

**CHIRCHIQ DAVLAT PEDAGOGIKA UNIVERSITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.03/30.09.2020.K.82.02 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

CHIRCHIQ DAVLAT PEDAGOGIKA UNIVERSITETI

TIRKASHEVA SARVINOZ ISOQ QIZI

**AYRIM TERMINAL ATSETILEN SPIRTLARINING KIMYOVIY
O'ZGARISHLARI VA BIOLOGIK XOSSALARI**

02.00.03 – Organik kimyo

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

Chirchiq – 2024

UO'T: 547.316.238.284.362.398.544.661.842.621

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

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

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

Tirkasheva Sarvinoz Isoq qizi

Ayrim terminal atsetilen spirtlarining kimyoviy
o'zgarishlari va biologik xossalari..... 3

Тиркашева Сарвиноз Исоқ кизи

Химические изменения и биологические свойства
некоторых терминальных ацетиленовых спиртов 21

Tirkasheva Sarvinoz Isok kizi

Chemical changes and biological properties
of some terminal acetylene alcohols 43

E'lon qilingan ishlar ro'yxati

Список опубликованных работ
List of published works..... 47

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

CHIRCHIQ DAVLAT PEDAGOGIKA UNIVERSITETI

TIRKASHEVA SARVINOZ ISOQ QIZI

**AYRIM TERMINAL ATSETILEN SPIRTLARINING KIMYOVIY
O'ZGARISHLARI VA BIOLOGIK XOSSALARI**

02.00.03 – Organik kimyo

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

Chirchiq – 2024

Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2021.3.Phd/K416 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya Chirchiq davlat pedagogika universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy qonush veb-sahifasida (www.cspi.uz) va «Ziyonet» Axborot-ta'lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Ziyadullayev Odiljon Egamberdiyevich
kimyo fanlari doktori, dotsent

Rasmiy opponentlar:

Turgunov Erxon
kimyo fanlari doktori, dotsent

Bozorov Xurshed Abdullayevich
kimyo fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot:

O'zbekiston Milliy Universiteti

Dissertatsiya himoyasi Chirchiq davlat pedagogika universiteti huzuridagi DSc.03/30.09.2020.K.82.02 raqamli Ilmiy kengashning 2024 yil «18» I soat 15⁰⁰ dagi majlisida bo'lib o'tadi (Manzil: 111720, Toshkent viloyati Chirchiq shahri, Amir Temur ko'chasi, 104-uy. Tel.: (+998) 70-716-68-05, faks (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

Dissertatsiya bilan Chirchiq davlat pedagogika universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (322 raqami bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 111720, Toshkent viloyati Chirchiq shahri, Amir Temur ko'chasi, 104-uy. Tel.: (+998) 70-716-68-05, faks (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz.

Dissertatsiya avtoreferati 2024 yil «3» I kuni tarqatildi.

(2024 yil «3» I dagi 19 raqamli reyestr bayonnomasi).



R.I.Adilov

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash
raisi, t.f.d., professor

G.Q.Otamuxamedova

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash
ilmiy kotibi k.f.f.d. (PhD)

A.G.Maxsumov

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

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Hozirgi vaqtda jahonda farmatsevtika, to'qimachilik, mashinasozlik va lok-bo'yoq sanoatida keng masshtabda qo'llaniladigan organik preparatlarga bo'lgan qiziqish tobora kuchayib bormoqda. Natijada yuqori ehtiyojga ega organik moddalar va materiallar ishlab chiqarish yildan yilga ortib bormoqda, bu esa nozik organik sintez asosida yangi avlod organik moddalar olish, ularning qo'llanish sohasini keng ko'lamda o'rganishni taqozo qilmoqda. Jumladan yuqori faollikga ega bo'lgan atsetilen spirtlarini olishning yangi usullarini topish, fizik-kimyoviy xususiyatlarini tadqiq qilish hamda maqsadli qo'llanish sohasini aniqlash dolzarb hisoblanadi. Ayniqsa atsetilen spirtlarini neft-gaz, kimyo, rezina-texnika, lok-bo'yoq va farmatsevtika sanoatida yuqori sifatli preparatlar sifatida foydalanish muhim ahamiyat kasb etadi.

