati yoritilgan, natijalarni amaliyotga joriy qilish, nashr etilgan ilmiy ishlar va dissertatsiya tuzilishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Atsetilen spirtlari sintezi, texnologiyalari va ularning fizik-kimyoviy xossalari”** deb nomlangan birinchi bobida Favorskiy reaksiyasi asosida atsetilen spirtlari va diollari hamda ularning hosilalarining sintezi, ularning molekulyar va konformatsion xususiyatlari, ishlab chiqarish texnologiyalari, fizik-kimyoviy xossalari, ular asosida boradigan kimyoviy jarayonlar hamda qo'llanilishiga oid xorijiy va mahalliy adabiyotlarning ilmiy tahlili keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Ayrim atsetilen diollarini va ularning turli hosilalarini sintez qilish usullari”** mavzusidagi ikkinchi bobida alifatik va geterosiklik o'rinbosarlar saqlagan ketonlarni atsetilen, oktin-1 va fenilatsetilen ishtirokida alkinillash orqali yangi avlod atsetilen diollari (AD)ni sintez qilish usullari keltirilgan. Sintez qilingan AD asosida viniloksi efirlar, oddiy va murakkab efirlarni olish usullari hamda ularni sintez qilishda foydalanilgan boshlang'ich moddalar, katalizator, erituvchi, qurituvchilarning xususiy xossalari keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Ayrim atsetilen diollari, ular asosida viniloksi efirlar, oddiy va murakkab efirlar olinishi hamda ularning xossalari”** nomli uchinchi bobida AD ni sintez qilish jarayonlari tizimli bayon etilgan.

1-usul. Cu(OTf)₂/TBABr/TGF katalitik sistemasida atsetilen spirtlarining olinishi: Cu(OTf)₂/TBABr/TGF katalitik sistemasi yordamida molekulasida ikkita karbonil guruhi saqlagan butadion-2,3, pentadion-2,4, 3-metilpentadion-2,4, geksadion-2,5, 1-(tiofenil-2)pentadion-1,4 va 4,4,4-trifloro-1-(tiofenil-2)butadion-1,3 kabi ketonlarning atsetilen, oktin-1 va fenilatsetilen bilan nukleofil birikish reaksiyasi bo'yicha mos ravishdagi AD ni sintez qilish jarayoni amalga oshirildi.



1-18

R₁= Me, R₃= Me, R₄= H (1)

R₁= Me, R₂= H, R₃= Me, R₄= H (2)

R₁= Me, R₂= Me, R₃= Me, R₄= H (3)

R₁= Me, R₂= 2H, R₃= Me, R₄= H (4)

R₁= Th, R₂= H, R₃= Me, R₄= H (5)

R₁= Th, R₂= H, R₃= CF₃, R₄= H (6)

R₁= Me, R₃= Me, R₄= Hx (7)

R₁= Me, R₂= H, R₃= Me, R₄= Hx (8)

R₁= Me, R₂= Me, R₃= Me, R₄= Hx (9)

R₁= Me, R₂= 2H, R₃= Me, R₄= Hx (10)

R₁= Th, R₂= H, R₃= Me, R₄= Hx (11)

R₁= Th, R₂= H, R₃= CF₃, R₄= Hx (12)

R₁= Me, R₃= Me, R₄= Ph (13)

R₁= Me, R₂= H, R₃= Me, R₄= Ph (14)

R₁= Me, R₂= Me, R₃= Me, R₄= Ph (15)

R₁= Me, R₂= 2H, R₃= Me, R₄= Ph (16)

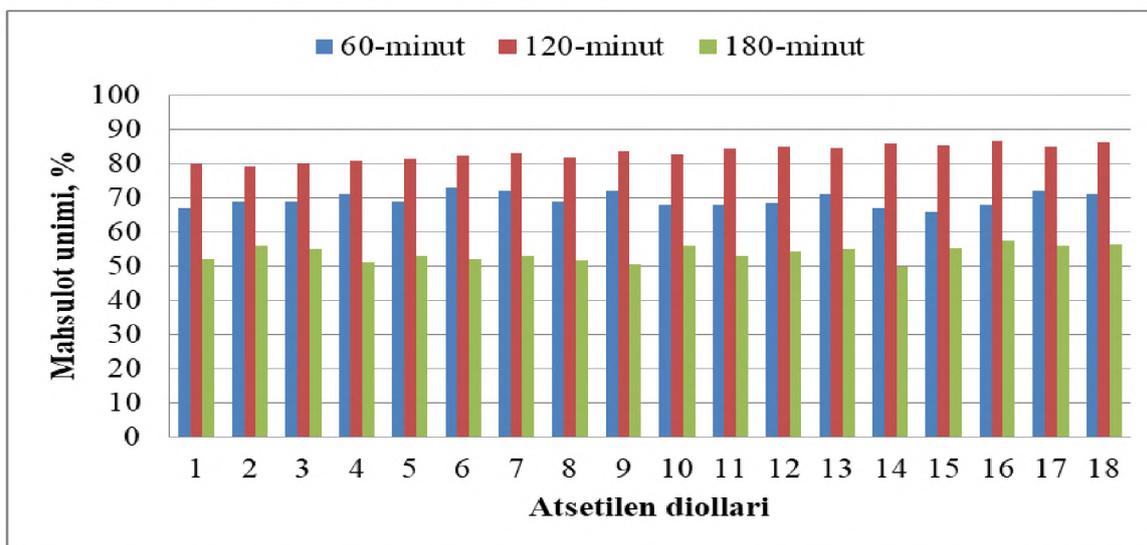
R₁= Th, R₂= H, R₃= Me, R₄= Ph (17)

R₁= Th, R₂= H, R₃= CF₃, R₄= Ph (18)

Tadqiqot obyekti sifatida tanlangan AD unumiga hamda jarayon selektivligiga ta'sir qiluvchi katalizator va erituvchilar tabiati hamda miqdori, harorat va reaksiya davomiyligi kabi omillarning ta'siri tizimli tahlil qilindi.

Dastlab AD sintezi jarayoni va mahsulot unumiga erituvchilari (MeCN, TGF) tabiati ta'siri o'rganildi. AD sintez qilishda erituvchi MeCN ishtirokida ketonlarning alkinillanish jarayoni olib borilganda, mahsulot unimdorligi past bo'lganligi sababi, uning molekulasida tarkibidagi -C≡N nukleofil reagent ta'sirida

karbonil guruhi bilan yondosh reaksiya borishi natijasida sianospirtlar hosil bo'lishi hisobiga AD unumining pasayishi kuzatildi. Dielektrik konstantasi va dipol momenti MeCN ga nisbatan farqli bo'lgan TGF da AD unumlari yuqori samaradorlikda chiqdi. Unga ko'ra, jarayon TGF eritmasida tanlangan AD, jumladan 1- 80; 2- 79,2; 3- 80,1; 4- 81; 5- 81,5; 6- 82,5; 7- 83,1; 8- 81,7; 9- 83,8; 10- 82,9; 11- 84,4; 12- 85; 13- 84,6; 14- 86,1; 15- 88,5; 16- 86,7; 17- 85; 18- 86,2% maksimum unum bilan sintez qilindi.



1-rasm. AD unumiga reaksiya davomiyligi (harorat -10 °C, erituvchi TGF)

Sintez qilingan AD unumiga reaksiya davomiyligining ta'siri tadqiq qilindi (1-rasm). Bunda ketonlarni alkinillash jarayonlari 60÷180 minut intervallarda amalga oshirildi. Tadqiqot natijalariga ko'ra, reaksiya 60 minutda olib borilganda AD minimum, reaksiya davomiyligi 120 minut qilib olinganda sistema faol katalitik muhitning vujudga kelishi hisobiga boshlang'ich moddalar to'liq reaksiyaga kirishishi hisobiga AD maksimum unimda chiqishi kuzatildi. Reaksiya vaqti 180 minutga oshirilganda esa sistemada qo'shimcha mahsulotlar ko'p miqdorda hosil bo'lib, AD unumiga salbiy ta'sir qilishi kuzatildi.

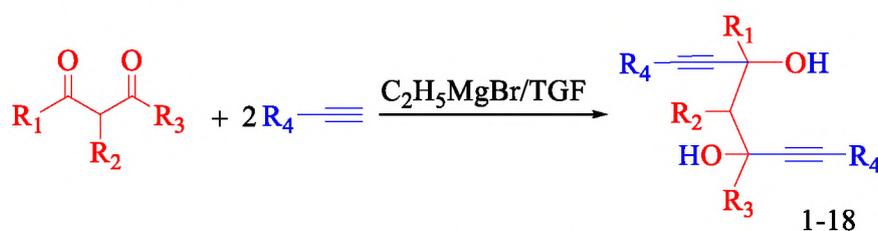
AD unumiga 10°C dan -20°C intervallarda harorat ta'siri o'rganildi. Tanlangan Cu(OTf)₂/TBABr/TGF katalitik sistemada harorat 10°C dan 0°C ga tushirilganda mahsulot unumi oshib bordi. Harorat yana -10°C ga tushirilganda maksimal unum bilan AD hosil bo'lganligi tadqiqot natijalari asosida isbotlandi. Reaksiya -20°C haroratda olib borilganda esa sistemada qaytar jarayon ketishi, ketonlar kondensatsiyaga uchrashi hamda AD molekulasida bir nechta reaksiyon markaz mavjudligi uchun qo'shimcha reaksiyalar ketib polimer-smolasimon moddalar hosil bo'lishi hisobiga mahsulot unumining kamayishi kuzatildi.

Olingan tadqiqot natijalariga ko'ra, ilk bor Cu(OTf)₂/TBABr/TGF katalitik sistemasida AD sintez qilishning eng muqobil sharoiti topildi. Unga ko'ra butadion-2,3, pentadion-2,4, 3-metilpentadion-2,4, geksadion-2,5, 1-(tiofenil-2)pentadion-1,4 va 4,4,4-trifloro-1-(tiofenil-2)butadion-1,3 ketonlarni atsetilen, oktin-1 va fenilatsetilen ishtirokida alkinillash reaksiyalari uchun harorat -10°C, erituvchi TGF, reaksiya davomiyligi 120 minut, boshlang'ich moddalar mol miqdori 2:1 nisbatda olinganda AD eng yuqori unum bilan hosil bo'ldi.

Sintez qilingan AD ayrim fizik kattaliklari

AD	Brutto formulasi	Molekulyar massasi	T _q , °C	n _d ²⁰	d _n ²⁰	Agregat holati
1	C ₈ H ₁₀ O ₂	138,18	174	1,482	0,989	suyuq
2	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,21	159	1,497	0,962	suyuq
3	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166,24	264	1,565	1,108	kukun
4	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166,24	217	1,562	1,031	suyuq
5	C ₁₂ H ₁₂ O ₂ S	220,31	262	1,458	1,209	suyuq
6	C ₁₂ H ₉ O ₂ SF	236,28	165	1,456	0,914	suyuq
7	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306,49	170	1,543	1,105	suyuq
8	C ₂₁ H ₃₆ O ₂	320,57	165	1,407	1,221	suyuq
9	C ₂₂ H ₃₈ O ₂	334,60	150	1,566	1,045	suyuq
10	C ₂₂ H ₃₈ O ₂	334,60	190	1,508	0,985	suyuq
11	C ₂₄ H ₃₆ O ₂ S	388,67	245	1,305	0,945	suyuq
12	C ₂₄ H ₃₃ O ₂ SF	405,65	270	1,278	1,204	suyuq
13	C ₂₀ H ₁₈ O ₂	290,38	137	1,442	0,888	suyuq
14	C ₂₁ H ₂₁ O ₂	305,42	168	1,453	0,872	suyuq
15	C ₂₂ H ₂₂ O ₂	318,44	200	1,459	0,879	suyuq
16	C ₂₂ H ₂₂ O ₂	318,44	280	1,460	0,876	suyuq
17	C ₂₄ H ₂₁ O ₂ S	373,52	230	1,488	0,97	suyuq
18	C ₂₄ H ₃₃ O ₂ SF	388,48	224	1,480	0,931	suyuq

2-usul. Grinyar-Iotsich usulida atsetilen diollari sintezi: Ushbu usulda AD sintemasi jarayoni C₂H₅MgBr/TGF katalitik sistemasida amalga oshirildi. Reaksiya sxemasi adabiyot manbaalari asosida quyidagicha taklif etildi.



Grinyar-Iotsich reaktivi asosida AD sintez qilish jarayoni, -5 ÷ 0 °C harorat va 4 soat vaqt davomida DEE hamda TGF eritmalarida olib borildi. Tadqiqot natijalariga asosan mahsulot unimi TGF eritmasida DEE eritmasida nisbatan yuqori chiqishi aniqlandi. Jumladan, AD DEE eritmasida **1-** 67, **2-** 66, **3-** 64, **4-** 68, **5-** 65, **6-** 62, **7-** 72, **8-** 67, **9-** 72, **10-** 70, **11-** 70, **12-** 66, **13-** 71, **14-** 71, **15-** 67, **16-** 71, **17-** 68 va **18-** 65 % unum bilan, TGF eritmasida esa mos ravishda **1-** 81,3, **2-** 80,7, **3-** 80,2, **4-** 79,8, **5-** 79,2, **6-** 78, **7-** 78,5, **8-** 79, **9-** 78,4, **10-** 77,6, **11-** 77,1, **12-** 78,6, **13-** 76,7, **14-** 78,2, **15-** 79, **16-** 78, **17-** 76 va **18-** 75 % unum bilan sintez qilishga erishildi.

Erituvchi DEE va TGF da olib borilganda to'liq reaksiyaga kirisha olmagan ketonlar kondensatsiyaga uchrab qolishi yoki yenollanishi natijasida barqaror oraliq hamda qo'shimcha birikmalarni hosil bo'lishi hisobiga mahsulot unimi kamayishi kuzatiladi.

Grinyar-Iotsich reaksiyasi 6 soat davomida olib borilganda tanlangan erituvchilarda bir xil qonuniyat asosida mahsulot unumining kamayishi kuzatildi. Bunda jarayonda hosil bo'lgan atsetilen diollari reaksiyaga kirishmagan ketonlar bilan o'zaro ta'sirlashib atsetallar hosil qilishi, atsetilen spirtlari qisman polimerlanishi yoki eritmadagi Mg(OH)Br bilan ta'sirlashib alkogolyatlarga aylanishi natijasida mahsulot unumi kamayadi.

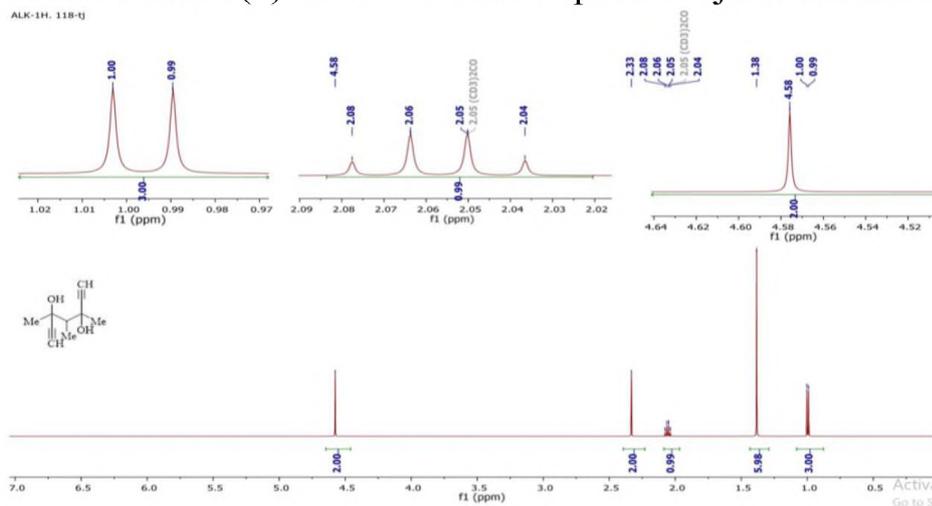
Tadqiqot natijalariga ko'ra Grinyar-Iotsich usulida atsetilen diollari olishda TGF eritmasida, reaksiya davomiyligini 4 soatda olib borilganda boshlang'ich moddalar to'liq reaksiyaga kirishib, eng optimal vaqt qilib belgilandi.

