

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
14.07.2016.К.01.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич

**АРОМАТИК АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИ ВА УЛАРНИНГ
ВИНИЛ ЭФИРЛАРИ СИНТЕЗИ**

02.00.03 - Органик кимё

(кимё фанлари)

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2016 йил

УДК: 547.42.284.312.362.384.398.538.662.665.

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

Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич Ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирлари синтези.....	3
Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич Синтез ароматических ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров.....	29
Ziyadullaev Odiljon Synthesis of aromatic acetylenic alcohols and their vinyl ethers.....	55
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	78

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
14.07.2016.К.01.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

ЗИЯДУЛЛАЕВ ОДИЛЖОН ЭГАМБЕРДИЕВИЧ

**АРОМАТИК АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИ ВА УЛАРНИНГ
ВИНИЛ ЭФИРЛАРИ СИНТЕЗИ**

02.00.03 - Органик кимё

(кимё фанлари)

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2016 йил

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида 28.04.2016/В2016.2.К138 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Тошкент кимё-технология институти ва Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) веб-саҳифаси (ik-kimyo.nuu.uz) ҳамда «ZIYONET» таълим ахборот тармоғида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Икрамов Абдувахаб

техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Абдушукуров Анвар Кабирович

кимё фанлари доктори, профессор

Мухиддинов Баходир Фахриддинович

кимё фанлари доктори, профессор

Азизов Умархон Мухтарович

кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Самарқанд давлат университети

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети хузуридаги 14.07.2016.К.01.02 рақамли Илмий кенгашнинг 2016 йил «__» _____ соат ____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (+99871) 227-12-24, факс: (+99824) 246-53-21; 246-02-24. E-mail: chem0102@mail.ru).

Докторлик диссертацияси билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№ __ рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (+99871) 246-67-71.

Диссертация автореферати 2016 йил «__» _____ куни тарқатилди.

(2016 йил «__» _____ даги ____ рақамли реестр баённомаси).

А. С. Рафиқов

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

Д. А. Гафурова

Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш котиби к.ф.д.

А. К. Абдушукуров

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

Кириш (докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда жаҳонда замонавий инновацион технологиялар ёрдамида нефт-газ саноатини диверсификациялаш асосида биологик фаол, ноёб хоссаларга эга бўлган турли туман органик бирикмалар олиш 62-67% ни ташкил қилади. Нефт ва газни кимёвий қайта ишлаш ҳамда нозик органик синтез асосида қишлоқ хўжалиги, кимё, фармацевтика, тўқимачилик, энергетика, автомобиль ва авиасозлик саноати учун турли хил препарат ва материаллар ишлаб чиқаришда юқори самарадорликни намоён қилади.

Республикамиз мустақилликка эришгандан буён кимё саноатида янги турдаги маҳсулотларни ишлаб чиқаришни ривожлантириш йўналишида илмий изланишларни юқори даражада ташкил этиш ва маҳаллий бозорни импорт ўрнини боса оладиган кимёвий препаратлар билан таъминлаш борасида кенг қамровли чора-тадбирлар амалга оширилиб, муайян натижаларга эришилди. Бу борада маҳаллий хомашёлар асосида ишлаб чиқарилган нефт-газ саноати курилмаларида коррозия ва биокоррозия жараёни ҳамда қатлам ҳосил қилувчи тузларга қарши антикоррозион биоцидлар, ингибиторлар ва ионитларни алоҳида таъкидлш мумкин.

Бугунги кунда жаҳонда кимё саноатига замонавий технологияларни киритиш орқали янги турдаги органик бирикмалар синтез қилиш, улар асосида ноёб хоссаларга эга полимер ва пластик материаллар, эритувчилар, фунгицидлар, стимуляторлар, антибиотиклар, гармонлар, елим ва бўёқлар яратиш долзарб вазифалардан ҳисобланади. Фаворский, Гринъяр-Иоич ва диазотирлаш реакциялари асосида янги ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирларини синтез қилиш, маҳсулот унумини оширишда юқори самара берадиган механизмларни ишлаб чиқиш, экологик тоза, чиқиндисиз ресурс тежамкор технологияларни яратиш, ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирлари тозалиги, тузилиши ва хоссаларини замонавий физик-кимёвий усулларда аниқлаш, улардан кимёвий коррозияда ингибиторлар, биокоррозия жараёнига қарши биоцидлар, қатлам ҳосил қилувчи компонентлар учун ионитлар ва қишлоқ хўжалигида дефолиантлар сифатида қўллаш каби масалалар долзарб ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2008 йил 15 июлдаги ПҚ-916-сон «Инновацион лойиҳалар ва технологияларни ишлаб чиқаришга қўллашни рағбатлантириш бўйича қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»ги, 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442-сон «Ўзбекистон Республикаси саноатининг 2011-2015 йилларда ривожланиш истиқболлари тўғрисида»ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

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

Диссертация бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи. ¹Ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирларини синтез қилиш, ишлаб чиқариш технологияларини яратиш ва қўлланилиш соҳаларини кенгайтиришга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, Delft University of Technology (Нидерландия), Institute of Bio-Chemistry (Германия), Institute of Organic Chemistry (Дания), University of Ferrara (Италия), University of Lyon (Франция), Federal University of Campina Grande (Бразилия), West Virginia University (АҚШ), The University of Tokyo (Япония), University of Gulbarja (Ҳиндистон), Ain Shams University (Миср Араб республикаси), Christchurch University of Technology (Янги Зеландия), Korea Institute Science and Technology (Жанубий Корея), Institute of Organic Chemistry ва Institute of Organoelement Compounds (Россия), Aristotle University of Thessaloniki (Греция) олиб борилмоқда.

Ацетилен спиртлари, уларнинг уларнинг винил эфирлари синтези ва ишлаб чиқариш технологияларини яратишга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: ароматик ацетилен спиртларини турли хом-ашёлар, эритувчи ва катализаторлар асосида синтез қилинган, уларни ишлаб чиқариш технологиялари яратилган (Federal University of Campina Grande, Бразилия; Korea Institute Science and Technology, Seoul, Republic of Korea); ишқорий металллар, ишқорлар, комбинацияланган оғир металллар, минерал тузлар ва нанокатализаторлар ёрдамида ароматик ацетилен спиртлари синтез қилинган (Aristotle University of Thessaloniki, Греция; The University of Tokyo, Япония); ацетилен ва унинг гомологлари, элемент органик бирикмалар асосида спиртлар олиш технологиялари яратилган (Institute of Organoelement Compounds, Россия; Vienna University of Technology, Австрия); ацетилен спиртлари кимё, фармацевтика ва нефт-газ саноатида турли мақсадларда, винил эфирлари эса мум, резина, елим ва пластмассаларни олишда фойдаланилган (University of Gulbarja, Ҳиндистон; Institute of Bio-Chemistry, Германия; University of Ferrara, Италия; University of Lyon, Франция).

Дунёда ацетилен бирикмаларини синтез қилиш соҳасида қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда, жумладан ароматик ацетилен спиртларини синтез қилишда $\text{Et}_2\text{O}+\text{PhMe}+\text{Hex}$, $\text{TiCl}_4/\text{Me}_2\text{S}$, $\text{Et}_3\text{N}/\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ва $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$ селектив нанокатализатор қўллаш, нефт-газ ва кимё саноати чиқиндилари асосида ароматик ацетилен спиртлари ва винил эфирлари ишлаб чиқариш, ароматик ацетилен спиртларидан турли хил янги авлод витаминлар, гормонлар, антибиотиклар, антибактериологик биоцидлар яратиш, ҳароратга чидамли полимерлар, резина-каучук маҳсулотлари ва молекуляр электроника наноматериаллари олишда ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини янги тикувчи ва чокловчи агентлар сифатида

¹ Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи www.elsevier.com, www.fundamental-research.ru, www.elibrary.com, www.edunews.ru, Li Lin Synthesis acetylene alcohols of the based solvent $\text{Et}_3\text{N}/\text{Zn}(\text{OTf})_2$ systems. -Strasbourg, France. 2009. 642 p., Н.О.Раседач Technological processes acetylene monoalcohols. -Hamburg, 2005. 8014 p. ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

қўллаш орқали, йўналтирилган хусусиятга эга бўлган биологик фаол бирикмаларни яратиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Ацетилен бирикмалари кимёси, физикаси, технологияси ва қўлланилиши бўйича олиб борилаётган илмий-тадқиқот ишлари жадал ривожланмоқда.

Республикада ацетилен бирикмалари кимёси соҳасида бир қатор олимлар илмий изланишлар олиб борган, жумладан Т.С.Сирлибоев ацетилен асосида борадиган кимёвий жараёнларнинг фундаментал назарий қонуниятларини яратган. Д.А.Юсупов раҳбарлигида ацетилен углеводородлари асосида янги комплексонлар, ионалмашинувчи смолалар, туз қатлам ва коррозияга қарши ингибиторлар синтез қилинган ва уларни саноатда қўллаш жорий этилган. А.Г.Махсумов раҳбарлигида пропаргил спирти асосида хилма хил тузилишдаги мураккаб гетероциклик бирикмалари синтез қилинган ва уларнинг тиббиётда қўлланилиш соҳалари аниқлаган. А.Икромов ацетилен углеводородлари кимёсида турли хил гетероген-каталитик системалар қўллаш орқали маҳсулот унумини оширишга эришган ва янги катализаторларни саноатда қўллашга жорий этган. С.Э.Нурмонов томонидан молекуласида гидроксил гуруҳи сақлаган органик бирикмаларни виниллаш реакцияларининг технологияларини тадқиқ қилиш бўйича бир қатор ишлар амалга оширилган.

Хорижда ушбу йўналишда Б.А.Трофимов ва О.Н.Темкиннинг илмий ишлари ацетилен спиртлари винил эфирларини юқори асосли системалар асосида синтез қилишга бағишланган. Л.В.Снегур элемент органик бирикмалар асосида тўйинмаган спиртлар олиш технологиясини яратиш, А.А.Frignani ацетилен спиртларидан темир ва пўлат материалларини кислотали коррозиясига қарши ингибиторлар яратиш, М.Ф.Rodrigues нефт маҳсулотларидан углеводород (алкин) ларни ажратиш олишда гетероген катализаторларнинг родини таҳлил қилиш, С.С.Froese нефт микро-организмлари ва уларга қарши препаратлар ишлаб чиқиш, М.Wiggers ацетилен бирикмалари асосида смола, резина, елим ва пластмас-саларни эритувчи препаратлар ишлаб чиқариш, А.Viola винил эфирлари асосида полимер моддалар олиш технологиясини, J.M.Petersen ацетилен спиртларининг мураккаб винил ҳосилаларини ишлаб чиқиш, J.Okawa ацетилен спиртларини нанокатализаторлар иштирокида синтез қилиш, М.А.Hassan фуранни хлорли ҳосилаларидан тетрагидро-фуран эритмасида, литий бутиллат катализаторлари иштирокида ацетилен спиртларини юқори унумда олиш технологиясини яратиш, E.J.Corey ацетилен ва унинг гомологлари асосида олинадиган мономерларнинг резина саноатида қўллаш, R.V.Wannort ацетилен спиртларининг медицинада, Yumeng Xi нефт-газ саноатида қўллаш, В.А.Kulkarni эса ацетилен спиртлари замбуруғларга қарши биологик фаоллигини ўрганиш орқали ушбу йўналишнинг ривожланишига улкан ҳисса қўшганлар.

Ҳозирги пайтда ароматик ацетилен спиртлари ва винил эфирлари асосида турли хил эритувчилар, елимлар, бўёқлар, дори препаратлар, мономерлар, биоцидлар ва ингибиторлар сифатида қўлланилмоқда.

Мазкур диссертация турли усуллар ёрдамида ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирларини синтез қилиш, ишлаб чиқариш технологияларини яратиш, мавжудларини такомиллаштириш, уларнинг саноатда қўлланилиш соҳаларини аниқлаш каби муаммоларни ечишга йўналтирилган.

Мамлакатимизда олиб борилган тадқиқотларда ацетилен углеводородлари асосида янги органик бирикмаларни синтез қилиш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини тизимли равишда таҳлил қилиш, маҳаллий хом-ашёлардан кенг фойдаланиш, чиқиндиларни қайта ишлаш асосида қимматбаҳо, импорт ўрнини босувчи, саноатда мақсадли фойдаланиш мумкин бўлган материаллар ишлаб чиқариш технологияларини яратиш органик кимёнинг ушбу йўналишида тадқиқотларни амалга ошириш илмий-амалий аҳамиятга эга ҳисобланади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети ва Тошкент-кимё технология институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг «Ацетиленнинг гетероген ўзгаришлари учун маҳаллий хом ашёлар асосида катализаторлар ишлаб чиқаришнинг илмий асослари» (Ф7-13-ОТ-012420, 2012-2014 йй.), «Коррозияга қарши янги авлод биоцидларини технологиясини ишлаб чиқариш ва «Ўзбекнефтегаз» МХК нефт корхоналарида саноат тажриба синовидан ўтказиш» (КА6-001, 2012-2014 йй.) мавзусидаги амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади янги усуллар ёрдамида танланган ароматик ацетилен спиртлари ва винил эфирларини маҳаллий хомашё ва чиқиндилар асосида синтез қилиш, уларни ишлаб чиқариш технологияларини яратиш ҳамда мақсадли қўлланилиш соҳаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

турли усуллар ёрдамида фенилацетиленга айрим альдегидлар ва кетонларни таъсир эттириш орқали ароматик ацетилен спиртларини хар ҳил катализаторларни қўллаш орқали юқори унум билан синтез қилишни тадқиқ қилиш, олинган натижаларни кимёвий назариялар ва қонуниятларга таяниб тизимли таҳлил қилиш ва ароматик ацетилен спиртларини синтез қилишнинг нисбий самарадорлик қатори ва усулини илмий асослаш;

танланган ароматик ацетилен спиртларини ацетилен иштирокида $\text{MON} + \text{DMCO} \div \text{DMFA}$; $\text{CsF} + \text{MON} + \text{DMCO}$ ва $\text{MON} / \text{C}_{\text{фаол}}$ каталитик системалари асосида виниллаш, шунингдек айрим тўйинмаган карбон кислоталар билан этерификация реакцияларини олиб бориш орқали мос равишдаги винил эфирларни синтез қилиш жараёни учун энг мақбул шароитларни аниқлаш;

ароматик ацетилен спиртлари ва винил эфирларни ҳосил бўлиш унуми ва кимёвий реакцияларнинг боришига ҳарорат, реакция давомийлиги, эритувчилар, катализаторлар ва бошланғич моддалар концентрацияси, миқдори ва табиати таъсирлари, реакция кинетикаси ва механизмларини назарий қонуниятлар ёрдамида, хоссаларини физик-кимёвий усулларда,

квант-кимёвий ҳисоблашларини замонавий компьютер дастурлари асосида аниқлаш;

ароматик ацетилен спиртлари ва винил эфирларни ишлаб чиқаришнинг иқтисодий самарадор, экологик хавфсиз, чиқиндисиз, энергия ва ресурстежамкорлик ишлаб чиқариш технологияларини тадқиқ қилиш;

ароматик ацетилен спиртларини Фаворский, Гриньяр-Йоцич ва диазотирлаш реакцияларида, винил эфирларини гомоген ва гетероген каталитик виниллаш ҳамда этерификация реакцияларида синтез қилишнинг қулай усулларини ишлаб чиқиш;

синтез қилинган ароматик ацетилен спиртларининг нефт ва газни қайта ишлаш металл ва пўлат қурилмаларида биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши антикоррозион хусусиятларини аниқлаш;

ингибитор сифатида яратилган ароматик ацетилен спиртлари винил эфирини нефт-газ маҳсулотларидан олтингугуртли бирикмаларни комплекс ажратиб олувчи препаратлар сифатида қўллашнинг янада такомиллашган йўллари ишлаб чиқиш.

ароматик ацетилен спиртлари фосфатли тузларини ва винил эфирининг тиодигликолларини синтез қилиш орқали улардан саноатда қатлам ҳосил қилувчи компонентларга қарши ингибиторлар ва резина-каучук ишлаб чиқаришда боғловчи (чокловчи) агентлар сифатида амалиётга тадбиқ этиш бўйича таклифлар киритиш.

Тадқиқотнинг объекти ароматик ацетилен спиртлари, винил эфирлари, гомоген ва гетероген катализ, биологик фаол моддалар, нефт таркибидаги бактерия ва замбуруғлар, туз қатлам ҳосил қилувчи компонентлар, магний органик бирикмалар, турли катализатор ва эритувчилардан иборат.

Тадқиқотнинг предмети фенилацетилен, анилин, кротон альдегиди ва кетонлар, ароматик ацетилен спиртлари, винил, акрил, метакрил эфирлар, юқори асосли система ва катализатор, туз қатлам ҳосил қилувчи компонентлар, нефтнинг олтингугуртли бирикмалари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида гомоген ва гетероген катализ, синтез, замонавий спектроскопия усуллари, квант-кимёвий ва элемент таҳлили, хроматография ва физик-кимёвий тадқиқот усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

$\text{KOH} + \text{TГФ}$ ва $\text{NH}_3 + \text{KOH} + \text{CH}_3\text{OH}$ гомоген-каталитик системаларда, магний органик бирикмалар асосида ва диазотирлаш реакциялари ёрдамида янги ароматик ацетилен спиртлари синтез қилинган ҳамда ароматик ацетилен спиртларини синтез қилиш нисбий самарадорлик қатори ва усули аниқланган;

кетонлар молекуласининг тузилиши, $>\text{C}=\text{O}$ гуруҳи атрофида тўғри тармоқланган ва ҳажмдор радикалларнинг ароматик ацетилен спиртлари синтези жараёнига ва маҳсулот унумига таъсири аниқланган;

илк маротаба ароматик ацетилен спиртларини юқори асосли каталитик система (MOH-CsF-DMCO) ва гетероген-каталитик компонентлар

(МОН/С_{фаол.}) иштирокида ацетилен билан виниллаш, айрим тўйинмаган карбон кислоталар билан этерификация реакциялари асосида янги винил эфирлари синтез қилинган;

илк бор магний органик бирикмалар асосида ароматик ацетилен спиртлари, гетероген-каталитик усулда ароматик ацетилен спиртлари винил эфирлари синтез қилиш технологиялари яратилган;

илк бор синтез қилинган ароматик ацетилен спиртлари нефть-газ саноати пўлат ва металл конструкцияларида биокоррозия жараёнига қарши биоцидлар сифатида қўлланилган;

нефть ва газ таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни ажратиб олишда синтез қилинган ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

ароматик ацетилен спиртлари ва винил эфирларини ишлаб чиқаришнинг самарадор технологиялари жорий этилган, жараённинг материал баланслари ва кутилаётган иқтисодий самарадорлиги ҳисобланган, технологик жараённинг регламенти яратилган;

нефть-газ саноатида ароматик ацетилен спиртларидан микроорганизмларга қарши биоцидлар, винил эфирлари эса олтингугуртли бирикмалардан тозаловчи препарат ҳамда қишлоқ хўжалигида дефолиантлар сифатида қўлланилган;

ароматик ацетилен спиртларининг фосфатли ҳосилалари саноат оқава сувларида қатлам (чўкма) ҳосил қилувчи тузларга қарши ингибитор сифатида, винил эфирлари резина-каучук саноатида чокловчи сифатида амалиётга жорий қилиш шароитлари аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Олиб борилган тажриба натижаларининг илмий асосланганлиги, лаборатория тажриба натижалари Nuper Chem Activation 7,0 пакети STAT дастури ёрдамида математик моделлаштирилган, синтез қилинган бирикмаларнинг унуми ва тозаллиги ЛХМ-8МД хроматографида аниқланган, тузилиши эса Tesla BS 567А (100МГц) ҳамда Specord IR-75 спектрофотометрларида исботланган, таркиби элемент анализ қилинган, электрон тузилиши ва квант-кимёвий катталиклари ACDFREE12 дастурида тадқиқ қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирларини синтез қилишда жараён боришига эритувчи ва фаол катализаторлар танланиши, реакция боришига кетонлар тузилиши, молекуляр массаси, углерод атомлари сони, радикалларнинг фазовий ҳолати, карбокатион ва карбоанионларнинг ҳосил бўлиш даври, >C=O гуруҳига нисбатан радикалларнинг симметрик ёки носимметрик ҳолати, электрон булутлар зичлиги ва жойлашуви таъсирларининг илмий қонуниятлар билан изоҳланиши ишнинг илмий аҳамиятини белгилайди.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти нефть таркибидаги микроорганизмларга қарши ароматик ацетилен спиртларининг юқори бактериостатик ва бактерицидлик фаоллиги, ароматик ацетилен спиртлари

винил эфирлари нефт таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни комплекс ажратиб олувчи препаратлар ёки қишлоқ хўжалигида дефолиантлар сифатида қўллаш, ароматик ацетилен спиртлари фосфатли ҳосилаларидан саноат оқова сувларида қатлам (чўкма) ҳосил қилувчи металл сульфатлари, карбонатлари ва бошқа тузларига қарши, винил эфирларининг тиодигликолларидан резина-каучук саноатида чокловчи сифатида фойдаланиш асосида иқтисодий самарага эришишдан иборат.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Синтез қилинган ароматик ацетилен спиртлари ва винил эфирлари асосида биологик фаол бирикмалар яратиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

ацетилен спиртларини олиш усулига Ўзбекистон Республикасининг ихтирога патенти (№IAP 05066, 21.07.2015 й.) олинган. Ишлаб чиқилган усул янги катализаторлар асосида спиртларни олишда маҳсулот унумини сезиларли даражада оширишга хизмат қилган;

нефть ва газни қайта ишлаш корхоналарида металл қурилмаларнинг биологик емирилиш жараёнига қарши яратилган янги ингибиторлар «Муборакнефтегаз» УШКда жорий этилган (2016 йил 11 февралдаги №714/43-67-сон маълумотномаси). Мазкур тадқиқотлар нефть таркибини биокимёвий таҳлил қилишда ва нефть-газни қайта ишлаш металл конструкциялари эксплуатацион самарадорлиги ошишига имкон яратган;

ароматик ацетилен спиртлари винил эфирлари нефть ва нефть маҳсулотлари таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни ажратиб олувчи препаратлар сифатида Бухоро нефтни қайта ишлаш заводида жорий этилган (2016 йил 28 мартдаги №30-19/1145-сон маълумотномаси). Ушбу тадқиқотлар нефтнинг техник кўрсаткичларини пасайтирувчи олтингугуртли бирикмалар миқдорини камайтириш ва маҳсулот сифатини ошириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 22 та халқаро ва республика миқёсидаги илмий-амалий анжуманларда, жумладан, «Химии и химической технологии» (Қарағанда, Қозоғистон, 2012); «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии» (Новосибирск, Россия, 2013); «Современные проблемы и пути освоение нефтегазового потенциала недр» (Ташкент, 2013); «High-Tech in Chemical Engineering-2014» (Москва, Россия, 2014); «Ruscatalysis-II» (Самара, Россия, 2014); «News of Science and Education» (Шеффилд, Буюк Британия, 2015); «Moderni vymozenosti vedy-2015» (Прага, Чехия, 2015); «Europejska Nauka XXI Powieka» (Прземысль, Польша, 2015); «Europacat-XII» (Казань, Россия, 2015); «Catalyst design: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, Россия, 2015); «Innovative Technological in Science» (Дубай, Бирлашган Араб Амирликлари, 2016); конференцияларда маъруза қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 22 та илмий иш чоп этилган ва 1 та ихтирога патент олинган, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган

илмий нашрларда 11 та мақола, жумладан, 7 таси республика ва 4 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация тузилиши кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 196 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотни илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларни илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

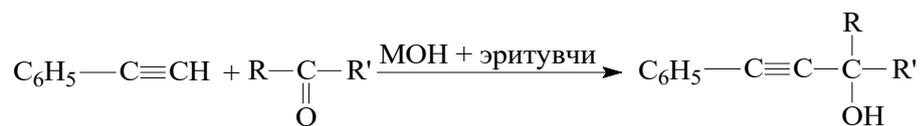
Диссертациянинг «**Ацетилен спиртлари ва уларни винил ҳосилалари синтези, хоссалари ҳамда ишлаб чиқариш технологиялари**» деб номланган биринчи бобида ацетилен спиртлари (АС) ва уларнинг винил эфирлари (ВЭ) турли усулларда синтез қилиш жараёни, ишлаб чиқариш технологиялари, уларнинг физик-кимёвий хоссалари, улар асосида борадиган кимёвий жараёнлар ҳамда қўлланилишига оид хорижий ва маҳаллий адабиётлар таҳлили келтирилган.

Мавзунинг долзарблиги ва муҳимлиги асосланган, ароматик ацетилен спиртлари (ААС) ва уларнинг ВЭ синтез қилиш, ишлаб чиқариш технологияларини такомиллаштириш, улардан кенг масштабда фойдаланиш зарурлиги ҳақида хулосалар қилинган.

Диссертациянинг «**Ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил ҳосилаларининг олиниш усуллари ҳамда физик-кимёвий хоссалари**» деб номланган иккинчи бобида тадқиқотни олиб бориш учун зарур кимёвий бирикмалар, катализатор ва эритувчилар тавсифи, ААС ни Фаворский, Гринъяр-Иоцич ва diazotirlash усулида синтез қилиш, уларнинг ацетилен ва айрим тўйинмаган карбон кислоталар билан реакцияларини ўтказиш усуллари, ҳамда ААС ва ВЭ ишлаб чиқиш техник параметрлари келтирилган.

Диссертациянинг «**Маҳаллий хом ашёлар асосида ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил ҳосилаларини турли (гомоген ва гетероген каталитик) усулларда олиниши**» деб номланган учинчи бобида танланган ААС ва уларни ВЭ синтези жараёнлари тизимли баён этилган.

Фаворский усулида фенилацетилен (ФА) га ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон, диэтилкетон, метилизопропилкетон, пинокалин, ацетофенон ва кротон альдегидини таъсир эттириб мос равишдаги ААС: 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 (I), 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 (II), 3-этил-1-фенилгексин-1-ол-3 (III), 3-этил-1-фенилпентин-1-ол-3 (IV), 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 (V), 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3 (VI), 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 (VII) ва 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 (VIII) синтез қилинган ва реакция схемаси қуйидагича таклиф этилган.



Бунда: $RR' = -\text{CH}_3$; $R = -\text{CH}_3$, $R' = -\text{C}_2\text{H}_5$; $R = -\text{CH}_3$, $R' = -\text{C}_3\text{H}_7$; $RR' = -\text{C}_2\text{H}_5$; $R = -\text{CH}_3$, $R' = \text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7$,
 $R = -\text{CH}_3$, $R' = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $R = -\text{CH}_3$, $R' = -\text{C}_6\text{H}_5$, $R = -\text{H}$, $R' = -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$,
эритувчи- диэтилэфир (ДЭЭ), тетрагидрофуран (ТГФ)

ААС синтез қилиш жараёнига турли омиллар- ҳарорат, реакция давомийлиги, эритувчи ва катализаторлар табиати, бошланғич моддалар мол миқдори нисбатлари таъсирлари тизимли равишда таҳлил этилди (1-жадвал)

Реакция 8 соатда ўтказилса ФА ва кетонлар етарли даражада ўзаро таъсирлашиб юқори унум билан ААС олинади. Реакция давомийлиги 10 соатга ортиши билан спиртлар молекуласидан сув чиқиб кетишидан уларнинг қисман олигомерланиши, қайтадан дастлабки моддаларга айланиши, бошланғич моддаларнинг конденсацияланиши ёки ФА полимерга учраши натижасида маҳсулот унуми камайиб боради.

Қўлланилган LiOH ва NaOH га нисбатан KOH нинг асослилиги юқорилиги, жараёнда ҳосил бўладиган калий алькоголятнинг осон гидролизланиши ҳисобига ААС юқори унум билан синтез қилинди.