Dunyoda atsetilen birikmalari asosida fungitsidlar, demulgatorlar va ingibitorlar sintez qilish usullarini aniqlash, jarayonlar borishi va mahsulot unumiga turli omillarning ta'sirini o'rganish, yangi katalitik sistemalarni qo'llash, ishlab chiqarish texnologiyalarini joriy etish, ularning fizik-kimyoviy, farmakologik va biologik xossalari o'rganish, tarkibi va tuzilishini aniqlash, xususiy va kvant-kimyoviy tavsiflari, texnik shartlari va talablarini ishlab chiqish bo'yicha keng qamrovli tadqiqotlar bajarilmoqda. Bu borada, terminal atsetilen spirtlari, diollari va diindiollarini sintez qilish usullari va ishlab chiqarish texnologiyalarini yaratish, ularning fizikaviy, kimyoviy, energetik va mexanik xossalari, kimyoviy o'zgarishlari va faolliklarini tadqiq qilish, ulardan yangi avlod ionitlar, biotsidlar, ingibitorlar, erituvchilar, bo'yoqlar va polimer kompozitlar sifatida foydalanishga alohida e'tibor berilmoqda.

Respublikamizda dunyo bozorida raqobatbardosh yangi turdagi atsetilen birikmalarini sintez qilishda mahalliy xom-ashyo va ikkilamchi chiqindi mahsulotlaridan maqsadli foydalanish bo'yicha keng qamrovli islohotlar amalga oshirilmoqda. Bu borada atsetilen spirtlari va ularning turli hosilalarini olishning muqobil usullarini aniqlash va ularni joriy etish bo'yicha qator ilmiy-tadqiqot ishlari olib borilib, muayyan natijalarga erishilmoqda. 2022-2026 yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida¹ «Kimyo va gaz-kimyosi sohasini rivojlantirish va tabiiy gazni qayta ishlash» hamda «O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasida «mutlaqo yangi turdagi mahsulotlar va texnologiyalarni ishlab chiqarishni o'zlashtirish, shu asosda tashqi va ichki bozorlarda raqobatbardosh mahalliy mahsulotlarni ishlab chiqarishni ta'minlash»² ga yo'naltirilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada selektiv katalitik sistemalarda terminal atsetilen spirtlari, diollari va diindiollari sintez qilish usullari va texnologiyalarini topish, ularni identifikatsiyalash, texnik hamda texnologik parametrlarini ishlab chiqish va ulardan samarali biologik faol moddalarni yaratishga yo'naltirilgan ilmiy-amaliy tadqiqotlar muhim amaliy ahamiyatga ega hisoblanadi.

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

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

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2021 yil 13 fevraldagi PF-4992-sonli «Kimyo sanoati korxonalarini yanada isloh qilish va moliyaviy sog'lomlashtirish, yuqori qo'shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishni rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida»gi Qarori, 2018 yil 25 oktabrdagi PQ-3983-sonli «O'zbekiston Respublikasi kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida», 2019 yil 3 apreldagi PQ-4265-sonli «Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlar to'g'risida»gi Qarorlari ijrosini ta'minlashda hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti natijalari muayyan darajada xizmat qiladi.

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

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Favorskiy, Kulinkovich, Tyomkin, Reppe va Frignani usullari bo'yicha aldegid va ketonlar asosida atsetilen spirtlari sintez qilingan, lekin molekulasida alifatik, aromatik, siklik va geterotsiklik o'rinbosarlar saqlagan ketonlarni kalsiy karbid ishtirokida alkinillash reaksiyalari o'rganilmagan, atsetilen diollari va diindiollari sintezi amalga oshirilmagan.