Bundan tashqari, atsetilen diollari unimiga erituvchilar tabiati ham o'rganildi, jadvaldan ko'rinib turibdiki, reaksiya DEE va TGF erituvchilarida olib borilgan, jarayon TGF eritmasida o'tkazilganda AD maksimum unim bilan chiqqanligi kuzatildi. Buning sababi TGF eritmasidagi alkil galogenidiga magniy metali ta'sir ettirilganda reaksiya juda tez borishi va ko'p miqdorda Grinyar reaktivining hosil bo'lishi aniqlandi hamda erituvchi TGF kuchli asos xossasiga ega bo'lganligi uchun Grinyar reaktivining kation qismini, ya'ni kislota qismini solvatlaydi. Bundan tashqari, ushbu erituvchilar nafaqat erituvchi, balki katalizator vazifasini ham bir vaqtda bajarib beradi. Katalitik reaksiyalarda asosiligi yuqori bo'lgan katalizatorlarning katalitik faolligi ham yuqori bo'lishi, bu esa, mahsulot unumining ortishiga olib keladi.

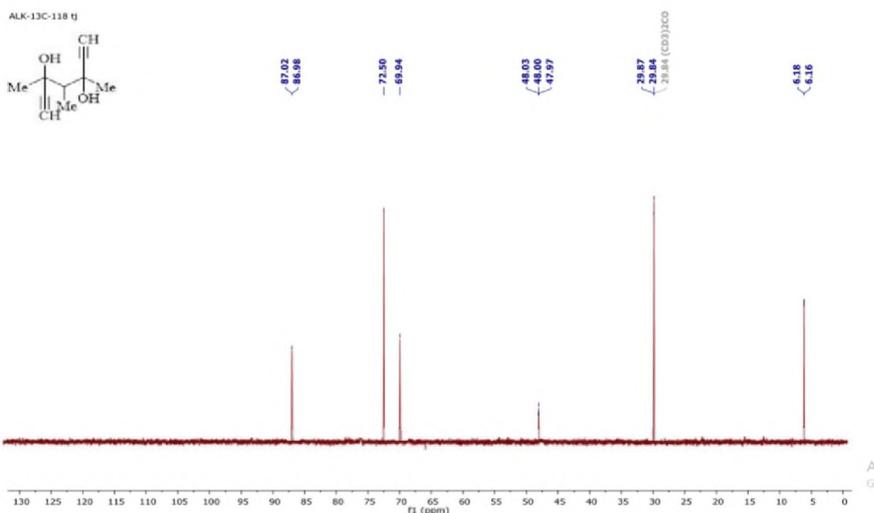
DEE erituvchida atsetilen diollari unimi past chiqishiga sabab DEE eritmasida alkil galogenidga magniy metali ta'sir ettirilganda reaksiya juda sekin ketishi aniqlandi, DEE dagi kislorod atomi umumlashmagan elektron jufti hisobiga kuchsiz asos xossasiga ega, bu esa, mahsulot unumining pasayishiga olib keldi.

Grinyar-Iotsich reaksiyasi aproton erituvchilar hisoblangan DEE va TGF eritmalarida olib borilganda, dielektrik doimiyligi va dipol momenti yuqori bo'lgan TGF da mahsulot unumi yuqori chiqishi isbotlandi.

Sintez qilingan AD tarkibi, tuzilishi, tozaligi, molekulyar massasi, fizik va kvant-kimyoviy kattaliklari zamonaviy tadqiqot usullari yordamida aniqlandi. Namuna sifatida (3) ^1H va ^{13}C YaMR-spektr natijalari keltirilmoqda.

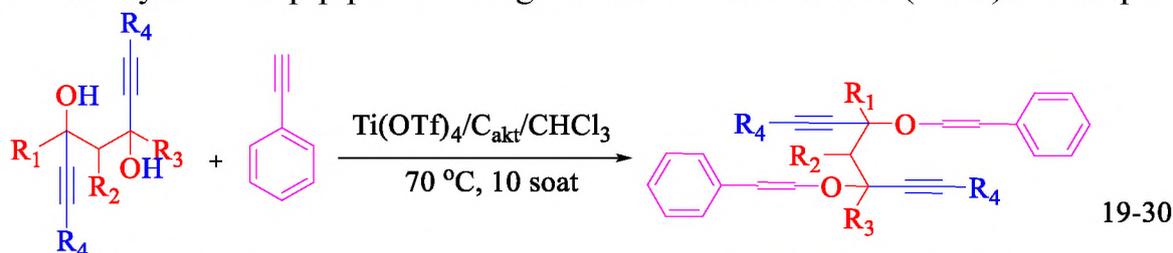


2-rasm. 3,5-dimetilgeptadiin-1,6-diol-3,5 (3)ning ^1H YaMR-spektri, (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}-d$) δ 4.58 (s, 2H), 2.33 (s, 2H), 2.06 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 1.48 (s, 6H), 1.00 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).



3-rasm. 3,5-dimetilgeptadiin-1,6-diol-3,5 (3)ning ^{13}C YaMR-spektri,
 δ 87.02, 86.98,
 72.50, 69.94, 48.03,
 48.00, 47.97, 29.87,
 29.84, 6.18.

Atsetilen diollari asosida viniloksi efirlar sintezi: Sintez qilingan AD ilk bor geterogen-katalitik usulda, ya'ni $\text{Ti}(\text{OTf})_4/\text{C}_{\text{akt}}$ katalitik sistemasida fenilatsetilen bilan reaksiyalari tadqiq qilindi va tegishli viniloksi efirlar (VOE) sintez qilindi.



$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{H}$ (19)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{H}$ (20)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{Me}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{H}$ (21)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = 2\text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{H}$ (22)

$\text{R}_1 = \text{Th}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{H}$ (23)

$\text{R}_1 = \text{Th}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{CF}_3, \text{R}_4 = \text{H}$ (24)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{Hx}$ (25)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{Hx}$ (26)

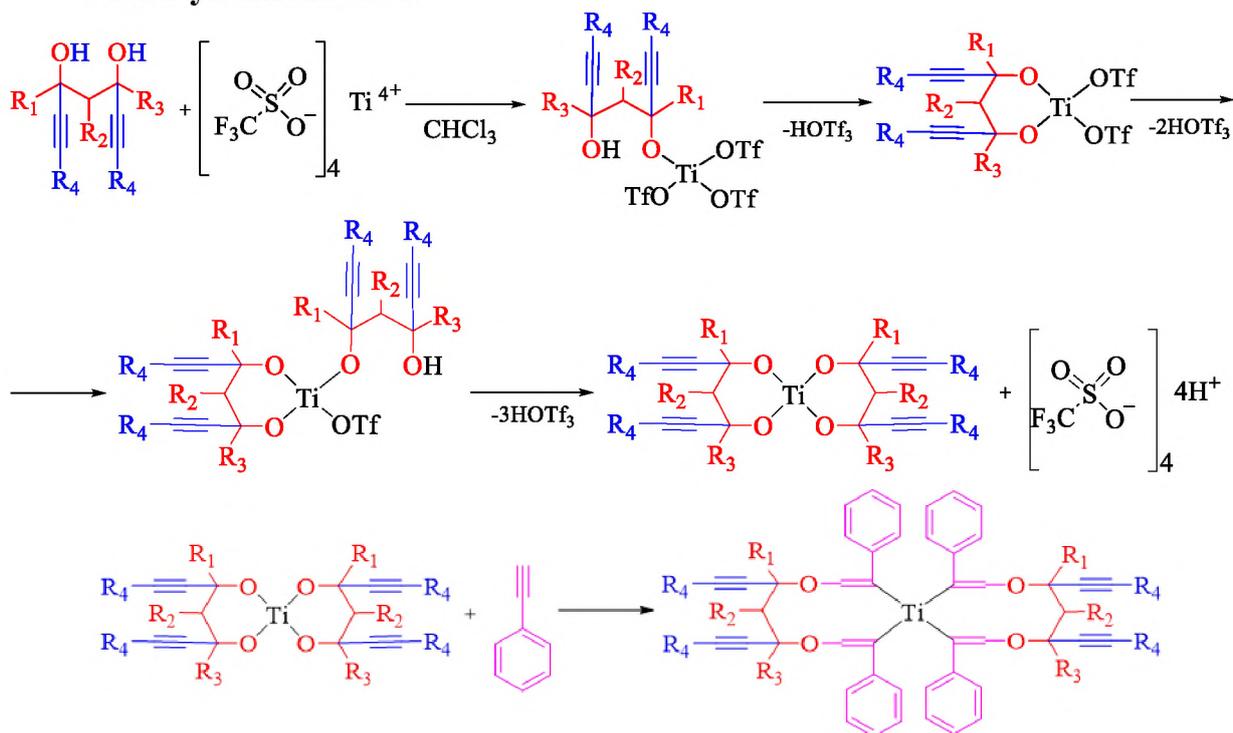
$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{Me}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{Hx}$ (27)

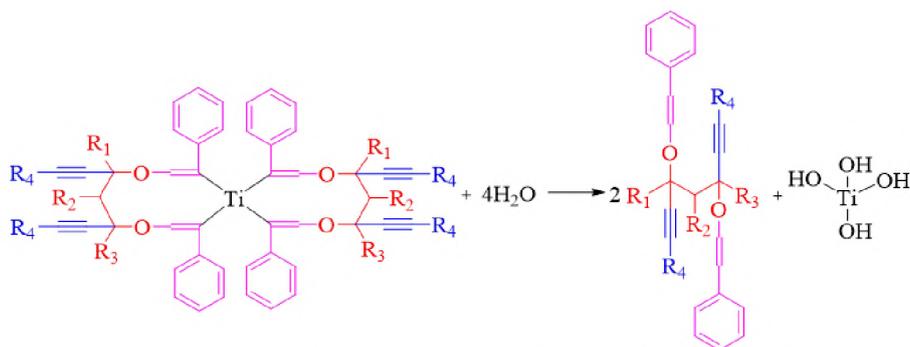
$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = 2\text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{Hx}$ (28)

$\text{R}_1 = \text{Th}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{Hx}$ (29)

$\text{R}_1 = \text{Th}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{CF}_3, \text{R}_4 = \text{Hx}$ (30)

Reaksiya mexanizmi:





Viniloksi efirlarni yuqori unimda sintez qilish maqsadida, jarayonning harorat, reaksiya davomiyligi, boshlang'ich moddalar mo'l miqdori nisbatlari katalitik sistemaning selektivligi kabi omillar ta'siri o'rganildi. Bunda dastlab AD VOE unimiga haroratning ta'siri tadqiq etildi. Olib borilgan tadqiqot natijalariga ko'ra, mahsulot unumiga haroratning ta'siri katta ahamiyatga ega, chunki reaktordagi harorat 50 °C bo'lganda AD ga fenilatsetilen nukleofil hujum qilsada, reaksiyaning to'liq va oxirigacha bormasligi, fenilatsetilenning katalizatorlar yuzasiga adsorbsiyalanib, katalitik markazlar faolligini pasaytirishi natijasida mahsulot unumi yuqori chiqmadi.

2-jadval

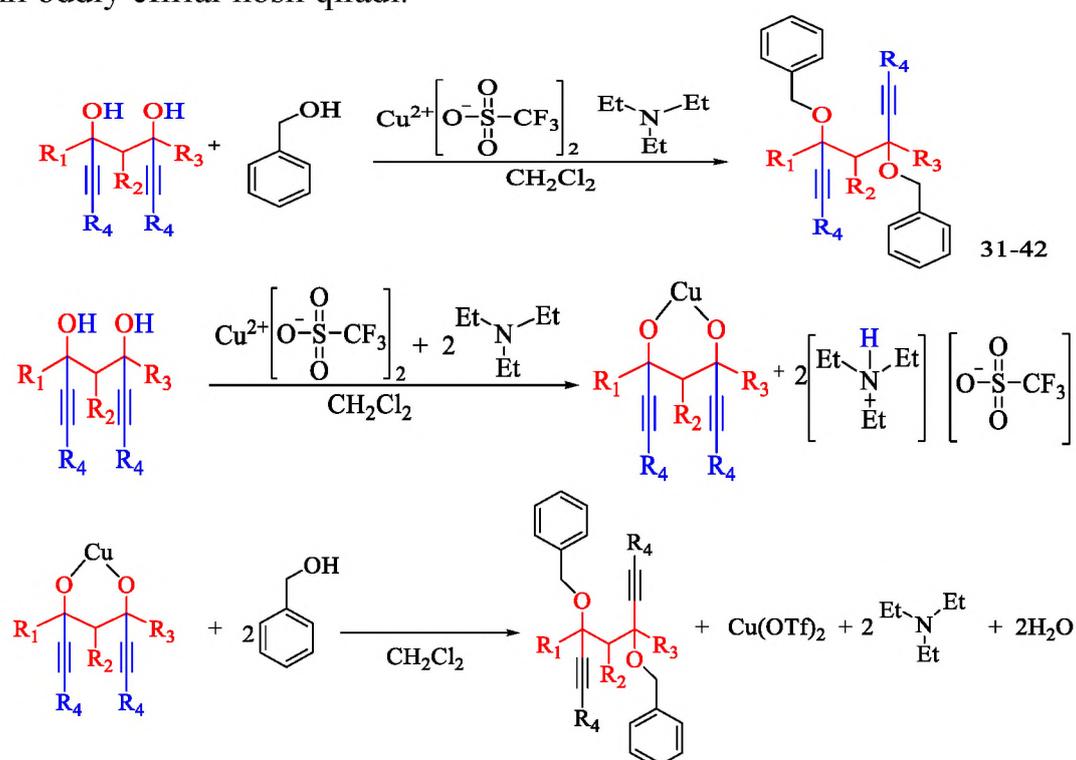
**Atsetilen diollari viniloksi efirlari unumiga haroratning ta'siri
(reaksiya davomiyligi 10 soat, Ti(OTf)₄ miqdori C_{akt} massasiga nisbatan 8 %)**

AD VOE	Mahsulot unumi, %			
	50 °C	70 °C	90 °C	100 °C
19	76,3	87,5	67,1	52,2
20	75,6	86,8	66,4	56,1
21	74,2	85,4	65,5	55,2
22	73,8	84,8	64,3	53,1
23	73,5	82,6	59,1	54,2
24	71,2	81,5	58,3	51,7
25	74,5	84,1	62,5	53,9
26	73,4	83,3	61,6	51,1
27	72,4	81,8	60,4	52,5
28	71,6	82,3	59,3	50,7
29	70,8	80,4	58,1	47,2
30	68,1	79	56,2	43,3

Reaktordagi haroratni 70°C ga oshirganimizda esa mahsulot unumi ortishi kuzatildi. Bunda Ti(OTf)₄ katalizatori eng yuqori faollikga ega bo'ldi hamda reaksiya jarayonining borishiga ta'siri kuchayib bordi, bu esa, o'z navbatida, AD molekulasiga fenilatsetilenning birikishi uchun eng qulay muhit yaratilishiga olib keldi. Haroratni 90-100°C ga oshirganimizda diviniloksi efirlarning unumi eng minimum miqdorda hosil bo'ldi. Bunda haroratning ko'tarilishi Ti(OTf)₄ ning muqobil ishlash haroratidan yuqoriligi sababli katalizatorning aktivligi kamayib ketishi, VOE qisman polimerlanishi kabi omillar mahsulot unumining pasayishiga olib keldi. VOE sintezi 70 °C haroratda, 10 soat vaqt davomida olib borilganda

boshlang'ich moddalarning yuqori darajada dissotsiyalanishni namoyon qilishi, natijada faol markazlar va ularni to'qnashuvlar soni maksimum orqali o'tishi hisobiga VOE eng yuqori unum bilan sintez qilindi.