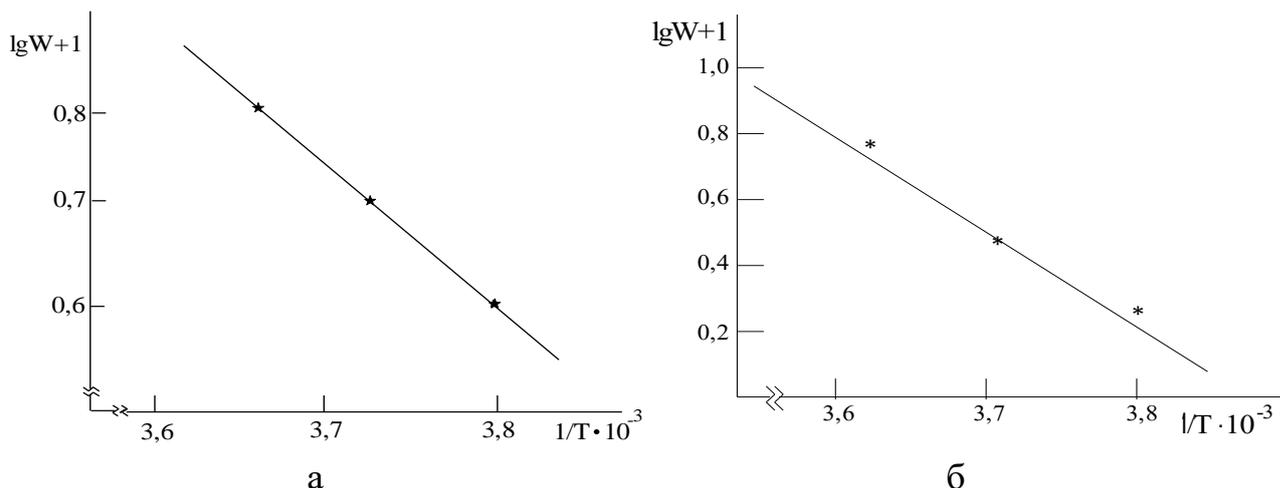
Қўлланилган эритувчилар орасида ДЭЭ га нисбатан ТГФ да муҳитнинг кутбилиги ортиши билан фаол комплексларнинг ҳосил бўлиши, реакциянинг тезлик константаси ортиши, ишқорларнинг эритма ҳолига ўтиб бошланғич моддаларда фаол марказ бўлиши учун қулай гомоген каталитик муҳит яратиши натижасида спиртлар унуми ортиб боради.

Кислород атомининг электрон жуфтлари ДЭЭ да бир текисликда тақсимланган, ТГФ да эса манфий заряд халқа бўйлаб делокалланган ҳолатда бўлганлиги учун МОН ни каталитик фаоллигини оширади, бу реакцияда ҳосил бўладиган ацеталлар, ацетиленидлар ва алькоголятларнинг гидролизланишини тезлаштиради.

Тадқиқотлар $-10 - 10^\circ\text{C}$ оралиғида олиб борилганда маҳсулот унуми 0°C да максимум чиқиши кузатилди. Реакция -10°C да олиб борилганда МОН суспензия ҳосил қилиши қийинлашувидан системада каталитик фаол марказларни кам ҳосил қилиши, заррачаларнинг ўзаро таъсирлашуви секин бўлишидан ААС унуми паст чиқади. 0°C да эса бошланғич моддалар ва эритувчининг молекулаларида ҳаракат тезлиги ортиб, уларнинг заррачалари ишқорлар билан юқори энергияга эга бўлган фаол молекулалар ҳосил қилади. Фаол молекулалар сони ортиши билан улар орасида ўзаро нуклеофиль бирикиш реакцияси ҳам осон боради, ацетиленидлар ва алькоголятлар беқарорлиги ортиб боради, натижада ААС унуми ортади. Шунингдек жараён 0°C ҳароратда олиб борилса, системадаги алькоголят ва ацетиленидларнинг молекуласидаги ион боғлари осон узилиб катионлар ҳосил бўлади, бу эса ФА нинг кетонлар билан бирикишини тезлаштиради. Ҳарорат 10 ёки 20°C га оширилса системадаги ААС қисман полимерланиши, смоласимон маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши, катализаторлар, эритувчи ва кетонлар билан реакцияга киришиб қўшимча моддалар- ацеталлар, полуацеталлар, винил спиртлар ҳосил бўлиши ҳисобига маҳсулот унуми камайиши кузатилди.

ААС унумига реакция давомийлиги, харорат, эритувчи ва катализаторлар табиати таъсири

Харорат, °С	Катали- затор	Реакция вақти, соат	ААС унуми, %															
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
			Эритувчи ДЭЭ								Эритувчи ТГФ							
-10	LiOH	6	19,0	16,5	16,0	15,2	14,8	13,0	24,3	13,1	25,5	22,5	21,0	19,0	17,3	15,2	29,6	17,8
		8	22,3	19,0	18,5	18,0	17,6	15,8	26,2	14,6	29,1	26,6	25,3	24,5	23,2	20,3	37,2	26,3
		10	20,0	17,3	17,2	17,1	16,0	15,0	24,8	14,0	28,3	24,4	23,1	22,2	21,0	18,7	37,0	20,3
	NaOH	6	26,2	24,0	22,8	22,2	21,0	18,3	31,0	25,5	31,6	30,6	29,8	26,0	28,7	25,3	36,7	32,6
		8	29,8	28,0	27,6	27,4	26,0	25,6	39,5	33,4	36,0	34,4	34,2	33,6	33,0	31,0	43,8	37,6
		10	27,3	26,3	26,0	25,3	24,6	22,5	38,0	32,1	35,3	32,7	32,0	31,4	30,9	27,4	41,3	36,0
	KOH	6	51,3	53,7	48,7	46,5	44,0	39,6	61,2	45,1	64,1	56,6	52,0	48,8	46,3	43,2	65,0	49,4
		8	66,6	57,6	52,3	50,0	48,6	46,2	69,0	53,0	68,4	61,1	58,8	55,8	53,7	47,0	71,3	58,2
		10	56,2	54,0	52,2	48,7	46,5	43,3	63,3	48,2	67,6	60,0	56,0	54,0	52,0	45,8	70,7	55,6
0	LiOH	6	34,0	31,4	28,8	25,3	24,4	22,0	32,6	26,5	37,8	33,5	32,2	31,0	28,4	26,5	39,4	51,3
		8	39,4	33,5	32,4	32,1	30,0	24,6	42,4	32,0	42,6	36,0	35,2	34,7	34,0	29,6	46,4	58,7
		10	33,4	28,5	27,4	27,0	26,7	23,4	38,0	23,7	40,3	34,4	34,0	32,9	32,7	29,1	45,5	52,0
	NaOH	6	41,1	42,4	39,2	36,5	35,8	30,0	45,0	29,1	46,8	43,0	42,1	40,3	39,0	36,5	49,7	57,2
		8	48,6	45,0	42,0	42,3	41,1	37,4	52,4	42,2	52,4	50,5	48,1	47,7	47,3	43,2	55,8	65,2
		10	37,5	35,7	34,2	33,2	33,0	32,5	49,0	26,0	51,1	49,3	47,0	46,0	45,8	41,3	54,2	62,0
	KOH	6	69,5	65,1	58,2	56,6	49,5	45,1	70,2	55,5	73,3	67,6	62,2	58,3	55,3	51,3	78,4	62,2
		8	74,1	66,2	65,0	63,1	62,3	54,1	78,3	65,0	81,4	72,1	69,0	66,8	65,3	57,6	85,3	70,4
		10	61,8	55,5	54,2	54,0	53,2	48,8	75,2	58,5	80,0	71,3	68,2	65,0	64,0	55,7	83,8	67,5
10	LiOH	8	24,8	22,2	21,5	21,0	20,3	18,5	26,8	21,0	31,7	29,4	29,0	28,3	27,0	22,2	35,4	28,2
		10	23,0	21,1	19,5	18,0	17,3	16,8	24,6	18,7	30,1	28,2	27,0	26,0	25,3	20,7	34,8	27,0
	NaOH	6	31,0	28,7	26,9	25,3	24,7	22,4	41,0	23,7	34,4	31,1	30,7	30,5	30,3	28,3	38,5	30,0
		8	33,0	30,6	29,0	27,0	26,8	24,2	43,1	25,7	39,2	37,4	37,0	36,4	36,0	31,0	47,7	36,0
		10	32,2	29,3	27,7	26,8	25,0	23,6	42,2	25,1	37,9	35,3	35,0	34,7	34,5	31,3	46,8	34,8
	KOH	6	58,5	43,5	42,1	40,1	39,4	41,3	62,0	44,2	61,1	52,3	51,7	51,1	49,2	46,3	70,0	52,2
		8	71,5	47,9	46,6	46,0	45,5	44,1	58,3	48,0	73,0	64,7	62,8	59,0	56,2	52,0	76,8	63,0
		10	66,0	45,0	44,8	44,4	44,2	43,2	56,0	44,3	72,2	63,1	61,0	57,0	55,5	51,1	76,2	58,0



1-расм. ААС син-тезида $\lg W$ нинг $1/T$ га боғлиқлиги

а) (I) синтези учун, б) (II) синтези учун

Олинган натижалар асосида эритувчилар ва катализаторларнинг ААС унумига ижобий таъсир этиш қатори топилди.

ААС синтез қилиш жараёни кинетикаси тадқиқ қилинди, олинган натижалар асосида $\lg W$ нинг $1/T$ боғлиқлик графиги асосида Аррениус усули (1-расм) бўйича реакцияларнинг фаолланиш энергиялари (намуна сифатида I=10,06ккал/моль ва II=9,16ккал/моль) ҳисобланди.

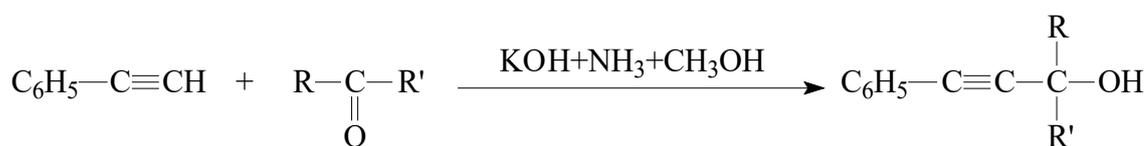
Тадқиқот натижалари асосида ААС синтез қилиш учун энг муқобил шароит қилиб жараён КОН нинг ТГФ эритмасида, 0 °С ҳароратда, реакция 8 соат давомида олиб борилган ҳолат танланди.

2-жадвал

**ААС унумига катализатор ва эритувчилар табиати таъсири
(реакция давомийлиги 90 минут, ҳарорат -20°C)**

Эритувчи	Катализатор	Маҳсулот унуми, %						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
CH ₃ OH	NaOH	88,8	84,6	83,0	77,8	71,6	69,6	92,0
	KOH	94,6	91,2	87,0	85,3	77,6	74,3	96,3
C ₂ H ₅ OH	NaOH	86,0	82,0	77,0	74,2	69,6	66,8	87,3
	KOH	88,2	85,0	82,2	78,2	71,0	70,2	93,0
изо- C ₃ H ₇ OH	NaOH	76,0	72,0	70,0	66,5	62,2	61,0	79,0
	KOH	83,0	79,5	76,8	72,6	67,7	65,1	87,3
изо- C ₅ H ₃₁ OH	NaOH	66,4	61,1	58,0	56,3	51,3	49,8	68,4
	KOH	68,0	64,2	62,3	59,3	55,0	53,4	75,0

ААС гомоген шароитда суяқ аммиак иштирокида синтез қилиш тадқиқ қилинди. Жараён ишқорларнинг метил, этил, изопропил ва изоамил спиртлари билан ҳосил қилган суспензиясида олиб борилди.



Жараён 30-120 минут давомида, 30 атм. босимида, ҳарорат -10 дан -50 °С интервалларда олиб борилди. ААС ҳосил бўлишига бошланғич моддалар мол миқдорлари нисбати таъсири ўрганилди.

Жадвалдан кўриниб турибдики танланган спиртлар орасида метанол водород боғ ҳосил қилувчи кучли протон эритувчи бўлганлиги учун, ўзидан H^+ ажратиб, катализаторнинг OH^- гуруҳи билан бирикиб олади ва системада эркин ҳолда металл ионини пайдо қилади. Металл ионлари жуда фаол ва кучли қайтарувчи бўлганлиги учун ААС алькоголятларининг кўп миқдорда ҳосил бўлишига замин яратади, натижада жараён бориши тезлашади.

ААС унуми асослилик хоссаси кучли бўлган KOH катализаторида, CH_3OH эритмасида максимум унумда чиқишининг сабаби фикримизча, унинг юқори кислота хоссасини бериши, кучли сольватловчилик хусусияти ёки калий алькоголятнинг осон эриши ва гидролизланиши сабабли ўзида юқори фаолликни сақлайди ва ААС ҳосил бўлишига ижобий таъсир этади.

ААС унумига бошланғич моддалар мол миқдори таъсирлари ўрганилди.

3-жадвал

ААС унумига бошланғич моддалар мол миқдорларининг таъсири (реакция давомийлиги 90 минут, ҳарорат -20°С, эритувчи метанол)

Миқдорий нисбатлар			Маҳсулот унуми, %						
RCOR'	NH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	1	1	62,3	56,4	54,2	51,2	47,6	45,0	71,3
1	3	1	76,9	72,0	69,2	68,0	61,3	58,3	79,5
1	6	1	86,5	84,0	82,0	79,5	75,0	72,0	89,5
1	6	3	94,6	91,2	87,0	85,3	77,6	74,3	96,3

Жадвалдан кўринадикки, аммиак миқдори кетонларга нисбатан 6 марта, FAg га нисбатан 2 баробар кўп олинганда ААС максимум, қўшимча маҳсулотлар унуми минимум даражада ҳосил бўлиши аниқланди. Кетонлар молекуласида углерод атомлари ва тармоқланиш сони ортиб бориши билан маҳсулот унумининг камайиб бориши, таркибида фенил радикали тутган ацетофенонда энг максимум унум билан VII синтез қилинди. Унинг унуми юқори чиқиши, ацетофенон молекуласида диссоция константаси юқори, кучли индукцион таъсирга эга бўлган фенил гуруҳининг мавжудлигидир.

Тадқиқот натижаларига кўра суюқ аммиак иштирокида ААС синтез қилинганда маҳсулот унуми, KOH-TGF системасига нисбатан; I- 81,4 дан 94,6%, II- 72,1 дан 91,2%, III- 69,0 дан 87,0%, IV- 66,8 дан 85,3%, V- 65,3 дан 77,6%, VI- 57,6 дан 74,3% ва VII- 85,3% дан 96,3% гача ошганлиги кузатилди. ААС синтез қилишда суюқ аммиакнинг таъсири қуйидагилардан иборат:

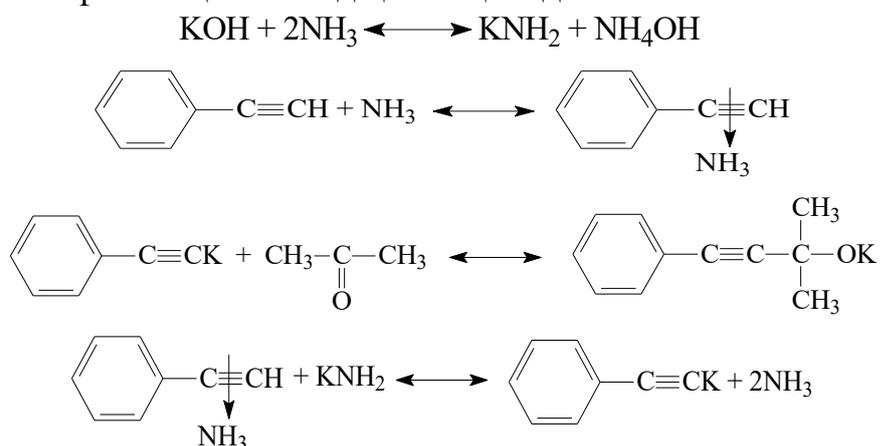
-аммиак ФАнинг учбоғига ориентацион таъсири этиб, унинг молекуласидаги водород атомининг ҳараткатчанлигини янада оширади, натижада ишқорлардаги металл атомлари ҳаракатчан водород ўрнига осон келиб бирикиб фенилацетиленидлар ҳосил бўлишига замин яратади;

-аммиак ишқор молекуласидан ОН гуруҳини осон сиқиб чиқариб каталитик фаол MNH_2 ни ҳосил қилади ва у ФА билан осон таъсирлашиб мос равишда фенилацетиленид ҳосил қилади;

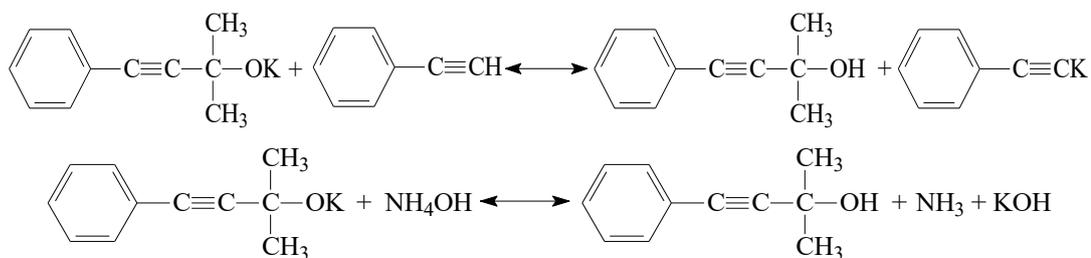
-кетонлар ФАга нисбатан фенилацетиленидлар билан осон нуклеофиль бирикиш реакциясига киришади, чунки ФА водородига нисбатан фенилацетилениднинг металл атомлари каталитик фаол ва унинг карбонил гуруҳидаги кислород атомига таъсир этиши юқори бўлади;

Турли органик бирикмалар асосида ацетилен спиртларини синтез қилиш бўйича олиб борилган илмий тадқиқотлар натижалари ва илмий адабиётларда келтирилган маълумотлар, жумладан Yin Ngai Sum, Shuai Pu, K.A. Tanaka, R.W.Wannort, L.Brandshma, Б.А.Трофимов ва О.Н.Темкинларни илмий изланишлари, ҳамда улар томонидан исботланган назарий қонуниятлар ва хулосаларга таянган ҳолда ААС синтез қилиш жараёни реакция механизмлари таклиф қилинди. Намуна сифатида ФА нинг ацетон билан таъсирлашуви реакциясининг механизми келтирилмоқда.

1-реакция механизми. Таклиф қилинган реакция механизмидан кўриниб турибдики ААС олишда аммиак дастлаб ишқор билан каталитик фаоллиги юқори бўлган калий амидни ҳосил қилади. Кейин аммиак фенилацетилени молекуласидаги учбоғни фазовий ориентациялаш натижасида системада оралиқ маҳсулотни ҳосил қилади. Системадаги калий амиди молекуласидаги учбоғ, аммиак ёрдамида фазовий қопланган ФА билан осон реакцияга киришиб калий фенилацетиленид ҳосил қилади.

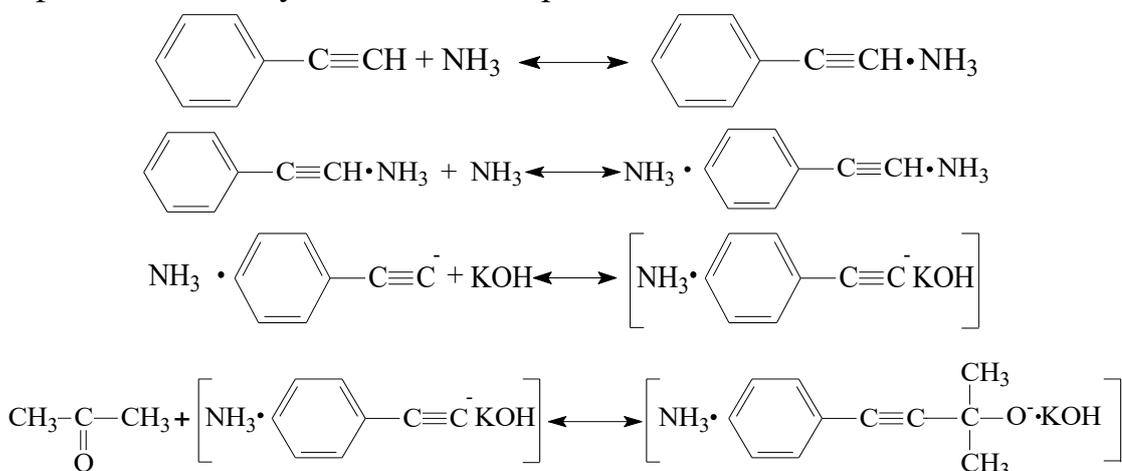


Калий фенилацетиленид молекуласидаги калий атомининг ҳаракатчанлиги фаол бўлганлиги учун ацетон молекуласидаги кислород атомига кучли ҳужум қилиши натижасида ароматик ацетилен спиртининг алкоголятига айланади. Жараёнда алкоголят ва фенилацетиленид ҳосил бўлиши қанчалик тез ва кўп миқдорда бўлса маҳсулот унумининг ҳам юқори чиқиши кузатилади.

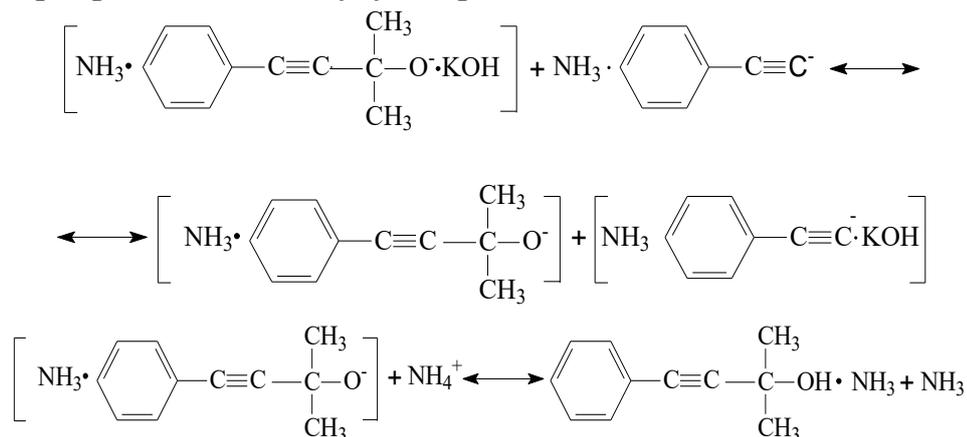


Реакцияда ҳосил бўлган оралик маҳсулот, яъни алкоголят бир вақтнинг ўзида ҳам ФА нинг калийли тузи ва системадаги оралик маҳсулот аммоний гидроксиди билан таъсирлашувидан мос равишдаги 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 га айланади.

2- реакция механизми. ААС 2-метил-4-фенил-бутин-3-ол-2 ни суюқ аммиак иштирокида син-тез қилиш реакцияси, радикал механизм бўйича ҳам таклиф қилинди ва қуйидагича тасвирланди.

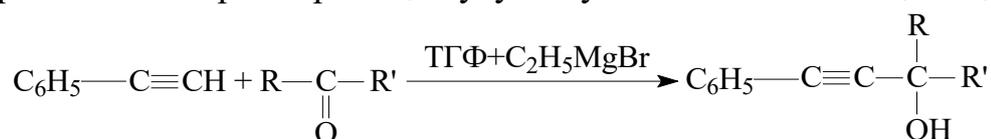


ААС синтез қилишда ҳосил бўладиган асосий маҳсулот бўлган 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 ва қўшимча маҳсулотлар-нинг тозалиги, таркиби ва тузилишлари физик кимёвий усул-лар билан таҳ-лил қилинди.



Альдегид ва кетонлар молекуласидаги карбонил гуруҳдаги углерод-кислород боғининг узилиши ҳисобига реакция кетади. Карбонил гуруҳидаги электронлар булути (зичлиги) кислород атомига томон силжиган бўлади, яъни углерод атомида мусбат зарядларнинг зичлиги, кислородда эса манфий зарядларнинг зичлиги ортади ва у углеродга нисбатан электроманфий зарядланган бўлиб қолади, карбонил гуруҳ эса қутбланади. Қутбланиш натижасида карбонил гуруҳнинг углероди электрофиль хоссага эга бўлиб,

нуклеофиль реагентлар билан бирикади. Альдегид ва кетонларнинг ушбу хоссаларига таяниб Гриньяр-Иоцич усули бўйича ААС синтез қилинди.



Магний органик бирикмалар асосида ААС синтез қилиш жараёни, 0-10°С ҳароратда ДЭЭ ва ТГФ эритмаларида, 2-6 соат давомида олиб борилди. Бошланғич маҳсулотлар миқдори эквимольяр нисбатда олинди (4-жадвал).

Жараён ДЭЭ га нисбатан ТГФ эритмасида олиб борилганда ААС юқори унумда синтез қилинди. Бунинг сабаби ДЭЭ эритмасидаги алкил галогенидга магний металининг секин таъсири, ТГФ эритмасида жараён жуда тез бориши ва кўп миқдорда Гриньяр реактивининг ҳосил бўлиши аниқланди. ТГФ да манфий заряднинг халқада кучли делокаллангани учун жуда кучли асос хоссасини беради. Бу эса Гриньяр реактивининг катион қисмини сольватлайди. Бундан ташқари ТГФ нафақат эритувчи, балки катализатор вазифасини ҳам бир вақтда бажариб беради.

4-жадвал

Гриньяр-Иоцич усули бўйича ААС синтези

Реакция давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Эритувчи ДЭЭ								
2	75,0	68,4	64,4	61,3	56,4	53,0	50,0	64,3
4	78,6	71,8	69,6	65,2	60,6	55,9	54,7	68,0
6	67,3	62,4	57,0	54,8	52,4	45,2	42,7	58,6
Эритувчи ТГФ								
2	87,4	83,5	82,0	76,0	74,5	69,3	66,0	79,0
4	89,6	85,0	80,0	78,2	75,2	71,0	68,7	81,2
6	82,2	77,6	73,0	71,3	69,5	63,2	57,3	70,6

Жараён 2 соат давомида олиб борилганда альдегид ва кетонлар конденсацияга учраб қолиши ёки енолланиши натижасида бошланғич моддалар тўлиқ реакцияга киришмайди ва кам унум билан ААС синтез қилинди. Реакция 6 соатда олиб борилганда эса реакцияда ҳосил бўладиган спиртларнинг кўшимча бирикмалар- дипнон, трифенилбензол, мезитилен оксиди, фрон, оксоний типидagi тузлар, ацеталлар, галогенли ҳосилаларга айланиб қолиши ҳисобига унумнинг камайишига олиб келди. ТГФ эритмасида реакция давомийлиги 4 соатда олиб борилганда юқори унум билан I= 89,6%; II= 85,0%; III= 80,0%; IV= 78,2%; V= 75,2%; VI= 71,0%; VII= 68,7% ва VIII= 81,2% синтез қилинди ва муқобил шароит қилиб олинди.

ААС Фаворский ва Гриньяр-Иоцич усулида синтез қилишни ўрганиш билан бир қаторда биринчи марта диазотирлаш усулида анилин асосида танланган спиртларни синтез қилиш реакциялари ҳам тадқиқ қилинди.

Жараён ДМСО ва ДМФА эритмаларида, 4-10 соат интервалларида, 80-140 °С ҳарорат оралиғида олиб борилди. Катализаторлар сифатида LiOH, NaOH ва KOH дан фойдаланилди.

5-жадвал

ААС ВЭ унумига катализатор KOH нинг миқдори таъсири (эритувчи ДМСО, ҳарорат 120 °С, реакция давомийлиги 8 соат)

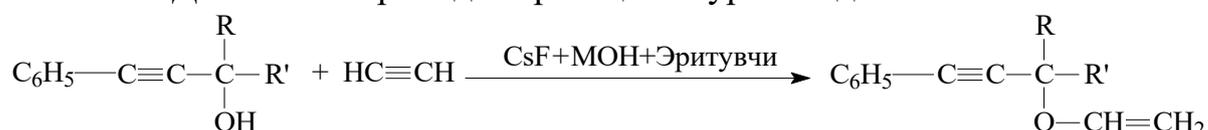
Катализатор KOH миқдори, %	Маҳсулот унуми, %							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
5	48,6	44,2	43,2	42,6	41,2	37,5	56,7	44,0
10	58,4	53,0	51,0	48,7	47,8	42,5	62,4	55,7
15	53,0	48,0	46,2	45,6	44,4	39,6	58,0	46,5

Виниллаш жараёни ДМСО эритмасида олиб борилганда ДМФА га нисбатан селектив бўлиши аниқланди. ДМСО кутбли апротон эритувчи ҳисобланиб, нуклеофиль реакцияларнинг боришига ижобий таъсир этади. У молекуласида умумлашмаган электрон жуфти сақлаганлиги сабабли системадаги алькоголятлар, ацетиленидлар ва катализаторларни осон эритади ва жараён боришини барқарорлаштиради, MOH билан асосли система ҳосил қилиб уларнинг асослигини оширади, натижада қўшимча моддалар миқдори камаяди, ААС ВЭ ҳосил бўлиш самарадорлиги ортади.