Xorijda, ushbu yo'nalishda Gabriella Barozzino aldegidlarni enantioselektiv alkinillash va propargil ketonlarni xemoselektiv qaytarish reaksiyalari bo'yicha atsetilen spirtlarining ratsematlari sintezi, Ryo Takita tomonidan aldegid va ketonlarning asimmetrik alkinillash jarayoni uchun In (III) tuzlari va Pr_2NEt asosidagi katalitik sistema ishlab chiqilgan. Daniel R. Fandrick alkinilborolanning trimetilsililalkin bilan birikishidan hosil bo'lgan reagentning aldegidlar bilan xiral gomopropargil spirtlari, Elena Schmidt esa atsetilenning $\text{Bu}_4\text{NOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ katalitik sistemasida aromatik, geteroaromatik, siklik va asiklik aldegidlar bilan reaksiyasi bo'yicha propargil spirtlar sintez qilingan. Nozaki, Hiyama organik sintezda asimmetrik alkinillash reaksiyasi uchun xrom organik birikmalar asosida yangi katalitik sistema ishlab chiqilgan. Aldegidlarning atsetilen bilan kross aldol kondensatsiya reaksiyasi asosida atsetilen diollari sintezini Gomez-Bengoa kashf etgan. Jeily Ferreira propargil spirtlarining elektrofil reagent *n*-butillitiiy ishtirokida aldegidlar bilan $\text{CeCl}_3/\text{TGF}/\text{NH}_4\text{Cl}$ sistemasi ishtirokida birikishidan propargil diollarini olgan. Xiang Li propargil spirtlarining fosforillanish reaksiyasi ishlab chiqqan, oksidlovchi Ag_2O va katalizator sifatida bis(trifenilfosfin)palladiy (II)-dixlorid qo'llanilgan. Aromatik atsetilen spirtlarining *N*-yodosuksinimid yordamida oksidlanishi natijasida alkinil ketonlar Ruiy Zhao tomonidan olingan.

Respublikamizda atsetilen birikmalar kimyosi yo'nalishida bir qator ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Jumladan, A.Maxsumov propargil spirtlari va ularning hosilalari sintezi, E.Turgunov kislorod va azot tutgan polifunksional atsetilen birikmalari sintezi, X.Vapoyev vinil efirlarni sintez qilish texnologiyalari, A.Ikramov geterogen-katalitik usullarda atsetilen spirtlari va efirlarini olish texnologiyalari, S.Turapdjanov aminlar asosida atsetilen spirtlari sintezi, G.Otamuxamedova atsetilen spirtlari murakkab efirlari, S.Abdurahmanova atsetilen spirtlari viniloksi efirlari sintezi ustida ilmiy ishlar olib bormoqda.

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

Tadqiqotning maqsadi molekulasida turli xil tabiatga ega bo'lgan ketonlarni kalsiy karbid bilan ammoniy tuzlari yordamida katalitik etinillash reaksiyasi bo'yicha terminal atsetilen spirtlarini sintez qilish, ularning kimyoviy o'zgarishlari asosida diollar va diindiollar olish va qo'llanish sohasini aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

molekulasida alifatik, aromatik, siklik va geterosiklik o'rinbosarlar tutgan ketonlarni yangi katalitik sistemalar yordamida kalsiy karbid ishtirokida enantiosektiv alkinillash orqali terminal atsetilen spirtlarini sintez qilish usullarini ishlab chiqish;

sintez qilingan terminal atsetilen spirtlari diollarini $\text{Bu}_2\text{NOH/DMSO/H}_2\text{O}$ katalitik sistemasida, diindiollarini $\text{CuCl/TMEDA/CCl}_4/\text{MeOH}$ katalitik sistemada sintez qilishning samarali usullarini topish.