Atsetilen diollarini benzil spirti bilan reaksiyalari. $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ katalitik sistemasida AD benzil spirti bilan reaksiyalari asosida mos ravishdagi oddiy efirlar (31-42) sintez qilindi. $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ ning AD gidroksil guruhiga nukleofil birikishi ikki bosqichda amalga oshadi. Birinchi bosqichda Cu^{2+} ionlari gidroksil guruhining elektronlarini o'ziga tortadi va gidroksilni aktivlaydi. So'ngra sistemadagi kuchli asos trietilamin aktivlangan gidroksilni protonlaydi, bu esa, o'z navbatida, gidroksil guruhining protonsiz holatini taminlab, nukleofil hujumni kuchaytiradi va protonsiz atsetilen dioli Cu^{2+} ionlari bilan kompleks birikmani hosil qiladi. Keyingi bosqichda ushbu kompleks birikma benzil spirti bilan ta'sirlashib tegishli oddiy efirlar hosil qiladi.



Oddiy efirlarni sintez qilish reaksiyalari to'rt soat davonida dixlormetan eritmasida $25 \div 75^\circ\text{C}$ haroratlarda olib borildi. Jarayon hona haroratida olib borilganda efirlar unimi past chiqishi kuzatildi. Haroratni 50°C ga oshirganimizda Et_3N AD gidroksil guruhni pratonlab $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ ning birikish jarayonini tezlashtirib, oddiy efirlarning yuqori unim bilan chiqishini ta'minladi.

3-jadval

Atsetilen diollari oddiy efirlari unumiga harorat ta'siri

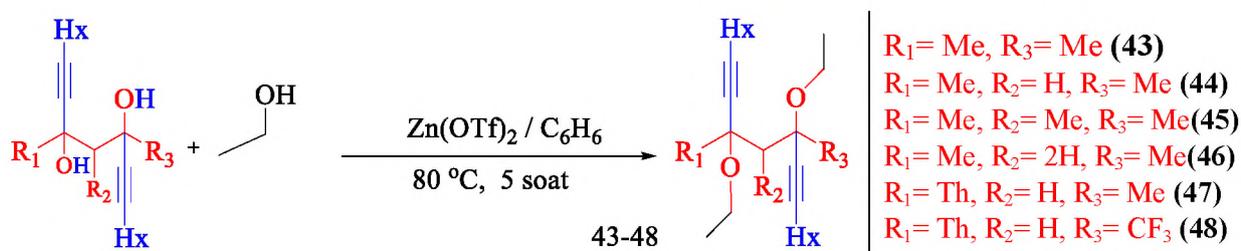
Oddiy efirlar	Mahsulot unimi, %		
	25°C	50°C	75°C
31	57,1	87,0	81,4
32	56,0	86,4	80,5
33	55,0	86,0	79,0
34	53,0	85,3	77,8
35	54,0	84,5	75,2

3-jadval davomi

36	51,7	82,5	74,6
37	53,9	83,1	78,3
38	51,0	81,7	77,5
39	52,5	83,8	76,6
40	50,7	82,9	75,1
41	47,0	81,4	74,5
42	43,0	80,7	72,8

Ammo harorat 75 °C ga oshirilishi mahsulot unimida biroz pasayish kuzatildi. Bunda hosil bo'lgan oddiy efirlar qaytadan boshlang'ich moddalarga aylanishi, AD degidratlanishi, qisman eninlarga aylanishi aniqlandi. Olingan natijalar asosida CH₂Cl₂ eritmasida 50 °C haroratda 4 soat davomida reaksiyalar olib borilganda oddiy efirlar eng yuqori unim bilan chiqishi aniqlandi.

Atsetilen diollarini etil spirti bilan reaksiyalari. Zn(OTf)₂/C₆H₆ katalitik sistemasida AD etil spirti ta'sir ettirib ularning oddiy efirlari (**43-48**) sintez qilindi.



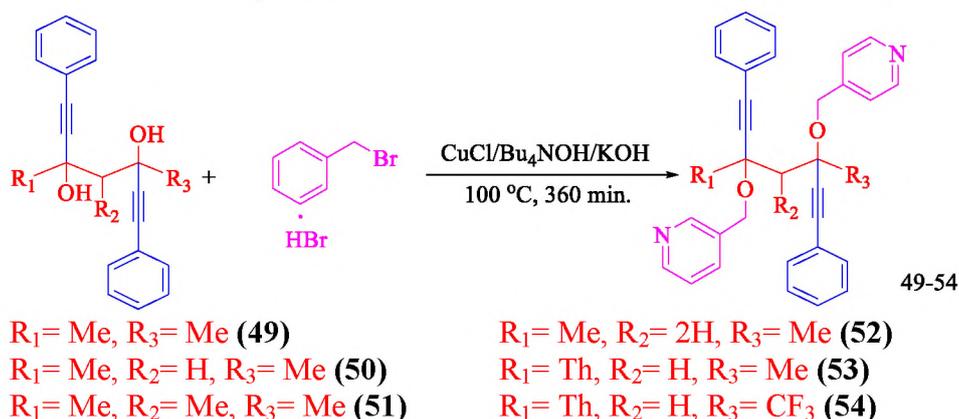
Oddiy efirlarni sintez qilishda reaksiyalar AD miqdori etil spirtiga nisbatan 1:2 mol miqdorda, 50-100 °C interval oralig'ida olib borildi. Dastlab jarayon 50 °C da olib borilganda mahsulot unimi past, haroratni 80 °C ga oshirganimizda katalizatorning selektivligini to'liq namayon qilishi hisobiga mahsulot unimi eng yuqori (**43**- 79 %, **44**- 77,4 %, **45**- 76 %, **46**- 75,3 %, **47**- 74,5 %, **48**- 72,6 %) chiqdi. Ammo harorat 100 °C bo'lganda sistemadagi oddiy efirning qisman qayta parchalanishi, AD degidratlanishi, yeninlar miqdorining ortishi kuzatildi.

4-jadval

Mahsulot unumiga harorat va reaksiya davomiyligi ta'siri
(erituvchi benzol, katalizator Zn(OTf)₂)

Harorat, °C	Reaksiya vaqti, soat	Oddiy efirlar unimi, %					
		43	44	45	46	47	48
50	3	60	58,9	57,4	55	50	42
	5	70,4	65,5	63	60,7	58	55
	7	56	55,4	52	51,6	47	41
80	3	57	53	52,4	50,7	49	46
	5	79	77,4	76	75,3	74,5	72,6
	7	66,8	64,5	63	61,5	52,5	57,9
100	3	46	42,2	40,1	40	37,4	36
	5	55	53	52,5	51	49	45,8
	7	51	50,3	48	45,7	44	41,5

Atsetilen diollarini 2-(brommetil)piridin gidrobromid bilan reaksiyalari.
 Ayrim atsetilen diollarining 2-(brommetil)piridin gidrobromid bilan reaksiyasi CuCl/Bu₄NOH/KOH katalitik sistemasi yordamida olib borildi va mos ravishdagi oddiy efirlar (49-54) sintez qilindi. Bunda asos hossaga ega katalizator mis (II) triftoformatsulfoinat, atsetilen diollining (OH) gidroksil guruhiga xujum qilib oraliq kompleks birikmani olinadi. Hamda sistemadagi mis (II) triftoformatsulfoinatning kation qismi reagent anioni bilan birikib nukleofil reagent mis (II) triftoformatsulfoinat tuzini va elektrostatik tortishish kuchlari ta'sirida kompleks birikma H⁺ OTf⁻ ni hosil qiladi.



Oddiy efirlar sintezi 300÷420 minut davomida, 80÷120 °C harorat interval oralig'ida o'rganildi. Jarayon 300 minutda olib borilganda boshlang'ich moddalar ionlarga to'liq ajralmaganligi sababli mahsulot unumi past chiqqanligi kuzatildi. Reaksiya davomiyligini 360 minutga oshirganimizda boshlang'ich moddalar to'liq ionlarga ajralishi uchun yetarli vaqt bo'lganligi uchun oraliq va qo'shimcha mahsulotlar kam miqdorda oddiy efir unimi yuqori chiqishi aniqlandi.

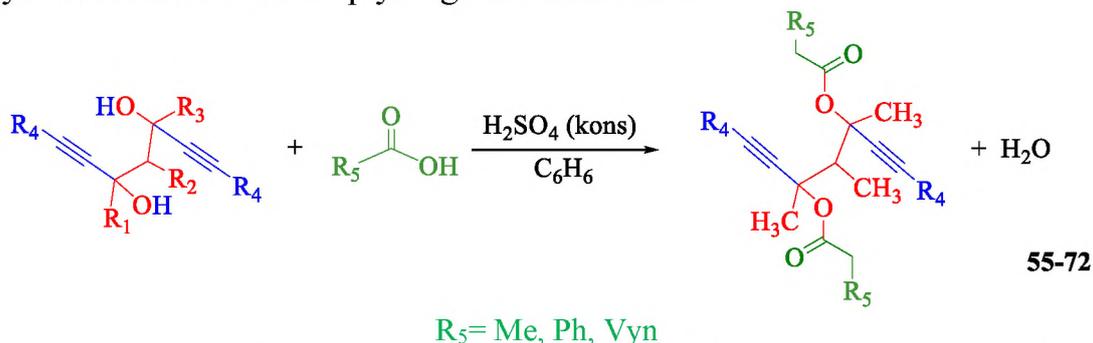
5-jadval

**Oddiy efirlar unumiga reaksiya davomiyligi va harorat ta'siri
 (reaksiya davomiyligi 360 min, harorat 100 °C)**

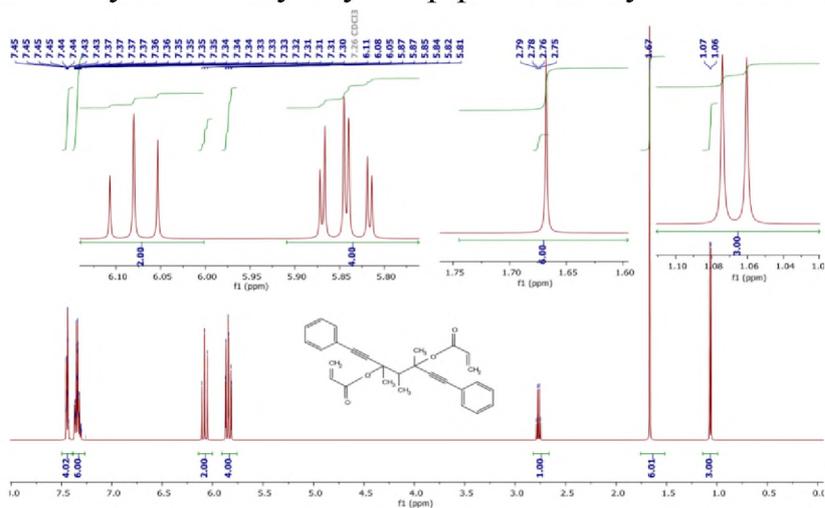
Harorat, °C	Reaksiya vaqti, minut	Oddiy efirlar unumi, %					
		49	50	51	52	53	54
80	300	60	58,9	57,4	55	50	42
	360	70,4	65,5	63	60,7	58	55
	420	56	55,4	52	51,6	47	41
100	300	51	55	78	63	60	70
	360	83	81,4	80	78,3	77,5	75
	420	55	60	82	67	64	74
120	300	46	42,2	40,1	40	37,4	36
	360	55	53	52,5	51	49	45,8
	420	51	50,3	48	45,7	44	41,5

Ammo jarayon 420 minutda olib borilganda mahsulot unumdorligi pasayganligi, qo'shimcha va oraliq mahsulotlar ko'p miqdorda hosil bo'lishi yoki AD polimerlanishi sababli mahsulot unimida pasayish kuzatildi.

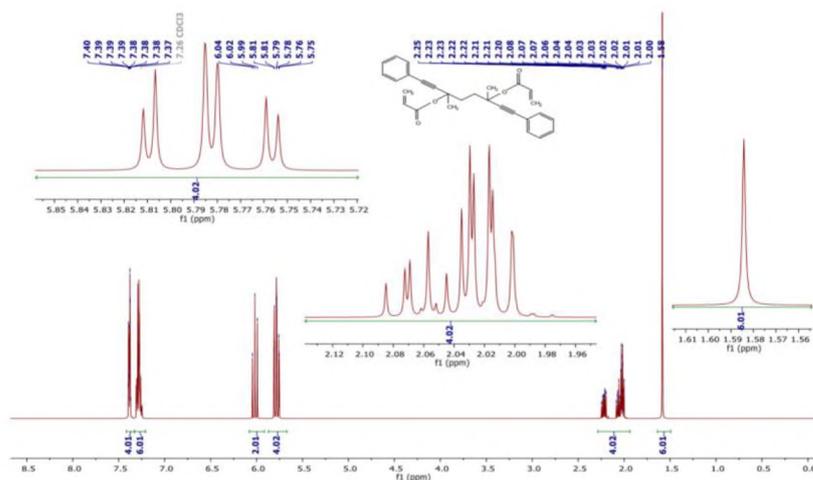
Atsetilen diollarini karbon kislotalar bilan reaksiyalari. H_2SO_4/C_6H_6 katalitik sistemasida AD sirka, benzoy va akril kislotalar bilan eterifikatsiya reaksiyalari asosida murakkab efirlar sintezi jarayoni o'rganildi, reaksiya sxemasi adabiyot manbalari asosida quyidagicha taklif etildi.



Tadqiqot maqsadiga ko'ra, tanlangan AD sirka, benzoy va akril kislotalar bilan reaksiyalari olib borildi. Olingan natijalar asosida H_2SO_4/C_6H_6 katalitik sistemasida reaksiyalar 6 soat davomida, 80 °C haroratda va atsetilen dioli hamda karbon kislotaga miqdori 1:1,5 mol nisbatlarda olib borilganda murakkab efirlar eng yuqori unum (**55-** 83,2 %, **56-** 82,6 %, **57-** 81,2 %, **58-** 80,5 %, **59-** 75,3 %, **60-** 74,5 %, **61-** 78,8 %, **62-** 77,9 %, **63-** 76,6 %, **64-** 76,2 %, **65-** 73,4 %, **66-** 72,6 %, **67-** 82 %, **68-** 80,6 %, **69-** 80,2 %, **70-** 78,5 %, **71-** 77,2 % va **72-** 75,3 %) bilan sintez qilindi. Sintez qilingan murakkab efirlarining tarkibi, tozaligi, tuzilishi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida isbotlandi.



4-rasm. 3,4,5-trimetil-1,7-difenilgepta-1,6-diin-3,5-diil dikarbonatning ¹H YaMR spektri.



5-rasm. 3,6-dimetil-1,8-difenilokta-1,7-diin-3,6-diil dikarbonatning ¹H YaMR spektri.

Dissertatsiyaning “**Atsetilen diollarining qo‘llanilishi**” nomli to‘rtinchi bobida AD dan neft va gaz tarkibidagi elementar oltingugurt hamda oltingugurtli birikmalarni kompleks ajratib oluvchi ingibitorlar sifatida “Muborak gazni qayta ishlash zavodi” MChJ amaliyotga joriy etildi hamda oltingugurtli birikmalarning 40-55 % miqdorini kompleks hosil qilish usuli orqali ajratib olishga erishilgan.