Жараёнда дастлаб ААС билан MOH оралиқ бирикма- алькоголятлар ҳосил қилади, сўнгра улар ацетилен билан бирикиб ВЭ ни ҳосил қилади. Қўлланилган катализаторлар орасида асослиги юқори бўлган KOH да (катализатор миқдори 10%) ААС ВЭ максимум унум билан чиқиши аниқланди. Бунда калий алкоголяти литий ва натрий алкоголятларига нисбатан каталитик фаол бўлганлиги учун ВЭ ҳосил бўлиши юқори бўлади.

ААС ни виниллаш реакцияси 120 °С ҳароратда, ДМСО эритмасида, катализатор KOH иштирокида 8 соат давомида олиб борилган ҳолат жараён учун муқобил шароит қилиб олинди, бунда ААС ВЭ юқори, қўшимча ва смоласимон маҳсулотлар эса кам унум билан ҳосил бўлиши аниқланди.

ААС ацетилен билан гомоген усулда юқори асосли каталитик система- MeOH-CsF-ДМСО иштирокидаги реакцияси ўрганилди.



Олинган натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, ААС ВЭ унуми танланган каталитик системалар ичида LiOH·CsF < KOH·CsF < NaOH·CsF катор бўйича, ҳамда ҳарорат 80 дан 120°С га ошиб бориши билан унумдорлик сезиларли даражада ортиши кузатилди.

ААС юқори асосли система иштирокида виниллаш жараёни юқори тезликда бориши кузатилади. Бунда ацетиленнинг водороди стерео- ва региоселективлик намоён қилади ва алмашилиш жараёни осон амалга ошади. MeOH-CsF-ДМСО системасида реакцияда ишқорий металллар сольватлари

ҳосил бўлиши, фаол оралиқ металл комплексга айланиб, каталитик фаол марказ ҳосил қилади ва катализатор функциясини оширади. Системанинг каталитик фаоллиги CsOH ва NaF ҳосил бўлиши, унинг эрувчанлиги нисбатан камлиги, асосли хоссаси юқорилиги орқали тушунтириш мумкин.

6-жадвал

**Маҳсулот унумига катализатор табиати ва ҳарорат тасири
(реакция давомийлиги 6 соат, эритувчи ДМСО)**

Катализатор	Ҳарорат, °C	Маҳсулот унуми, %						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
LiOH·CsF	100	58,1	49,0	48,0	47,1	46,6	42,9	59,4
KOH·CsF	100	64,0	57,4	55,3	52,0	52,0	40,7	66,4
	120	65,1	58,3	57,0	56,3	55,7	49,6	67,3
NaOH·CsF	80	77,3	74,2	74,0	73,5	73,2	67,3	79,6
	100	86,4	84,8	82,1	81,0	77,1	72,3	88,0
	120	87,5	86,0	83,4	82,2	79,7	75,0	89,5

LiOH ва KOH системаларида эса ҳосил бўлган фторидларнинг эрувчанлиги юқори бўлиб, системада ион ҳолида мавжуд бўлади ва мувозанат қарор топади. Бунда CsOH тўлиқ эркин ва фаол бўлмасдан, LiOH+CsOH+LiF+CsF каталитик система ҳолатда катализаторлик вазифасини бажаради.

ААС ВЭ ни маҳаллий хом-ашёлар асосида гетероген-каталитик усулда синтез қилиш жараёни ўрганилди, реакция схемаси қуйидагича:



Маҳсулот унумига катализаторлар табиати ва бошланғич маҳсулотларнинг мол миқдори нисбати таъсири ўрганилди. Бунда катализаторлар сифатида NaOH/C_{фаол} ва KOH/C_{фаол} дан фойдаланилди. Реакция 3 соат давомида, 200 °C ҳароратда олиб борилди (7-жадвал).

Ацетиленнинг миқдори ошиб бориши билан катализаторга унинг диффузияси ортади, дастлаб физик адсорбцияга, сўнгра кимёвий адсорбцияга учрайди. Адсорбцияланган ацетилен молекуласи катализаторнинг фаол маркази-металл катиони билан π-комплекс ҳосил қилиб, оралиқ бирикмага айланади, сўнгра спиртлар билан бирикиб ВЭ ҳосил қилади. Ацетилен билан ААС алькоголятлари тўйинмаса, катализаторлар ААС билан таъсирлашади ва ацетиленни бирикишига тўсқинлик қилади, натижада ВЭ унуми камаяди.

Жараён 200 °C ҳароратда ААС ва ацетилен 1:3 нисбатда 3 соат давомида олиб борилди. KOH миқдорининг ортиб бориши билан, системада фаол компонентли калий алькоголятлари миқдорининг кўпайиши ва ацетилен билан таъсирлашиб эфирлар унумининг ортиб бориши, смоласимон маҳсулотлар миқдорининг камайиши аниқланди.

Маҳсулот унумига катализатор табиати ва бошланғич моддалар мол миқдори нисбати таъсири (МОН миқдори, $C_{\text{фаол}}$ нисбатан 20 масс.%)

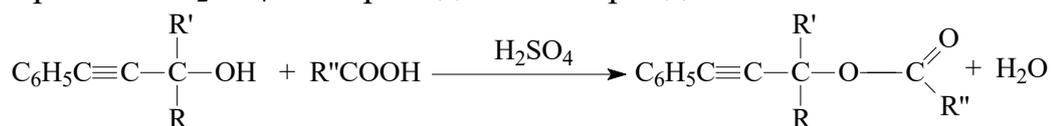
ААС:НС≡СН мол миқдорлари нисбати	Маҳсулот унуми, %							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	Катализатор– KOH/ $C_{\text{фаол}}$							
3:1	3:1	28,6	25,4	24,2	22,5	21,2	18,4	31,0
1:1	1:1	58,4	55,2	52,0	51,1	49,3	42,4	63,8
1:3	1:3	84,7	82,3	81,0	79,5	77,7	74,4	87,3
1:5	1:5	86,2	84,1	82,4	80,6	79,3	76,2	88,9
	Катализатор– NaOH/ $C_{\text{фаол}}$							
1:1	1:1	52,3	47,6	46,2	45,0	43,0	38,4	60,0
1:3	1:3	82,3	79,6	76,5	75,1	74,2	71,0	84,7
1:5	1:5	83,9	81,2	79,2	77,5	75,6	73,9	86,0

KOH миқдори 10-20 масс.% ҳолатларда ВЭ унуми кескин ошган бўлса, 25-30 масс.% интервалда эса маҳсулот ҳосил бўлиши сезиларли даражада ўзгармаслиги аниқланди.

ААС гетероген-каталитик усулда ацетилен билан виниллаш реакцияси KOH/ $C_{\text{фаол}}$ (20 масса.%) да олиб борилганда ААС ВЭ юқори: I=84,7; II=82,3; III=81,0; IV=79,5; VI=77,7; VI=74,4; VII=87,3% унум билан синтез қилинди.

ААС ВЭ ни гомоген усулга нисбатан гетероген-каталитик усулда синтез қилишда иқтисодий жиҳатдан арзон, қулай, экологик хавфсиз, юқори унумда, чиқинди маҳсулотлар миқдори кам чиқиши аниқланди.

ААС ни кимёвий ҳоссаларини ўрганиш мақсадида, уларни тўйинмаган карбон кислоталар- акрил кислота, метакрил кислота ва кротон кислота билан этерификация реакцияси ўрганилди. Жараён бензол эритмасида, концентранган H_2SO_4 иштирокида олиб борилди.



бу ерда: $R'' = -CH=CH_2$, $CH_2=C(CH_3)-$ ва $-CH=CH-CH_3$

Этерификация реакциясига катализатор таъсири ўрганилди, бунда H_2SO_4 миқдори ААС массасига нисбатан 10; 20 ва 30% нисбатларда ўрганилди. H_2SO_4 миқдори спирт массасига нисбатан 10% қилиб олинганда тўғри жараённинг фаоллиги камайиб, қайтар жараённинг бориши тезлашади, кислоталарни полимерланиши натижасида ВЭ ҳосил бўлиши қийинлашди.

Бошланғич моддалар 1:3 нисбатда, катализатор миқдори 20% бўлганда қилиб ААС ВЭ лари нисбатан юқори унум билан ҳосил бўлди. Масалан, ААС кротон эфирлари: I= 46,4; II= 38,5; III= 36,2; IV= 35,4; V= 34,8; VI= 32,5 ва VII= 49,0%) унум билан синтез қилинди. Ушбу ҳолатда реакциядаги H_2SO_4 протонлари карбон кислоталар молекуласидаги карбоксил гуруҳига бирикади ва ундаги углерод атомидаги мусбат заряд қийматини оширади, бу эса спиртнинг С-нуклеофиль хужумини енгиллаштиради.

Агар реакцияда кислота 30% миқдорда олинса ВЭ унуми камаяди. Бунда H_2SO_4 протонлари ААС гидроксил гуруҳи кислородидаги тақсимланмаган электрон жуфтига бирикиб спиртни нуклеофиллигини кескин камайтиради.

ААС молекуласидаги радикал молекуляр массасининг ортиши (метил, этил, пропил) ёки тармоқланиши (изопропил, учламчибутил) ортиши билан реакциянинг фаолланиш энергияси ортиши ва ВЭ ҳосил бўлиш унумининг камайиши (VII дан ташқари) кузатилди.

8- жадвал

Синтез қилинган ААС ва уларни ВЭ нинг айрим физик катталиклари

№	Брутто формуласи	Моляр массаси, г/мол	$T_{\text{кайн}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20}
I	$C_{11}H_{12}O$	160	145-147	1,9320	1,4560
II	$C_{12}H_{14}O$	174	160-162	1,4887	1,1658
III	$C_{13}H_{16}O$	188	168-170	1,5126	1,1261
IV	$C_{13}H_{16}O$	188	174-175	1,5333	1,0765
V	$C_{13}H_{16}O$	188	178-180	1,5400	1,0010
VI	$C_{14}H_{18}O$	202	187-188	1,5360	1,9223
VII	$C_{16}H_{14}O$	222	191-192	1,0221	1,1280
VIII	$C_{12}H_{12}O$	172	153-155	1,4031	1,1784
IX	$C_{13}H_{14}O$	186	152-154	1,3628	1,1958
X	$C_{14}H_{16}O$	200	147-149	1,2531	1,1850
XI	$C_{15}H_{18}O$	214	155-156	1,3800	1,2008
XII	$C_{15}H_{18}O$	214	158-160	1,4283	1,2843
XIII	$C_{15}H_{18}O$	214	163-166	1,4302	1,2960
XIV	$C_{16}H_{20}O$	228	168-169	1,4387	1,3502

Синтез қилинган ААС ВЭ хоссаларини ўрганиш мақсадида уларни водород сульфид ишқорий ва кислотали муҳитда гидросульфидлаш реакцияси ўрганилди ва уларнинг тиодигликол эфирлари синтез қилинди.

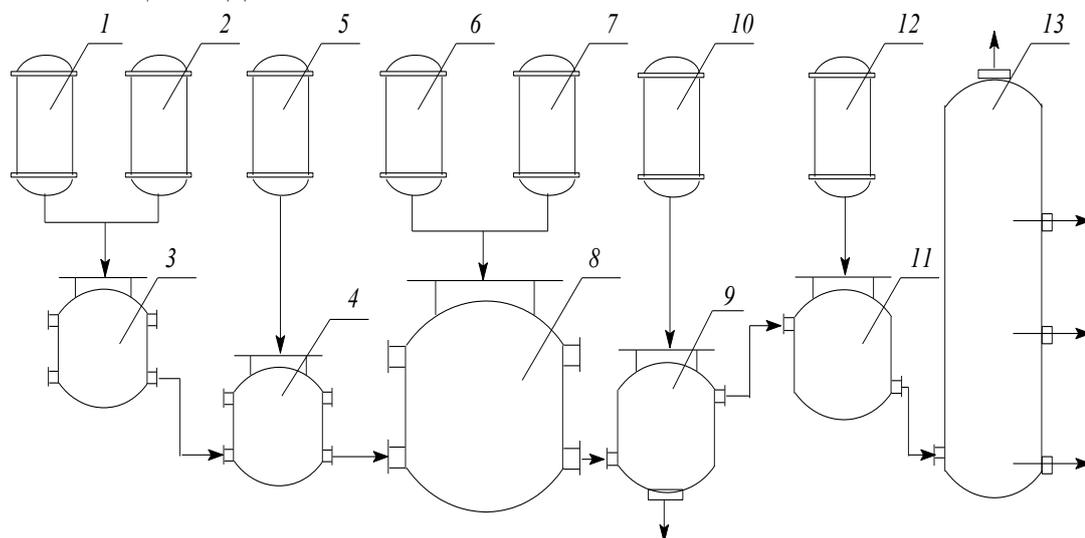
ААС ВЭ кислотали муҳитда гидросульфидлаш реакцияси учун энг муқобил шароит қилиб ҳарорат 40°C , реакция давомийлиги 6 соат, эритувчи хлороформ, бошланғич моль миқдори 1:5 нисбатда олинган ҳолат, гидросульфидлаш реакцияси ишқорий муҳитда эса метанол эритмасида, 10 соат давомида, 30°C ҳароратда олиб борилган ҳолат танланди. Тадқиқот натижаларига кўра кислотали муҳитга нисбатан ишқорий шароитда олиб борилганда маҳсулот унумининг юқори чиқиши, маҳсулот ҳосил бўлиши учун қулай шароит яратиб берадиган катализатор ва эритувчиларнинг ўрни ҳамда табиати муҳимлиги тажриба натижалари асосида исботланди.

Диссертациянинг «**Ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирларини ишлаб чиқариш технологиялари**» деб номланган тўртинчи бобида ААС ва ВЭ ишлаб чиқариш технологияси таҳлил қилинган.

С.Э.Нурмонов томонидан яратилган АС ни ишлаб чиқариш технологияси бўйича ААС ишлаб чиқарилди. Бунда мавжуд технология асосида илк бор $KOH+NH_3+CH_3OH$ каталитик системасидан ва совитувчи сифатида суюлтирилган азотдан фойдаланилди, шунингдек схемага кўшимча захира резервуарлар ва буфер сатураторлар киритиш орқали жараёни

узликсиз равишда ишлаши таъминланди, жараёнда ҳосил бўладиган қўшимча маҳсулотларнинг таркиби, миқдори аниқланди, улар иккиламчи қайта ишланиб технологик жараёнга такрор берилади. Натижада маҳсулотнинг умумий унумини оширишга, унинг тан-нархини камайтиришга, чиқинди маҳсулотлар миқдорини камайтиришга эришилди.

Илк бор магний органик бирикмалар асосида (Гриньяр-Йоцич усулида) ААС синтез қилинди.



**3- расм. ААС магний органик бирикмалар ёрдамида олишнинг
принципаль технологик схемаси.**

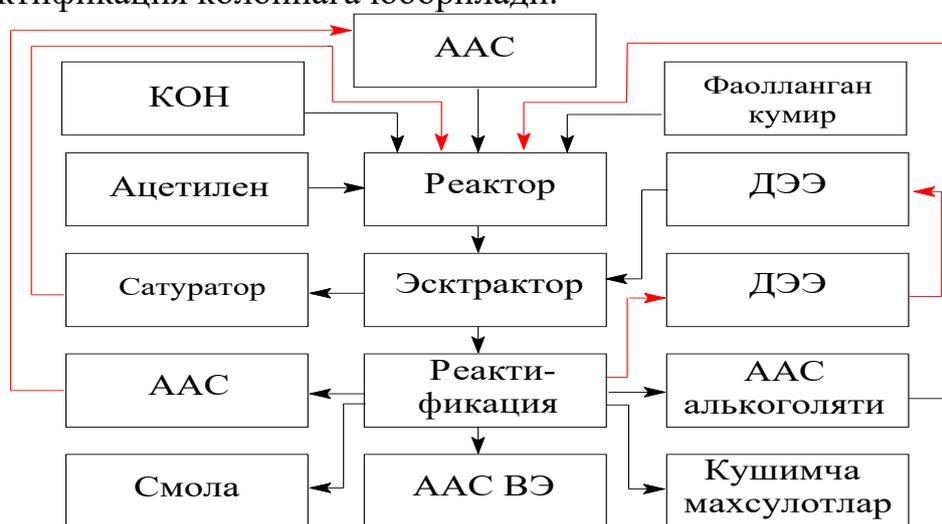
*1, 5, 6, 7, 10, 12 - резервуарлар; 2 - бункер (Mg учун); 3, 4 - сатураторлар; 8 - реактор;
9 - гидролизёр; 11 - экстрактор; 13 ректифика-ция колоннаси.*

Технологик жараён куйидаги босқичларда боради. Дастлаб сатуратор (3) га этилбромид (1) ва магний метали (2) нинг аралашмаси, яъни Йоцич реактиви ҳосил қилиниб, сўнгра сатуратор (3) даги аралашма кейинги буфер сатуратор (4) га юкланади ва унга эритувчи тетрагидрофуран (5) қўшилиб фенилацетилен ҳамда кетонларнинг таъсирлашуви учун қулай каталитик система ҳосил қилинади, бунда сатуратордаги аралашма суюлтирилган азот ёрдамида совутилиб, реактор(8) га берилади. Реакторга фенилацетилен (6) ва кетон (7) лар монометрлар орқали ўзаро эквимольяр миқдорда бир хил режимда 4 соат давомида берилиб, аралаштирилиб турилади. Жараёнда тетрагидрофуран нафақат эритувчи, балки катализатор вазифасини ҳам бажаради. Бунда реактордаги ҳарорат 0- 5°C ҳароратда бўлиши керак. Реакция тўхтатилгач аралашма гидролизёр (9) да музли сув (10) билан гидролиз қилинади ва суюлтирилган хлорид кислотадан чўкма эриб кетгунча қўшилади. Ҳосил бўлган эритма тўлалигича экстрактор (11) га берилади ва диэтилэфир (12) билан экстракция қилинади. Системадан эфирли қисми ажратиб олиниб тўғридан-тўғри ректификацион колоннага берилади. Эфир қисм ажратиб олингач сувли қисм яна икки марта эфир билан экстракция қилинади, ажратиб олинган эфирли қисм натрий сульфат билан қуритилиб колоннага юборилади ва мос равишдаги ААС ажратиб олинади.

Ректификацион коллоннадан охирида оралиқ ва қўшимча маҳсулотлар қолади ва улар бир-биридан физик-кимёвий усуллар орқали ажратиб олинади. Колоннада смоласимон қолдиқ маҳсулот диэтилэфир билан ювиб тозаланади, қаттиқ қатлам эса 400 °С ҳароратда зарарсизлантирилади.

ААС ВЭ «Навоийазот» АЖ илк бор маҳаллий маҳсулотлар асосида ишлаб чиқарилди, бунда $\text{MOH/C}_{\text{фаол.}}$ каталитик композициядан фойдаланиш орқали юқори унум билан маҳсулот олишга эришилди.

ААС ВЭ ни гетероген каталитик усулда ишлаб чиқаришда дастлаб кварц шишадан ясалган, вертикал оқимда ишлайдиган реакторда фаолланган кўмир ва калий ишқоридан каталитик компонент тайёрланади ва реакторга ААС дозатор орқали ва винилловчи агент ацетилен газгольдердан тозалаш системаси ва реометр орқали берилиши технологик жараёнинг биринчи босқичи бўлиб, ҳарорат термопара ёрдамида кузатилади, босим монотрлар орқали назорат қилиб турилади. Кейинги босқичда ҳосил бўлган ААС ни ВЭ эритмаси реактордан чиқиши билан экстракция (ДЭЭ билан) қилинади ва экстракт ректификация колоннага юборилади.



4- расм. ААС ВЭ гетероген каталитик усулда олишнинг технологик схемаси

Охирги, яъни учинчи босқич ректификация жараёнида ААС ВЭ, реакцияга киришмаган ААС ва қўшимча маҳсулотлар алоҳида фракцияларга ажратиб олинади. ААС ВЭ ишлаб чиқаришда ҳосил бўлган қўшимча маҳсулотлар физик-кимёвий усуллар ёрдамида бир-биридан ажратиб олинади ва маълум миқдори такрор фойдаланиш учун реакторга берилади, қолган қисми чиқинди маҳсулотлар сифатида зарарсизлантирилади.

Диссертациянинг «**Ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирларининг қўлланилиши**» деб номланган бешинчи бобида ААС ва уларнинг ВЭ нинг вўлланилиш соҳалари ўрганилган.

Бунда саноатда илк бор ишлаб чиқарилган ААС нинг нефт-газни сақлаш ва қайта ишлашда қўлланиладиган пўлат ва металл қурилма, дастгоҳ ва асбоб-ускуналарда бикоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи микроорганизмлар— бактерия ва замбуруғларга қарши биологик хоссалари ўрганилди. Тадқиқотлар кузатишлари асосида нефт деструкциясига сабаб

бўлувчи асосий микроорганизмлар- Micrococccace, Pseudomonace, Rhodococccace, Thiobacillus, Acinetobacter sp. ва Vibrionace оиласига, ҳаво муҳитида аэроб коррозияни кўзгатувчи Gallionella ва Vibrionace темир бактериялари, анаэроб коррозияни кўзгатувчилар эса Desulfovibrio ва Desulfotmactulium оиласига мансуб сульфатредуцирловчи бактериялар эканлиги аниқланди. Таклиф қилинган ААС дан VII, I ва III нефт маҳсулотлари таркибидаги замбуруғ ва бактерияларга қарши энг фаол биоцид эканлиги аниқланди.

Синтез қилинган ААС ВЭ ёрдамида нефт-газ маҳсулотлари таркибидан кучсиз кислотали муҳитда металллар кимёвий коррозиясини келтириб чиқарувчи компонентларни ажратиб олиш устида илмий тадқиқотлар олиб борилди. Тадқиқот объекти сифатида танланган «Муборакнефтегаз» УШК тизимида бўлган «Ўртабулоқ», «Денгизкўл» ва «Хаузак» конлари таркибида олтингугурт ва унинг ҳосилалари миқдори 4,5-5,0% гача, «Қорақум», «Памук», «Алан», «Зеварда» ва «Кўкдумалоқ» сингари конларда эса олтингугурт ва олтингугурт бирикмалари миқдори 0,08 дан 0,1% атрофида мавжудлиги аниқланди. ААС ВЭ нефт ва табиий газдан водород сульфидни комплекс ҳолда ажратиб олиш хоссалари тадқиқ қилинди. Таклиф этилган ААС нинг ВЭ ёрдамида нефт ва нефт маҳсулотлари таркибидаги элементар олтингугурт, водород сульфид, меркаптанлар, сульфидлар, дисульфидларни комплекс ҳосил қилиш усули орқали ажратиб олиш мумкинлиги илмий жиҳатдан асослаб берилди.

Олиб борилган тажриба синов натижалари асосида маҳаллий хом-ашёлар асосида ишлаб чиқарилган ААС нинг фосфатли хосилаларидан нефт ва газни қайта ишлаш корхоналари металл қурилмаларида туз қатлам ҳосил қилувчи компонентларга қарши ингибитор сифатида фойдаланиш мумкинлиги тўғрисида таклифлар киритилди.

ХУЛОСА

«Ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирлари синтези» мавзусидаги докторлик диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар тақдим этилди:

1. Маҳаллий хомашё ва саноат чиқиндилари асосида $\text{KOH}+\text{TГФ}$ ҳамда $\text{KOH}+\text{NH}_3+\text{CH}_3\text{OH}$ каталитик системаларни қўллаш орқали юқори унум билан ароматик ацетилен спиртлари ишлаб чиқариш технологияларини янада такомиллаштиришга хизмат қилади.

2. Фенилацетилен, анилин ва магний органик бирикмалар асосида тизимли равишда ароматик ацетилен спиртларини синтез қилишнинг самарадор усулларини ишлаб чиқишда муҳим аҳамият касб этади.

3. Ацетилен иштирокида ароматик ацетилен спиртларини гомоген ва гетероген каталитик усуллар ёрдамида виниллашда турли ўлчамдаги фаолланган кўмирга ишқорларни шимдириш орқали нанотузилишли самарадор каталитик композицияларни қўллаш мақсадга мувофиқлиги асослаб берилди.

4. Ароматик ацетилен спиртларни этерификация қилиш ва винил эфирларини гидросульфидлаш орқали уларнинг турли хил янги ҳосилалаарини синтез қилиш органик бирикмалар синтез қилиш тармоқларини кенгайтиришга хизмат қилади.

5. Маҳаллий хомашё, чиқинди ёки иккиламчи маҳсулотлар, катализатор ва технологик қурилмалардан фойдаланиб ароматик ацетилен спиртлари ва винил эфирларини ишлаб чиқариш технологияларининг яратилиши органик кимё ёки органик моддалар технологияси ривожланиши ва янада такомиллаштиришга хизмат қилиши кўрсатиб берилди.

6. Ароматик ацетилен спирталаридан нефт-газ саноати пўлат ва металл қурилмалари биокоррозия жараёнига қарши антикоррозион биоцидлар сифатида қўллаш орқали, бактерия ва замбуруғларнинг 80-82% миқдорини зарарсизлантиришга эришилиб металл қурилмаларнинг эксплуатацион хоссаларини яхшилашга эришилади.

7. Нефт ва нефт маҳсулотлари ҳамда табиий газ таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни комплекс ажратиб олувчи бирикмалар сифатида ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларидан фойдаланиш орқали олтингугурт ҳосилалари миқдорини 42-55% гача камайтиришга олиб келади.

8. Ароматик ацетилен спиртларининг фосфатли эфирларидан саноат оқава сувларида туз қатлам ҳосил қилувчи компонентларга қарши ингибиторлар, винил эфирларнинг тиодигликоллари эса резина ва каучук маҳсулотларини ишлаб чиқаришда- тикувчи агентлар сифатида қўлланилиши кимё саноатида иқтисодий ривожланишига самарали ҳисса қўшади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА НАУК 16.07.2013.К.01.02 при
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

ЗИЯДУЛЛАЕВ ОДИЛЖОН ЭГАМБЕРДИЕВИЧ

**СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И
ИХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ**

**02.00.03 – Органическая химия
(химические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

Ташкент – 2016 год

Тема докторской диссертации зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за 28.04.2016/В2016.2.К138

Докторская диссертация выполнена в Ташкентский химико-технологический институт и Национальном университете Узбекистана

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский) размещён на веб-странице по адресу ik-kimyo.nuu.uz и Информационно-образовательном портале «Ziynet» (www.ziynet.uz).

Научный консультант: **Икрамов Абдувахоб**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Абдушукуров Анвар Кабирович**
доктор химических наук, профессор

Муҳиддинов Баходир Фахриддинович
доктор химических наук, профессор

Азизов Умархон Мухтарович
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация: Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится «_____» _____ 2016 г. в _____ часов на заседании разового Научного совета на основе Научного совета 16.07.2013.К.01.02 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (99871)227-12-24, факс:(99824)246-53-21; 246-02-24. E-mail: chem0102@mail.ru Административное здание Национального университета Узбекистана).

С докторской диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № ____). Адрес: 100095, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Административное здание Национального университета Узбекистана.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2016 года.
(протокол рассылки № ____ от _____ 2016 года).

А. С. Рафиков
Председатель Научного совета по присуждению
учёной степени доктора наук д.х.н., профессор

Д. А. Гафурова
Ученый секретарь Научного совета по присуждению
учёной степени доктора наук, д.х.н.

А. К. Абдушукуров
Председатель научного семинара при Научном совете
по присуждению учёной степени доктора наук, д.х.н.,
профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день получение биологически активных различных органических соединений с ценными свойствами, основанных на диверсификации нефте - газовой промышленности при помощи современных инновационных технологий мира составляют 62-67%. Производство различных препаратов и материалов для сельского хозяйства, химической, фармацевтической, текстильной, энергетической, автомобильной и авиационной промышленности на основе химической переработки нефти и газа, а также тонкого органического синтеза является высокоэффективным.