terminal atsetilen spirtlari, diollari va diindiollarini sintez qilishni muqobil sharoitlarini topish, reaksiya mexanizmlarini taklif etish, jarayonlarni boshqarish va nazorat qilish tartibini aniqlash, kinetik hisoblashlarini amalga oshirish;

tanlangan ketonlarning tabiati asosida terminal atsetilen spirtlarini hosil bo'lish samaradorlik, katalitik sistemalarning selektivlik qatorini aniqlash, atsetilen spirtlari tuzilishi va konfiguratsiyasini kimyoviy o'zgarishlarga ta'sir qilish qonuniyatlari, ximizmi va mexanizmini ishlab chiqish, sintez qilingan birikmalarning reaksiya qobiliyati, faolligi va barqarorligini aniqlash va olingan natijalarni qiyosiy tahlil qilish;

terminal atsetilen spirtlari va ularning hosilalarini konfiguratsiyasi, kvant-kimyoviy hisoblashlari, tozaligi, tarkibi va tuzilishini fizik-kimyoviy tadqiqot usullarida isbotlash va identifikatsiyalash;

terminal atsetilen spirtlari, diollari va diindiollarining maqsadli qo'llanish sohasini tadqiq qilish va ularni amaliyotga joriy etish.

Tadqiqot obyekti sifatida kalsiy karbid, ketonlar, terminal atsetilen spirtlari, diollar, diindiollar, kompleks katalitik sistemalar, erituvchilar, tuz hosil qiluvchi komponentlar, ingibitor va ionitlar olingan.

Tadqiqotning predmetini terminal atsetilen spirtlari, ular asosida olingan diollar va diindiollar, qurituvchi, katalizator, aktivator, ligand, promotor, erituvchi, ionit va ingibitorlar tashkil etgan.

Tadqiqotning usullari. Tadqiqotlar jarayonida organik sintez, kataliz, etinillash, izomerizatsiya, oksidlash, dimerizatsiya, spektroskopiya (^1H YaMR-, ^{13}C YaMR-, IQ- va mass-spektrometriya), xromatografiya (YQX, KX), rentgen tuzilish, Hirshfeld sirt tahlili va zichlik funksional nazariyasi (DFT), kvant-kimyoviy va element tahlili usullari qo'llanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ilk bor molekulasida alifatik, aromatik va siklik o'rinbosarlar saqlagan ketonlarni kalsiy karbid bilan nukleofil birikish reaksiyasi asosida bir qancha reaksiyon faol markazlarga ega bo'lgan terminal atsetilen spirtlari sintez qilingan;

tabiati turli xil ketonlarni yangi kompleks katalitik sistemalar-TBAF·3H₂O/DMSO/H₂O va TBABr/KOH/ PhMe/H₂O yordamida kalsiy karbid bilan reaksiyalari bo'yicha terminal atsetilen spirtlarini sintez qilishning samarali usullari ishlab chiqilgan, qo'shimcha reaksiyalarning borishi, katalizatorlar selektivligi aniqlangan, molekulasida asimmetrik uglerod atomi bo'lgan izomerlar hosil bo'lishi va ularni ajratish mexanizmi topilgan, tarkibi va tuzilishi isbotlangan;

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

terminal atsetilen spirtlarini sintez qilishga ketonlar tabiati va katalizatorlar faolligini nisbiy samaradorlik qatori ishlab chiqilgan, mahsulot unumini oshiruvchi fragment va kombinatsiyalar topilgan, ularni ta'sir qilish parametrlari isbotlangan;

ilk bor Bu₄NOH/H₂O/DMSO sistemada terminal atsetilen spirtlarini *sp-s* bog'idagi harakatchan vodorodning ketonlar bilan nukleofil birikish reaksiyasi asosida atsetilen diollari sintez qilingan;

terminal atsetilen spirtlarining CuCl/TMEDA/CCl₄/MeOH katalitik sistemada dimerizatsiya jarayoni birinchi marta amalga oshirilgan va yangi turdagi diindiollar sintez qilishga erishilgan;

terminal atsetilen spirtlari va ular asosida olingan diol va diindiollarning xususiy kattaliklari aniqlangan, kvant-kimyoviy parametrlari hisoblangan, tozaligi xromatografik, tuzilishi spektroskopik, molekula va monokristallarning tuzilishi rentgen, Hirshfeld sirt tahlili va zichlik funksional nazariyasi, tarkibi element analiz, absolyut konfiguratsiyalari optik burilish dispersiya usullarida isbotlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