Shuningdek, AD dan Sho‘rtan gaz kimyo majmuasida, metall va po‘lat konstruksiyalarida tuz qatlam hamda quyqa hosil qiluvchi komponentlarga qarshi ingibitorlar sifatida foydalanildi, bunda oqava suvlar tarkibidagi tuz qatlam hosil qiluvchi metallarning miqdorini 78 %gacha kamaytirishga erishildi va amaliyotga joriy qilindi.

XULOSALAR

1. Ilk bor $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{TBABr}/\text{THF}$ va EtMgBr/TGF kompleks katalitik sistemalarda, molekulasida alifatik va geterosiklik o‘rinbosarlar tutgan ketonlarni atsetilen, oktin-1 va fenilatsetilen ishtirokida alkinillash reaksiyalari tizimli olib borilgan, reaksiya ximzimi va mexanizmi taklif etilgan, jarayonning muqobil sharoiti topilgan, mahsulot unumiga erituvchi, substrat va reagentlar tabiati ta’siri tadqiq qilingan hamda o‘n sakkiz turdagi atsetilen diollari sintez qilingan.

2. Ilk bor atsetilen diollari $\text{Ti}(\text{OTf})_4/\text{C}_{\text{akt}}$ katalitik sistemasida fenilatsetilen ishtirokida vinillash reaksiyalari asosida o‘n ikki turdagi viniloksi efirlari sintezi amalga oshirilgan, ularni sintez qilishning qulay usullari tavsiya etilgan.

3. Ilk bor $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{C}_6\text{H}_6$ va $\text{CuCl}/\text{Bu}_4\text{NOH}/\text{KOH}$ katalitik sistemasida atsetilen diollariga benzil spiriti, etil spiriti va 2-(brommetil)piridin gidrobromid bilan reaksiyalarini amalga oshirish orqali oddiy efirlar sintezi amalga oshirilgan. Mahsulot unumiga ta’sir etuvchi omillar tahlili o‘rganilgan.

4. Ilk bor $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}_6\text{H}_6$ katalitik sistemada atsetilen diollarining eterifikatsiya reaksiyalari asosida murakkab efirlar sintezi tadqiq qilingan, jarayon ximizmi va mexanizmlari taklif etilgan.

5. Sintez qilingan atsetilen diollari va ular asosida olingan viniloksi efirlar, oddiy va murakkab efirlarning tozaligi, tuzilishi va tarkibi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida isbotlangan, xususiy konstantalari aniqlangan, reaksiya mexanizmlari taklif qilingan, energetik va kvant-kimyoviy kattaliklari hisoblangan, molekuladagi atom zaryadlari, elektron zichligi o‘rganilgan.

6. Atsetilen diollari va ularning hosilalarini sintez qilish usullari, kompleks katalitik sistemalarni tayorlash texnologiyalari, reaksiya mexanizmlari, kinetikasi, kimyoviy hossalari va identifikatsiya natijalari nazariy va amaliy organik kimyoda qo‘llash uchun tavsiya etilgan.

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

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc03/30.09.2020.К.82.02 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ЧИРЧИКСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
ПЕДАГОГИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

**ЧИРЧИКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

АБЛАКУЛОВ ЛОЧИНБЕК ҚУЧКАРОВИЧ

**СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНДИОЛОВ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ
ДИКЕТОНОВ И ИХ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

02.00.03 – Органическая химия

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

Чирчик – 2025

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время во всем мире наблюдается возрастающий интерес к органическим соединениям, которые широко применяются в фармацевтической, текстильной, машиностроительной, лакокрасочной и фармацевтической промышленности. Вследствие этого ежегодно увеличивается объем производства органических веществ и материалов, пользующихся высоким спросом, что, в свою очередь, требует разработки новых поколений органических соединений на основе тонкого органического синтеза и всестороннего изучения областей их применения. В частности, актуальной задачей является поиск новых методов получения ацетиленовых спиртов с высокой реакционной способностью, исследование их физико-химических свойств и определение направлений их целевого использования.

Во всем мире проводятся широкомасштабные исследования, направленные на разработку методов синтеза фунгицидов, демульгаторов и ингибиторов на основе ацетиленовых соединений, изучение влияния различных факторов на течение процессов и выход продуктов, использование новых каталитических систем, внедрение современных производственных технологий, а также на исследование физико-химических, фармакологических и биологических свойств, установление состава и строения, определение частных и квантово-химических характеристик, разработку технических условий и требований к получаемым продуктам.

В Республике Узбекистан осуществляются масштабные реформы, направленные на рациональное использование местного сырья и вторичных отходов при синтезе новых видов ацетиленовых соединений, конкурентоспособных на мировом рынке. В этом направлении ведутся научно-исследовательские работы по выявлению и внедрению альтернативных методов получения ацетиленовых спиртов и их различных производных, что уже позволило достичь определённых результатов.

В соответствии со Стратегией развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы, в частности в разделах¹ «Развитие химической и газохимической отраслей и переработка природного газа» и «Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», определены приоритетные задачи по освоению производства принципиально новых видов продукции и технологий², а также по обеспечению выпуска конкурентоспособной отечественной продукции для внутреннего и внешнего рынков.

Результаты настоящего диссертационного исследования в определённой степени способствуют реализации Указа Президента

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № ПФ-60 «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022–2026 годы».

² Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № ПФ-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

Республики Узбекистан от 13 февраля 2021 года № ПФ-4992 «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовому оздоровлению предприятий химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью», Постановления Президента Республики Узбекистан от 25 октября 2018 года № ПК-3983 «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан» и Постановления от 3 апреля 2019 года № ПК-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению её инвестиционной привлекательности», а также других нормативно-правовых актов, регулирующих данную сферу деятельности.

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 проблемы. Ацетиленовые спирты синтезированы на основе альдегидов и кетонов по методам Фаворского, Кулинковича, Тёмкина, Реппе и Фриньяни, однако реакции алкилирования (алкинилирования) кетонов, содержащих в молекуле алифатические, ароматические, циклические и гетероциклические заместители с участием карбида кальция, до настоящего времени не были изучены, а синтез ацетилендиолов и дииндиолов не осуществлялся.

За рубежом в данном направлении проведён ряд исследований. Габриэлла Бароццино осуществила синтез рацематов ацетиленовых спиртов на основе реакций энантоселективного алкилирования альдегидов и хемоселективного восстановления пропаргилкетонов. Рё Такита разработал каталитическую систему на основе солей индия (III) и iPr_2NEt , обеспечивающую асимметрическое алкилирование альдегидов и кетонов. Дэниэл Р. Фандрик синтезировал хиральные гомопропаргилловые спирты в результате реакции альдегидов с реагентом, образующимся при взаимодействии алкинилборанов с триметилсилилацетиленом. Елена Шмидт исследовала реакции ацетилена с ароматическими, гетероароматическими, циклическими и ациклическими альдегидами в присутствии каталитической системы $Bu_4NOH/H_2O/DMCO$, в результате чего были синтезированы пропаргилловые спирты. Нозаки и Хияма разработали новую каталитическую систему на основе хроморганических соединений для проведения асимметрических реакций алкилирования в органическом синтезе. Гомес-Бенгоа впервые осуществил синтез ацетилендиолов на основе реакции кросс-альдольной конденсации ацетиленовых альдегидов с другими альдегидами. Жуй Чжао (Rui Zhao) получил алкинилкетоны путём окисления ароматических ацетиленовых спиртов в присутствии N-йодсукцинимиды.

В Республике Узбекистан также ведутся исследования в области химии ацетиленовых соединений. А. Махсумов занимается синтезом пропаргилловых спиртов и их производных, Э. Тургунов - синтезом полифункциональных ацетиленовых соединений, содержащих кислород и азот, Х. Ваповев - разработкой технологий синтеза виниловых эфиров,

А. Икрамов - исследованием технологий получения ацетиленовых спиртов и эфиров гетерогенно-каталитическими методами, С. Турапджанов занимается синтезом ацетиленовых спиртов на основе аминов.

Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ высшего образовательного заведения. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательских работ Чирчикского государственного педагогического университета в рамках фундаментального проекта № ФЗ-20170926416 «Извлечение ионов металлов из технологических растворов и сточных вод с использованием ионитов, полученных на основе местного сырья».

Цель исследования заключается в синтезе ацетилендиолов по реакции каталитического этилирования кетонов, содержащих в молекуле две карбоксильные группы, с ацетиленом, октин-1 и фенилацетиленом в присутствии каталитических систем $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{TBABr}/\text{TGF}$ и EtMgBr/TGF , а также в получении на их основе простых и сложных эфиров и определении областей их применения.

Задачи исследования:

разработать методы синтеза ацетиленовых спиртов путём энантоселективного алкилирования кетонов, содержащих алифатические и гетероциклические заместители, с использованием ацетилена, октин-1 и фенилацетилена в присутствии новых каталитических систем.

найти эффективные методы синтеза простых эфиров в присутствии каталитических систем $\text{Ti}(\text{OTf})_4/\text{C}_{\text{акт}}$, $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{CuCl}/\text{Bu}_4\text{NOH}/\text{KOH}$, а также сложных эфиров в системе $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}_6\text{H}_6$ с участием синтезированных ацетилендиолов.

определить альтернативные условия синтеза дивинилоксиэфиров, простых и сложных эфиров с участием ацетилендиолов, предложить механизмы реакций, установить закономерности их протекания, разработать порядок контроля и управления ходом реакций, а также провести кинетические расчёты.

на основе природы исходных кетонов определить ряды эффективности образования ацетиленовых спиртов и ряды селективности каталитических систем; разработать закономерности влияния строения и конфигурации ацетиленовых спиртов на их химические превращения, установить химию и механизм реакций, определить биологическую активность и стабильность синтезированных соединений, провести анализ полученных результатов.

подтвердить конфигурацию, квантово-химические характеристики, чистоту, состав и строение ацетилендиолов и их производных методами физико-химического анализа и идентификации.

исследовать области целевого применения ацетиленовых спиртов, диолов, простых и сложных эфиров и разработать направления их внедрения в практику.

Объект исследования являются ацетилен, октин-1 и фенилацетилен, кетоны, ацетилендиолы, винилокси-, простые и сложные эфиры, комплексные каталитические системы, растворители, ингибиторы и иониты.

Предмет исследования является ацетилендиолы, полученные на их основе винилоксиэфиры, а также простые и сложные эфиры; кроме того - сушиатели, катализаторы, активаторы, лиганды, промоторы, растворители, иониты и ингибиторы, участвующие в исследуемых процессах.

Методы исследования. В процессе работы использованы методы органического синтеза, катализа, этинилирования, спектроскопические методы (^1H ЯМР-, ^{13}C ЯМР-, ИК- и масс-спектрометрия), хроматографические методы (ТСХ, КХ), квантово-химические расчёты и элементный анализ.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Впервые на основе реакции нуклеофильного присоединения дикетонов, содержащих в молекулах алифатические и гетероциклические заместители, с ацетиленом, октином-1 и фенилацетиленом синтезированы ацетилендиолы, состоящие из нескольких реакционно-активных центров;

Впервые изучено протекание реакций нуклеофильного присоединения кетонов различной природы к ацетилену, октину-1 и фенилацетилену с использованием новых сложных каталитических систем— $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{TBABr}/\text{TGF}$ и EtMgBr/TGF ; установлено селективное влияние катализаторов на выход продуктов, протекание реакций присоединения; установлено образование промежуточных и побочных продуктов и методы их разделения; разработаны новые методы синтеза ацетилендиолов с высокими выходами;

Предложены стадии, химизм и механизм синтеза ацетилендиолов, найдены наиболее оптимальные условия процесса, рассчитано влияние растворителей, катализаторов, лигандов и интермедиатов на скорость реакции и энергию активации. Определены природа кетонов, их реакционная способность, протекание процесса и выход продуктов, а также определены стабильность, активность и влияние катализаторов на обратные реакции;

Впервые проведены реакции винилирования ацетилендиолов фенилацетиленом в каталитической системе $\text{Ti}(\text{OTf})_4/\text{C}_{\text{акт}}$ и обнаружено образование винилоксиэфиров с высокими выходами;

Впервые осуществлен синтез простых эфиров из ацетилендиолов в присутствии каталитических систем $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{CuCl}/\text{Bu}_4\text{NOH}/\text{KOH}$ в присутствии этилового спирта, бензилового спирта и гидробромида 2-(бромметил)пиридина;

Впервые осуществлен процесс этерификации ацетилендиолов в присутствии уксусной, бензойной и акриловой кислот в каталитической системе $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}_6\text{H}_6$ и синтезирован новый тип сложных эфиров;

Определены удельные размеры ацетилендиолов и винилоксиэфиров, простых и сложных эфиров, полученных на их основе, рассчитаны их квантово-химические параметры, а также доказана их чистота хроматографическими методами, спектроскопическим структурным, элементным анализом состава и квантово-химическими методами электронного строения.

Практические результаты исследований:

на основе реакции нуклеофильного присоединения ацетилен, октин-1 и фенилацетилен к кетонам, содержащим алифатические и гетероциклические заместители, синтезировано восемнадцать новых ацетилендиолов. При взаимодействии фенилацетилена с ацетилендиолами (№ 1-12) получено двенадцать винилоксиэфиров. В результате реакций ацетилендиолов с бензиловым и этиловым спиртами синтезировано восемнадцать простых эфиров, а при их взаимодействии с этиловым спиртом, бензойной и карбоновой кислотами - восемнадцать сложных эфиров.

разработаны эффективные методы синтеза ацетиленовых спиртов, винилокси, простых и сложных эфиров с использованием различных каталитических систем, исследованы их частные и физико-химические характеристики.

полученные ацетилендиолы применены в качестве ингибиторов для очистки нефтяных и газовых продуктов от серосодержащих соединений, а также как иониты, препятствующие образованию солевых отложений в системах оборотных сточных вод шуртанских нефтегазодобывающих предприятий.

Достоверность результатов исследования подтверждается данными, полученными с использованием современных методов анализа - ИК-, ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, хроматографии (ТСХ, КХ), и квантово-химических расчётов (ACDFREE). Результаты рассчитаны и интерпретированы с высокой степенью надёжности на основе экспериментальных данных, полученных указанными методами.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что установлены закономерности, определяющие роль растворителей при синтезе ацетилендиолов и их производных, образование каталитически активных центров и молекул, влияние природы кетонов, спиртов и их производных, состава и молекулярной массы, пространственного строения, степени разветвлённости, симметрии или асимметрии, плотности и распределения электронных облаков, стадии образования карбокатионов и карбанионов, а также супрамолекулярных свойств, агрегатных состояний, реакционной способности и закономерностей управления и контроля за ходом реакций.

Практическая значимость исследования состоит в том, что впервые синтезированы ацетилендиолы на основе ацетилен, октин-1 и фенилацетилена; разработаны новые методы получения ацетилендиолов, винилокси-, простых и сложных эфиров с использованием комплексных каталитических систем.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов, полученных в ходе синтеза ацетиленовых диолов на основе

кетонов различной природы, а также ацетилен, октин-1 и фенилацетилен, разработаны и внедрены в промышленную практику эффективные ингибирующие композиции.

Синтезированные ацетиленовые диолы, включая 3,4-диметилгексадиин-1,5-диол-3,4, 3,5-диметилгептадиин-1,6-диол-3,5, 3,6-диметилоктадиин-1,7-диол-3,6 и 3-(тиофенил-2)-5-(трифторметил)гептадиин-1,6-диол-3,5, внедрены в производственный процесс ООО «Муборакский газоперерабатывающий завод» в качестве ингибиторов для извлечения серы и серосодержащих соединений из состава природного газа (справка ООО «Муборакский газоперерабатывающий завод» № 966/ГК-07 от 9 июля 2025 г.). В результате внедрения обеспечено снижение содержания серы и серосодержащих соединений в природном газе.