Со времен независимости нашей Республики в направлении развития производства различных новых продукций химической промышленности были осуществлены широко охватываемые мероприятия и получены определенные результаты по высокой организации научных исследований и обеспечение импортозамещающими химическими препаратами местного производства. К ним можно отнести антикоррозионные биоциды, ингибиторы и иониты, производимые из местного сырья и применяемые при процессах коррозии и биокоррозии, а также против солей, образующих слои в установках нефтегазовой промышленности.

На сегодняшний день в мире по средствам внедрения современных технологий в химическую промышленность синтез новых типов органических соединений и производство полимеров и пластических материалов на их основе, обладающих редкими свойствами, растворителей, фунгицидов, стимуляторов, антибиотиков, гормонов, клея и красок является актуальной задачей. Такие задачи, как синтез новых ароматических ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров на основе реакций Фаворского, Гриньяра-Иоича и диазотирования; разработка высокоэффективных механизмов, повышающих производительность продукции; разделение на экологически чистые, безотходные, ресурсосберегающие технологии; определение современными физико-химическими методами чистоту, строение и свойства ароматических ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров, получение из них ингибиторов в химической коррозии, биоцидов в процессах биокоррозии, иониты для компонентов, образующих слои и дефолианты в сельском хозяйстве, остаются актуальными.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в постановлений Президента Республики Узбекистан Республики Узбекистан ПП-916 от 15 июля 2008 года «Дополнительные меры стимулирования использования инновационных проектов и технологий в производстве», ПП-1442 от 15 декабря 2010 года «Перспективы развития производства на 2011-2015 годы в Республике Узбекистан», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики. Данное исследование выполнено в соответствии приоритетного направления развития науки и технологий республики VII. «Химическая технология и нанотехнологии».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации.

¹Научные исследования, направленные по синтезу ароматических ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров, созданию технологий производства и расширения областей. Их применение осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе, University of Technology (Нидерланды), Institute of Biochemistry (Германия), Institute of Organic Chemistry (Дания), University of Ferrara (Италия), University of Lyon (Франция), Federal University of Campine Grande (Бразилия), West Virginia University (США), The University of Tokyo (Япония), University of Gulbarja (Индия), Ain Shams University (Египет), Christchurch University of Technology (Новая Зеландия), Korea Institute of Science and Technology (Южная Корея), Institute of Organic Chemistry и Institute of Organoelement Compounds (Россия), Aristotle University of Thessaloniki (Греция).

В результате исследований, проведенных в мире по синтезу и созданию технологии производства ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров получен ряд научных результатов, в том числе: синтезированы ароматические ацетиленовые спирты на основе разнообразного сырья, растворителей и катализаторов и создана технология их производства (Federal University of Campina Grande, Бразилия); Korea Institute Science and Technology, (Южная Корея); синтезированы ароматические ацетиленовые спирты в присутствии щелочных металлов, щелочей в сочетании с тяжелыми металлами, минеральными солями и с использованием нанокатализаторов (Aristotle University of Thessaloniki, (Греция); The University of Tokyo, (Япония); созданы технологии производства спиртов на основе ацетилена и его гомологов и элементоорганических соединений (Institute of Organoelement Compounds, Россия; Vienna University of Technology, Австрия); ацетиленовые спирты применены в различных отраслях, в частности, в химической, фармацевтической и нефтегазовой промышленности; а виниловые эфиры применены для получения воска, резины, клея и пластмассы (University of Gulbarja, Индия; Institute of Biochemistry, Германия; University of Ferrara, Италия; University of Lyon, Франция).

В мире по синтезу ацетиленовых соединений по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том числе: применение селективных нанокатализаторов $\text{Et}_2\text{O}+\text{PhMe}+\text{Hex}$, $\text{TiCl}_4/\text{Me}_2\text{S}$, $\text{Et}_3\text{N}/\text{Zn}(\text{OTf})_2$, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ и $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$ при синтезе ароматические ацетиленовые спиртов; производство ароматических ацетиленовых спиртов и виниловых эфиров из

¹ Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации приготовлен www.elsevier.com, www.fundamental-research.ru, www.elibrary.com, www.edunews.ru, Li Lin Synthesis acetylene alcohols of the based solvent $\text{Et}_3\text{N}/\text{Zn}(\text{OTf})_2$ systems. -Strasbourg, France. 2009. 642 p., H.O.Rasedach Technological processes acetylene monoalcohols. -Hamburg, 2005. 8014 p.. и других источников.

отходов химической и нефтегазовой промышленности; создание различных витаминов, гормонов, антибиотиков нового поколения, антибактериальных биоцидов нового поколения; применение ароматических ацетиленовых спиртов и виниловых эфиров в качестве сшивающих агентов при получении наноматериалов для молекулярной электроники и резино-каучуковых изделий, термостабильных полимеров; создание биологически активных соединений с направленными свойствами.

Степень изученности проблемы. Интенсивно развиваются работы научных исследований по химии, физики, технологии и применению ацетиленовых соединений.

В Республике рядом ученых были проведены научные исследования в области химии ацетиленовых соединений. Такими как, Т.С.Сирлибаев, созданы фундаментальные теоритические закономерности химических процессов, протекаемые на основе ацетилена; под руководством Д.А.Юсупова синтезированы и применены в промышленности ингибиторы солевого слоя и коррозии, ионообменные смолы, новые комплексоны на основе ацетиленовых углеводородов; под руководством А.Г.Махсумова синтезированы различные гетероциклические соединения со сложным строением: на основе пропаргиловых спиртов определены их области применения в медицине; А.И.Икрамов добился повышения производительности продукции применением различных гетеро-каталитических систем в химии ацетиленовых углеводородов и внедрил в промышленность новые катализаторы; С.Э.Нурмановым был выполнен ряд научных исследований технологии реакции винилирования органических соединений, имеющих в составе молекулы гидроксильную группу.

За рубежом по данному направлению посвящены научные работы Б.А.Трофимова и О.Н.Тёмкина по синтезу ацетиленовых спиртов на основе высокоосновных систем виниловых эфиров; Л.В.Снегур разработал технологию производства ненасыщенных спиртов на основе элементо органических соединений; А.А.Фригнани предложил новые ингибиторы коррозии чугуна и стали в кислотной среде на основе ацетиленовых спиртов; М.Ф.Родригес изучил роль катализаторов при разделении углеводородов (алкинов) из нефти продуктов; С.С.Фрос производство препаратов против микроорганизмов в составе нефти; М.Виггерс разработал производство препаратов -растворителей смол, резины, клея и пластмасс; А.Виола создал технологию производства полимеров на основе виниловых эфиров; Ж.М.Петерсен произвел сложные винилопроизводные ацетиленовых спиртов; Й.Окава осуществил синтез ацетиленовых спиртов в присутствии нанокатализаторов; М. Али Хасан впервые ввел технологию производства ацетиленовых спиртов с высокими выходами из хлорпроизводных фурана в растворе тетрагидрофурана в присутствии катализатора бутилата лития; ряд исследователей Южной Кореи применяли мономеры на основе ацетилена и его гомологов в резиновой промышленности; Р.В.Ваннорт применил ацетиленовые спирты в медицине; Ю.Менг Хи доказал приемлемость ацетиленовых спиртов в нефте-газовой отрасли; В.А.Кулкарни внес большой

вклад в развитие данного направления, изучив биологическую активность ацетиленовых спиртов против бактерий и грибов.

В настоящее время на основе ароматических ацетиленовых спиртов и виниловых эфиров разработаны различные растворители, клеи, краски, лекарства, налажено производство мономеров, биоцидов, применяющихся в качестве сшивающих агентов и ингибиторов.

Данная диссертационная работа направлена на решение проблем, таких как синтез различными методами ароматических ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров, создание технологии производства и совершенствование существующих, определение областей применения их в промышленности.

Исследования, проведенные в нашей Республике, направлены на синтез новых органических соединений на основе ацетиленовых углеводородов, систематический анализ их физико-химических свойств, а также широкое использование местного сырья, переработку отходов, производство импортозамещающих материалов, которые могут быть использованы в разработке технологий в органической химии, некоторые результаты исследований в этой области на сегодняшний день имеют научное и практическое значение.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ прикладных проектов Национального университета Узбекистана и Ташкентского химико-технологического института по теме Ф7-13-ОТ-012420 «Научные основы разработки катализаторов на основе местного сырья для гетерогенных превращений ацетилена» (2012-2014 гг.), а также КА6-001 «Разработка технологии производства нового поколения биоцидов против коррозии и промышленное испытание на предприятиях НХК Узбекнефтегаз» (2012-2014 гг.).

Целью исследования является синтез новых методов ароматических ацетиленовых спиртов и виниловых эфиров на основе местного сырья и отходов, разработка технологии их производства, а также определение области целевого применения.

Задачи исследования:

определение оптимальных условий винилирования ароматических ацетиленовых спиртов в присутствии ацетилена с участием каталитической системы $\text{МОН} + \text{ДМСО} \div \text{ДМФА}$; $\text{CsF} + \text{МОН} + \text{ДМСО}$ и $\text{МОН}/\text{C}_{\text{акт.}}$, а также проведение реакции этирификации с некоторыми ненасыщенными карбоновыми кислотами с целью получения соответствующих виниловых эфиров и установление соответствующих условий их синтеза;

определение закономерностей протекания реакции образования ароматических ацетиленовых спиртов и виниловых эфиров и влияния температуры, продолжительности реакции, природы растворителей, катализаторов и начальных концентраций реагентов, их количества и природы на выход продукта, выявление кинетики реакций и механизмов на основе теоретических закономерностей и физико-химических свойств;

проведение квантово-химических расчетов с использованием современных компьютерных программ и экспериментальных данных;

исследование энерго- и ресурсосберегающей, экономически эффективной, рентабельной, экологически чистой, безотходной технологии производства ароматических ацетиленовых спиртов и виниловых эфиров;

разработка наиболее выгодных способов синтеза ароматических ацетиленовых спиртов по реакциям Фаворского, Гриньяра Иоцича и диазотировании и синтезе виниловых эфиров гетерогенно и гомогенно каталитическим винилированием, а также реакциями этерификации;

определение антикоррозионных свойств синтезированных ароматических ацетиленовых спиртов против микроорганизмов, вызывающих биокоррозию металлического и стального оборудования в переработке нефти и газа;

разработка усовершенствованных методов полученных препаратов на основе виниловых эфиров ароматических ацетиленовых спиртов для выделения серасодержащих соединений из продуктов переработки нефти и газа;

составление рекомендаций по применению синтезированных фосфатных солей ароматических ацетиленовых спиртов и тиодигликоли виниловых эфиров в качестве связующих (сшивающих) агентов в резино-каучуковом производстве и ингибитора против солеобразующих компонентов.

Объектом исследования являются ароматические ацетиленовые спирты, виниловые эфиры, гомогенный и гетерогенный катализ, биологически активные соединения, бактерии и грибы, имеющиеся в нефти, компоненты солеотложения, магний-, органические соединения, различные катализаторы и растворители.

Предметом исследования является фенилацетилен, анилин, кротоновый альдегид и кетоны, ароматические ацетиленовые спирты, винил, акрил, метакриловые эфиры, высокосновные системы и катализаторы, компоненты солеотложения и сера-содержащие соединения нефти.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы гомогенный и гетерогенный катализ, современные методы спектроскопии, квантово-химический и элементный анализ, хроматография, физико-химические методы исследования.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

синтезированы новые ароматические ацетиленовые спирты с использованием гомогенно-каталитических систем $\text{KOH}+\text{TГФ}$ и $\text{NH}_3+\text{KOH}+\text{CH}_3\text{OH}$, магния-, органических соединений и реакций диазотирования, а так же определен ряд эффективности и методы синтеза ароматических ацетиленовых спиртов;

определена влияния строения молекул кетонов, прямых и разветвленных и объемных радикалов вокруг $>\text{C}=\text{O}$ группы на процесс синтеза ароматических ацетиленовых спиртов и выхода продуктов;

первые синтезированы новые виниловые эфиры на высокоосновной каталитической системе ($\text{MOH}+\text{CsF}+\text{DMCO}$) и гетерогенно-каталитической

системе (МОН/С_{акт.}) реакцией ароматических ацетиленовых спиртов ацетиленом и этерификацией некоторых ненасыщенных карбоновых кислот;

впервые разработана технология получения ароматических ацетиленовых спиртов на основе магния и органических соединений, виниловых эфиров, ароматических ацетиленовых спиртов гетерогенно-каталитическим способом;

впервые синтезированные ароматические ацетиленовые спирты использованы в качестве биоцидов для биокоррозии стальных и металлических конструкций нефтегазовой промышленности;

синтезированные виниловые эфиры ароматических ацетиленовых спиртов использованы для выделения серосодержащих соединений из состава нефти и газа.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

внедрены высокорентабельные технологии производства ароматических ацетиленовых спиртов и виниловых эфиров; рассчитан материальный баланс их производства, разработаны технологические регламенты, рассчитана ожидаемая экономическая эффективность;

ароматические ацетиленовые спирты применены в качестве биоцидов против микроорганизмов в нефтяной и газовой промышленности, а виниловые эфиры применены в качестве ингибиторов для очистки нефти от серосодержащих соединений;

фосфатные производные ароматических ацетиленовых спиртов применены как ингибиторы солеотложения промышленных сточных вод, определены условия применения виниловых эфиров в качестве сшивающих агентов в резиновой промышленности.

Достоверность результатов исследования. Результаты лабораторных экспериментов моделированы с помощью Hyper Chem Activation 7,0 и пакета STAT программного обеспечения статической математической модели, чистота синтезированных соединений определена на хроматографе ЛХМ-8МД, а структуры доказаны данными спектrophотометрии (спектрофотометры Tesla BS 567A (100MGts) и Specord ИК-75), составы определены методом элементного анализа, электронная структура и квантово-химические величины исследованы программным обеспечением ACDFREE12.

Научно-практическая значимость исследования. Научная значимость исследования заключается в подборе активных катализаторов и селективных растворителей для синтеза ароматических ацетиленовых спиртов, научном обосновании закономерностей влияния давления, температуры, продолжительности реакции, строения кетонов, количества атомов в их молекулах, фазовых состояний радикалов, времени образования карбокатионов и карбониллов, симметричного и несимметричного связывания радикалов по >C=O группе, плотности и распределения электронных облаков на протекание реакций.

Практическая значимость исследований заключается в том, что синтезированные ароматические ацетиленовые спирты обладают высокими бактериостатическими и бактерицидными свойствами против

микроорганизмов и являются ингибиторами коррозии нефтепромыслового оборудования, виниловых эфиров ароматические ацетиленовые спиртов применены для выделения серасодержащих соединений из состава нефтегаза, тиодигликоли виниловых эфиры применяются в качестве эффективных наполнителей и сшивающих агентов в резино-каучуковых промышленности.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов научных исследований рекомендуются химические и технологические предложения:

получен патент Республики Узбекистан (№ IAP 05066, 21.07.2015 г.) на способ получения ацетиленовых спиртов. В результате разработанного способа предложены новые катализаторы, значительно увеличивающие выход продуктов;

созданные новые ингибиторы против биологической коррозии металлических конструкций внедрены в нефтеперерабатывающий завод «Мубарекнефтегаз» (справка от 11 февраля 2016 года №714/43-67). Данные исследования применены для повышения эффективности использования металлических конструкций нефтегазовой промышленности;

виниловых эфиров ароматические ацетиленовые спиртов внедрены в качестве препаратов выделения серасодержащих соединения из состава нефти в Бухарском нефтеперерабатывающем заводе (справка от 28 марта 2016 года №30-19/1145). Применение виниловых эфиры приводит к улучшению качества нефтепродуктов за счет снижения в них количества серасодержащих соединений.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были апробированы в 22 национальных и международных научно-практических конференциях, в том числе «Химия и химическая технология» (Караганда, Казахстан, 2012); «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимия и экология» (Новосибирск, Россия, 2013); «High-Tech in Chemical Engineering-2014» (Москва, Россия, 2014); «Ruscatalysis-II» (Самара, Россия, 2014); «News of Science and Education» (Шеффилд, Великобритания, 2015); «Moderni vymozenosti vedy-2015» (Прага, Чехия, 2015); «Europejska Nauka XXI Powieka» (Прземысль, Польша, 2015); «Europacat-XII» (Казань, Россия, 2015); «Catalyst design: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, Россия, 2015); «Innovative Technological in Science» (Дубай, Объединенные Арабские Эмираты, 2016) в форме докладов, лекций и тестирования.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 22 научные работы. Из них 1 патент, 11 научных статей, в том числе 7 в республиканских и 4 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, приложений. Объем диссертации составляет 196 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, его цель и задачи, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

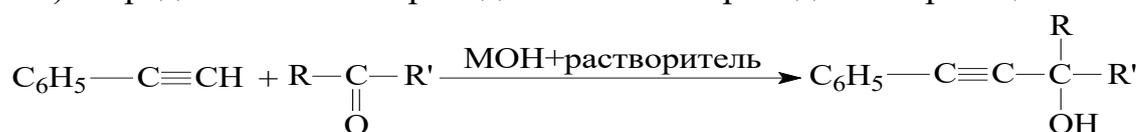
В первой главе диссертации «Синтез ацетиленовых спиртов и их виниловых производных, свойства и технологии производства» приводится обзор международных и отечественных научных исследований по теме диссертации, посвященной проблеме синтеза ацетиленовые спирты (АС) и их ВЭ различными методами, технологии производства, их физико-химическим свойствам, химическим процессам на их основе, а также их применению.

Обоснована актуальность и значимость темы, приведено заключение о необходимости синтезов, совершенствования технологии производства и широкого применения ароматические ацетиленовые спирты (ААС) и их виниловых эфиров (ВЭ).

Во второй главе диссертации «Методы получения и физико-химические свойства ароматических ацетиленовых спиртов и их виниловых производных» приводятся характеристики химических соединений, катализаторов и растворителей, необходимых для проведения исследований, синтез ААС методами Фаворского, Гриньяра-Иоцича и диазотирования, методы проведения реакций в присутствии фосфорной кислоты ацетилена с некоторыми ненасыщенными карбоновыми кислотами, а также технические параметры производства ААС и ВЭ.

В третьей главе диссертации «Получение ароматических ацетиленовых спиртов и их виниловых производных на основе местного сырья различными (гомогенно - и гетерогенно - каталитическими) методами, систематических изложены закономерности процессов синтеза выбранных ААС и их ВЭ.

Воздействием ацетона, метилэтилкетона, метилпропилкетона, диэтилкетона, метилизопропилкетона, пинокалина, ацетофенона и кротонового альдегида на фенилацетилена (ФА) методом Фаворского соответственно синтезированны ААС: 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 (I), 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 (II), 3-этил-1-фенилгексин-1-ол-3 (III), 3-этил-1-фенилпентин-1-ол-3 (IV), 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 (V), 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3 (VI), 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 (VII) и 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 (VIII) и предложена нижеприведенная схема приведенных реакции:



где: RR' = -CH₃; R = -CH₃, R' = -C₂H₅; R = -CH₃, R' = -C₃H₇; R R' = -C₂H₅; R = -CH₃, R' = изо -C₃H₇, R = -CH₃, R' = -C(CH₃)₃; R = -CH₃, R' = -C₆H₅, R = -H, R' = -CH=CHCH₃, M = Li, Na, K, растворитель- диэтиловый эфир (ДЭЭ), тетрагидрофуран (ТГФ).

Для достижения высоких выходов ААС систематически исследовано влияние различных факторов – температуры, продолжительности реакции, природы растворителей и катализаторов, мольного соотношения исходных реагентов (табл. 1).

При продолжительности реакции 8 ч ФА и кетоны достаточно быстро взаимодействуют между собой с образованием ААС с высокими выходами. При увеличении продолжительности реакции до 10 ч частичная олигомеризация, конденсации исходных веществ или в следствии полимеризации ФА снижается выход продуктов. По сравнению с LiOH, NaOH и KOH проявляет высокоосновные свойства и образующийся в процессе алкоголят калия легко гидролизует, благодаря чему и были достигнуты высокие выходы ААС.

Из применяемых растворителей по сравнению с ДЭЭ у ТГФ повышается полярность среды и при его применении образуются активные комплексы, повышается константа скорости реакции, и в результате перехода щелочи в раствор образуются благоприятные гомогенные каталитические условия для образования активных центров и следовательно повышения выхода продуктов.

В связи с тем, что электронные пары атома кислорода у ДЭЭ расположены на одной плоскости, а у ТГФ отрицательный заряд находится в делокализованном состоянии в цикле каталитическая активность KOH повышается, следствием этого гидролиз ацетатов, ацетиленидов и алкоголятов, образующихся при реакции, ускоряется.

При проведении экспериментов в интервале температур $-10 - 10$ °C максимум выхода наблюдался при 0 °C. При температуре реакции -10 °C из-за затруднения образования суспензии МОН замедляется образование каталитически активных центров и взаимодействие частиц, что приводит к уменьшению скорости реакции и выходов продуктов. А при 0 °C возрастает скорость движения молекул исходных веществ и растворителя и они с щелочью образуют активные молекулы с высокой энергией. С возрастанием количества активных молекул облегчается нуклеофильное взаимодействие, неустойчивость ацетиленидов и алкоголятов возрастает и соответственно повышаются выходы ААС. Также при проведении процесса при 0 °C ионные связи в молекулах алкоголятов и ацетиленидов легко разрываются и образуются катионы, что способствует ускорению реакции ФА с кетонами. При повышении температуры до 10 или 20 °C выход продуктов уменьшается в связи с тем, что ААС частично полимеризуются с образованием смоляных веществ; катализаторы, растворитель и кетоны реагируя между собой образуют побочные вещества – ацетаты, полуацетаты, виниловые спирты.

На основе полученных данных определены оптимальные параметры положительного влияния растворителя и катализатора на выход ААС. Изучена кинетика синтеза ААС, по полученным данным на основании графиков $\lg W_1/T$ по методу Аррениуса (рис. 1) рассчитана энергия активации реакции (для I = $10,06$ ккал/моль и II = $9,16$ ккал/моль).

Таблица 1

Влияние температура, продолжительности реакции, природы катализаторов и растворителей на выход ААС

Темпе- раура, °С	Катали- затор	Продолжи тельность реакции-, час	Выход ААС, %															
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
			растворитель ДЭЭ								растворитель ТГФ							
-10	LiOH	6	19,0	16,5	16,0	15,2	14,8	13,0	24,3	13,1	25,5	22,5	21,0	19,0	17,3	15,2	29,6	17,8
		8	22,3	19,0	18,5	18,0	17,6	15,8	26,2	14,6	29,1	26,6	25,3	24,5	23,2	20,3	37,2	26,3
		10	20,0	17,3	17,2	17,1	16,0	15,0	24,8	14,0	28,3	24,4	23,1	22,2	21,0	18,7	37,0	20,3
	NaOH	6	26,2	24,0	22,8	22,2	21,0	18,3	31,0	25,5	31,6	30,6	29,8	26,0	28,7	25,3	36,7	32,6
		8	29,8	28,0	27,6	27,4	26,0	25,6	39,5	33,4	36,0	34,4	34,2	33,6	33,0	31,0	43,8	37,6
		10	27,3	26,3	26,0	25,3	24,6	22,5	38,0	32,1	35,3	32,7	32,0	31,4	30,9	27,4	41,3	36,0
	KOH	6	51,3	53,7	48,7	46,5	44,0	39,6	61,2	45,1	64,1	56,6	52,0	48,8	46,3	43,2	65,0	49,4
		8	66,6	57,6	52,3	50,0	48,6	46,2	69,0	53,0	68,4	61,1	58,8	55,8	53,7	47,0	71,3	58,2
		10	56,2	54,0	52,2	48,7	46,5	43,3	63,3	48,2	67,6	60,0	56,0	54,0	52,0	45,8	70,7	55,6
0	LiOH	6	34,0	31,4	28,8	25,3	24,4	22,0	32,6	26,5	37,8	33,5	32,2	31,0	28,4	26,5	39,4	51,3
		8	39,4	33,5	32,4	32,1	30,0	24,6	42,4	32,0	42,6	36,0	35,2	34,7	34,0	29,6	46,4	58,7
		10	33,4	28,5	27,4	27,0	26,7	23,4	38,0	23,7	40,3	34,4	34,0	32,9	32,7	29,1	45,5	52,0
	NaOH	6	41,1	42,4	39,2	36,5	35,8	30,0	45,0	29,1	46,8	43,0	42,1	40,3	39,0	36,5	49,7	57,2
		8	48,6	45,0	42,0	42,3	41,1	37,4	52,4	42,2	52,4	50,5	48,1	47,7	47,3	43,2	55,8	65,2
		10	37,5	35,7	34,2	33,2	33,0	32,5	49,0	26,0	51,1	49,3	47,0	46,0	45,8	41,3	54,2	62,0
	KOH	6	69,5	65,1	58,2	56,6	49,5	45,1	70,2	55,5	73,3	67,6	62,2	58,3	55,3	51,3	78,4	62,2
		8	74,1	66,2	65,0	63,1	62,3	54,1	78,3	65,0	81,4	72,1	69,0	66,8	65,3	57,6	85,3	70,4
		10	61,8	55,5	54,2	54,0	53,2	48,8	75,2	58,5	80,0	71,3	68,2	65,0	64,0	55,7	83,8	67,5
10	LiOH	8	24,8	22,2	21,5	21,0	20,3	18,5	26,8	21,0	31,7	29,4	29,0	28,3	27,0	22,2	35,4	28,2
		10	23,0	21,1	19,5	18,0	17,3	16,8	24,6	18,7	30,1	28,2	27,0	26,0	25,3	20,7	34,8	27,0
	NaOH	6	31,0	28,7	26,9	25,3	24,7	22,4	41,0	23,7	34,4	31,1	30,7	30,5	30,3	28,3	38,5	30,0
		8	33,0	30,6	29,0	27,0	26,8	24,2	43,1	25,7	39,2	37,4	37,0	36,4	36,0	31,0	47,7	36,0
		10	32,2	29,3	27,7	26,8	25,0	23,6	42,2	25,1	37,9	35,3	35,0	34,7	34,5	31,3	46,8	34,8
	KOH	6	58,5	43,5	42,1	40,1	39,4	41,3	62,0	44,2	61,1	52,3	51,7	51,1	49,2	46,3	70,0	52,2
		8	71,5	47,9	46,6	46,0	45,5	44,1	58,3	48,0	73,0	64,7	62,8	59,0	56,2	52,0	76,8	63,0
		10	66,0	45,0	44,8	44,4	44,2	43,2	56,0	44,3	72,2	63,1	61,0	57,0	55,5	51,1	76,2	58,0

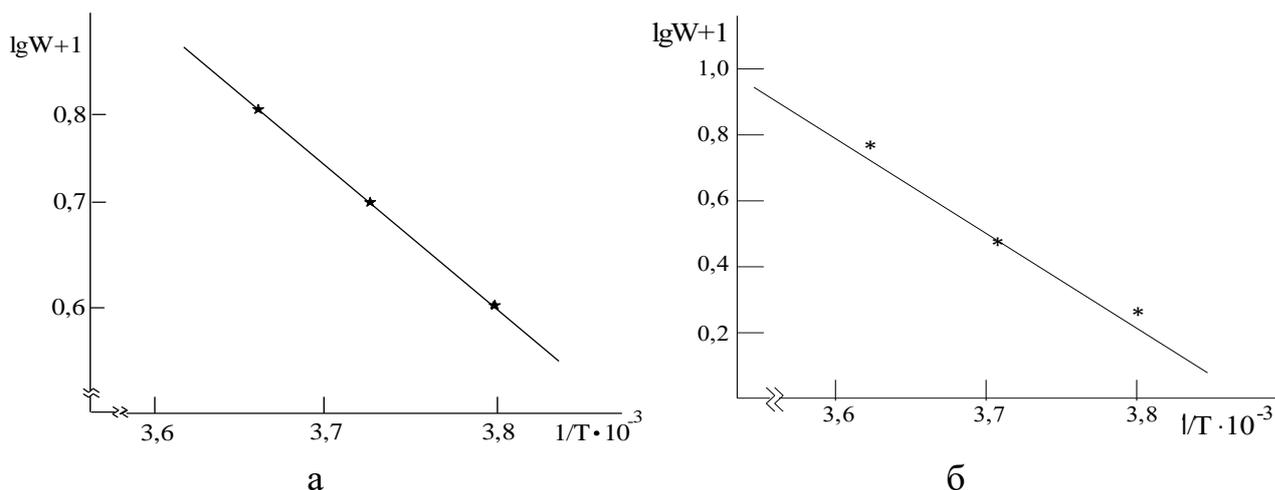
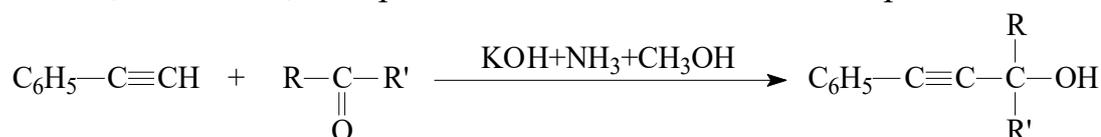


Рис. 1. Зависимость $\lg W$ от $1/T$.