molekulasida alifatik, aromatik va siklik o'rinbosarlar saqlagan ketonlar va kalsiy karbid asosida o'n ikki xil terminal atsetilen spirtlari, ularning ketonlar bilan nukleofil birikishidan o'n ikki xil diollar, o'zaro dimerizatsiyalanishidan esa yigirma olti xil diindiollar va bir nechta alkogolyatlar olingan;

terminal atsetilen spirtlari va ular asosida diollar va diindiollarni turli xil katalitik sistemalar yordamida sintez qilishning samarali usullari ishlab chiqilgan, ularning xususiy, fizik-kimyoviy, kvant-kimyoviy, termodinamik, biologik, rentgen, supremolekulyar va spektral xarakteristikalari aniqlangan;

terminal atsetilen spirtlaridan neft va gaz mahsulotlarini oltingugurtli birikmalardan tozalovchi ingibitorlar, qishloq xo'jaligida g'o'za bargini to'kuvchi defoliantlar sifatida qo'llanilgan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi zamonaviy IQ-, ¹H YaMR-, ¹³C YaMR- spektroskopiya, mass spektrometriya, xromatografiya (YQX, KX), rentgen tuzilish (RT), Hirshfeld sirt tahlili, zichlik funksional nazariyasi (DFT) va kvant-kimyoviy (ACDFREE) usullar yordamida olingan natijalar asosida ishonchli tarzda qayta hisoblab chiqilgan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati terminal atsetilen spirtlari va ularning hosilalarini sintez qilishda erituvchilar roli, katalitik faol markaz va molekularning hosil bo'lishi, ketonlar, spirtlar va ularning hosilalari tabiati, molekula tarkibi, molekulyar massasi, fazoviy tuzilishi, tarmoqlanishi, joylashuvi, simmetrik yoki nosimmetrik holati, elektron bulutlar zichligi va taqsimlanishi, reaksiyada karbokation va karboanionlar hosil bo'lish davri, supremolekulyar xususiyatlari, agregat holatlari, reaksiyaga kirishish qobiliyati, dimerizatsiya va izomerizatsiya reaksiyalari, ularni boshqarish va nazorat qilish tartibi ilmiy qonuniyatlar sifatida ko'rsatib berilganligidan iborat.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati kalsiy karbid asosida terminal atsetilen spirtlari ilk bor sintez qilingan, yangi kompleks katalitik sistemalar yordamida birinchi marta atsetilen diollar va diindiollar olish usullari ishlab chiqilgan, sintez qilingan spirtlardan qishloq xo'jaligi defoliant sifatida foydalanish, texnologik qurilmalar foydali ish koeffitsiyentini oshirishi ingibitorlar, yangi turdagi dori preparatlari, ekologik toza va yuqori sifatli neft-gaz mahsulotlarini ishlab chiqarishdan iborat.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinganligi. Turli sinflarga mansub bo'lgan ketonlar va kalsiy karbid asosida terminal atsetilen spirtlari sintezi bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

sintez qilingan terminal atsetilen spirtlari "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MChJda tabiiy gaz tarkibidagi oltinugurt va oltinugurtli birikmalarni ajratib oluvchi ingibitorlar sifatida amaliyotga joriy etilgan ("Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MChJning 2023 yil 19 iyuldagi №454/G'K-07-son ma'lumotnomasi). Natijada, tabiiy gaz tarkibida oltinugurt va oltinugurtli birikmalar miqdorini kamaytirishga, mahsulot tannarxini tushirishga, toza va sifatli tabiiy gaz mahsulotlarini ishlab chiqarishga xizmat qilgan;

sintez qilingan terminal atsetilen spirtlaridan fermer xo'jaliklarida g'ozva o'simligining bargini to'kuvchi defoliantlar sifatida amaliyotga joriy etilgan (O'zbekiston Respublikasi Qishloq xo'jaligi vazirligining 2023 yil 23 avgustdagi 07/34-05/4242-son ma'lumotnomasi). Natijada, "Buxoro-10" va "S-8290" kabi mahalliy paxta navlari hosildorligini 5,7-9,5 s/ga oshirishga erishilgan.