Кроме того, синтезированные соединения 9-(тиофенил-2)-11-(трифторметил)нонадекадиин-7,12-диол-9,11, 3,4-диметилгексадиин-1,5-диол-3,4 и 3,5-диметил-1,7-дифенилгептадиин-1,6-диол-3,5 внедрены на предприятии по добыче нефти и газа «Шуртан» в качестве ингибиторов солеотложений в составе промышленных сточных вод (справка предприятия по добыче нефти и газа «Шуртан» № ОП25/ЭД-2493 от 16 июля 2025 г.). В результате внедрения достигнуто снижение образования солевых отложений в технологическом оборудовании промышленных предприятий до 78 %.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования доложены и обсуждены на 13 научно-практической конференции, в том числе 10 международных и 3 республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 8 научных работ, из них 6 статей - в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание степени доктора философии (PhD), и 2 статьи - в зарубежных изданиях.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Общий объём работы составляет 125 страниц машинописного текста.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

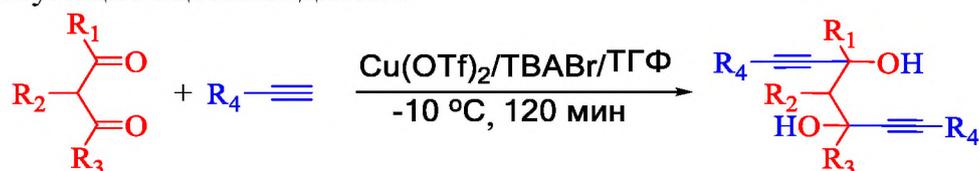
Во введении обоснованы актуальность и необходимость проведённых исследований, определены цель, задачи, объект и предмет исследования, показано соответствие темы приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан. Изложены научная новизна и практические результаты работы, раскрыта научная и практическая значимость полученных данных, приведены сведения о внедрении результатов в практику, опубликованных научных трудах и структуре диссертации.

В первой главе диссертации, озаглавленной «Синтез ацетиленовых спиртов, их технологии и физико-химические свойства», представлен научный анализ отечественной и зарубежной литературы, посвящённой синтезу ацетиленовых спиртов, диолов и их производных на основе реакции Фаворского. Рассмотрены их молекулярные и конформационные особенности, технологические процессы получения, физико-химические свойства, химические превращения, а также области практического применения.

Во второй главе, под названием «Методы синтеза отдельных ацетилендиолов и их различных производных», приведены методы получения ацетилендиолов (АД) нового поколения путём алкинилирования кетонов, содержащих алифатические и гетероциклические заместители, с участием ацетилена, октин-1 и фенилацетилена. Описаны методы синтеза винилоксиэфиров, простых и сложных эфиров на основе синтезированных ацетилендиолов, а также приведены характеристики исходных веществ, катализаторов, растворителей и сушителей, применяемых в процессе синтеза.

В третьей главе, «Синтез отдельных ацетилендиолов, получение на их основе винилокси-, простых и сложных эфиров и исследование их свойств», систематически изложены процессы синтеза ацетилендиолов.

Первый метод - получение ацетиленовых спиртов в каталитической системе $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{ГВАВr}/\text{ТГФ}$. С использованием каталитической системы $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{ГВАВr}/\text{ТГФ}$ осуществлён процесс нуклеофильного присоединения ацетилена, октин-1 и фенилацетилена к кетонам, содержащим две карбонильные группы, таким как бутандион-2,3, пентадион-2,4, 3-метилпентадион-2,4, гексадион-2,5, 1-(тиофенил-2)пентадион-1,4 и 4,4,4-трифторо-1-(тиофенил-2)бутандион-1,3, в результате чего синтезированы соответствующие ацетилендиолы.



1-18

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{H}$ (1)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{H}$ (2)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{Me}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{H}$ (3)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = 2\text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{H}$ (4)

$\text{R}_1 = \text{Th}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{H}$ (5)

$\text{R}_1 = \text{Th}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{CF}_3, \text{R}_4 = \text{H}$ (6)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{Hx}$ (7)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{Hx}$ (8)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{Me}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{Hx}$ (9)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = 2\text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{Hx}$ (10)

$\text{R}_1 = \text{Th}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{Hx}$ (11)

$\text{R}_1 = \text{Th}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{CF}_3, \text{R}_4 = \text{Hx}$ (12)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{Ph}$ (13)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{Ph}$ (14)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{Me}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{Ph}$ (15)

$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = 2\text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{Ph}$ (16)

$\text{R}_1 = \text{Th}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}, \text{R}_4 = \text{Ph}$ (17)

$\text{R}_1 = \text{Th}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{CF}_3, \text{R}_4 = \text{Ph}$ (18)

В качестве объекта исследования проведён системный анализ влияния природы и количества катализаторов и растворителей, а также таких факторов, как температура и продолжительность реакции, на выход целевых ацетилендиолов (АД) и селективность процесса.

На первом этапе изучено влияние природы растворителей (MeCN и ТГФ) на процесс синтеза ацетилендиола и выход целевых продуктов. При проведении реакции алкилирования кетонов в присутствии MeCN было установлено снижение выхода ацетилендиола. Это объясняется тем, что содержащаяся в молекуле $-C\equiv N$ группа под действием нуклеофильного реагента вступает в побочную реакцию с карбонильной группой, что приводит к образованию цианоспиртов и, как следствие, к уменьшению выхода АД. В среде ТГФ, обладающей диэлектрической постоянной и дипольным моментом, отличающимися от MeCN, выход ацетилендиола оказался значительно выше. Так, при использовании ТГФ синтезированные ацетилендиолы показали максимальные выходы: 1 - 80,0%; 2 - 79,2%; 3 - 80,1%; 4 - 81,0%; 5 - 81,5%; 6 - 82,5%; 7 - 83,1%; 8 - 81,7%; 9 - 83,8%; 10 - 82,9%; 11 - 84,4%; 12 - 85,0%; 13 - 84,6%; 14 - 86,1%; 15 - 88,5%; 16 - 86,7%; 17 - 85,0%; 18 - 86,2%. Таким образом, использование ТГФ в качестве растворителя обеспечивает более высокую эффективность реакции и позволяет получить ацетилендиолы с максимальными выходами.

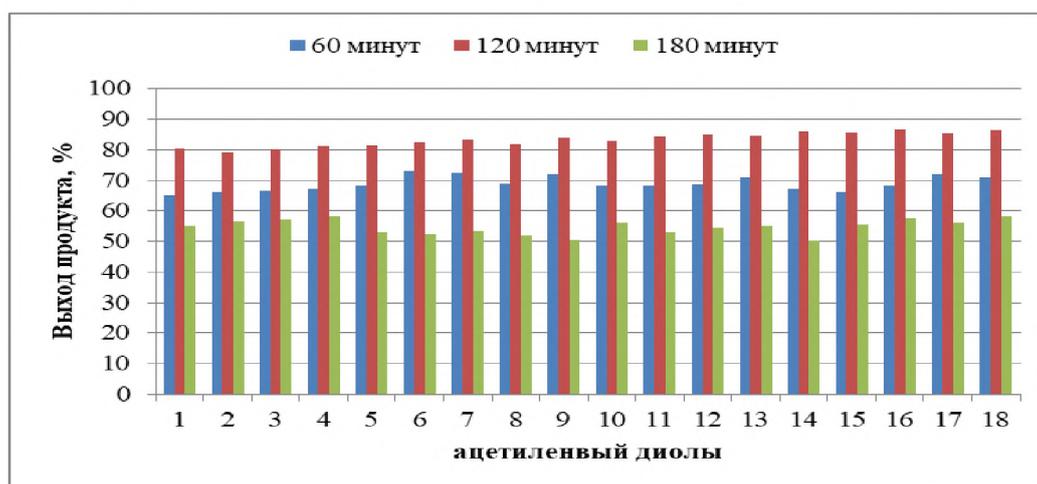


Рис. 1. Зависимость выхода ацетилендиола (АД) от продолжительности реакции (температура – 10 °С, растворитель – ТГФ)

Исследовано влияние продолжительности реакции на выход синтезированных ацетилендиола (рис. 1). Процессы алкилирования кетонов проводились в интервале 60-180 минут. Согласно полученным результатам, при продолжительности реакции 60 минут наблюдался минимальный выход АД. При увеличении времени реакции до 120 минут за счёт формирования активной каталитической среды и полного вступления исходных веществ в реакцию выход продукта достиг максимального значения. Дальнейшее увеличение времени до 180 минут сопровождалось образованием значительного количества побочных продуктов, что отрицательно сказывалось на выходе АД.

Изучено влияние температуры в диапазоне от +10 до -20 °С на выход ацетилендиола. В выбранной каталитической системе $Cu(OTf)_2/TBAAg/TGF$ при понижении температуры с +10 до 0 °С выход продуктов увеличивался, а при -10 °С достигал максимума. При дальнейшем снижении температуры до -20 °С в системе начинались обратимые процессы, происходила конденсация

кетонов и образование полимерно-смолистых соединений вследствие наличия в молекулах АД нескольких реакционно-активных центров, что приводило к снижению выхода целевого продукта.

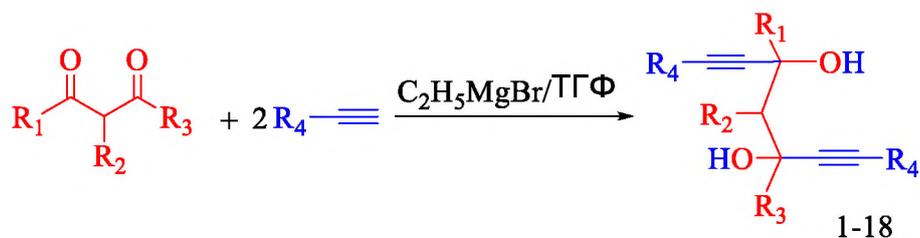
На основании полученных данных впервые установлены оптимальные условия синтеза ацетилендиолов в каталитической системе $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{TBAVr}/\text{TGF}$. Для реакций алкилирования кетонов бутандион-2,3, пентадион-2,4, 3-метилпентадион-2,4, гексадион-2,5, 1-(тиофенил-2)пентадион-1,4 и 4,4,4-трифторо-1-(тиофенил-2)бутандион-1,3 с ацетиленом, октин-1 и фенилацетиленом наилучшие результаты достигнуты при температуре $-10\text{ }^\circ\text{C}$, растворителе TGF, времени реакции 120 минут и мольном соотношении исходных веществ 2:1, что обеспечивает максимальный выход ацетилендиолов.

Таблица 1

Некоторые физические характеристики синтезированных ацетилендиолов (АД)

АД	Брутто-формула	Молекулярная масса	$T_{\text{к}},\text{ }^\circ\text{C}$	$n_{\text{д}}^{20}$	$d_{\text{н}}^{20}$	Агрегатное состояние
1	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	138,18	174	1,482	0,989	жидкость
2	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$	152,21	159	1,497	0,962	жидкость
3	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	166,24	264	1,565	1,108	порошок
4	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	166,24	217	1,562	1,031	жидкость
5	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$	220,31	262	1,458	1,209	жидкость
6	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{SF}$	236,28	165	1,456	0,914	жидкость
7	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$	306,49	170	1,543	1,105	жидкость
8	$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_2$	320,57	165	1,407	1,221	жидкость
9	$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2$	334,60	150	1,566	1,045	жидкость
10	$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2$	334,60	190	1,508	0,985	жидкость
11	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{S}$	388,67	245	1,305	0,945	жидкость
12	$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{SF}$	405,65	270	1,278	1,204	жидкость
13	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$	290,38	137	1,442	0,888	жидкость
14	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2$	305,42	168	1,453	0,872	жидкость
15	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$	318,44	200	1,459	0,879	жидкость
16	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$	318,44	280	1,460	0,876	жидкость
17	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{S}$	373,52	230	1,488	0,97	жидкость
18	$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{SF}$	388,48	224	1,480	0,931	жидкость

2-й метод. Синтез ацетилендиолов по методу Гриньяра-Иоцича. В данном методе процесс синтеза ацетилендиолов (АД) осуществлялся в каталитической системе $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}/\text{TGF}$. Схема реакции предложена на основе данных литературных источников и представлена следующим образом.



Процесс синтеза ацетилендиола (АД) на основе реактива Гриньяра-Иоцича проводился в каталитической системе $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}/\text{ТГФ}$ при температуре от -5 до 0 °С в течение 4 часов в средах диэтилового эфира (ДЭЭ) и тетрагидрофурана (ТГФ). Согласно экспериментальным данным, выход продуктов в растворителе ТГФ оказался значительно выше, чем в ДЭЭ. В среде ДЭЭ выход ацетилендиола составил: 1 - 67%; 2 - 66%; 3 - 64%; 4 - 68%; 5 - 65%; 6 - 62%; 7 - 72%; 8 - 67%; 9 - 72%; 10 - 70%; 11 - 70%; 12 - 66%; 13 - 71%; 14 - 71%; 15 - 67%; 16 - 71%; 17 - 68%; 18 - 65%. В то время как в среде ТГФ соответствующие значения составили: 1 - 81,3%; 2 - 80,7%; 3 - 80,2%; 4 - 79,8%; 5 - 79,2%; 6 - 78,0%; 7 - 78,5%; 8 - 79,0%; 9 - 78,4%; 10 - 77,6%; 11 - 77,1%; 12 - 78,6%; 13 - 76,7%; 14 - 78,2%; 15 - 79,0%; 16 - 78,0%; 17 - 76,0%; 18 - 75,0%.

При использовании растворителей ДЭЭ и ТГФ было установлено, что часть кетонов не вступает в реакцию полностью, подвергаясь конденсации или енолизации, что приводит к образованию стабильных промежуточных и побочных соединений и, соответственно, к снижению выхода целевого продукта.

При увеличении времени реакции до 6 часов в обоих растворителях наблюдалось одинаковое снижение выхода ацетилендиола. Это объясняется тем, что полученные ацетилендиолы взаимодействуют с непрореагировавшими кетонами с образованием ацеталей, частично подвергаются полимеризации или превращаются в алкоголяты под действием $\text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$ в реакционной среде.

На основании полученных результатов установлено, что при синтезе ацетилендиола по методу Гриньяра-Иоцича наиболее оптимальные условия достигаются при использовании ТГФ в качестве растворителя и продолжительности реакции 4 часа, при которых исходные вещества полностью вступают в реакцию.

Кроме того, изучено влияние природы растворителей на выход ацетилендиола. Как видно из данных таблицы, при проведении реакции в средах ДЭЭ и ТГФ максимальный выход АД наблюдался именно в ТГФ. Это объясняется тем, что при взаимодействии алкилгалогенидов с магнием в ТГФ реакция протекает значительно быстрее, что приводит к образованию большего количества реактива Гриньяра. Благодаря выраженным основным свойствам ТГФ, он эффективно сольватирует катионную часть реактива, одновременно выполняя функции растворителя и катализатора. Вследствие высокой основности катализатора увеличивается его каталитическая активность, что приводит к росту выхода целевого продукта.

В то же время, в среде ДЭЭ выход АД оказался ниже, поскольку реакция взаимодействия алкилгалогенидов с магнием протекала медленно.

Это связано с тем, что атом кислорода в ДЭЭ обладает слабовыраженными основными свойствами вследствие наличия неспаренной электронной пары, что снижает скорость образования реактива Гриньяра и уменьшает выход продукта.

Таким образом, доказано, что в апротонных растворителях (ДЭЭ и ТГФ) более высокие выходы ацетилендиола достигаются в среде ТГФ, обладающей повышенными значениями диэлектрической постоянной и дипольного момента.

Состав, строение, чистота, молекулярная масса и ряд физических и квантово-химических параметров синтезированных ацетилендиолов определены современными методами анализа. В качестве примера приведены ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектры соединения (3).