а) для синтеза (I), б) для синтеза (II)

В результате экспериментов синтеза ААС были выбраны оптимальные условия, при которых процесс проводили в присутствии КОН в растворе ТГФ, температуре 0°C и продолжительности 8 ч.

Был изучен синтез ААС в гомогенных условиях в присутствии жидкого аммиака. Процесс был проведен в суспензиях щелочи в течении 30 - 120 минут при давлении 30 атм. и интервале температур от -10°C до -50°C с метиловым, этиловым, изопропиловым и изоамиловым спиртами:



Было изучено влияние соотношения количеств (в молях) исходных веществ на образование ААС.

Таблица 2

**Влияние катализатора и природы растворителя на выход ААС
(продолжительность реакции 90 мин., температура - 20°C)**

Растворитель	Катализатор	Выход продукта, %						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
CH_3OH	NaOH	88,8	84,6	83,0	77,8	71,6	69,6	92,0
	KOH	94,6	91,2	87,0	85,3	77,6	74,3	96,3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	NaOH	86,0	82,0	77,0	74,2	69,6	66,8	87,3
	KOH	88,2	85,0	82,2	78,2	71,0	70,2	93,0
<i>iso</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	NaOH	76,0	72,0	70,0	66,5	62,2	61,0	79,0
	KOH	83,0	79,5	76,8	72,6	67,7	65,1	87,3
<i>iso</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	NaOH	66,4	61,1	58,0	56,3	51,3	49,8	68,4
	KOH	68,0	64,2	62,3	59,3	55,0	53,4	75,0

Как видно из табл. 2, из выбранных спиртов метанол является наиболее активным, в связи с тем что является сильным протонирующим

растворителем образующий водородную связь, выделяя H^+ связывается с OH^- группой катализатора с образование свободных ионов металла, кетоны являясь очень активными и сильными восстановителями, способствуют образованию большого количества алкоголятов ААС, в результате чего протекание процесса ускоряется.

Причина максимального выхода ААС в присутствии высокоосновного катализатора KOH в растворе CH_3OH , по нашему мнению, высоко кислотные свойства, сильное сольватирующее свойство или высокая активность по причине легкой растворимости и гидролиза алкоголята калия и положительного влияния на получение ААС.

Изучено влияние количеств (моль) исходных веществ т.е. их мольного соотношения на выход ААС.

Таблица 3

Влияние мольного соотношения реагентов на выход ААС (продолжительность реакции 90 мин, температура – 20 °С, растворитель – метанол)

Мольное соотношение (моль)			Выход продуктов, %						
RCOR'	NH_3	$C_6H_5C\equiv CH$	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	1	1	62,3	56,4	54,2	51,2	47,6	45,0	71,3
1	3	1	76,9	72,0	69,2	68,0	61,3	58,3	79,5
1	6	1	86,5	84,0	82,0	79,5	75,0	72,0	89,5
1	6	3	94,6	91,2	87,0	85,3	77,6	74,3	96,3

Как видно из табл. 3 при избытке аммиака по сравнению с кетонами в 6 раз, по сравнению с ФА в 2-3 раза выходы ААС достигают максимума, а побочных продуктов- достигает минимума. С возрастанием количества атомов углерода и разветвлений в молекуле кетонов выход продуктов уменьшался; наличие фенильного радикалам приводит к максимальному выходу при синтезе VII. Причина высокого выхода- высокая константа диссоциации его молекул за счет присутствие в нем фенильной группы с сильным индукционным эффектом.

По данным исследования видно, что при синтезе ААС в присутствии жидкого аммиака по сравнению с системой KOH -ТГФ выход продуктов (%) повышается: I – с 81,4 до 94,6; II – с 72,1 до 91,2; III – с 69,0 до 87,0; IV – с 66,8 до 85,3; V – с 65,3 до 77,6; VI – с 57,6 до 74,3 и VII – с 85,3 до 96,3.

При синтезе ААС воздействие жидкого аммиака заключается в следующем:

-аммиак ориентационно воздействует на тройную связь ФА и тем самым повышает подвижность атом водорода в его молекуле, в результате атомы металла щелочи свободно замещают его с образованием фенилацетиленида;

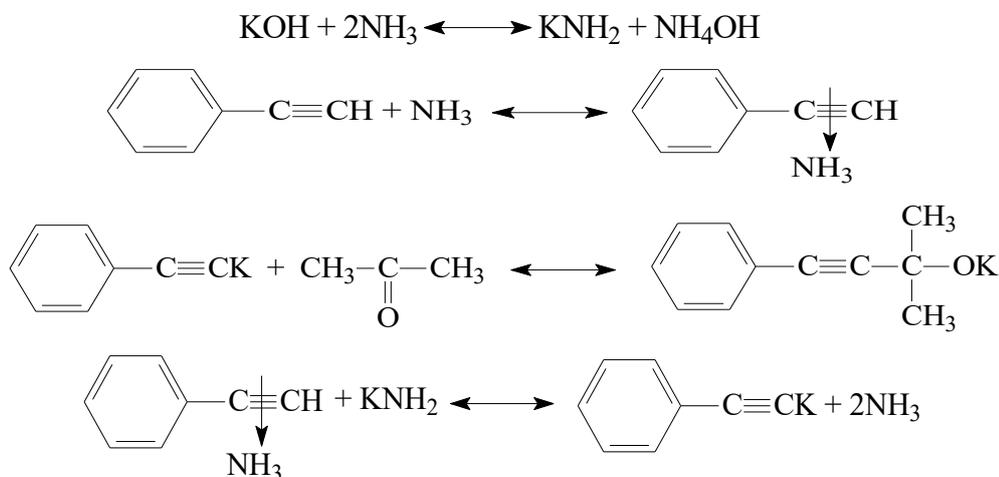
-аммиак свободно вытесняет OH^- группу из молекулы щелочи и образует каталитически активный MNH_2 , легко взаимодействующий с ФА образованием фенилацетиленида;

-в связи с тем, что атомы металла фенилацетиленида по сравнению с водородом ФА каталитически активны и следовательно воздействуют на атом кислорода карбонильной группы, кетонов и поэтому он легко вступают в нуклеофильные реакции с фенилацетиленидами.

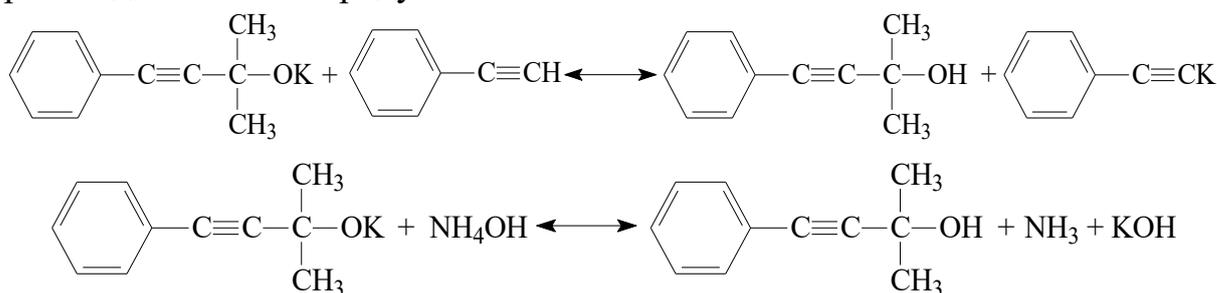
Основываясь на результатах научных исследований и приведенных данных в научной литературе по синтезу АС на основании различных органических соединений, в частности на исследования, а также обоснованных теоретических закономерностях и заключений Yin Ngai Sum, Shuai Pu, K.A.Tanaka, R.W.Wannort, L.Brandshma, Б.А.Трофимова и О.Н.Темкина были предложены механизмы реакций синтеза ААС. В качестве примера приводятся механизмы реакции ФА с ацетоном.

1-ый механизм реакции.

Из предложенного механизма реакции видно, что при получении ААС аммиак предварительно реагирует с катализатором- щелочью с образованием амида калия, обладающего высокой каталитической активностью. Далее в результате фазового ориентирования тройной связимолекулы ФА с аммиаком образуется промежуточный продукт. Тройная связь в молекуле амида калия при помощи аммиака легко реагирует с ФА, образуя калий фенил-ацетиленид

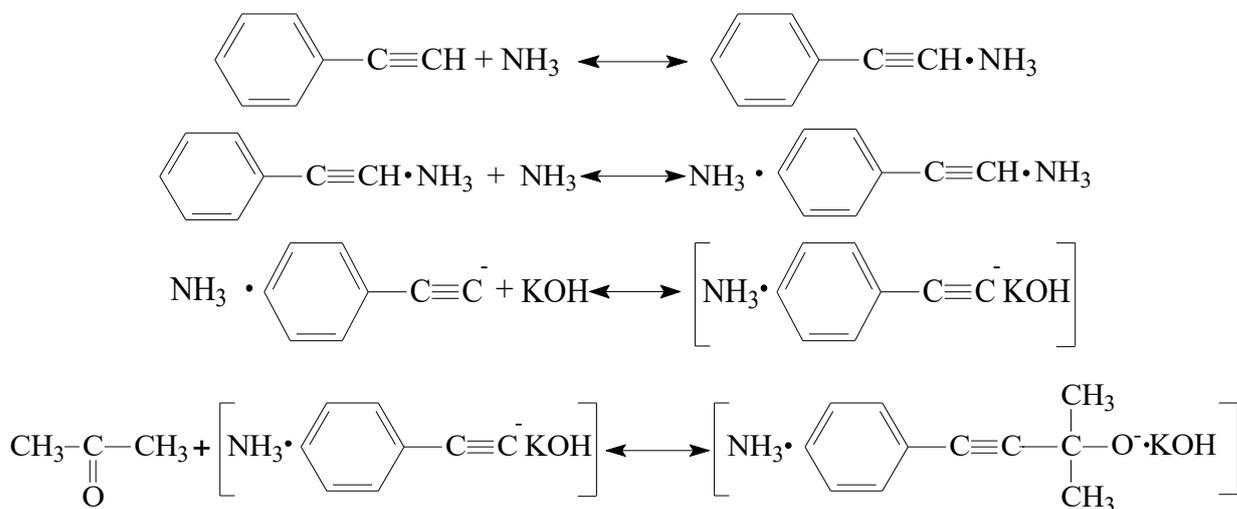


Из за активной подвижности атома калия в молекуле ФА под воздействием атома кислорода молекулы ацетона последний превращается в алкоголят спирта. Насколько быстро и в большом количестве будет образовываться алкогольат и фенилацетиленид, настолько будет и высокая производительность продукта:

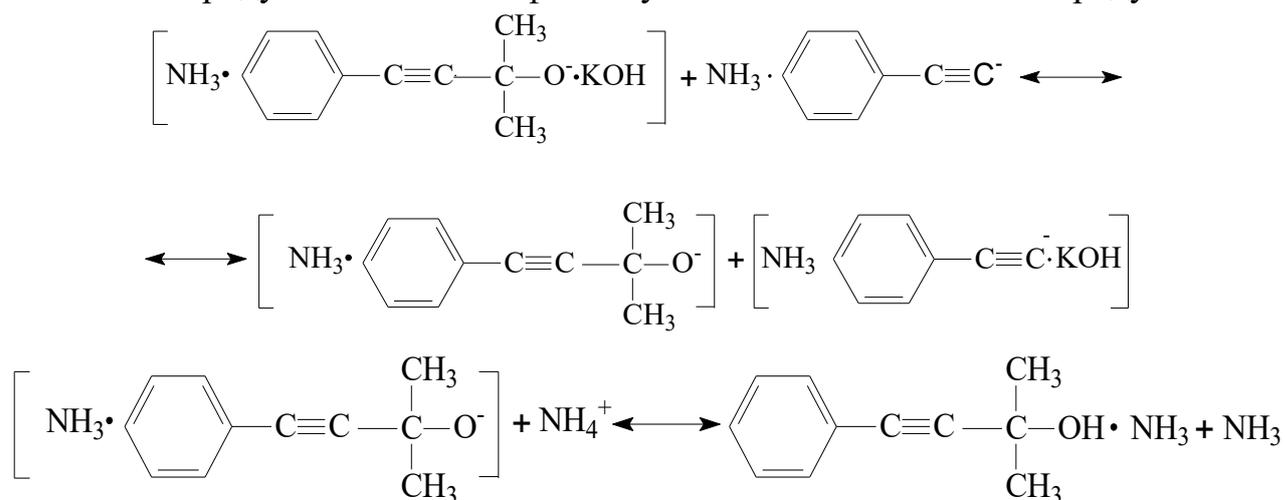


Образующийся промежуточный продукт, т.е. алкоколят в одно и то же время реагируя и с калийной солью ФА и с гидроксидом аммония с образованием 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2.

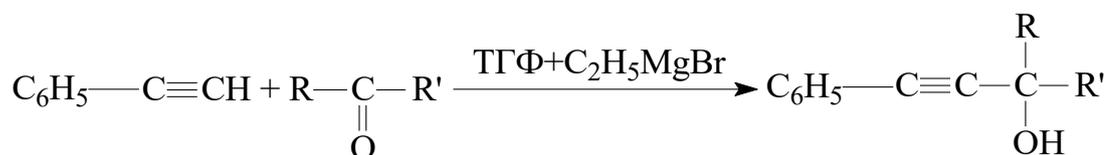
2-ой механизм реакции. Предложен радикальный механизм и приведена схема синтеза ААС 2-метил-4-фенилбутин-3-ола-2 в присутствии жидкого аммиака:



Физико-химическими методами проанализирован состав и структура основного продукта 2-метил-4-фенилбутин-3-ола-2 и побочных продуктов:



Реакция протекает за счёт разрыва $>\text{C}=\text{O}$ связи карбонильной группы молекул альдегидов и кетонов. Облако электронной плотности сдвинуто в сторону атома кислорода, т.е. на атоме углерода плотность положительного заряда увеличивается, а на кислороде увеличивается плотность отрицательного заряда, и он относительно углерода становится электроотрицательно заряженным, и карбонильная группа при этом поляризуется. В результате поляризованный углерод карбонильной группы соединяется с нуклеофильными реагентами. Таким образом на основе альдегидов и кетонов по методу Гриньяр-Иоцича синтезированы ААС:



Процесс синтеза ААС на основе магнией органических соединений проводился при температуре 0- 10 °С в растворах ДЭЭ и ТГФ в течении 2-6 ч. Количества исходных реагентов взяты в эквимолярном соотношении (табл. 4).

При проведении процесса в растворе ТГФ выход продукта выше, чем в ДЭЭ. Причина этого заключается в том, что ТГФ выполняет функцию не только растворителя, но и одновременного дополнительного катализатора.

При проведении процесса в течении 2-х ч. происходит конденсация альдегидов или кетонов или в результате енолизации начальные компоненты не полностью вступают в реакцию, что приводит к уменьшению выходом ААС.

Таблица 4

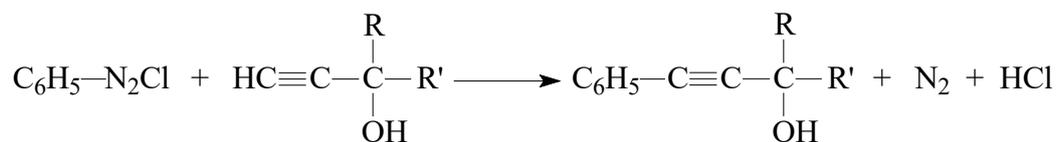
Синтез ААС по методу Гриньяр-Иоцича

Продолжительность реакции, ч.	Выход продуктов, %							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Растворитель ДЭЭ								
2	75,0	68,4	64,4	61,3	56,4	53,0	50,0	64,3
4	78,6	71,8	69,6	65,2	60,6	55,9	54,7	68,0
6	67,3	62,4	57,0	54,8	52,4	45,2	42,7	58,6
Растворитель ТГФ								
2	87,4	83,5	82,0	76,0	74,5	69,3	66,0	79,0
4	89,6	85,0	80,0	78,2	75,2	71,0	68,7	81,2
6	82,2	77,6	73,0	71,3	69,5	63,2	57,3	70,6

При проведении реакции в течении 6 часов за счёт образования дополнительных соединений- дипнона, трифенилбензола, оксида мезитилина, форона, солей типа оксоний, ацеталлы, галогениды происходит уменьшение выхода. При продолжительности реакции 4 ч. в растворе ТГФ синтезированы ААС с высокими выходами (%) I=89,6; II=85,0; III=80,0; IV=78,2; V=75,2; VI=71,0; VII=68,7; VIII=81,2.

ААС синтезировали методами Гриньяр-Иоцича и одновременно впервые диазотированием анилина с образованием $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$, который реагировал с АС с образованием ААС по нижеприведенной схеме проведенных реакций:





Реакция diazotирования проведена при низкой температуре: 0- 5°C, анилин и азотная кислота взяты в эквимолекулярных количествах, минеральная кислота взята в избытке потому, что если ее взять в меньших количествах, то образуются побочные вещества, например, диазоаминобензол и аминоазобензол. По результатам исследования выбранные ААС синтезированы с выходами (%) I=70,0; II=59,0; III=58,1; IV=57,5; V=56,2; VI=52,7; VII=73,4; VIII=54,5.

На основе научных исследований выявлен ряд относительной эффективности способов синтеза ААС: diazotирование < Гриньяра-Иоцича < Фаворского.

Необходимо подчеркнуть, что при diazotировании и в методе Фаворского ацетофенон, содержащий фенильный радикал, давал высокий выход продукта (VII). В методе Гриньяра-Иоцича наоборот наблюдает обратный эффект: ацетофенон в воде почти не растворяется и легко конденсируясь образует неактивный дипнон и трифенилбензол, которые с кислотой, находящейся в растворе, образуют устойчивый хлорацетофенон, что приводит к уменьшению выхода продукта VII. По природе радикалов, находящихся у атома углерода карбонильной группы и свойствам пространственного их влияния установлен ряд эффективности альдегидов и кетонов в реакции с ФА: ацетофенон < пинокалин < метилизопропилкетон < кротоновый альдегид < диэтилкетон < метилпропилкетон < метилэтилкетон < ацетон.

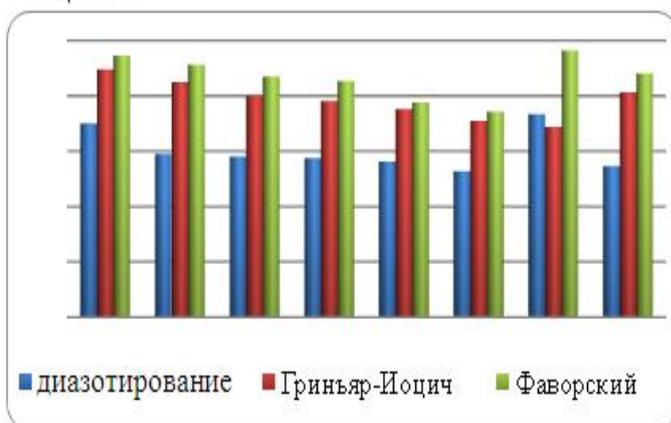
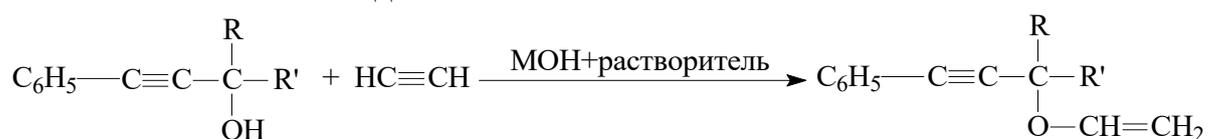


Рис. 2. Сравнительные характеристики использованных методов синтеза ААС

В составе молекул ААС помимо ароматического цикла и тройной связи имеется гидроксильная группа, в которой существует подвижный активный атом водорода, который является ответственным за реакцию винилирования синтезированных ААС ацетиленом в различных условиях.



Процесс проведен в растворах ДМСО и ДМФА в интервале 4-10 ч. при температуре 80-140 °C в присутствии NaOH и KOH.

При проведении винилирования в растворе ДМСО оно оказалось селективнее, чем в ДМФА. ДМСО считается полярным апротонным

растворителем, он положительно влияет на проведение нуклеофильных реакций.

В молекуле ДМСО содержится необобщенная электронная пара, поэтому находящую в системе алколюлятов, ацетиленидов и катализаторов легко растворяет и протекания процесса делает устойчивым, с МОН образует основную систему и увеличивает их основность, в результате количество дополнительных веществ уменьшается, эффективность образования ААС ВЭ увеличивается.

Таблица 5

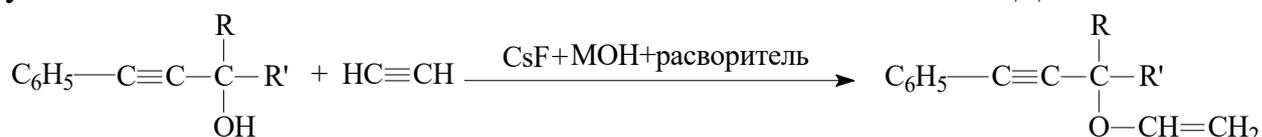
**Влияние количества катализатора КОН на выход ВЭ ААС
(растворитель ДМСО, температура 120°С,
продолжительность реакции 8 ч.)**

Катализатор КОН, %	Выход продукта, %							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
5	48,6	44,2	43,2	42,6	41,2	37,5	56,7	44,0
10	58,4	53,0	51,0	48,7	47,8	42,5	62,4	55,7
15	53,0	48,0	46,2	45,6	44,4	39,6	58,0	46,5

В процессе сначала ААС с МОН образуют промежуточные соединения- алколюляты, которые взаимодействуют с ацетиленом с образованием ВЭ. Среди применяемых катализаторов с высокой основностью КОН (количество катализатора 10%) определен максимальный выход ВЭ ААС. При этом алколюлят калия по сравнению алколюлятами лития и натрия каталитически активный и поэтому ВЭ образуется с его участием с высокими выходами.

При реакции винилирования ААС при оптимальных условия в растворе ДМСО в присутствии катализатора КОН, продолжительности 8 ч. выход образующихся ВЭ ААС высокий, а дополнительные вещества и смолообразные продукты образуются с низким выходом.

Изучена реакция ААС с ацетиленом в гомогенных условиях при участии высокоосновной каталитической системы MeOH-CsF-ДМСО:



Анализ полученных данных показывает, что выходы ВЭ ААС среди выбранных каталитических систем располагаются в следующем ряду: LiOH·CsF < KOH·CsF < NaOH·CsF и также при повышении температуры от 80 до 120 °С наблюдается значительное повышение их выходов.

Винилирование ААС при участии высокоосновной системы характеризуется высокой скоростью. При этом атом водорода ацетилена проявляет стерео- и региоселективность и процесс обмена легко протекает. В системе MeOH-CsF-ДМСО в реакции образуются сольваты щелочных металлов, активный промежуточный металл превращается в комплекс с

образованием каталитически активных центров и увеличением функции катализатора. Каталитическая активность системы CsOH и NaF объясняется её малой относительной растворимостью и высокой основностью. В системах LiOH и является высоким, в системе они находятся в ионной форме и устанавливается равновесие.

Таблица 6

**Влияние природы катализатора и температуры на выход продуктов
(продолжительность реакции 6 ч., растворитель ДМСО)**

Катализатор	Температура, °С	Выход продукта, %						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
LiOH·CsF	100	58,1	49,0	48,0	47,1	46,6	42,9	59,4
KOH·CsF	100	64,0	57,4	55,3	52,0	52,0	40,7	66,4
	120	65,1	58,3	57,0	56,3	55,7	49,6	67,3
NaOH·CsF	80	77,3	74,2	74,0	73,5	73,2	67,3	79,6
	100	86,4	84,8	82,1	81,0	77,1	72,3	88,0
	120	87,5	86,0	83,4	82,2	79,7	75,0	89,5

При этом CsOH полностью не свободный и неактивный, он выполняет функцию катализатора в качестве компонента каталитической LiOH+CsOH+LiF+CsF системы.

Изучен процесс синтеза ВЭ ААС на основе местного сырья гетерогенно- каталитическим способом, схема которого представлена ниже:



Изучено влияние природы катализаторов и мольного соотношения исходных реагентов. При этом в качестве катализатора использованы NaOH/Сактив и KOH/Сактив. Реакцию проводили в течении 3 ч. при 200 °С.

Таблица 7

Влияние катализатора и мольного соотношения реагирующих компонентов на выходы ВЭ ААС (количество MOH, C_{акт.} 20 масс.%)

ААС:HC≡CH мольное соотношение	Выход продукта, %							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	Катализатор– KOH/C_{акт}							
3:1	3:1	28,6	25,4	24,2	22,5	21,2	18,4	31,0
1:1	1:1	58,4	55,2	52,0	51,1	49,3	42,4	63,8
1:3	1:3	84,7	82,3	81,0	79,5	77,7	74,4	87,3
1:5	1:5	86,2	84,1	82,4	80,6	79,3	76,2	88,9
	Катализатор– NaOH/C_{акт}							
1:1	1:1	52,3	47,6	46,2	45,0	43,0	38,4	60,0
1:3	1:3	82,3	79,6	76,5	75,1	74,2	71,0	84,7
1:5	1:5	83,9	81,2	79,2	77,5	75,6	73,9	86,0

повышает значение положительного заряда на атоме углерода, что облегчает С- нуклеофильную атаку молекул спиртов.

Таблица 8

Некоторые физические константы синтезированных ААС и их ВЭ

№	Брутто формула	Молекулярная масса, г/мол	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20}
I	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$	160	145-147	1,9320	1,4560
II	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$	174	160-162	1,4887	1,1658
III	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$	188	168-170	1,5126	1,1261
IV	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$	188	174-175	1,5333	1,0765
V	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$	188	178-180	1,5400	1,0010
VI	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$	202	187-188	1,5360	1,9223
VII	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$	222	191-192	1,0221	1,1280
VIII	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$	172	153-155	1,4031	1,1784
IX	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$	186	152-154	1,3628	1,1958
X	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$	200	147-149	1,2531	1,1850
XI	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$	214	155-156	1,3800	1,2008
XII	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$	214	158-160	1,4283	1,2843
XIII	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$	214	163-166	1,4302	1,2960
XIV	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$	228	168-169	1,4387	1,3502
XV	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$	248	158-164	1,3915	1,2100

Если в реакции количество кислоты составляет 30%, то выходы ВЭ уменьшаются. Протоны из H_2SO_4 присоединяются к нераспределенной электронной паре кислорода гидроксильной группы ААС, что приводит к уменьшению их нуклеофильности. При увеличении молекулярной массы радикала (метил-, этил-, пропил-) или его разветвленности (изопропил-, третичный бутил-) в молекулах ААС наблюдается повышение энергии активации реакции и уменьшение выходов ВЭ (кроме VII).

В целях изучения свойств синтезированных ВЭ ААС изучены их реакции гидросульфирования в щелочной и кислотной средах с использованием H_2S с образованием их тиодигликольных эфиров.

Для реакции гидросульфирования ВЭ ААС в кислотной среде выбраны следующие оптимальные условия: температура 40°C , продолжительность реакции 6 часов, растворитель - хлороформ, исходное мольное соотношение 1:5; в щелочной среде: растворитель метанол, продолжительность 10 часов, температура 30°C . Результаты экспериментов показали, что выходы продуктов в щелочной среде больше, чем в кислотной. Также доказана

важность природы растворителей и катализаторов для протекания процесса с высокими выходами целевых продуктов.

В четвертой главе диссертации «Разработки технологии получения ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров» приведены новые технологии синтеза ААС и ВЭ.