Tadqiqot natijalarning aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqot natijalari bo'yicha jami 18 ta, jumladan, 14 ta xalqaro va 4 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruzalar qilingan va muhokamadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 11 ta ilmiy ish, shundan, O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa fanlari doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etishga tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 6 ta maqola respublika, 3 ta maqola Scopus bazasidagi va 2 ta maqola xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, to'rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 120 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida o'tkazilgan tadqiqotlarning dolzarbligi va zarurati asoslangan, tadqiqotning maqsadi, vazifalari, obyekti va predmetlari tavsiflangan, respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi keltirilgan, tadqiqotni ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati yoritilgan, natijalarni amaliyotga joriy qilish, nashr etilgan ilmiy ishlar va dissertatsiya tuzilishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

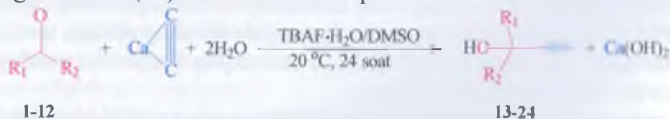
Dissertatsiyaning **"Atsetilen spirtlari sintezi, texnologiyalari va ularning fizik-kimyoviy hamda biologik xossalari"** deb nomlangan birinchi bobida atsetilen spirtlari (AS) sintezi, kimyoviy o'zgarishlari, ishlab chiqarish texnologiyalari va qo'llanish sohalari tahlil qilingan.

Adabiyotlar tahlilida aldegid va ketonlarni etinilash reaksiyalari asosida AS hamda ularni istiqbolli birikmalari sintezi, ishlab chiqarish texnologiyalari va qo'llanilishi bo'yicha adabiyotlar sharhlangan va ular qiyosiy tahlil qilingan, ilmiy xulosalar asosida dissertatsiya maqsadi, vazifalari va dolzarbligi belgilangan.

Dissertatsiyaning **"Terminal atsetilen spirtlari va ularning turli hosilalarini sintez qilish usullari"** mavzusidagi ikkinchi bobida alifatik, aromatik va siklik tabiatga ega ayrim ketonlarni kalsiy karbid ishtirokida alkinilash orqali terminal atsetilen spirtlari (TAS) ni sintez qilish usullari keltirilgan. Sintez qilingan TAS asosida diollar va diindiollarni olish usullari hamda ularni sintez qilishda foydalanilgan boshlang'ich moddalar, katalizator, erituvchi, qurituvchilar turlari va ularning xususiy xossalari keltirilgan.

Dissertatsiyaning **"Terminal atsetilen spirtlari, ular asosida atsetilen diollari va diindiollarining olinishi hamda ularning xossalari"** nomli uchinchi bobida tadqiqot obyekti bo'lgan TAS va ularning turli hosilalarini yangi kompleks katalitik sistemalar yordamida sintez qilish jarayonlari tahlil qilingan.

1-usul. TBAF·3H₂O/DMSO/H₂O katalitik sistemasida TAS sintezi:
TBAF·3H₂O/DMSO/H₂O katalitik sistemasida siklogeksanon (1), siklopentanon (2), adamantanon (3), atsetofenon (4), para-xloroatsetofenon (5), etilbutilketon (6), 3,3-dimetilbutanon-2 (7), diizopropilketon (8), metilgeptilketon (9), etilgeptilketon (10), 2-metilsiklogeksanon (11) va 2-izopropil-5-metilsiklogeksanon-1 (12) larning kalsiy karbid bilan reaksiyasi bo'yicha 1-etinilsiklogeksanol-1 (13), 1-etinilsiklopentanol-1 (14), 2-etiniladamantanol-2 (15), 2-fenilbutin-3-ol-2 (16), 2-(4-xlorofenil)butin-3-ol-2 (17), 3-etilgeptin-1-ol-3 (18), 3,3,4-trimetilpentin-1-ol-3 (19), 3-izopropil-4-metilpentin-1-ol-3 (20), 3-metildekin-1-ol-3 (21), 3-etildekin-1-ol-3 (22), 1-etinil-2-metilsiklogeksanol (23) va 1-etinil-2-izopropil-5-metilsiklogeksanol-1 (24) kabi TAS sintez qilindi.