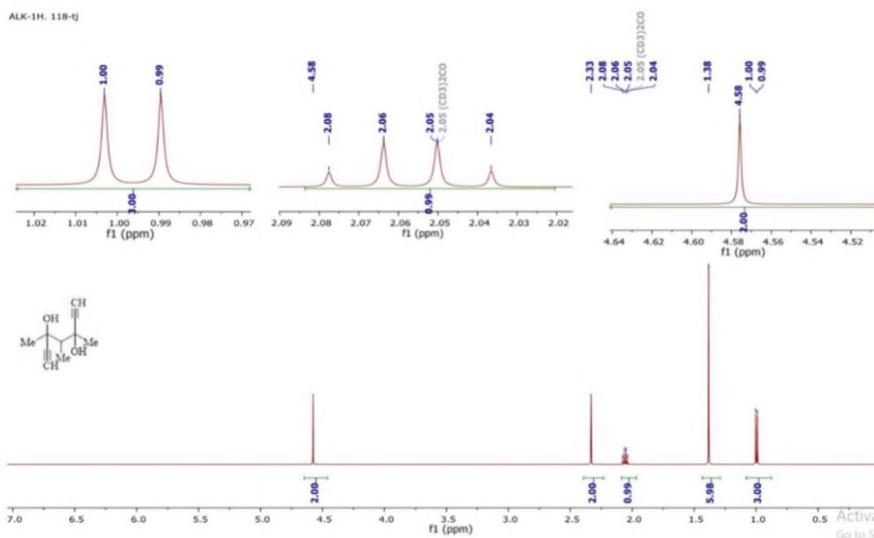


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр 3,5-

диметилгепта-1,6-

диин-3,5-диола (3)
(400 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$):
 δ 4.58 (с, 2Н), 2.33 (с,
2Н), 2.06 (к, Дж = 6.9
Гц, 1Н), 1.48 (с, 6Н),
1.00 (д, Дж = 6.8 Гц,
3Н).

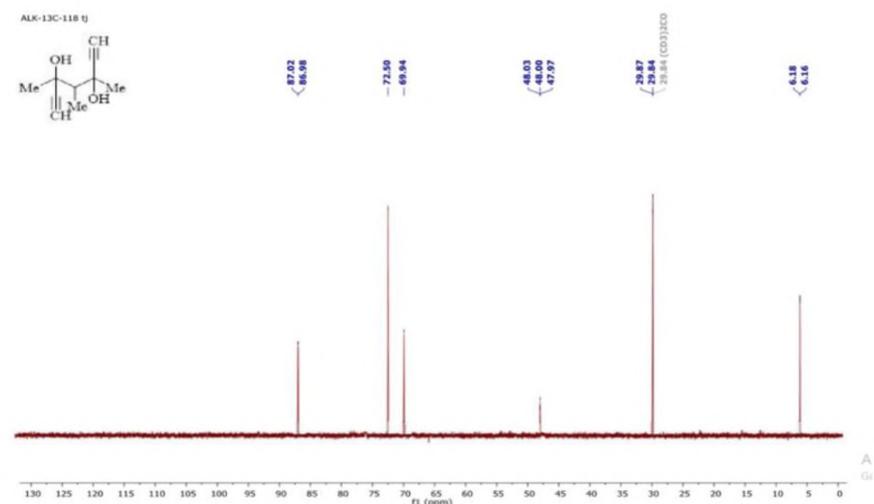
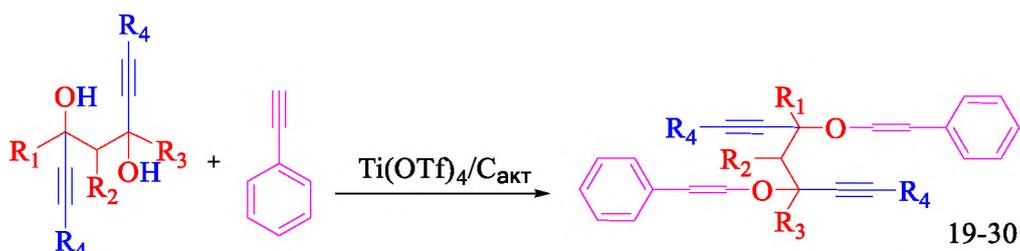


Рис. 3. ^{13}C ЯМР-

спектр 3,5-
диметилгепта-1,6-
диин-3,5-диола (3):
 δ 87.02, 86.98, 72.50,
69.94, 48.03, 48.00,
47.97, 29.87, 29.84,
6.18.

Синтез винилоксиэфиров на основе ацетилендиола: впервые реакции синтезированных ацетилендиола (АД) с фенилацетиленом были исследованы гетерогенно-каталитическим методом в присутствии каталитической системы $\text{Ti}(\text{OTf})_4/\text{C}_{\text{акт}}$, в результате чего были получены соответствующие винилоксиэфиры (ВОЭ).



$R_1 = \text{Me}, R_3 = \text{Me}, R_4 = \text{H}$ (19)

$R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{Me}, R_4 = \text{H}$ (20)

$R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Me}, R_3 = \text{Me}, R_4 = \text{H}$ (21)

$R_1 = \text{Me}, R_2 = 2\text{H}, R_3 = \text{Me}, R_4 = \text{H}$ (22)

$R_1 = \text{Th}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{Me}, R_4 = \text{H}$ (23)

$R_1 = \text{Th}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{CF}_3, R_4 = \text{H}$ (24)

$R_1 = \text{Me}, R_3 = \text{Me}, R_4 = \text{Hx}$ (25)

$R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{Me}, R_4 = \text{Hx}$ (26)

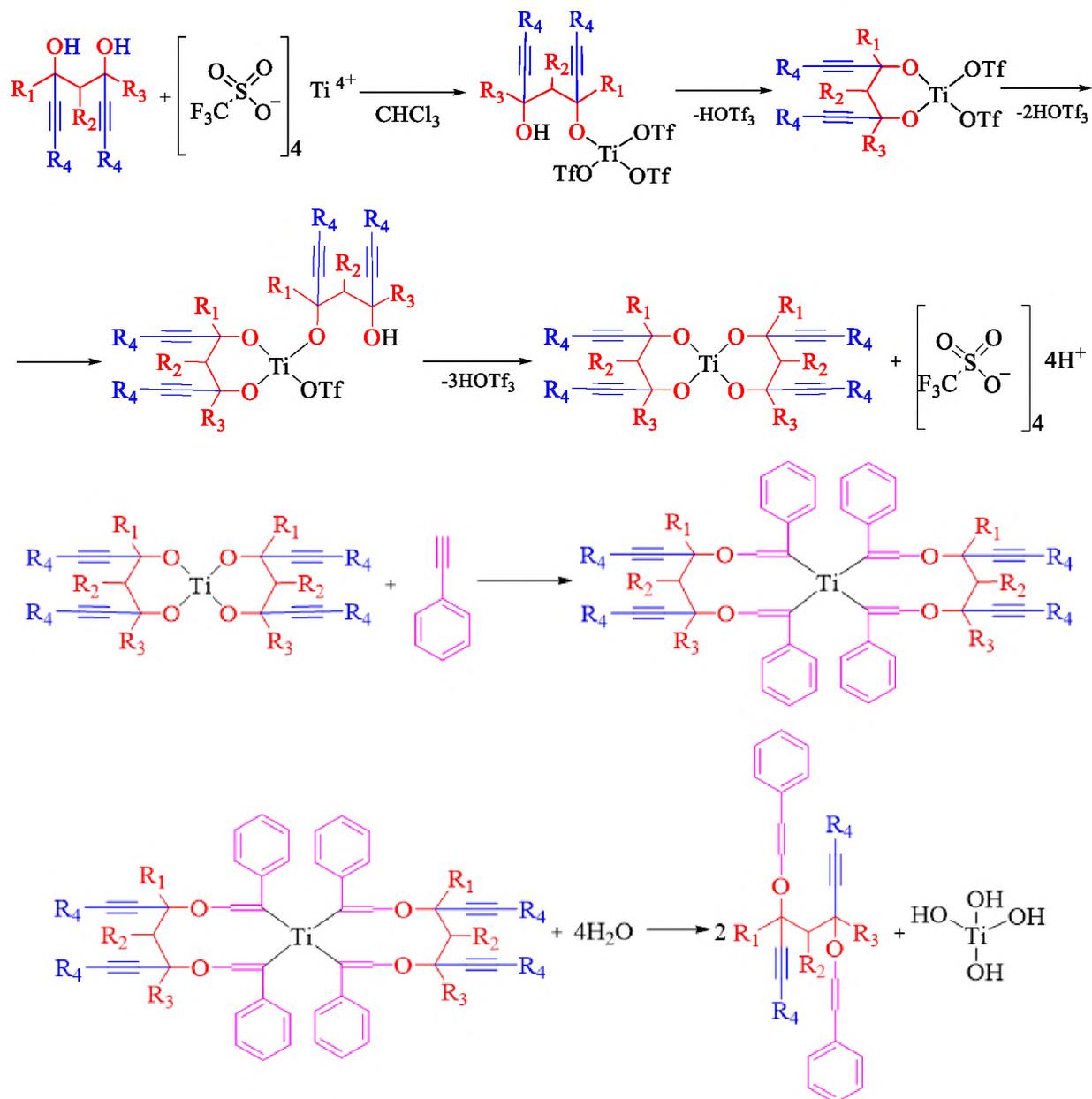
$R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Me}, R_3 = \text{Me}, R_4 = \text{Hx}$ (27)

$R_1 = \text{Me}, R_2 = 2\text{H}, R_3 = \text{Me}, R_4 = \text{Hx}$ (28)

$R_1 = \text{Th}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{Me}, R_4 = \text{Hx}$ (29)

$R_1 = \text{Th}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{CF}_3, R_4 = \text{Hx}$ (30)

Механизм реакции:



С целью получения винилоксиэфиров с высоким выходом были изучены влияние температуры, продолжительности реакции, мольного соотношения исходных веществ и селективности каталитической системы на

протекание процесса. На первом этапе исследовано влияние температуры на выход винилоксиэфиров (ВОЭ). Согласно полученным экспериментальным данным, температура оказывает значительное влияние на образование целевого продукта. При температуре 50 °С фенилацетилен подвергается нуклеофильному присоединению к ацетилендиолам (АД), однако реакция не протекает полностью до конца. Это объясняется адсорбцией фенилацетилена на поверхности катализаторов, что приводит к снижению активности каталитических центров и, как следствие, к уменьшению выхода винилоксиэфиров.

Таблица 2

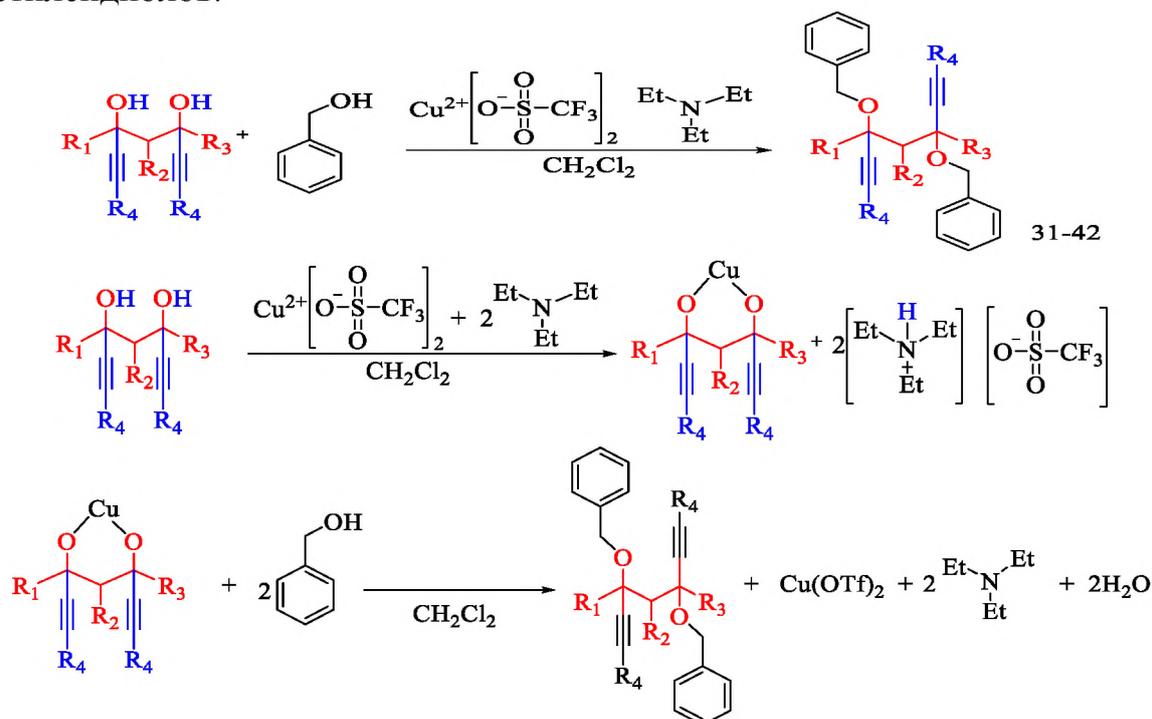
**Влияние температуры на выход винилоксиэфиров ацетилендиолами
(продолжительность реакции - 10 часов, количество $Ti(OTf)_4$ - 8%
от массы $C_{акт.}$)**

АД ВОЭ	Выход продукта, %			
	50 °С	70 °С	90 °С	100°С
19	76,3	87,5	67,1	52,2
20	75,6	86,8	66,4	56,1
21	74,2	85,4	65,5	55,2
22	73,8	84,8	64,3	53,1
23	73,5	82,6	59,1	54,2
24	71,2	81,5	58,3	51,7
25	74,5	84,1	62,5	53,9
26	73,4	83,3	61,6	51,1
27	72,4	81,8	60,4	52,5
28	71,6	82,3	59,3	50,7
29	70,8	80,4	58,1	47,2
30	68,1	79	56,2	43,3

При повышении температуры в реакторе до 70 °С наблюдалось увеличение выхода продукта. В этих условиях катализатор $Ti(OTf)_4$ проявлял наибольшую активность, усиливая влияние на ход реакции и создавая наиболее благоприятные условия для присоединения фенилацетилена к молекуле ацетилендиола. При дальнейшем повышении температуры до 90-100 °С выход дивинилоксиэфиров резко снижался. Это объясняется тем, что температура превышала оптимальную рабочую область действия $Ti(OTf)_4$, в результате чего каталитическая активность снижалась, а синтезированные винилоксиэфиры частично подвергались полимеризации, что приводило к уменьшению выхода целевого продукта. Оптимальные условия синтеза винилоксиэфиров установлены при температуре 70 °С и продолжительности реакции 10 часов. В этих условиях исходные вещества проявляют высокую степень диссоциации, что способствует образованию большего числа активных центров и их столкновений, обеспечивая максимальный выход винилоксиэфиров.

Реакции ацетилендиолами с бензиловым спиртом. В каталитической системе $Cu(OTf)_2/Et_2N/CH_2Cl_2$ ацетилендиолы взаимодействуют с бензиловым спиртом, в результате чего синтезированы соответствующие простые эфиры (соединения 31-42). Механизм реакции протекает в две

стадии. На первой стадии ионы Cu^{2+} присоединяются к гидроксильным группам ацетилендиола, оттягивая их электронную плотность и активируя гидроксил. Затем сильное основание - триэтиламин (Et_3N) - протонирует активированный гидроксил, переводя его в депротонированное состояние, что усиливает нуклеофильное нападение. В результате депротонированный ацетилендиол образует комплексное соединение с ионом Cu^{2+} . На второй стадии образовавшийся комплекс взаимодействует с бензиловым спиртом, в результате чего образуются соответствующие простые эфиры ацетилендиолов.