ААС синтезировали по технологии, разработанной С.Э.Нурмановым, при этом на основе существующей технологии впервые использовали в качестве каталитической системы $\text{KOH} + \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$ и хладагента - жидкий азот, обеспечили непрерывность процесса введением в схему дополнительных запасных резервуаров и буферных сатураторов, определили состав и количества побочных продуктов, образующих в процессе, которые возвращали в технологический процесс на вторичную переработку. В результате достигнуто увеличение общего выхода продуктов, снижение себестоимости и уменьшение образования отходов.

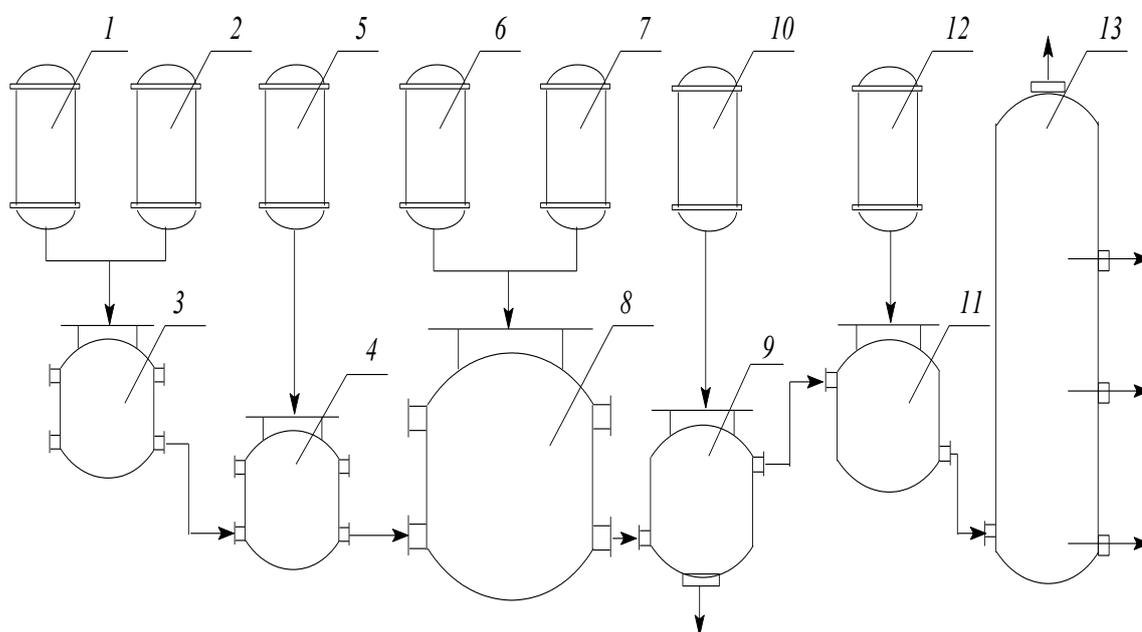


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема получения ААС с помощью магнией органических соединений.

1, 5, 6, 7, 10, 12- резервуары; 2- бункер (для Mg); 3, 4- сатураторы; 8- реактор; 9- гидролизёр; 11- экстрактор; 13- ректификационная колонна.

Впервые синтезированы ААС на основе магнией- органических соединений (по способу Гриньяра-Иоцича); технологический процесс состоит из следующем стадий: сначала в сатураторе (3) образуется смесь этилбромидом (1) и металлического магния, т.е. реактив Иоцича, затем смесь из сатуратора (3) передается в буферный сатуратор (4), где добавляется растворитель ТГФ (5) и при этом образуется каталитическая система для взаимодействия ФА с кетонами, после этого смесь в сатураторе охлаждается жидким азотом и передается в реактор (8). ФА (6) и кетоны (7) в эквимолярных количествах перемешиваются в течение 4 ч.

При этом температура в реакторе должна быть 0- 5 °С. После завершения реакция смесь гидролизуется в гидролизере (9) ледяной водой (10) и добавляется разбавленная соляная кислота до растворения осадка. Образовавшийся раствор полностью передается в экстрактор (11), где экстрагируется ДЭЭ (12). Отделяется из системы эфирная часть, которая передается в ректификационную колонку. После отделения эфирной части водная часть еще дважды экстрагируется эфиром, отделенная эфирная часть высушивается безводным сульфатом натрия и передается в колонку, где соответственно выделяется ААС.

В ректификационной колонне остаются промежуточные и побочные продукты, которые выделяют физико-химическими методами. Смолообразный продукт- остаток в колонне промывают ДЭЭ, а твёрдый слой обезвреживали при температуре 400 °С.

ВЭ ААС впервые получены на основе местного сырья на АО «Навоизот», при этом применение каталитических композиции $МОН/С_{акт}$ позволило получать продукты с высокими выходами.

При производстве ВЭ ААС каталитическим способом сначала в изготовленном из кварцевого стекла реакторе, работающего в вертикальном потоке, подготавливается каталитическая система из активированного угля и КОН и затем подается в реактор ААС через дозатор и винилирующий агент- ацетилен из газгольдера через очистительную систему и реометр.

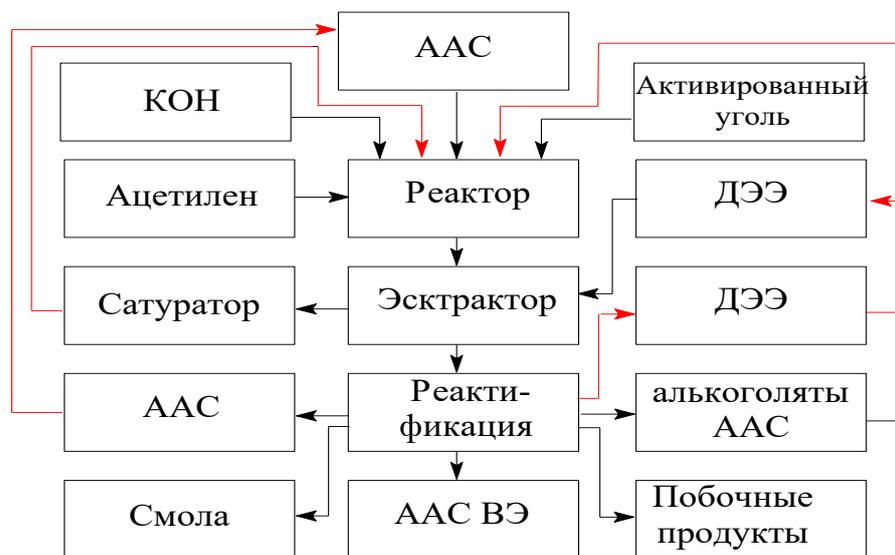


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема получения ВЭ ААС гетерогенного – каталитическим методом.

Это считается первой ступенью технологического процесса и при этом температура контролируется терморпарой, а давление- манометром. В следующей ступени образующийся раст-вор ААС и ВЭ экстрагируется ДЭЭ и экстракт передается в ректификационную колонну. Затем приводится ректификация смеси, где происходит разделение на фракции.

При производстве ВЭ ААС образующие дополнительные продукты разделяются физико-химическими способами и их определенная часть

подается в реактор для повторное использования, остальная часть утилизируется.

В пятой главе диссертации «**Применение ароматических ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров**» приведены результаты по применению ААС и их ВЭ в различных областях.

Изучены биологические свойства синтезированных ААС против микроорганизмов – бактерий и грибов, вызывающих биокоррозию стали и металлических конструкций, приборов и оборудования, применяющих при хранении и переработке нефти и газа. В результате исследований определено, что деструкцию нефти вызывают, в основном, микроорганизмы: Micrococace, Pseudomonace, Rhodococace, Thiobacillus, Acinetobacter sp. и семья Vibrionace, анаэробную коррозию возбуждают Gallionella и Vibrionace. Бактерии, возбуждающие аэробную коррозию, относятся к семьям Desulfovibrio и Desulfotomaculum. Определено, что из синтезированных ААС VII, I и III являются самыми активными биоцидами против бактерий и грибов, содержащихся в продуктах нефтепереработки.

В системе УДП «Мубарекнефтегаз» и месторождениях «Уртабулак», «Денгизкул» и «Хаузак» определено, что содержание серы и ее соединений составляет до 4,5-5,0%, в месторождениях «Каракум», «Памук», «Алан», «Зеварда» и «Кукдумалак» их содержание составляет от 0,08 до 0,1%. Исследованы свойства ВЭ ААС по комплексному выделению сульфида водорода из нефти и природного газа.

Научно обосновано выделение серы, сульфида водорода, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, содержащихся в нефти и нефтепродуктах за счет образования комплексов с предложенными ААС и их ВЭ.

В результате проведенных исследований на основе местного сырья разработаны фосфорсодержащие ААС и их ВЭ, которые предложено использовать в качестве ингибиторов солеотложения на металлоконструкциях при переработке нефти и газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований по докторской диссертации на тему «Синтез ароматических ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров» предлагаются следующие выводы:

1. Применяемые каталитические системы $\text{KOH}+\text{TГФ}$, а также $\text{NH}_3+\text{KOH}+\text{CH}_3\text{OH}$, полученные на основе местного сырья и отходов промышленности, служат для усовершенствования технологии производства ароматических ацетиленовых спиртов.

2. Систематизирование способа получения ароматических ацетиленовых спиртов на основе фенилацетилена, анилина и магнийорганических соединений имеет важное значение.

3. Обоснована целесообразность эффективных каталитических композиций с наностроением на основе пропитки щелочей на активированный уголь различного размера при винилировании

ароматических ацетиленовых спиртов гомогенными и гетерогенными каталитическими способами.

4. Синтез этерификацией различных новых производных ароматических ацетиленовых спиртов и гидросульфированием виниловых эфиров будет служить расширению отрасли синтеза органических соединений.

5. Показано, что разработка технологий производства ароматических ацетиленовых спиртов и виниловых эфиров с использованием местного сырья, отходов или вторичных продуктов, катализаторов и технологических оборудований будет служить усовершенствованию и развитию органической химии или технологии органических веществ.

6. Применение ароматических ацетиленовых спиртов в качестве антикоррозионных биоцидов в процессе биокоррозии стальных и металлических оборудований нефтегазовой промышленности приводит к обеззараживанию 80-82% бактерий и грибов и улучшению эксплуатационных свойств металлических оборудований.

7. Использование виниловых эфиров ароматических ацетиленовых спиртов для комплексного выделения серосодержащих соединений из состава нефти, нефтепродуктов и природного газа приводит к уменьшению количества производных серы на 42-55 %.

8. Применение фосфатных эфиров ароматических ацетиленовых спиртов в качестве ингибитора солеотложения промышленных сточных вод, а тиодигликолей виниловых эфиров в качестве сшивающих агентов в производстве резины и каучуковых продуктов приводит к экономическому развитию химической промышленности.

**SCIENTIFIC COUNCIL 14.07.2016.K.01.02 ON AWARD OF
SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCES AT THE
NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**TASHKENT CHEMICAL TECHNOLOGICAL INSTITUTE
NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

ZIYADULLAEV ODILJON

**SYNTHESIS OF AROMATIC ACETYLENIC ALCOHOLS
AND THEIR VINYL ETHERS**

02.00.03 - Organic chemistry

(Chemical sciences)

ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION

Tashkent-2016

The title of the doctoral dissertation has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration number of 28.04.2016/B2016.2.K138

The doctoral dissertation has been carried out at the Tashkent Chemical Technological Institute and National University of Uzbekistan.

The abstract of doctoral dissertation in three languages (Uzbek, Russian and English) is available online ik-kimyo.nuu.uz and on the website of «Ziyonet» information and educational portal (www.ziyonet.uz).

Scientific consultant:

Ikramov Abduvakhab

Doctor of Technical Sciences, Professor

Official opponents:

Abdushukhurov Anvar Kabirovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Mukhiddinov Bakhodir Fakhriddinovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Azizov Umarxon Mukhtarivich

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Leading organization:

Samarkand State University

The defense of the dissertation will take place on «____» _____ 2016 at _____ at the meeting of Scientific Council 16.07.2013.K.01.02. at the National University of Uzbekistan. (Address: 100172, Tashkent, 108, 4, University str. Ph.: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. E-mail: chem0102@mail.ru).

The doctoral dissertation has been registered at the Information Resource Centre of the National University of Uzbekistan under No 4 (Address: 100174, 4 University street, Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (+99871) 236-46-55; fax: (99871) 246-02-24.

The abstract of the dissertation is distributed on «____» _____ 2016

Protocol at the register №____ dated «____» _____ 2016

A. S. Rafikhov

Chairman of single Scientific Counsel by conferment of scientific degree of Doctor of Sciences; Doctor of Chemical Sciences, Professor

D. A. Gafurova

Scientific Secretary of Scientific Counsel by conferment scientific degree of Doctor of Sciences, Doctor of Chemical Sciences

A. K. Abdushukhurov

Chairman of a Scientific Seminar under Scientific Counsel by conferment of scientific degree of Doctor of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of doctoral dissertation)

The actuality and claiming of the theme of dissertation. Currently, the global diversification of oil and gas industry, including the introduction of innovative technologies in the petrochemical or heavy organic synthesis in modern conditions is 62-67%. Chemical processing of oil and gas as well as obtaining on the basis of thin organic synthesis products and materials for agriculture, chemical, pharmaceutical, textile, energy, automotive and aircraft industries is highly effective.

In the years of independence the Republic pays great attention to the development of scientific research in the field of chemical industry new products and sales, and achieved certain results of a wide range of measures to meet domestic import-substituting chemicals needs.

To date, the introduction of the world chemical industry in modern technology synthesis of new types of organic compounds, based on their creation of polymeric and plastic materials with unusual properties, solvents, fungicides, stimulants, antibiotics, hormones, adhesives and paints is perspective task. Synthesis based on Tabor reactions, Grignard-Iotsicha and diazotization new aromatic acetylene alcohols, and vinyl esters, the development of highly effective mechanisms for increasing the yield of the product, the creation of eco-friendly, non-waste resource-saving technologies, the structure of the establishment and properties of aromatic acetylene alcohols, and vinyl esters of modern physicochemical methods to obtain their chemical-based corrosion inhibitors, biocides against biological corrosion processes, ion exchangers for scaling and defoliyantov for use in agriculture is promising.

This dissertation investigation in some degree is devoted to fulfillment of tasks mentioned in decision of President of Republic of Uzbekistan PD-916 from July 15, 2008 «Additional measures of stimulation of using innovational projects and technology in production», PD-1442 from December, 15, 2010 «Perspectives of development of production on 2011-2015 years in Republic Uzbekistan» and also some others normative-legal acts.

Relevant research priority areas of science and developing technology of the Republic. This study was performed in accordance with the priorities in the development and Science and Technology of the Republic VII. «Chemical technology and nanotechnology».

A review of international research on the topic of dissertation. ¹This investigation was fulfilled in accordance with priorital directions of development of science and technologies of Republic Chemical technology and nanotechnologies. Scientifical investigations by synthesis of aromatic acetylenic alcohols and their vinyl ester, elaboration of technologies of production and braiding of their using are carried out in chief world scientifically-investigated centers and universities including: Technical university Delft (Netherlands);

¹ Review of foreign scientific research on the subject of the thesis is prepared www.elsevier.com, www.fundamental-research.ru, www.elibrary.com, www.edunews.ru, Li Lin Synthesis acetylene alcohols of the based solvent $\text{Et}_3\text{N}/\text{Zn}(\text{OTf})_2$ systems. –Strasbourg, France. 2009. 642 p., H.O.Rasedach Technological processes acetylene monoalcohols. –Hamburg, 2005. 8014 p. and other sources.

Institute of biochemistry (Germany); Institute of organical chemistry (Denmark); university Ferrari (Italy); university Lion (France); Federal university Campina Grande (Brazil); university of Virginia (USA); Ain Shams university (Egypt Arabian Republic); technical university in Christchurch (New Zealand); Seoul institute of science and technologies (South Korea); institute of organic chemistry and institute of element-organic compounds (Russia); university of Aristotle in Salonika (Greece).

On the base of carrying out investigation in world by synthesis and elaboration of technologies of production acetylenic alcohols and their vinyl ester wer obtained following scientific results: aromatic acetylenic alcohols were synthesized on the base of different raw material, solvents and catalysts; technology of their production was elaborated (Federal university of Campina Grande, Brazil; Seoul institute of science and technologies, South Korea); synthesis of aromatic acetylenic alcohols was carried out in the presence of alkalias in combination heavy metals, mineral salts and with using of nanocatalysts (university of Aristotle in Salonika, Greece; university of Tokyo, Japan); were elaborated technologies of production of alcohols on the base of acetylene, it's homologies and element-organical compounds (Institute of element-organical compounds, Russia; technical university Austria)); acetylenic alcohols are used in different ranges particulars in chemical pharmaceutical and oil-gas industries for different aims, for synthesis on the base of vinyl ester resin, plastmases, rubber (university Gulbarga, India; institute of biochemistry, Germany; university Ferrari, Italy; university of Lion, France).

In world for synthesis of aromatic acetylenic alcohols and their vinyl ester, management of their physic-chemical properties, broadening of ranges of their using and elaboration of technologies of their production investigation are carried out by following priorital directions: using of nanocatalysts $\text{Et}_2\text{O}+\text{PhMe}+\text{Hex}$, $\text{TiCl}_4/\text{Me}_2\text{S}$, $\text{Et}_3\text{N}/\text{Zn}(\text{OTf})_2$, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ and $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$ at synthesis of aromatic acetylenic alcohols; using of waste of production at extraction oil and gas and chemical industry for aromatic acetylenic alcohols production and their vinyl ester; elaboration and obtain of pharmaceutical products on the base of aromatic acetylenic alcohols (antibiotics, vitamins, ant bactericidal biocides); elaboration biologically- activ compounds, new cross-linking agents and on base of vinyl ester polymers, resins, rubbers, nonmaterial's for molecular electronics.

The degree of study of the problem. . Scientifically investigation by study acetylenic compounds; chemistry, physics, technological aspects their obtain and investigation of their physic-chemical properties are intensively developed.

T.S.Sirlibaev and it's school have elaborated of scientific bases of acetylenic alcohols synthesis and investigation their physic-chemical properties; D.A.Yusupov has investigated synthesis of complexions, inhibitors of corrosion of metals and elaborated introduction of acetylene derivatives in industrial scale; A.G.Maksumov on the base of propargyl alcohol has obtain many products with heterocyclic structure and has applied them as biologically-active compound in medicin; S.E.Nurmanov and B.F.Muchitdinov have carried out investigation by vinylation acetylenic alcohols and technology of their obtain; A.Ikramov has

investigated heterogeneous -catalytical reactions of acetylenic alcohols with using of new catalytical systems and has obtained pyridine bases.

In foreign countries this direction has elaborated by schools of B.A.Trofimov and O.N.Temkina which have used super basic systems to synthesis of vinyl ester; L.V.Snegyr has elaborated synthesis of unsaturated alcohols on the base of element-organical compounds and has carried out investigation by technology of their production; A.A.Frignani on the base of acetylenic alcohols has proposed new inhibitors of corrosion of steel in acid mediums; M.F.Rodrigues has analyzed role of catalysts at extraction alkynes from composition of oils S.S.Fros has elaborated preparates against microorganisms in composition of oils; M.Viggers on the base of acetylenic alcohols has elaborated solvents for resins and products of plastmass production on the base of VE: J.M.Petersen has synthesized complex. Vinyl derivatives of acetylenic alcohols; J.Okawa has carried out of acetylenic alcohols on the base nanocatalysts; M.Ali Khasan for the first has introduced technology of production acetylenic alcohols with high yields from derivatives of phurane in solution of tetrahydrophuran in the presence of catalyst- butilate of lithium; number of others of South Korea have used monomers on the base of acetylene and it's homologies in rubber industry; R.V.Wannort has applied acetylenic alcohols in medicine; Yumeng Xi has proved using of acetylenic alcohols in oil-gaslous industry; V.A.Kilkarni has introduced great mike in development of this direction by investigation of biological activity of acetylenic alcohols against fungouses.

At present time on the base of aromatic acetylenic alcohols and VE different solvents, medicine preparates are elaborated production of monomers, biocides and compounds using as crosslinking agents and inhibitors is put right.

This dissertation word is devoted to solution of problems of synthesis by different methods aromatic acetylenic alcohols and vinyl ester; construction of new technologies of production and improvement of existing technologies; to determination of ranges of their using in industry.

Investigations carring out in oure Republic are directed on synthesis of new organic compounds on the base of acetylenic compounds; structural analysis their physic-chemical properties an also on wide using of local raw materials; processing of materials and at this obtained resusts can be used for elaboration technologies in organic chemistry in particle on production of aromatic acetylenic alcohols,VE and products of their modidification and processing what at present time has scientific and practical importance.

Communication of the theme of dissertation with the scientific- research works of higher educational institution, which is the dissertation conducted in: Dissertational investigation was carried out in corresponding plane scientifically-investigated works of applied projects in National university of Uzbekistan and Tashkent chemical-technological institute according to plan of scientifically-investigated works scientific bases of elaboration of catalysts on the base of local raw materials for heterogeneous transformation of acetylene «F7-13-07-012420, 2012-2014 years» «Elaboration of technology of production new generation biocides against corrosion» and Industrial testing on enterprises NKhK

«Uzbeknefetegaz» (KA6-001 2012-2014 years) according in limits of applied investigations.

The aim of research work is opening of physical out physical characteristics of synthesis of new aromatic acetylenic alcohols and their vinyl ester on the base local raw material and waste, and also elaboration of new industrial technologies.

The tasks of research work: investigation of synthesis of aromatic acetylenic alcohols with high yields with using of different method at using of PhA over some aldehydes and ketons in the presence of different catalysts; carrying out of chemical and structural analysis's and on the base of chemical theories and laws the scientific basing of effectivity of aromatic acetylenic alcohols synthesis by different methods;

determination of optimal conditions of aromatic acetylenic alcohols vinylation by acetylene in the presence of catalytical systems MOH+DMSO+DMF, CsF-MOH-DMSO and MOH\C_{activ.} and also reaction of etherification with some unsecured acids (carbonic) with aim of obtain corresponding vinyl ester and determination;

determination of regularities of carrying out of reaction of aromatic acetylenic alcohols and vinyl ester and influence at this temperature, duration of reaction, nature of catalysts and solvents, initial concentration of reagents, their molar ratios and nature; determination of kinetics and mechanisms on the base of theoretical regulative and physic-chemical properties; using of quatitave- chemical calculations with using of morden computer programs and on base of practical data;

investigation of energo- and resurso-saving, economically effective, paying, ecologically pure technology of aromatic acetylenic alcohols and vinyl ester production; elaboration of the most effective methods of aromatic acetylenic alcohols synthesis by reaction Favorski, Grignar-Iocich in processes homogenous- and heterogeneous- catalytical conditions and also by reactions of etherification;

determination the most anticorrosion action of aromatic acetylenic alcohols against microorganism cause biocorrosion of metal and steel equipment of processing of oil and gas;

elaboration of improvement methods of investigations of preparates on the base of vinyl ester aromatic acetylenic alcohols for extraction of sulfer-containing compound in products of processing of oil and gas; synthesis of phosphorous salts of aromatic acetylenic alcohols and vinyl ester thioglicoles and their recommendation to use as cross-linking preparates in production of rubber-elastic materials and inhibitors of salts-deposits in industrial sewages.

Objects of investigation are phenylacetylene, acetone, methylethylketon, methylpropylketon, methylisopropylketon, pycolin, acetophenon, crotonic aldehyde, aniline, acetylene; acrylic, methacrylic, crotonic, sulfer and phosphorous acids; magneous-organic compounds, catalysts and solvents.

Subject of investigation phenylacetylene, aniline, crotonic aldehyde, ketons, aromatic acetylenic alcohols, waste and by products, catalysts and solvents, technological equipment, bacterium and fungus, sulfer and it's compounds

Methods of investigation. Homogeneous and heterogeneous catalyst filtration, hydrolysis, extraction, separation, rectification, spectroscopy, analysis, quantitative-chemical methods, chromatography: biological physico-chemical method of investigations.

Scientific novelty of the research work is as follows:

in the catalyst systems of KOH+TGP and NH₃+KOH+CH₃OH and on the basis of organic compounds of magnesium, and reacting the diazotization synthesized aromatic acetylenic alcohols systematic analysis of the effect of various factors on the yield of the products; on the basis of the results obtained, the synthesis technique developed by aromatic acetylenic alcohols;

scientific bases the effect of the structure of the ketone molecules, direct and able ramified radicals with >C=O group in the synthesis process;

for the first time in the selected super basic system (MOH-CsF-DMSO) and of heterogeneous catalytic component (MOH/C_{aktiv}) aromatic acetylenic alcohols vinylation with acetylene, as well as some of the etherification of unsaturated carboxylic acids synthesized new renewable energy;

first proved synthesized aromatic acetylenic alcohols exhibits inhibitory activity against biological corrosion of steel and metal structures of the oil and gas industry and proved their high activity as biocides;

it is shown that the use of the armed forces of aromatic acetylenic alcohols can get drugs that produce sulfur compounds from natural gas and crude oil primary processing.

Practical results of the work are as follows:

For obtain of aromatic acetylenic alcohols and vinyl ester high rentable technologies of their production was introduced; material balance of their production was calculated; technological regulations of their production have been elaborated; expected of economical affectivity was calendared;

aromatic acetylenic alcohols were used as biocides against microorganisms in oil and gas industry and vinyl ester were as inhibitors for purification of oil from sulfur- containing compounds;

Phosphorous derivatives of aromatic acetylenic alcohols were used as inhibitors salt-deposition in industrial sewage; conditions of using vinyl ester as cross linking agents in rubber industry have been determined.

The reliability of the results.

Results of laboratorial experiments were molelnted with help of Hyper Chem. Activation 7.0 and packet STAT of programmical equipment of statical mathematical model; purity of synthesized compounds has been determined en chromatograph LHM-80MD and structures have been proved by late of spectrometry (spectrophotometers Tesla BS 567A (100MGts and Specord JK-75); compositions were determined by method of elemental analysis electronic structure and quant chemical values were investigated by programmical ACDFREE-12.

Theoretical and practical significance of the study. Scientifically value of investigation is consisted in selection of active catalyst and selective solvents for aromatic acetylenic alcohols synthesis; scientific base of regularities of influence of pressure, temperature, duration of reaction, composition of ketons and number

of carbon atoms in their composition, time of carbocations and carboanions formation; symmetrical and nonsymmetrical bonding of radicals by $>C=O$ group and some others factors on carrying out of investigated reaction.

Practical importance of investigation is consisted in that what synthesized aromatic acetylenic alcohols have high bacteriostatical and bactericidal properties against microorganisms and also they are inhibitors of corrosion of equipment using in oil-gas industry; vinyl ester aromatic acetylenic alcohols are used for extraction of sulfur containing compounds from composition of oil and gas; thiodilglycoles of vinyl ester are used as effective cross-linking agents in production rubbers and elastomers.

Implementation of the research results. On the base of results of scientifically investigation chemical and industrial proposals are recommended:

Patent of Republic of Uzbekistan (№IAP 05066 from 21.07.2015) on method of acetylenes alcohols was obtained. In result of improvement methods new catalysts increasing yields of products have been proposed;

Synthesized aromatic acetylenic alcohols elaborated new inhibitors against biological corrosion of metallic constructions are introduced in oil-processing factory «Mubarekneftegaz» certificate from 11.02.2016 year, №714/43-67. Results of investigation are used for increasing of affectivity of using metallic constructions in oil-gas industry.

Vinyl ester of aromatic acetylenic alcohols are introduced as perpetrates extracted compounds of sulfur from compositions of oil and oil products in Bukhara oil – processing mill (act of introduction from 28/03.2016 year №30-19/1145). Carrying out investigation have shown that decreasing of technical characteristics cause changing of physico-chemical properties of oils. Using of vinyl ester has carried out to positive changing of quality of products owing to decreasing in them contents of sulfur compounds.

Approbation of the research results. The main content of the dissertation was discussed in the following international and national scientific and practical conferences: «Chemistry and chemical technology» (Karaganda, Kazakhstan, 2012); «Catalytic processes of oil refining, petro-chemistry and ecology» (Novosibirsk, Russia, 2013); «Modern as problems and ways of development of the oil and gas potential of the subsoil» (Tashkent, 2013); «High-Tech in Chemical Engineering-2014» (Moscow, Russia, 2014); «Ruscatalysis-II» (Samara, Russia, 2014); «News of Science and Education» (Sheffield, Great Britain, 2015); «Moderni vymozenosti vedy-2015» (Prague, Czech Republic, 2015); «Europejska Nauka XXI Powieka» (Przemysl, Poland, 2015); «Europacat-XII» (Kazan, Russia, 2015); «Catalyst design: From Molecular to Industrial Level» (Novosibirsk, Russia, 2015); «Innovative Technological in Science» (Dubai, United Arab Republic, 2016); «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Kaliningrad, Russia); «High-Tech in Chemical Engineering-2016» (Москва, Россия, 2016) in form of reports, lectures and testations.