R₁R₂=_n-C₆H₁₁ (13); R₁R₂=_n-C₅H₉ (14); R₁R₂=-Ad (15); R₁=-Me, R₂=-C₆H₅ (16);
 R₁=-Me, R₂=_p-ClC₆H₄ (17); R₁=-Et, R₂=-Bu (18); R₁=-Me, R₂=ⁿ-Bu (19);
 R₁=-Pr, R₂=ⁿ-Pr (20); R₁=-Me, R₂=_n-C₇H₁₅ (21); R₁=-Et, R₂=_n-C₇H₁₅ (22);
 R₁R₂=(2-Me)₂C₆H₄ (23); R₁R₂=(2-ⁿ-Pr-5-Me)₂C₆H₄ (24)

Tadqiqot obyekti bo'lgan TAS unumiga harorat, reaksiya davomiyligi, erituvchi, katalizator va boshlang'ich moddalar mol miqdorlari ta'siri o'rganildi.

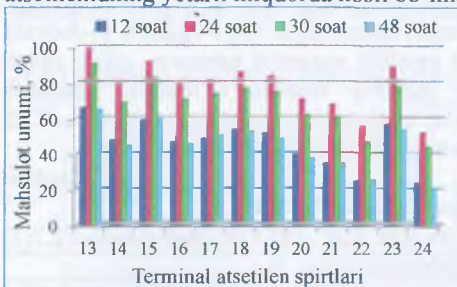
Dastlab 20 °C haroratda, DMSO eritmasida, 24 soat davomida TAS unumiga katalizator miqdori ta'siri o'rganildi (1-Jadval). TBAF·3H₂O miqdori 0,25 dan 0,5 molga oshirilganda TAS unumi ortgan. Katalizator miqdori 1 mol bo'lganda, ortiqcha TBAF sistemadagi TAS bilan ketonlarni nukleofil birikishi uchun qulay sharoit yaratishi natijasida qo'shimcha mahsulotlar (atsetilen diollar) hosil bo'ldi.

1-Jadval

TAS unumiga TBAF·3H₂O miqdori ta'siri

TBAF·3H ₂ O miqdori, mol	TAS unumi, %											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
0,25 mol	84	67	80	68	72	74	71	60	59	44	77	39
0,5 mol	99	80	92	79	82	86	84	71	68	56	89	52
1 mol	77	59	69	58	62	63	61	49	46	35	64	32

TAS unumiga 12-48 soat intervallarda, 20 °C da, DMSO eritmasida reaksiya davomiyligi ta'siri o'rganildi (1-rasm). Dastlab reaksiya 12 soatda olib borilganida, katalizator katalitik faolligini to'liq namoyon qilmasligi, oraliq birikma kalsiy atsetilenidning yetarli miqdorda hosil bo'lmisligi aniqlandi. Jarayon vaqti 24 soat



1-Rasm. TAS spirtlari unumiga reaksiya davomiyligi ta'siri

bo'lganda, TBAF ning selektivligi maksimum bo'lib, sistemada faol kompleksning hosil bo'lishi bilan faollanish energiyasining kamayishi va reaksiya tezligi ortishi natijasida TAS unumi eng yuqori chiqishi kuzatildi. Reaksiyalar 30 yoki 48 soatda olib borilganda sistemadagi TAS ketonlar bilan diollar, kalsiy karbid bilan efirlar hosil qilishi kuzatildi. TAS sinteziga substrat va reagent mol miqdori ta'siri o'rganil-

di (2-jadval). Jumladan, CaC₂:RCOR' miqdori 1:1 nisbatda olinganida CaC₂ suv bilan hosil qilgan kalsiy atsetilenidining anion miqdori ketonlar bilan yetarli to'qnashuvlar sodir etmasligi TAS unumining pasayishiga sabab bo'ldi.