Реакции синтеза простых эфиров проводились в течение 4 часов в среде дихлорметана (CH_2Cl_2) при температуре от 25 до 75 °С. При проведении процесса при комнатной температуре выход эфиров оказался низким. При повышении температуры до 50 °С наблюдалось значительное увеличение выхода продукта. Это объясняется тем, что основание Et_3N протонирует гидроксильную группу ацетилендиолов, тем самым ускоряя процесс присоединения $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ и обеспечивая образование простых эфиров с более высоким выходом.

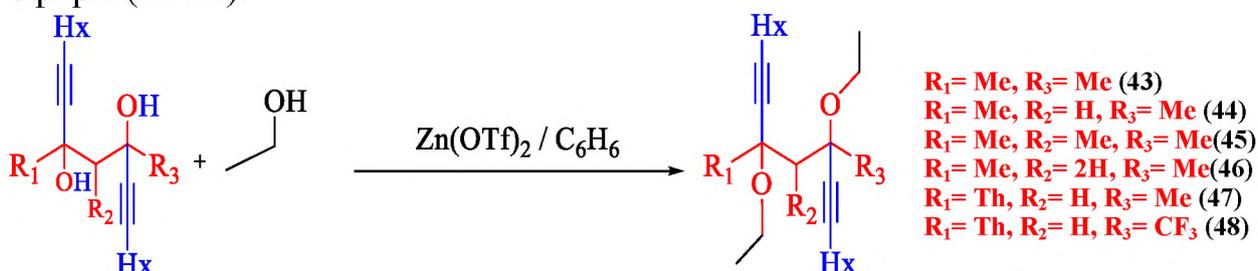
Таблица 3
Влияние температуры на выход простых эфиров ацетилендиолов

Простые эфиры	Выход продукта, %		
	25 °С	50 °С	75 °С
31	57,1	87,0	81,4
32	56,0	86,4	80,5
33	55,0	86,0	79,0
34	53,0	85,3	77,8
35	54,0	84,5	75,2
36	51,7	82,5	74,6
37	53,9	83,1	78,3
38	51,0	81,7	77,5
39	52,5	83,8	76,6

40	50,7	82,9	75,1
41	47,0	81,4	74,5
42	43,0	80,7	72,8

При повышении температуры до 75 °С наблюдалось небольшое снижение выхода продуктов. Это связано с тем, что образующиеся простые эфиры частично разлагались с обратным превращением в исходные соединения, ацетилендиолы подвергались дегидратации, а часть продуктов переходила в эниновую форму. На основании полученных результатов установлено, что оптимальные условия синтеза простых эфиров достигаются при проведении реакции в среде дихлорметана (CH₂Cl₂) при температуре 50 °С и продолжительности реакции 4 часа, при которых обеспечивается максимальный выход целевого продукта.

Реакции ацетилендиолов с этиловым спиртом. В каталитической системе Zn(OTf)₂/C₆H₆ ацетилендиолы взаимодействовали с этиловым спиртом, в результате чего были синтезированы соответствующие простые эфиры (43-48).



Установлено, что при синтезе простых эфиров наибольший выход наблюдается, когда ацетилендиолы и этиловый спирт берутся в мольном соотношении 1:2. При использовании эквимольного соотношения выход продукта снижался. При увеличении количества ацетилендиолов избыток диолов частично окислялся до альдегидов, которые вступали в реакцию конденсации с образовавшимися простыми эфирами, что приводило к снижению выхода целевого продукта. Аналогично, при избытке этилового спирта также наблюдалось уменьшение выхода из-за протекания побочных реакций конденсации. Реакции синтеза проводились в интервале температур 50-100 °С. При 50 °С выход простых эфиров был низким. Повышение температуры до 80 °С способствовало полной реализации селективных свойств катализатора Zn(OTf)₂, что обеспечило максимальные выходы: (43 – 79,0%; 44 - 77,4%; 45 - 76,0%; 46 - 75,3%; 47 - 74,5%; 48 - 72,6%). При дальнейшем повышении температуры до 100 °С наблюдалось частичное разложение простых эфиров, дегидратация ацетилендиолов и увеличение количества энинов, что вызывало снижение выхода целевого продукта.

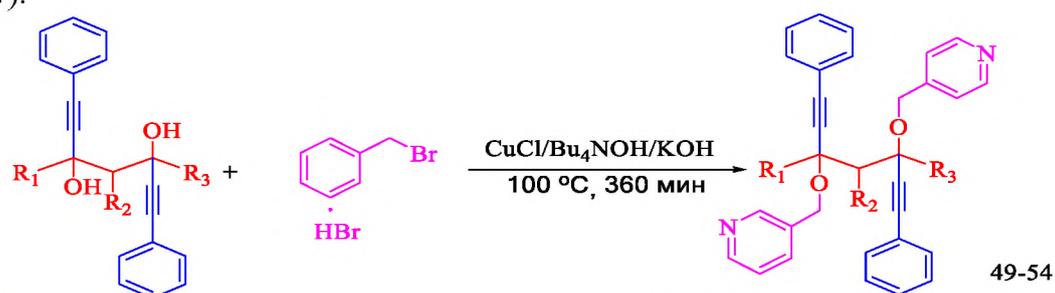
Таблица 4

Влияние температуры и продолжительности реакции на выход простых эфиров

Температура, °С	Время реакции, часы	Выход простые эфиры, %					
		43	44	45	46	47	48
50	3	60	58,9	57,4	55	50	42
	5	70,4	65,5	63	60,7	58	55
	7	56	55,4	52	51,6	47	41

80	3	57	53	52,4	50,7	49	46
	5	79	77,4	76	75,3	74,5	72,6
	7	66,8	64,5	63	61,5	52,5	57,9
100	3	46	42,2	40,1	40	37,4	36
	5	55	53	52,5	51	49	45,8
	7	51	50,3	48	45,7	44	41,5

Реакции ацетилендиолов с 2-(бромметил)пиридин гидробромидом.
 Реакции отдельных ацетилендиолов с 2-(бромметил)пиридин гидробромидом проводились в присутствии каталитической системы CuCl/Bu₄NOH/КОН, в результате чего были синтезированы соответствующие простые эфиры (49-54).



R₁= Me, R₃= Me (49)

R₁= Me, R₂= H, R₃= Me (50)

R₁= Me, R₂= Me, R₃= Me (51)

R₁= Me, R₂= 2H, R₃= Me (52)

R₁= Th, R₂= H, R₃= Me (53)

R₁= Th, R₂= H, R₃= CF₃ (54)

Реакции синтеза простых эфиров проводились в течение 300-420 минут при температуре в диапазоне 80-120 °С. При продолжительности реакции 300 минут наблюдался низкий выход продукта, что объясняется неполным ионным распадом исходных веществ в реакционной среде. При увеличении времени реакции до 360 минут выход простых эфиров значительно возрастал, поскольку за этот промежуток времени обеспечивалось полное ионирование исходных соединений, что минимизировало образование промежуточных и побочных продуктов и способствовало повышению выхода целевого эфира.

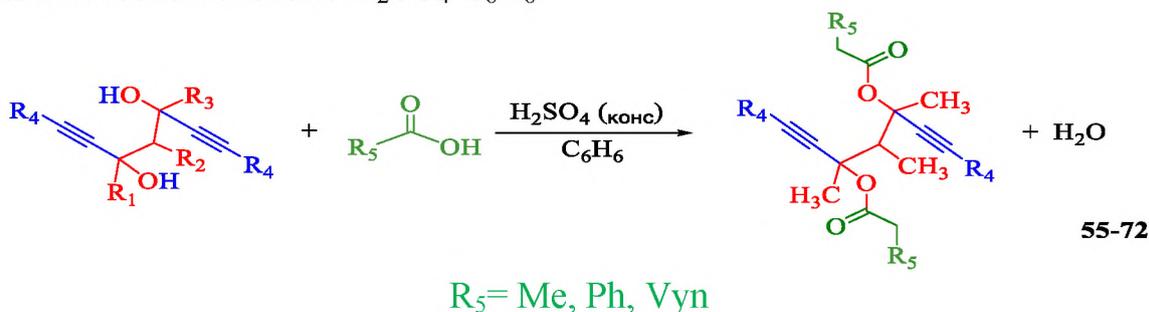
Таблица 5

Влияние продолжительности реакции и температуры на выход простых эфиров (продолжительность реакции - 360 мин, температура - 100 °С)

Температура, °С	Продолжительность реакции, мин.	Выход простые эфиры, %					
		49	50	51	52	53	54
80	300	60	58,9	57,4	55	50	42
	360	70,4	65,5	63	60,7	58	55
	420	56	55,4	52	51,6	47	41
100	300	51	55	78	63	60	70
	360	83	81,4	80	78,3	77,5	75
	420	55	60	82	67	64	74
120	300	46	42,2	40,1	40	37,4	36
	360	55	53	52,5	51	49	45,8
	420	51	50,3	48	45,7	44	41,5

При увеличении продолжительности реакции до 420 минут наблюдалось снижение выхода целевого продукта. Это связано с тем, что в системе начинали образовываться значительные количества побочных и промежуточных соединений, а также происходила частичная полимеризация ацетилендиола (АД), что приводило к уменьшению выхода простых эфиров.

Реакции ацетилендиола с карбоновыми кислотами. Процесс синтеза сложных эфиров на основе ацетилендиола был изучен в каталитической системе H_2SO_4/C_6H_6 .



В соответствии с целью исследования были проведены реакции ацетилендиола (АД) с уксусной, бензойной и акриловой кислотами. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что в каталитической системе H_2SO_4/C_6H_6 при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$, продолжительности реакции 6 часов и мольном соотношении ацетилендиол : карбоновая кислота = 1 : 1,5 синтез сложных эфиров протекает с наибольшими выходами. Максимальные выходы полученных сложных эфиров составили: (55 - 83,2%; 56 - 82,6%; 57 - 81,2%; 58 - 80,5%; 59 - 75,3%; 60 - 74,5%; 61 - 78,8%; 62 - 77,9%; 63 - 76,6%; 64 - 76,2%; 65 - 73,4%; 66 - 72,6%; 67 - 82,0%; 68 - 80,6%; 69 - 80,2%; 70 - 78,5%; 71 - 77,2%; 72 - 75,3%). Состав, чистота и строение синтезированных сложных эфиров подтверждены с использованием современных физико-химических методов анализа.

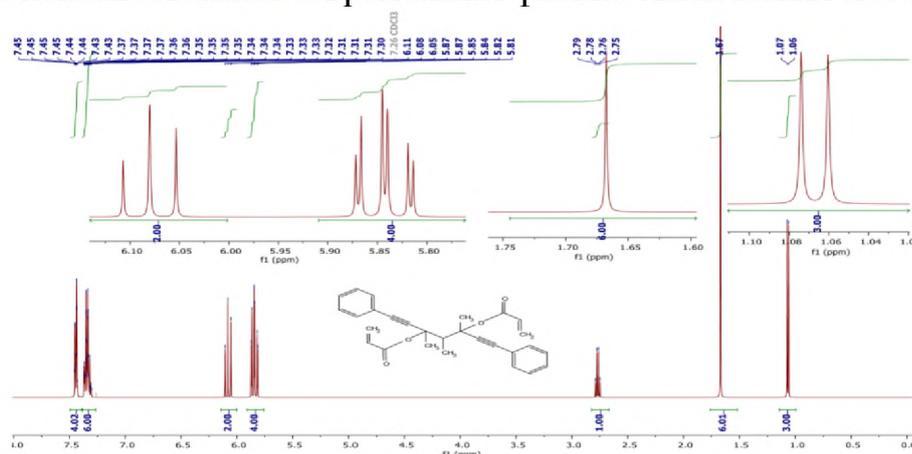


Рис. 4. 1H ЯМР-спектр 3,4,5-триметил-1,7-дифенилгепта-1,6-диин-3,5-дил дикарбоната.

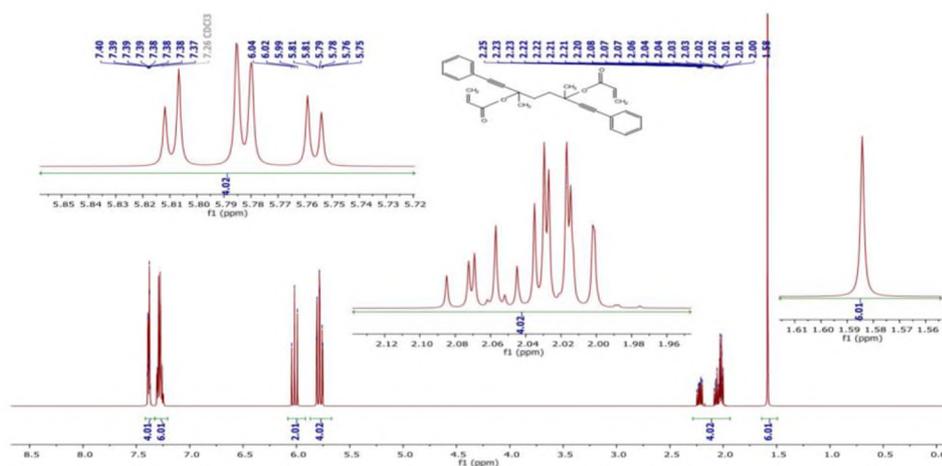


Рис. 5. ^1H ЯМР-спектр 3,6-диметил-1,8-дифенилокта-1,7-диин-3,6-диил дикарбоната.

В четвёртой главе диссертации под названием «Применение ацетилендиолов» рассмотрено использование синтезированных ацетилендиолов (АД) в качестве ингибиторов, обеспечивающих комплексное извлечение элементарной серы и серосодержащих соединений из нефти и газа. Разработанные соединения внедрены в практику на предприятии ООО «Муборакский газоперерабатывающий завод», где достигнуто удаление 40-55% серосодержащих соединений за счёт образования устойчивых комплексов. Кроме того, ацетилендиолы были апробированы на Шуртанском газохимическом комплексе, где использовались в качестве ингибиторов отложения солевых и накипных компонентов на металлических и стальных конструкциях. В результате применения этих соединений содержание солеобразующих металлов в сточных водах удалось снизить до 78 %, что подтверждает их высокую эффективность и промышленную значимость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые в комплексных каталитических системах $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{TBABr}/\text{TГФ}$ и $\text{EtMgBr}/\text{TГФ}$ проведены системные реакции алкилирования кетонов, содержащих алифатические и гетероциклические заместители, с ацетиленом, октин-1 и фенилацетиленом. Предложены химизм и механизм реакции, определены оптимальные условия её протекания, исследовано влияние природы растворителя, субстрата и реагентов на выход продукта. Синтезировано восемнадцать новых ацетилендиолов.

2. Впервые реакции ацетилендиолов с фенилацетиленом в каталитической системе $\text{Ti}(\text{OTf})_4/\text{C}_{\text{акт}}$ проведены по механизму винилирования, в результате чего синтезировано двенадцать винилоксиэфиров, а также предложены удобные методы их получения.

3. Впервые синтез простых эфиров осуществлён в каталитических системах $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{CuCl}/\text{Bu}_4\text{NOH}/\text{KOH}$ путём взаимодействия ацетилендиолов с бензиловым и этиловым спиртами, а также с 2-(бромметил)пиридин гидробромидом. Изучено влияние основных факторов на выход продуктов.

4. Впервые в каталитической системе $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}_6\text{H}_6$ исследованы реакции этерификации ацетилендиолов с карбоновыми кислотами, проведён анализ химизма и предложены возможные механизмы протекания процесса.

5. Чистота, состав и строение синтезированных ацетилендиолов, а также полученных на их основе винилокси-, простых и сложных эфиров подтверждены с использованием современных физико-химических методов анализа. Определены их физические константы, рассчитаны энергетические и квантово-химические параметры, изучены распределение зарядов и электронная плотность в молекулах, предложены механизмы реакций.

6. Методы синтеза ацетилендиолов и их производных, технологии приготовления сложных каталитических систем, механизмы реакций, кинетика, химические свойства и результаты идентификации рекомендуются для использования в теоретической и практической органической химии.