Publication of the research results. According to the thesis topic published 1 patent, of recommended scientific editions for publication of basic scientific results of doctoral dissertations by Supreme attestation commission of the Republic

of Uzbekistan 7 scientific articles and 4 international journals. A total of 24 scientific papers.

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists of an introduction; fifth chapters, a conclusion, references and appendices. The size of the research is 196 pages.

THE MAIN CONTENT OF THE RESEARCH

In the introduction of the dissertation, the topicality and relevance of the research are substantiated, the aim and objectives of the research, its object and subject are formulated, its conformity with the priorities of development of science and technology of the Republic of Uzbekistan is shown, the scientific novelty and practical results of the study are described, the theoretical and practical significance of the obtained results are revealed, a list of introducing the research results into practice, published works and information on the structure of the dissertation are provided.

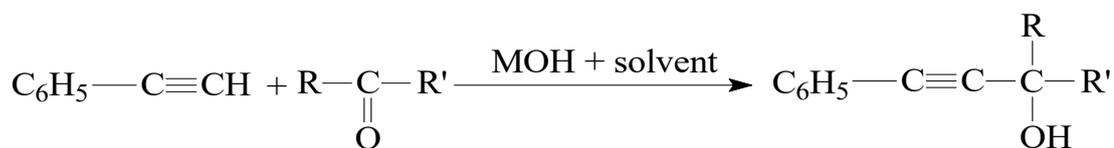
The first chapter of the dissertation «**Synthesis of acetylenic alcohols and their vinyl esters, properties and technologies of productions**» review of international and home scientifically investigation by theme dissertations devoted to problem of synthesis of acetylenic alcohols and their vinyl ethers by different methods, technology of production, their physico-chemical properties, chemical processes on their base and their using have been presented.

Actuality and importance of theme are grounded, conclusion about necessity of synthesis, perfection of technology of production and wide using of aromatical acetylenic alcohols and their vinyl ethers are presented.

In the second chapter called «**Methods of obtain and physico-chemical properties of aromatical acetylenic alcohols and their vinyl derivatives**», characteristics of using compounds, catalysts and solvents necessary for carrying out of investigations; synthesis alcohols by methods of Favorski, Grignard-Iocich and diazotation, methods of caring out in presence of H_3PO_4 reaction of acetylene with some unsaturated carbonic acids and also technical parameters of production aromatic acetylenic alcohols (AAA) and their vinyl ester (VE) are presented.

The third chapter of the dissertation «**Obtain of aromatical acetylenic alcohols and their vinyl derivatives on the base of local raw materials**» systematical are stated some partialities of synthesis of choosed alcohols and their vinyl derivatives.

By action of acetone, methylethylketone, methylpropylketone, diethylketone, methylisopropylketone, pinokaline, acetophenone and croton aldehyde of phenylacetylene (PhA) were obtained by metod Favorskiy falloving AAAs: 2-methyl-4-phenylbut-3-yn-2-ol (I), 3-methyl-1-phenylpent-1-yn-3-ol (II), 3-ethyl-1-phenylhex-1-in-3-ol (III), 3-ethyl-1-phenylpent-1-yn-3-ol (IV), 3,4-dimethyl-1-phenylpent-1-yn-3-ol (V), 3,4,4-trimethyl-1-phenylpent-1-yn-3-ol (VI), 2,4-diphenylbut-3-yn-2-ol (VII) and 1-phenylhex-4-en-1-yn-3-ol (VIII) and also was proposed law-presented scheme of caring out reactions:



Where: $\text{RR}' = -\text{CH}_3$; $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{C}_3\text{H}_7$; $\text{RR}' = -\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = \textit{izo} -\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = -\text{H}$, $\text{R}' = -\text{CH}=\text{CHCH}_3$,
 $M = \text{Li, Na, K, solvent- DEE, TGP}$

For achievement of high yields of AAA it was systematically investigated influence of different factors – temperature, duration of reaction, nature of solvents and catalysts, mole ratio of initial compounds (table 1).

At duration of reaction 8 h PhA and ketons interacted between themself laugh rapidly with formation of AAA with high yield. At increasing duration of reaction before 10 h partial oligomerization, condensation of initial compounds and polymerization of PhA have decreased yields of products. KOH in comparison with LiOH and NaOH have possessed high base properties and forming alcoholat of potassium hydrolyzed owing to which high yield of AAA were reacted.

At TGP in comparison with DEE of medium increased and it using active complexes were formed; constant of reaction rate has increased and in result of transmittion of KOH in solutions favorable homogeneous catalytical conditions for formation of active centers and correspondently to increasing of yields of products.

Owing to that electronical pairs of oxygenation of DEE are placed in one plane, and at TGP the negative charge in delocalization state in cycle catalitical activity of KOH has increased owing to which hydrolysis of acetate, acetylenides and alcoholyats forming during of reaction was increased.

At carring out of difficulty of formation of MOH suspension formation of catalytically active centers and interaction of molecules of reagent were decreased what carried out to decreasing of reaction rate and yields of products. At temperature 0 °C velocity of moving of molecules of initial compounds and solvent was increased and they with alkalis have formed active particles with high energy. With increasing of number of such particles have nucleophilic interactions; instability of acetylenids and alcoholyats increased and correspondently yields of AAA have increased. Also at carring out of process at 0 °C, ionic bonds in molecules of alcoholyats and acetylenides are destructed with formation of cations what is promoted to increasing of reaction of PhA with ketons. At increasing of temperature to 10 or 20 °C yields of products were decreased owing to partial polymerization of AAA with formation of compounds; catalysts, solvent and ketones have interacted forming by-products-acetates, polyacetates, vinyl alcohols: on the base of obtained data optimal parameters of positive influence of solvent and catalyst on yield of AAA have been determined. Kinetics of synthesise of AAAs has been investigated and by obtained data on the base of $\lg W-T$ by method of Arrhenius (fig.1) values of A and energy of activation of reactions was calculated (for I=10,06 kcal/mole; II=9,16 kcal/mole) were calculated.

In results of experiments by synthesis of AAAs the optimal conditions have been determined at which reaction was carried out in presence of KOH in solusion of TGP, temperature 0°C and duration 8 h.

Table 1

Influence of temperature, duration of reaction, nature of catalysts and solvents on yields of AAAs

Temperature, °C	Catalyst	Duration of reaction, h	Yields of AAAs, %															
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
			solvent DEE								solvent TGP							
-10	LiOH	6	19,0	16,5	16,0	15,2	14,8	13,0	24,3	13,1	25,5	22,5	21,0	19,0	17,3	15,2	29,6	17,8
		8	22,3	19,0	18,5	18,0	17,6	15,8	26,2	14,6	29,1	26,6	25,3	24,5	23,2	20,3	37,2	26,3
		10	20,0	17,3	17,2	17,1	16,0	15,0	24,8	14,0	28,3	24,4	23,1	22,2	21,0	18,7	37,0	20,3
	NaOH	6	26,2	24,0	22,8	22,2	21,0	18,3	31,0	25,5	31,6	30,6	29,8	26,0	28,7	25,3	36,7	32,6
		8	29,8	28,0	27,6	27,4	26,0	25,6	39,5	33,4	36,0	34,4	34,2	33,6	33,0	31,0	43,8	37,6
		10	27,3	26,3	26,0	25,3	24,6	22,5	38,0	32,1	35,3	32,7	32,0	31,4	30,9	27,4	41,3	36,0
	KOH	6	51,3	53,7	48,7	46,5	44,0	39,6	61,2	45,1	64,1	56,6	52,0	48,8	46,3	43,2	65,0	49,4
		8	66,6	57,6	52,3	50,0	48,6	46,2	69,0	53,0	68,4	61,1	58,8	55,8	53,7	47,0	71,3	58,2
		10	56,2	54,0	52,2	48,7	46,5	43,3	63,3	48,2	67,6	60,0	56,0	54,0	52,0	45,8	70,7	55,6
0	LiOH	6	34,0	31,4	28,8	25,3	24,4	22,0	32,6	26,5	37,8	33,5	32,2	31,0	28,4	26,5	39,4	51,3
		8	39,4	33,5	32,4	32,1	30,0	24,6	42,4	32,0	42,6	36,0	35,2	34,7	34,0	29,6	46,4	58,7
		10	33,4	28,5	27,4	27,0	26,7	23,4	38,0	23,7	40,3	34,4	34,0	32,9	32,7	29,1	45,5	52,0
	NaOH	6	41,1	42,4	39,2	36,5	35,8	30,0	45,0	29,1	46,8	43,0	42,1	40,3	39,0	36,5	49,7	57,2
		8	48,6	45,0	42,0	42,3	41,1	37,4	52,4	42,2	52,4	50,5	48,1	47,7	47,3	43,2	55,8	65,2
		10	37,5	35,7	34,2	33,2	33,0	32,5	49,0	26,0	51,1	49,3	47,0	46,0	45,8	41,3	54,2	62,0
	KOH	6	69,5	65,1	58,2	56,6	49,5	45,1	70,2	55,5	73,3	67,6	62,2	58,3	55,3	51,3	78,4	62,2
		8	74,1	66,2	65,0	63,1	62,3	54,1	78,3	65,0	81,4	72,1	69,0	66,8	65,3	57,6	85,3	70,4
		10	61,8	55,5	54,2	54,0	53,2	48,8	75,2	58,5	80,0	71,3	68,2	65,0	64,0	55,7	83,8	67,5
10	LiOH	8	24,8	22,2	21,5	21,0	20,3	18,5	26,8	21,0	31,7	29,4	29,0	28,3	27,0	22,2	35,4	28,2
		10	23,0	21,1	19,5	18,0	17,3	16,8	24,6	18,7	30,1	28,2	27,0	26,0	25,3	20,7	34,8	27,0
	NaOH	6	31,0	28,7	26,9	25,3	24,7	22,4	41,0	23,7	34,4	31,1	30,7	30,5	30,3	28,3	38,5	30,0
		8	33,0	30,6	29,0	27,0	26,8	24,2	43,1	25,7	39,2	37,4	37,0	36,4	36,0	31,0	47,7	36,0
		10	32,2	29,3	27,7	26,8	25,0	23,6	42,2	25,1	37,9	35,3	35,0	34,7	34,5	31,3	46,8	34,8
	KOH	6	58,5	43,5	42,1	40,1	39,4	41,3	62,0	44,2	61,1	52,3	51,7	51,1	49,2	46,3	70,0	52,2
		8	71,5	47,9	46,6	46,0	45,5	44,1	58,3	48,0	73,0	64,7	62,8	59,0	56,2	52,0	76,8	63,0
		10	66,0	45,0	44,8	44,4	44,2	43,2	56,0	44,3	72,2	63,1	61,0	57,0	55,5	51,1	76,2	58,0

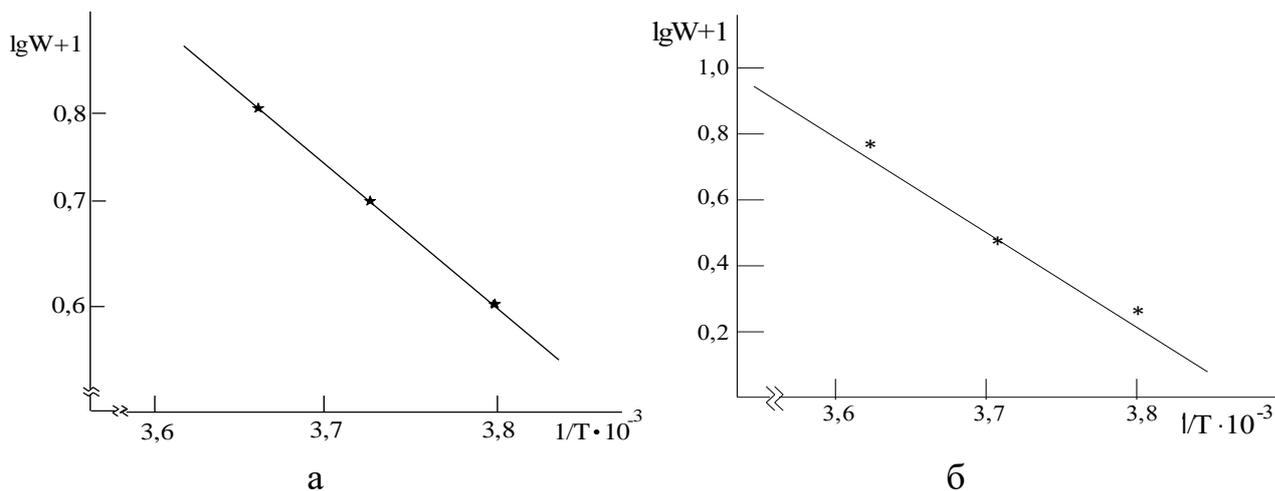
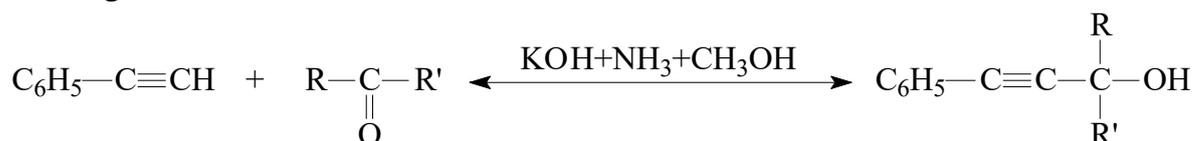


Fig.1. Dependence of lg W from 1/T

a) For synthesis of I; b) For synthesis of II

Synthesis of AAAs in homogeneous conditions in the presence of liquid NH₃ has been investigated. Process was carried out in suspension of KOH during 30-120 min at pressure 30 atm. and interval of temperature from -10 to -50 °C with using ethyl, isopropyl and isoamil alcohols and it was carried out according to following scheme:



Influence of ratio of quantities (in moles) of initial compounds on the formation of AAAs was investigated.

Table 2

Influence of catalyst and nature of solvent on yield of AAAs (duration reaction 90 min., temperature -20 °C)

Solvent	Catalyst	Yields of products, %						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
CH ₃ OH	NaOH	88,8	84,6	83,0	77,8	71,6	69,6	92,0
	KOH	94,6	91,2	87,0	85,3	77,6	74,3	96,3
C ₂ H ₅ OH	NaOH	86,0	82,0	77,0	74,2	69,6	66,8	87,3
	KOH	88,2	85,0	82,2	78,2	71,0	70,2	93,0
<i>izo</i> -C ₃ H ₇ OH	NaOH	76,0	72,0	70,0	66,5	62,2	61,0	79,0
	KOH	83,0	79,5	76,8	72,6	67,7	65,1	87,3
<i>izo</i> -C ₅ H ₁₁ OH	NaOH	66,4	61,1	58,0	56,3	51,3	49,8	68,4
	KOH	68,0	64,2	62,3	59,3	55,0	53,4	75,0

As shown from fig.2 from investigated alcohols methanol is the most active in reaction owing to fact that it is strong protonational solvent forming hydrogen bonds; removing H⁺ connected with OH-group of catalyst with formation in system free radicals which are very active and strong reductors and have promoted formation of large quantity alcoholayts of AAA in result of which rate of reaction increased.

Influence of quantity (mole) of initial reagents that is their molar ratios on yields of AAA was investigated.

Table 3

**Influence of mole ratio of reagents on yields of AAA
(duration of reaction 90 min, temperature -20 °C, solvent - methanol)**

Mole ratio (mole)			Yields of products, %						
RCOR'	NH ₃	C ₆ H ₅ C≡CH	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	1	1	62,3	56,4	54,2	51,2	47,6	45,0	71,3
1	3	1	76,9	72,0	69,2	68,0	61,3	58,3	79,5
1	6	1	86,5	84,0	82,0	79,5	75,0	72,0	89,5
1	6	3	94,6	91,2	87,0	85,3	77,6	74,3	96,3

As shown from table 3 at surplus of NH₃ in comparison with ketons in 6 times and 2 times with PhA yields of AAA approached to maximum and by product- minimum. With increasing of number of carbon atoms and branching in molecule of keton yields of products were decreased: acetophenon with phenyl radical in it's molecule has shown yield at synthesis of compounds VII. Cause of high yield is a high constant of dissociation of it's molecules owing to presence in it's molecule phenyl group with strong induction effect.

From data of investigation it is shown that at synthesis of AAA in presence of NH₃ in comparison with system KOH-TGP yields of products (%) were increased: I- 81,4 from 94,6; II- 72,1 from 91,2; III- 69,0 from 87,0; IV- 66,8 from 85,3; V- 65,3 from 77,6, VI- 57,6 from 74,3 and VII- 85,3 from 96,3.

At synthesis of AAA influence of liquid NH₃ is concluded in following:

NH₃ has acted on triple bond of PhA and correspondently has increased mobility of hydrogen atom in it's molecule in result of which atoms of metals in alkalies displaced it with formation of phenylacetylenid;

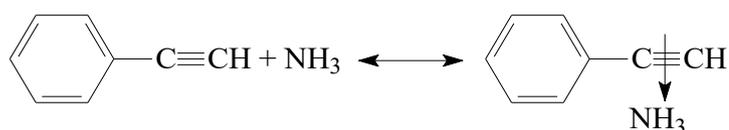
NH₃ has supplanted OH- group from molecules alkalits and has formed catalytically active MNH₂ which interected with PhA forming phenylacetylenid:

based on results of scientific investigations and presented date in scientific literature by synthesis of acetylenic alcohols with using of different organical compounds particular on the base of investigation, theoretical regulaties and conclusions of such sciences as Yin Ngai Sum, Shuai Pu, K.A.Tanaka, R.W.Wannoct, J. Brandshma, B.A.Trophimov and O.N.Temkin mechanisms of reactions of synthesis AAAs have been proposed. As example mechanisms of reaction of Ph A with acetone are presented.

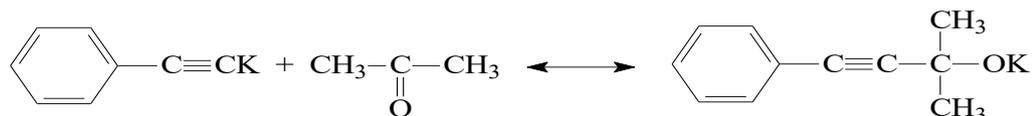
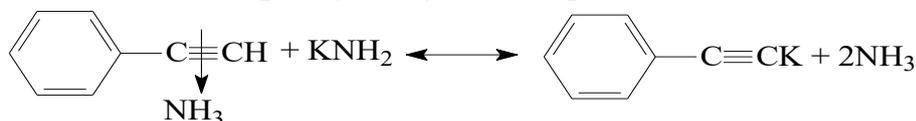
First mechanism of reaction

From low presented scheme it is shown that at obtain of AAAs NH₃ prtliminary has reacted with catalyst-KOH, NaOH or LiOH with formation for example KNH₂ possessing by high catalytical activity.

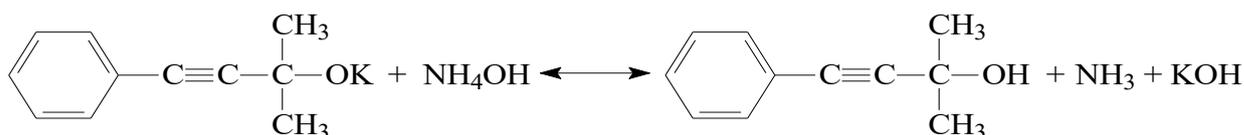
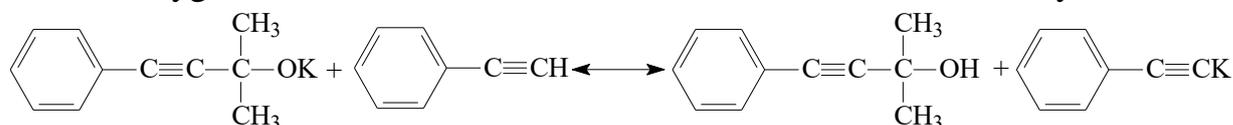




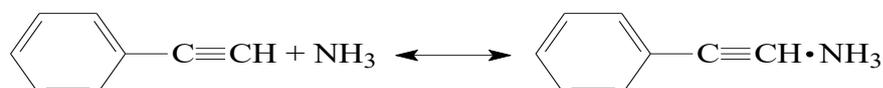
In result of phase orientation of triple bond of PhA molecule with NH_3 by-product was formed. Triple bond in molecule of KNH_2 owing to NH_3 light reacts with PhA with formation of phenylacetylenid of potassium:



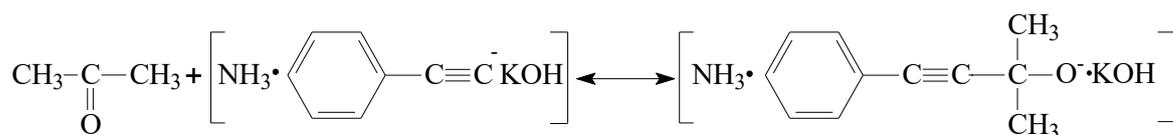
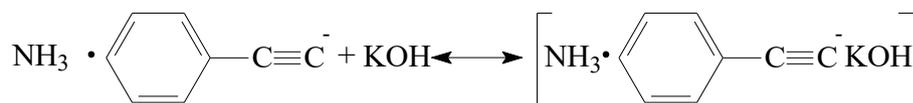
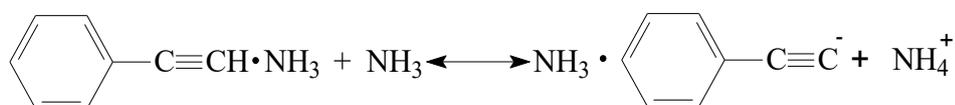
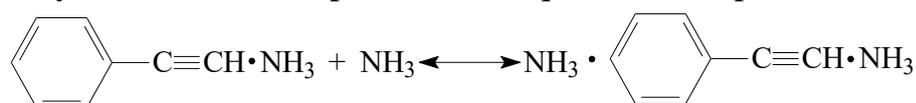
Owing to active mobility of potassium atom in molecule of PhA under action of oxygen atom of acetone molecule it has transmited in alcoholat of AAA:



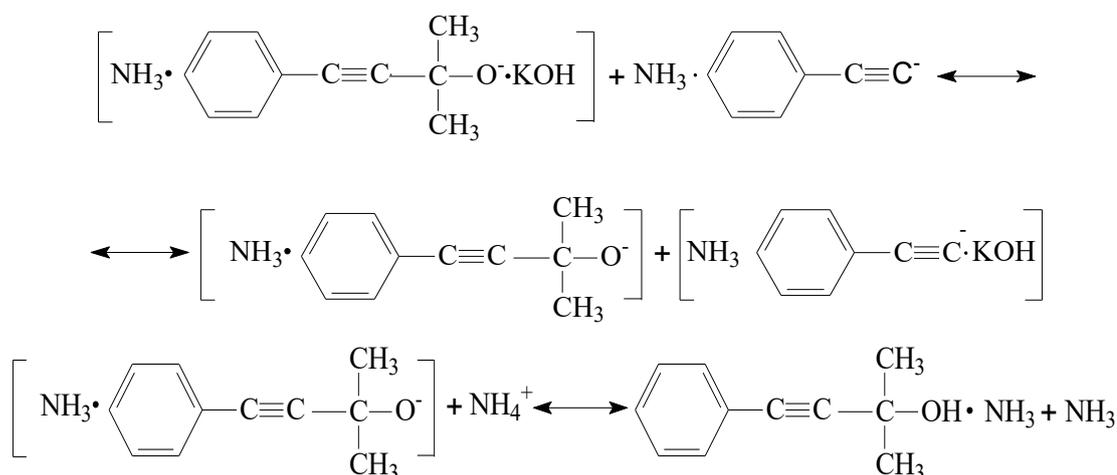
Forming intermediate product that is alcoholat at the same time has reacted with potassium salt of PhA and hydroxide of ammonia with formation of 2-methyl-4-phenylbutin-3-ol-2. Second mechanism of reaction:



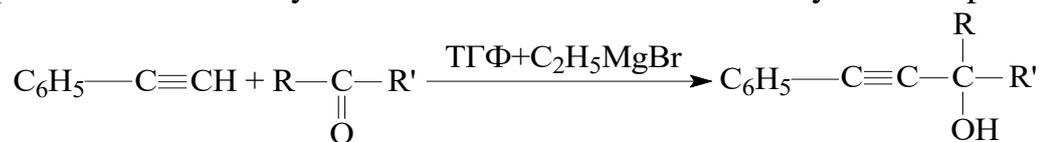
Radical mechanism was proposed and scheme of synthesis of AAA-2-methyl-4-phenylbutine-3-ol-2 in presence of liquid NH_3 has presented:



Physico-chemical methods were determined composition and structure of base product 2-methyl-4-phenylbutine-3-ol-2 and by products:



Reaction was carried out owing to breaking of bond C=O of carbonylic group of aldehydes or ketons. Of electronic density is displaced to oxygen atom owing to which on carbon atom density of positive charge has increased and on oxygen atom-density of negative charge owing to which carbonylic group has undergone to polarization. In result of this atom of carbon of carbonylic group has become electrophilic and react with nucleophilic reagents. Such on the base of aldehydes and ketons by method of Grignard-Iocich were synthesized AAA. As example low scheme of synthesis of AAA from PhA and any keton is presented:



Synthesis of AAAs on the base of magnesium- organical compounds was carried out at temperature 0-10 °C in solution of DEE and TGP during 2-h. Initial compounds were taken in equimolecular ratio (table 4).

At carrying out of process in solution of TGP the yield of product was higher than in solution of DEE. Course of this cause by fact that TGP has implemented function not only of solvent but also of additional catalyst. At carrying out of process during 2 h condensation of aldehydes and ketons is carried out or in result of enolisation initial reagents don't fully undergo to reaction in result of which yields of AAAs is decreased.

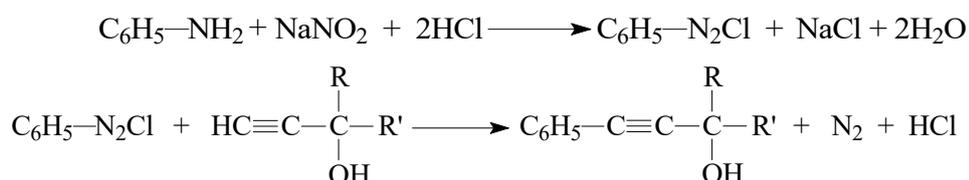
Table 4

Synthesis of AAAs by method Grignard-Iocich

Duration of reaction, h	Yields of products, %							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Solvent - DEE								
2	75,0	68,4	64,4	61,3	56,4	53,0	50,0	64,3
4	78,6	71,8	69,6	65,2	60,6	55,9	54,7	68,0
6	67,3	62,4	57,0	54,8	52,4	45,2	42,7	58,6
Solvent - TGP								
2	87,4	83,5	82,0	76,0	74,5	69,3	66,0	79,0
4	89,6	85,0	80,0	78,2	75,2	71,0	68,7	81,2
6	82,2	77,6	73,0	71,3	69,5	63,2	57,3	70,6

At carrying out of reaction during 6 h owing to formation of such compounds as dipnon, there phenylbenzol, mezithylenoxide and some other intermediate compounds yield of obtained compound (product) is decreased. At duration of reaction 4 h in solution of TGP AAAs were obtained with high yields (%): I= 89,6; II= 85,0; III= 80,0; IV= 78,2; V= 75,2; VI= 71,0; VII= 68,7 Ba VIII= 81,2.

AAAs were synthesized by method of Favorski and Grignard-Iocich and in the first time by diazotization of aniline and following reaction of obtained $C_6H_5-N_2Cl$ with AA were obtained corresponded AAA according to following scheme:



Reaction was carried out at low temperature 0-5 °C, nitric acid and aniline were take in equimolar quantities and the mineral acid is taken in an excess, because, if it is taken in smaller amounts by-products are formed, for example diazoaminobenzene and aminoazobenzene. According to results of investigation corresponding AAAs have been synthesized by following yield (%): I = 70,0; II = 59,0; III = 58,1; IV = 57,5; V = 56,2; VI = 52,7; VII = 73,4; VIII = 54,5.