7. Синтезированные ацетилендиолы и их производные рекомендованы к использованию в промышленности - в качестве ионитов против солеобразующих компонентов на металлических конструкциях и ингибиторов комплексного извлечения серосодержащих соединений из природного газа. Разработанные соединения прошли производственные испытания и рекомендованы к внедрению.

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

CHIRCHIK STATE PEDAGOGICAL UNIVERSITY

ABLAKULOV LOCHINBEK KUCHKAROVICH

**SYNTHESIS OF ACETYLENEDIOLS BASED ON CERTAIN DIKETONES
AND THEIR CHEMICAL TRANSFORMATIONS**

02.00.03 – Organic chemistry

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

Chirchik – 2025

Doctor of Philosophy (PhD) in Chemistry Dissertation topic registered in the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan under number B2025.3.PhD/K1028.

The dissertation was completed at Chirchik State Pedagogical University.
The dissertation abstract was prepared in three languages (Uzbek, Russian and English (summary)) and posted on the website of the Scientific advice (www.cspi.uz/ilmiy-kengash) and on the information and educational portal "Ziyonet" (www.ziyonet.uz).

Scientific supervisor : **Ikramov Abduvakhab**
Doctor of Technical Sciences, Professor

Official opponents : **Abdushukurov Anvar Kabirovich**
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Qodirov Khasan Irgashovich
Doctor of Technical Sciences, Professor

Presenter organization : **Samarkand State University**

The defense of the dissertation will take place on "27" I 2026 at 14⁰⁰ o'clock at a meeting of the Scientific Council DSc .03/30.09. 2020. K. 82.02 for the award of academic degrees at the Chirchik State Pedagogical University, (address: 111720, Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Chirchik, Amir Temur street , building 104. Tel.: (+998) 70-716-68-05, fax: (0370) 716-68-11, e - mail : tvchdpi_k.kengash@umail.uz)

The dissertation is available for review at the Information Resource Center of Chirchik State Pedagogical University. Address: 111720, Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Chirchik city, Amir Temur street, house 104. Tel.: (+998) 70-716-68-05, fax: (0370) 716-68-11, e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz. (registered under No. 428)

The dissertation abstract was distributed on "7" I 2026.
(register of protocol No. 29 dated "7" I 2026.)




O.E. Ziyadullaev
Member of one-off Scientific Council
for awarding of Scientific degrees,
Doctor of Chemical sciences, associate professor


G.Q. Otamukhamedova
Scientific Secretary of one-off Scientific
Council for awarding the scientific degrees,
doctor of chemical sciences


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

INTRODUCTION (Abstract of the Doctor of Philosophy (PhD) Thesis)

Aim of the research. To synthesize acetylenediols via catalytic ethynylation of ketones containing two carbonyl groups using acetylene, 1-octyne, and phenylacetylene in the catalytic systems $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{TBABr}/\text{THF}$ and EtMgBr/THF ; to obtain simple and complex ethers based on these reactions; and to determine their areas of practical application.

Scientific novelty.

for the first time, acetylene diols consisting of several reaction active centers were synthesized based on the nucleophilic addition reaction of diketones containing aliphatic and heterocyclic substituents in their molecules with acetylene, octyne-1 and phenylacetylene;

for the first time, the course of nucleophilic addition reactions of ketones of different nature was determined using new complex catalytic systems - $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{TBABr}/\text{THF}$ and EtMgBr/THF , the selective effect of catalysts on the yield of the product, the course of addition reactions were determined, the formation of intermediate and by-products and methods for their separation were determined, new methods for the synthesis of acetylene diols with high yields were developed;

The reaction stages, chemistry and mechanism of the synthesis of acetylene diols were proposed, the most optimal process conditions were found, and the effect of solvents, catalysts, ligands and intermediates on the reaction rate and activation energy was calculated, the nature of ketones, their reactivity, the course of the process and the effect on the product yield were developed, the stability, activity and effect of catalysts on reversible reactions were determined;

For the first time, vinylation reactions of acetylene diols with phenylacetylene were carried out in the $\text{Ti}(\text{OTf})_4/\text{C}_{\text{act}}$ catalytic system and the formation of vinyloxy ethers in high yield was determined;

For the first time, the synthesis of acetylene diols in the presence of ethyl alcohol, benzyl alcohol and 2-(bromomethyl)pyridine hydrobromide was achieved using the $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{C}_6\text{H}_6$ and $\text{CuCl}/\text{Bu}_4\text{NOH}/\text{KOH}$ catalytic systems, and simple ethers were synthesized;

The process of etherification of acetylene diols in the presence of acetic acid, benzoic acid and acrylic acid in the catalytic system $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}_6\text{H}_6$ was carried out for the first time and a new type of complex esters was synthesized;

the specific sizes of acetylene diols and vinyloxy ethers, simple and complex esters obtained on their basis were determined, their quantum-chemical parameters were calculated, their purity was proven by chromatographic methods, spectroscopic structure, elemental composition analysis, and electronic structure by quantum-chemical methods.

Practical results. Eighteen different acetylene diols were obtained by nucleophilic addition of acetylene, octene-1 and phenylacetylene to ketones containing aliphatic and heterocyclic substituents in their molecules, twelve different vinyloxy ethers were obtained by nucleophilic addition of phenylacetylene to 1-12 acetylene diols, eighteen simple ethers were obtained by

reaction of acetylene diols with benzyl alcohol and ethyl alcohol, eighteen complex esters were obtained by reaction of acetylene diols with ethyl alcohol, benzoic acid and carbonic acid;

New methods for the synthesis of acetylene diols, vinyloxy ethers, simple and complex esters with the participation of various catalytic systems were developed and their specific, physicochemical, quantum-chemical, thermodynamic, biological, X-ray, supramolecular and spectral characteristics were studied;

They have been used as inhibitors for cleaning sulfur and sulfur-containing compounds from acetylene diols in gas products, and as ion exchangers to prevent the formation of salt deposits in circulating wastewater from oil and gas production enterprises.

Scientific and practical significance. The scientific significance of the results obtained is shown in the role of solvents in the synthesis of acetylene diols and their derivatives, the formation of catalytic active centers, the nature of ketones, diols and their derivatives, molecular composition, branching, arrangement, symmetrical molecular mass, spatial structure, or asymmetric state, density and distribution of electron clouds, the formation of carbocations and carboanions during the reaction process, reactivity, aggregate states, and the sequence of process control and monitoring based on scientific laws.

The practical significance of the research results is that acetylene diols were synthesized for the first time based on acetylene, octyne-1 and phenylacetylene, methods for obtaining acetylene diols, vinyloxy ethers and simple and complex ethers using new complex catalytic systems were developed for the first time, the synthesized acetylene diols can be used to reduce the amount of sulfur and sulfur compounds in natural gas, inhibitors that increase the useful working coefficient of technological devices, and the production of environmentally friendly and high-quality oil and gas products.

In the third chapter, **“Synthesis of individual acetylenediols, production of vinyloxy, simple and complex ethers on their basis and study of their properties,”** the processes of synthesis of acetylenediols are systematically described. The fourth chapter of the dissertation, titled “Application of Acetylenediols,” examines the use of synthesized acetylenediols (AD) as inhibitors for the comprehensive extraction of elemental sulfur and sulfur-containing compounds from oil and gas. The developed compounds were implemented at the Muborak Gas Processing Plant, where 40-55% of sulfur-containing compounds were removed through the formation of stable complexes. Furthermore, acetylenediols were tested at the Shurtan Gas Chemical Complex, where they were used as inhibitors of salt and scale deposits on metal and steel structures. The use of these compounds reduced the content of salt-forming metals in wastewater by up to 78%, confirming their high efficiency and industrial significance.

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

I bo'lim (I часть; I part)

1. Ikramov A., Ablakulov L.Q., Ziyadullayev O.E., Raxmatov S.M., Ziyadullayev M.E., $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{THF}/\text{TBABr}$ katalitik sistemasida atsetilen diollari sintezi // *Kimyo va kimyoviy texnologiya jurnali*, 2025, №1, 30-36 b. (02.00.00., №3).

2. Ablakulov L.Q., Ikramov A., Ziyadullayev O.E., Otamuxamedova G.Q. Реакции этерификации ацетилен-диолов с некоторыми угольными кислотами // *Universum: Химия и Биология*, Москва, 2025. Выпуск: 7(133), с. 30-37. (02.00.00., №1)

3. Ablakulov L.Q., Ikramov A., Ziyadullayev O.E., Qo'shboqov F.Z., Raxmatov S.M. Etil spirti yordamida ayrim atsetilen diollarining oddiy efirlarini sintez qilish jarayoni // *Development of Science ilmiy jurnal*, 2025, Volume 3, 42-51 b. (02.00.00., №9).

4. Ablakulov L.Q., Ikramov A., Ziyadullayev O.E., Qo'shboqov F.Z. Ayrim atsetilen diollarining 2-(brommetil)piridin gidrobromid bilan reaksiyasi // *Qo'qon davlat pedagogika instituti ilmiy xabarnomasi jurnali*, 2025, №5, A seriya, 54-61 b. (02.00.00., №17).

5. Ablakulov L.Q., Ikramov A., Ziyadullayev O.E., Abduraxmanova S.S. Grinyar-Iotsich reagenti asosida atsetilen diollari sintezi // *O'zMU xabarlar*, 2025, №3/1 Tabiiy fanlar turkumi, 251-254 b. (02.00.00., №12)

6. Ablakulov L.Q., Ikramov A., Ziyadullayev O.E., Raxmatov S.M. Ayrim atsetilen diollari va benzil spirti asosida oddiy efirlar sintezi // *QarDU xabarlar* ilmiy-nazariy, uslubiy jurnali, 2025, №2(2), 88-93 b. (02.00.00., №3).

7. Ablakulov L.Q., Ikramov A., Ziyadullayev O.E., Qo'shboqov F.Z. Synthesis of Acrylates of some Acetylene Diols by Esterification Reaction // *Slovak International Scientific Journal*, 2025, №97, pp. 6-12. (02.00.00., №21).

8. Ablakulov L.Q., Ikramov A., Ziyadullayev M.E., Buriyev F., Ziyadullaev O.E. $\text{Ti}(\text{OTf})_4/\text{C}_{\text{akt}}$ katalitik sistemasida ayrim atsetilen diollaridan divinil efirlarini olish // *Farg'ona davlat universiteti ilmiy xabarlar jurnali*, 2025, №3, 72-77 b. (02.00.00., №17).

II bo'lim (II часть; part II)

1. Ablakulov L.Q., Ikramov A., Ziyadullaev O.E., Ziyadullayev M.E. $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{TBABr}/\text{THF}$ katalitik sistemasida ayrim ketonlarni fenilatsetilen ishtirokida alkinillash // "Kolloid kimyo: Kimyoviy texnologiya, ekologiya va sanoat uchun innovatsiyalar va yechimlar" xalqaro ilmiy-texnikaviy anjumani, 2025, Termiz, 866-868 b.

2. Ablakulov L.Q., Ikramov A., Ziyadullayev M.E., Qo'shboqov F.Z., Ziyadullayev O.E. Magniy organik birikmalar asosida atsetilen diollari sintezi // "Кимё фанининг муаммолари, sanoat soxalariga tatbiki va yшил технологиялар" халқаро-илмий амалий конференцияси, 2025, Namangan, 310-313 b.

3. Ablakulov L.Q., Ikramov A., Ziyadullayev O.E., Qo'shboqov F.Z. Ayrim atsetilen diollarining 2-(brommetil)piridin gidrobromid bilan reaksiyasi // "Kimyo sanoati va kimyoviy texnologiyaning muammolari va innovatsion yechimlari" Respublika ilmiy-amaliy anjumani, 2025. Navoiy, 156-158 b.

4 Ablakulov L.Q., Ikramov A., Ziyadullayev M.E., Qo‘shboqov F.Z. $Ti(OTf)_4/C_{akt}$ katalitik sistemasida ayrim atsetilen diollaridan divinil efirlarini olish // “Kimyo va kimyoviy texnologiya sohalarining dolzarb muammolari va istiqbollari” xalqaro ilmiy-amaliy konferensiyasi, 2025, Jizzah, 190-194 b.

5. Ablakulov L.Q., Ikramov A., Ziyadullayev O.E., Raxmatov S.M. Atsetilen diollari va benzil spirti asosida oddiy efirlar sintezi // “Uglevodorod qazib chiqarishni ko‘paytirish, ularni qayta ishlash samaradorligini oshirish bo‘yicha innovatsion texnologik yechimlar va neft-gaz sohasi uchun kadrlar tayyorlashda klasterlarning roli” Xalqaro miqyosidagi ilmiy-texnik anjuman, 2025. Toshkent, 789-791.

6. Ablakulov L.Q., Ikramov A., Ziyadullayev O.E., Raxmatov S.M. Etil spirti yordamida ayrim atsetilen diollarining oddiy efirlarini sintez qilish jarayoni // “Kimyo sanoati va kimyoviy texnologiyaning muammolari va innovatsion yechimlari” Respublika ilmiy-amaliy anjumani, 2025, Navoiy, 154-156 b.

7. Ablakulov L.Q., Ikramov A., Ziyadullayev O.E., Otamuxamedova G.Q., Qo‘shboqov F.Z. Atsetilen diollarini ayrim karbon kislotalar bilan eterifikatsiya reaksiyalari // “Tovarlar kimyosi hamda xalq tabobati muammolari va istiqbollari” Mavzusidagi XII Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari, Andijon, 2025. 168-171 b.

8. Ablakulov L.Q., Ikramov A., Ziyadullayev O.E., Qo‘shboqov F.Z. Metal organik birikmalar asosida atsetilen diollari sintezi // “Fan va ishlab chiqarish sohalarida zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari integratsiyasi” Mavzusida (xalqaro olimlar ishtirokida) ilmiy-amaliy anjumani materiallari to‘plami, 2025. Toshkent, 147-149 b.

9. Ziyadullayev O.E., Otamuxamedova G.Q., Ablakulov L.Q. Terminal atsetilen spirtlari va benzolxlorid asosida internal atsetilen spirtlari sintezi // “Umidli kimyogarlari-2024” XXXIII yosh olimlarining respublika ilmiy-texnikaviy konferensiya, Toshkent, 2024. 144 b.

10. Otamuxamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Ablakulov L.K., Ikramov A. Ayrim alifatik, aromatik, siklik va geterosiklik ketonlarni terminal alkinlar ishtirokida selektiv alkinillash jarayoni // Kompozitsion, korroziyaga qarshi va qurilish materiallarini mahalliy xom ashyolar hamda sanoat chiqindilari asosida olishning innovatsion texnologiyalari” Respublika konferensiyasi, Jizzax, 2024. 857-861 b.

11. Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Буриев Ф.Х., Аблакулов Л.К., Хушбаков Ф.З. Реакции энантиоселективного каталитического октинилирования различных кетонов // “Sellyuloza va sellyuloza hosilalarining rivojlanish istiqbollari” Xalqaro ilmiy-texnikaviy konferensiya Tashkent, 2023. С. 447-448.

12. Tirkasheva S.I., Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.K., Ablakulov L.K., Salieva M.K. Synthesis of terminal acetylene alcohols based on calcium carbide and some ketones // “VI North caucasus organic chemistry symposium” 2022. 264 С.

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

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



№ 10-3279

Босишга рухсат этилди: 26.12.2025.
Бичими: 60x84 1/16 «Times New Roman»
гарнитурада рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи 3,8. Адади 100. Буюртма: № 224
Тел: (99) 832 99 79; (77) 300 99 09
Гувоҳнома реэстр № 10-3279
“IMPRESS MEDIA” МЧЖ босмаҳонасида чоп этилди.
Манзил: Тошкент ш., Яккасарой тумани, Қушбеги кўчаси, 6-уй.