On the base of carried out scientific investigations number of relative effectivity of elaborated method of synthesis of AAA: daizotation < Grignard-Iocich < Favorski was determined.

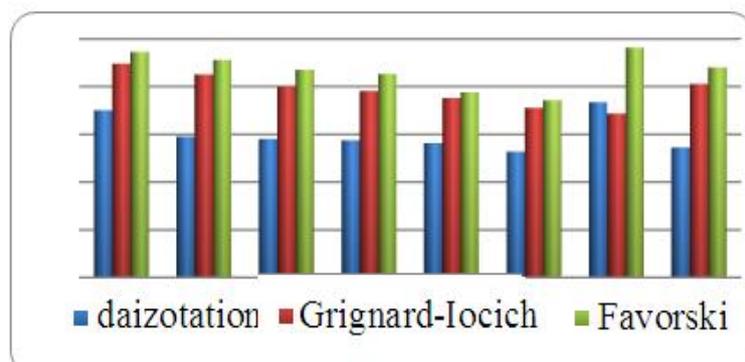
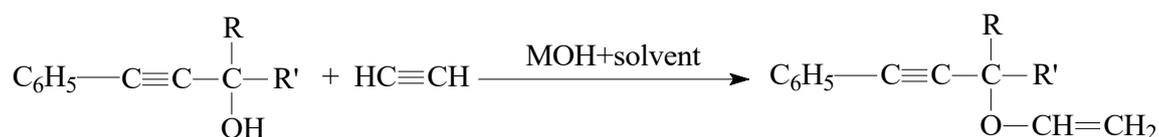


Fig.2. Comparative characteristics of the used AAA synthesis methods

It is necessary to note that at diazotation and method of Favorski acetophenon, contain-ning in it' molecule phenylic radical, were characterized by high yields of products. In method of Grignard it was observed reverse effect: acetophenon in water didn't soluble and at

it's condensation dipnon and threephenylbenzol, were formed, which with HCl in solution have formed has carried out to decreasing of yield of product VII. By the nature of the radicals at a carbon atom of the carbonyl group was ditremined a number of efficiency of aldehydes and ketones in the reaction with PhA: acetophenone < pinokalin < methylisopropyl < croton aldehyde < diethylketone < methylpropylketone < methylethylketone < acetone.

In composition of molecules of AAAs berides aromatical cycle and triple bound there is OH group in which there is mobile activ atom of hydrogen which is responsible for vinylation reaction of synthesized AAAs by acetylene in different conditions:



Process was carried out in solutions of DMSO and DMFA at duration 4-10 h and temperature 80-140 °C in presence of NaOH and KOH.

Carring out of vinylation in solution of DMSO was more selective in comparison with using of DMFA. In molecule of DMSO there is common electronic pare: so being in alcolholyats system acetylenydes and easily dissolves the catalyts of the process and makes the stable with the MOH forms the main system and increases their mainly due to the number of additional substances is reduced, the efficiency of formation VE AAA increases.

In process at first AAA with MOH have formed intermediate compounds-alcoholhyats which reaction with acetylene with formation of VE. At using catalyts with high base KOH (quantity catalyts 10%) maximal yield of VE AAA was determined. At this alcoholhyat of potassium in comparison with such of Na and Li is the most active and correspondently in it's presence yields of VE were high.

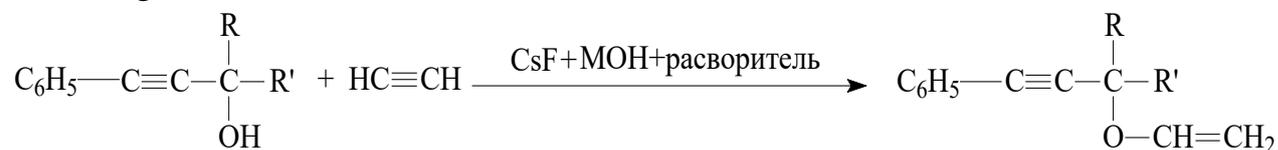
Table 5

**Influence of quantity of catalyst KOH on yields of VE AAA
(solvent DMSO, temperature 120 °C, duration of reaction 8 h.)**

Catalyst KOH, %	Yield of products, %							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
5	48,6	44,2	43,2	42,6	41,2	37,5	56,7	44,0
10	58,4	53,0	51,0	48,7	47,8	42,5	62,4	55,7
15	53,0	48,0	46,2	45,6	44,4	39,6	58,0	46,5

At reaction of vinylation AAAs at optimal conditions: temperature 120 °C, solvent DMSO, catalyts KOH, duration of reaction 8 h.yields of forming VE AAA is high and by- products and resin-compound were formed with low yields.

Reaction of AAAs with acetylene in homogeneous conditions at using of high-base catalytical system MeOH-CsF-DMSO was investigated according to following scheme:



Analysis of obtained data has shown that yields of VE AAAs at using of used catalytical systems were distributed according to following number:LiOH·CsF < KOH·CsF < NaOH·CsF and also at increasing of temperature from 80 to 120°C a high increasing of their yields was ob serves.

Vinylation of AAAs in the presence of high- base system is characterized by high velocity. At this hydrogen atom of acetylene has stereos- and regeoselectivity owing to which process of exchange has carried out lightly. In systems MeOH-CsF-ДMSO during of reaction solvates of metals are formed active metal is

converted in complex with formation of catalytically active centers and increasing of function of catalysts.

Table 6

**Influence of catalyst nature and temperature of yields of products
(duration of reaction 6 h., solvent - DMSO)**

Catalyst	Temperature, °C	Yield of products, %						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
LiOH·CsF	100	58,1	49,0	48,0	47,1	46,6	42,9	59,4
KOH·CsF	100	64,0	57,4	55,3	52,0	52,0	40,7	66,4
	120	65,1	58,3	57,0	56,3	55,7	49,6	67,3
NaOH·CsF	80	77,3	74,2	74,0	73,5	73,2	67,3	79,6
	100	86,4	84,8	82,1	81,0	77,1	72,3	88,0
	120	87,5	86,0	83,4	82,2	79,7	75,0	89,5

The catalytic activity of the system and the formation of CsOH NaF its relative low solubility can be attributed to property of high basicity. In systems LiOH and is high in the system they are in ionic form and equilibrium is established. This CsOH not completely free and inactive, it acts as a catalyst function as catalytically LiOH+CsOH+LiF+CsF system.

Synthesis of VE AAAs on the base of local raw material-acetylene by heterogeneous-catalytical method is presented by following scheme:



Influence of nature of catalysts and molar ratio of initial components was investigated. Systems such as NaOH/C_{activ.} and KOH/C_{activ.} were used as catalysts. Reactions were carried out at 200 °C during 3 h.(table 7).

Table 7

**Influence of nature of catalysts and molar ratio of initial components
of yields of VE AAAs (quantity of catalyst – 20%)**

AAA:HC≡CH molar ratio	Yields of product, %							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	Catalyst – KOH/C _{akt.}							
3:1	3:1	28,6	25,4	24,2	22,5	21,2	18,4	31,0
1:1	1:1	58,4	55,2	52,0	51,1	49,3	42,4	63,8
1:3	1:3	84,7	82,3	81,0	79,5	77,7	74,4	87,3
1:5	1:5	86,2	84,1	82,4	80,6	79,3	76,2	88,9
	Catalyst– NaOH/C _{activ.}							
1:1	1:1	52,3	47,6	46,2	45,0	43,0	38,4	60,0
1:3	1:3	82,3	79,6	76,5	75,1	74,2	71,0	84,7
1:5	1:5	83,9	81,2	79,2	77,5	75,6	73,9	86,0

With increasing of acetylene content it's diffusion to surface of catalyst has increased and at this at first physical and then chemical adsorption have carried out. Adsorptive molecule of acetylene has formed with active center of catalyst π-complex transform mating in compound which has reacted with molecules of

alcohols with formation of VE. By alcoholylats AAAs don't saturated by acetylene than catalysts reagated with molecules of AAA what is prevented carrying out of reaction and is a cause of decreasing of VE yields.

Process of interaction of AAAs with acetylene at their ratio 1:3 was carried out at 200 °C and duration 3 h. With increasing of KOH quantity in system it was observed increasing of potassium alcoholylat content which has formed active form of catalyst which has reacted with acetylene with formation of VE with high yield and at this quantity of resin compounds has decreased. At content of KOH 10-20 mass.% in catalysts yields of VE sharply increasing and at following their increasing before 25-30 mass.% yields of forming products didn't changed practically.

At carrying out of vinylation of AAAs by acetylene by heterogeneous method in the presence of catalyst KOH/C_{activ.} (20 mass.%) VE AAAs were obtained with high yields %: I=84,7; II=82,3; III=81,0; IV=79,5; V=77,7; VI=74,4; VII=87,3.

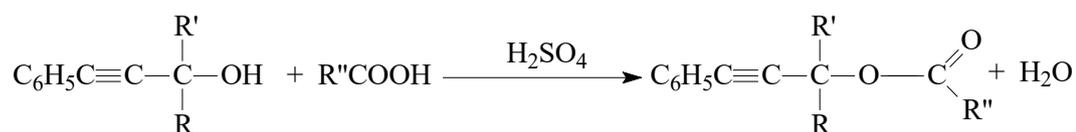
Advantages of heterogenous-catalytical synthesis in comparison with homogeneous-catalytical were determined. It is necessary to note that heterogenous-catalytical method of synthesis of VE AAAs is more economically cheaper, ecologically safety and at this quantities of by products were increased.

Table 8

Some physico-chemical characteristics of synthesized AAA and their VE

No	Brutto formula	Molecular mass, g/mole	T _b , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
I	C ₁₁ H ₁₂ O	160	145-147	1,9320	1,4560
II	C ₁₂ H ₁₄ O	174	160-162	1,4887	1,1658
III	C ₁₃ H ₁₆ O	188	168-170	1,5126	1,1261
IV	C ₁₃ H ₁₆ O	188	174-175	1,5333	1,0765
V	C ₁₃ H ₁₆ O	188	178-180	1,5400	1,0010
VI	C ₁₄ H ₁₈ O	202	187-188	1,5360	1,9223
VII	C ₁₆ H ₁₄ O	222	191-192	1,0221	1,1280
VIII	C ₁₂ H ₁₂ O	172	153-155	1,4031	1,1784
IX	C ₁₃ H ₁₄ O	186	152-154	1,3628	1,1958
X	C ₁₄ H ₁₆ O	200	147-149	1,2531	1,1850
XI	C ₁₅ H ₁₈ O	214	155-156	1,3800	1,2008
XII	C ₁₅ H ₁₈ O	214	158-160	1,4283	1,2843
XIII	C ₁₅ H ₁₈ O	214	163-166	1,4302	1,2960
XIV	C ₁₆ H ₂₀ O	228	168-169	1,4387	1,3502

Esters of obtained AAAs were obtained in particule by their reaction esterification with such carbonic acids such as acrylic, methacrylic and crotonical. Process was carried out in benzol as solvent in the presence of H₂SO₄ and it can be presented by scheme:



where R'': -CH=CH₂, CH₂=C(CH₃)- or -CH=CH-CH₃

It was investigated influence of H₂SO₄ on reaction at its different concentrations relatively to mass of AAAs: 10; 20 and 30%. At ratio H₂SO₄ to alcohol 10% velocity of process has decreased and formation of VE AAA was decreased.

At ratio of initial compound 1:3 and 20% of H₂SO₄ yields of VE AAAs have been increased. For example synthesized crotonic esters of AAAs have formed with following yields (%) I-46,4; II-38,5; III-36,2; IV-35,4; V-34,8; VI-32,5 and VII-49,0. In this case proton from H₂SO₄ added to carboxylic group of molecule of carbonic acid and has increased value of positive charge on carbon atom which relieve the carrying out C-nucleophilic attack on molecule of alcohol.

At quantity of acid 30% yield of VE has decreased. Protons from H₂SO₄ added to pair oxygen atom of hydroxyl group of AAA what cause to decreasing of their nucleophilness. At increasing of molecule mass of radical (methyl-, ethyl, propyl-) or its branching (iso-propyl-, tertiary-butyl-) in molecules of AAAs their yields (exception for compound VII) has increased.

With aim of obtain thioglycols of VE AAAs have been investigated their reactions of hydrosulfation in alkali and acid mediums with using H₂S; for carrying out reactions in acid medium following optimal condition have been determined : temperature 40 °C, duration of reaction 6 h, solvent-chloroform, initial molar ratio 1:5; in base medium optimal conditions were following : solvent-CH₃OH, duration of reaction 10 h, temperature 30°C. Results of experiments have shown that yields products in alkali medium were higher than in acid medium. Also was determined importance of nature of using solvents of yields of obtained products.

In IV chapter of dissertation «**Elaboration of technologies of obtain of acetylene alcohols and their vinyl ethers**» technologies of synthesis of AAAs and their VE are presented.

AAAs were synthesized by technology elaborated by S.E.Nurmanov and unit's the base for the first time as catalytical system has been used system MOH+NH₃+CH₃OH and as refrigerator- liquid NH₃ which have provided continuous process by introducing in technological scheme additional spare reservoirs and buffer saturators; also corporation and quantities of by-products, forming in process which particular have been retained in technological process on secondary processing. In result of all this increasing of general yield of products, lowering their cost and formation of waste have been achieved.

For the first time AAAs on the base of magnesium-organical compound (by method of Grignard-Isosich) have been synthesized : technological process consist from following stages: at first in saturator (3) mixture of ethyl bromide (1) and magnesium that is reactive Isosich, than mixture from saturator (3) is carried out to buffer saturator (4) where solvent (TGP) is added (5) and at this catalytical system is formed for interaction of PhA with ketones after which mixture from saturates is

cooled by liquid NH_3 and is carried out in reactor (8). PhA (6) and ketones (7) in equimolecular quantities is mixed during 4 h.

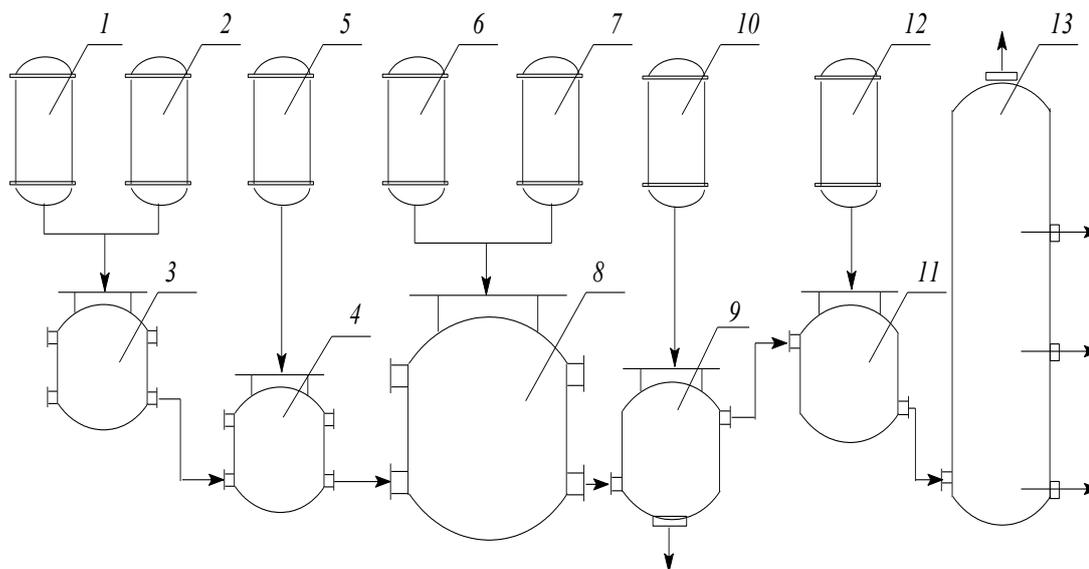


Figure.3. Principal technological scheme of obtain AAAs with using of magnesium compounds.

1, 5, 6, 7, 10, 12- reservoirs; 2- bunker (for Mg); 3, 4- saturator; 8- reactor; 9- hydrolyzer; 11- extractor; 13- rectification column.

TGP in process has implemented function not only solvent but also of catalyst. At this temperature in reactor must be $0-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. After completion of reaction mixture is hydrolyzed in hydrolyzer (9) by icy water (10) and dilute HCl is added for dissolution of deposit. Forming solution is pawed in extractor (11) where is extra gated by diethyl ether (12). Ether part is and is directed in rectification column. Remaining water part is extracted of wise by ether and ether's part is dried by waterless Na_2SO_4 and than is directed in column where AAA is extracted.

In rectification column intermediate and by- products are isolated by physico-chemical methods. Resin-line products– residue in column is washed by DEE and solid layer was rendered harmless at temperature $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

VE AAAs for the first time were obtained on the base of local raw material on the «Navoiazot» and at this using of catalytical systems $\text{MOH}/\text{C}_{\text{activ}}$. has allowed to obtain products with high yields. At production of VE AAAs by catalytical method first in reactor from quartz glass is prepared catalytical system from activated coal and KOH and than AAA is delivered in reactor through dozator and vinylating agent- acetylene from gasholder. All this is first stage of technological process and at this temperature is controlled by thermopair and pressure- by manometer. In following stage formed solution of AAA and VE are extracted by DEE and extract is directed in rectificated column. Then rectification was carried out at which division of it's on fraction was carried out.

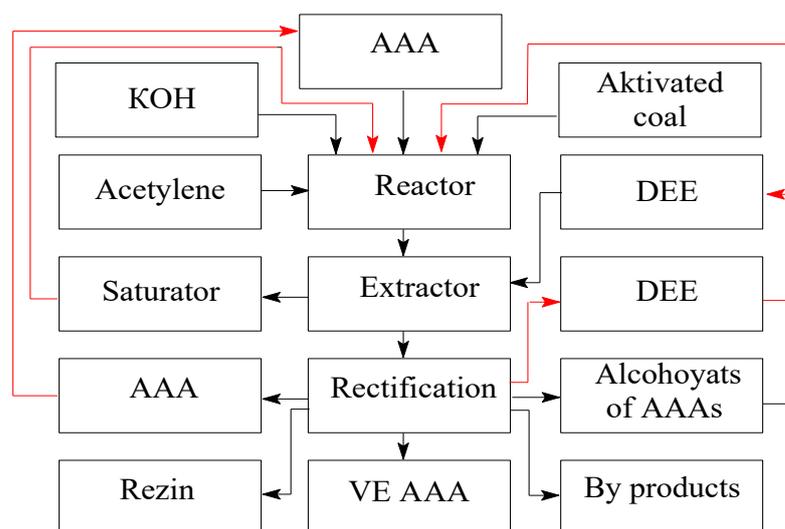


Figure.4. Principal technological scheme of obtain VE AAAs by heterogeneous catalytical method

At production of VE AAAs forming by products have been division by physico- chemical methods and thermos part of them was directed for repeat using and remain part was utilized.

In five chapter « **Using of aromatically acetylenes alcohols and their vinyl ethers** » are presented results by using of AAAs and their ethers in different fields.

Biological properties of synthesized AAAs against microorganisms- bacterium's and fungus inducing of biocorrossion of steel and metallic constructions, equipment using at storing and processing of oil and gas. In result of investigations it was determined that destruction of oil indused in general such microorganisms as Micrococcace, Pseudomonace, Rhodococcace, Thiobacillus, Acinetobacter sp. and families Vibrionace; Gallionella and Vibrionace induced a aerobic corrosion. Microorganism induced anaerobic corrosion are attributed to families Desulfovibrio and Desulfotmaculium. It was determined that from synthesized AAAs compounds VII, I and III are very active biocides against bacteriums and funguses containing in products of oil-processing.

In system «Mubarekneftegaz» and deposits «Urta bulak», «Dengizkul» and «Khauzak» it was determined that content of sulfur and it's compounds is equaled 4,5-5,0%; in deposits «Karakum», «Pamuk», «Alan», «Zevarda» and «Kukdumalak» their content is equaled from 0,08 to 0,1%. Properties of VE AAAs by isolation of H₂S from oil and gas have been investigated.

In result of caring out investigations on the base of local raw materials have been elaborated phosphorous-containing AAAs and their VE which were proposed to use as inhibitors of salt-deposits on metallic constructions at processing of oil and gas.

CONCLUSION

On the basis of the researches on a doctoral theme «Synthesis of aromatic acetylenic alcohols and their vinyl ethers» provided the following conclusions:

1. Applied catalytic system KOH+TGP and $\text{NH}_3+\text{KOH}+\text{CH}_3\text{OH}$ obtained on the basis of local raw materials and industrial waste serve to improve aromatic acetylene alcohol production technology.

2. Systematization process for producing aromatic acetylene alcohol based phenylacetylene, aniline and organomagnesium compounds is essential.

3. Expediency effective catalyst compositions with nanostructures based impregnating alkali activated carbon of different sizes during vinylation of aromatic acetylene alcohols homogeneous and heterogeneous catalytic methods.

4. Synthesis of new derivatives etherification various acetylenic alcohols and aromatic vinyl ethers hydro sulfuration will serve to expand the industry synthesis of organic compounds.

5. It has been shown that the development of technology for producing aromatic acetylenic alcohols and vinyl esters using local raw materials, waste or by-products, catalysts and process equipment will be improved and the development of the technology of organic chemistry or organic substances.

6. Applications aromatic acetylene alcohols as corrosion protection of biocides in the biological corrosion of steel and metal industry equipment Oil and gas leads to a 80-82% disinfection of bacteria and fungi and improve the performance properties of metal equipment.

7. The use of vinyl esters of aromatic acetylenic alcohols for complex allocation of sulfur compounds from the oil, petroleum products and natural gas reduces the amount of sulfur compounds to 42-55%.

8. The use of phosphate esters of aromatic acetylenic alcohols as scale inhibitor industrial wastewater, and vinyl esters of thiodiglycols as cross linking agents in the production of rubber and rubber products leads to economic development of the chemical industry.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Зиядуллаев О.Э. Ишқорий шароитда ацетилен спиртлари винил эфирларини гидросульфидлаш жараёни // Ўзбекистон кимё журнали. - Тошкент, 2012. -№2. Б. 22-27. (02.00.00. №6).
2. Ziyadullaev O.E., Yusupova L.A. Aromatik asetilen spirtlarining to'yinmagan karbon kislotalar bilan eterifikatsiya reaksiyasi // Кимё ва кимё технологияси. -Тошкент, 2013. -№2. Б. 26-30. (02.00.00. №3).
3. Мавлоний М.Э., Нурмонов С.Э., Зиядуллаев О.Э. Бактериальная микрофлора нефтяных месторождений Кокдумалак и Северный Уртабулак // Ўзбекистон нефт ва газ журнали. -Ташкент, 2013. -№2, -С. 73-76. (02.00.00. №7).
4. Зиядуллаев О.Э., Махатова Г.Б., Туробжонов С.М. Нефт махсулотлари таркибидаги олтингугурт ва унинг бирикмаларини комплекс ҳосил қилиш орқали ажратиб олувчи препаратлар синтези // Ўзбекистон нефт ва газ журнали. -Ташкент, 2014. -№1. Б. 33-39. (02.00.00. №7).
5. Ziyadullayev O.E. Aromatik atsetilen spirtlarini magniy organik birikmalar asosida sintez qilishning nazariy asoslari // Кимё ва кимё технологияси. - Тошкент, 2015. -№3. Б. 19-23. (02.00.00. №3).
6. Зиядуллаев О.Э. Махатова Г.Б. Мавлоний М.Э. Туробжонов С.М. Облакулов С.Т. Ароматик ацетилен спиртлар синтези ва уларнинг биологик хусусиятлари // Ўзбекистон нефт ва газ журнали. -Тошкент, 2015. -№3. Б. 55-59. (02.00.00. №7).
7. Зиядуллаев О.Э., Икрамов А.И., Турабджанов С.М. Каталитическая винилирование ароматических ацетиленовых спиртов // Технологии нефти и газа. -Москва (Россия), 2015. -№4. -С. 26-31. (02.00.00. №20).
8. Ziyadullaev O.E. Synthesis reactions vinyl ethers of aromatic acetylene alcohols in the alkali phase // International Journal Of Engineering Sciences & Research Technology. -Indore (India), 2015. -№4.(5). -pp. 633-637. (№5. Global Impact Factor. IF=0.786).
9. Ziyadullaev O.E. Synthesis of Aromatic Acetylene Alcohols // Kimyo va kimyo texnologiyasi (ТКТИ нинг 25 йиллигига бағишлаб нашр қилинган махсус сони). -Toshkent, 2016. -№2. 33-46 б. (02.00.00. №3).
10. Зиядуллаев О.Э., Икрамов А.И., Турабджанов С.М. Научные основы синтеза ароматических ацетиленовых спиртов по методу Фаворского и Гриньяра-Иоцича // Мир нефтепродуктов. -Москва (Россия), 2016. -№5., С.23-25 (02.00.00. №13).
11. Нурмонов С.Э., Мавлоний М.Э., Зиядуллаев О.Э., Турғунов Э. Способ получения ацетиленовых спиртов. // Патент на изобретение РУз. №IAP 05066. -2015. -№1 (141), - С. 20.

II бўлим (II часть; II part)

12. Зиядуллаев О.Э., Нурманов С.Э., Мирхамитова Д.Х. О механизме ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров // II International Conference «Chemistry and Chemical Engineering». -Karaganda (Kazakhstan), -2012. - Volume 1. pp. 373-377.

13. Зиядуллаев О.Э., Жўраев О.Э., Парманов А.Б. Нефт саноати оқова сувларини қатлам ҳосил қилувчи компонентлардан тозалаш // Международная техническая конференция «Современные проблемы и пути освоение нефтегазового потенциала недр». -Ташкент, -2013. - С. 82-86.

14. Ziyadullaev O.E. Synthesis of aromatic acetylenic alcohols and their vinyl esters // International Journal of Chemical and Physical Sciences. – Amravati (India), 2015. –Volume 4. -№6. –pp. 1-8.

15. Зиядуллаев О.Э., Икромов А. Гетерогенно-каталитическое винилирование ароматических ацетиленовых спиртов в присутствии ацетилена // II Российский конгресс по катализу «Роскатализ–II». -Самара (Россия), -2014. -Т 1.-С. 89-90.

16. Ziyadullaev O.E. Turabjanov S.M., Ikramov A., Mahatova G.B. Theoretical foundations reaction gamogeneously catalytic vinylation of aromatic acetylene alcohols // XV International conference «High-Tech in Chemical Engineering - 2014». -Moscow (Russia), -2014. p. 124.

17. Ziyadullaev O.E., Ergashev Yo.T., Ikramov A.I. Vinyllation process of acetylene alcohols in the higher system // International Journal News of Science and Education. – Sheffield (England), 2015. -Volume 27. -№3. -pp 90-93.

18. Ziyadullaev O.E., Turabdjanov S.M., Ikramov A.I., Irgashev Yo.T. Hamogen-catalytic vinylation of aromatic acetylene alcohols // European Congress on Catalysis «Europacat-XII». – Kazan (Russia), -2015, pp. 1613 - 1614.

19. Ziyadullaev O.E., Turabdjanov S.M., Ikramov A.I., Abdurakhmanova S. Catalytic vinylation of aromatic acetylene alcohols // 4th International Conference «Catalyst design: From Molecular to Industrial Level». -Novosibirsk (Russia), -2015, pp. 200 - 201.

20. Ziyadullayev O.E., Ergashev Yo.T. Theoretical abc of gamogen-catalytic vinylation reaction of aromatic acetylene alcohols // XI International Conference «Moderni Vymozenosti Vedy-2015», – Prague (Chekh Republik), -2015. pp. 54-56.

21. Ziyadullaev O.E., Turabdjanov S.M., Juraev R.S., Abdurakhmanova S.S. Synthesis of aromatic acetylene alcohols of the methods Grinyara-Iotsicha // XI Miedzynarodowej Konferencji «Europejska Nauka XXI Powieka». - Przemysl (Poland), -2015. -Volume 15, pp. 88-91.

22. Ziyadullayev O.E. Egamberdiyev B.Sh., Iminjonov Z.Z., Menglibekov A.B., Komilov T.O. Lost-circulation control with using aerated liquids // II International Scientific and Practical Conference «Innovative Technological in Science» -Dubai (UAE), 2016. №3/(7), Vol. 1, 45-47 pp.

Автореферат «Кимё ва кимё технологияси» журналида тахрирдан ўтказилди.