2-Jadval

TAS unumiga boshlang'ich moddalar miqdori ta'siri

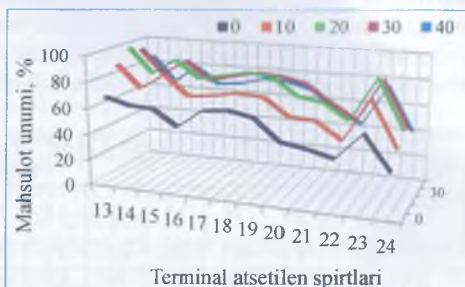
(reaksiya davomiyligi 24 soat, harorat 20 °C, TBAF·3H₂O miqdori 0,5 mol)

CaC ₂ :RCOR' mol miqdori	Mahsulot unumi, %											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1:1	62	54	56	43	56	51	48	37	35	24	55	21
2:1	74	61	68	54	58	62	59	48	45	34	64	32
2,7:1	99	80	92	79	82	86	84	71	68	56	89	52
3:1	88	68	81	67	69	75	72	59	57	46	77	44

CaC₂ RCOR' ga nisbatan ikki marta ko'p olinganda, jarayonda faol kompleks miqdori oshishi natijasida TAS unumi o'sishi aniqlandi. Reagent substrat

miqdoriga nisbatan 3 marta ortiqcha olinsa sistemada TAS vinillanish yoki polimerlanish reaksiyalarining borishi natijasida mono va poliviniloksi birikmalar, ortiqcha CaC_2 keton bilan to'ynmagan yenonlar hosil qilib, TAS unumining pasayishiga sabab bo'ladi.

Ketonlarni etinillash jarayoni 0÷40 °C intervallarda o'rganildi (2-rasm). Harorat 0 °C dan 20 °C gacha ko'tarilganida 13- 68 dan 99% ga, 14- 63 dan 80% ga, 15- 62 dan 92% ga, 16- 50 dan 79% ga, 17- 64 dan 82% ga, 18- 66 dan 86% ga, 19- 62 dan 84% ga, 20- 46 dan 71% ga, 21- 43 dan 68% ga, 22- 38 dan 56% ga, 23- 58 dan 89% ga va 24- 32 dan 52% ga ortishi kuzatildi.



2-Rasm. TAS unumiga harorat ta'siri (reaksiya davomiyligi)

Haroratning oshirilishi katalizator zaharlanish natijasida selektivligini pasayishiga olib kelib, sistemada polimerlanish, sikllanish va vinillash jarayonlari borishi aniqlandi, bu esa TAS unumini pasayishiga olib keldi. TAS unumiga DMFA, DMSO, TGF va MeCN kabi erituvchilarning ta'siri o'rganildi (3-Jadval). Tanlangan erituvchilar orasida DMSO asoslilik xossasini namoyon qilishi orqali TBAF·3H₂O bilan sistemada super ishqoriy muhitni ta'minladi, nukleofil reagentning substrat bilan to'qnashuvlar soni ortdi va reaksiya natijasida TAS maksimum unum bilan hosil qilish imkonini oshirdi.

3-Jadval

TAS unumiga erituvchilar tabiati ta'siri

(harorat 20 °C, reaksiya davomiyligi 24 soat, $\text{CaC}_2:\text{RCOR}'$ mol miqdori 2,7:1)

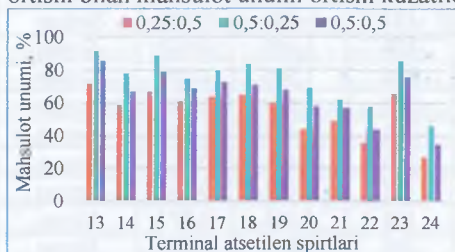
Erituvchilar	Mahsulot unumi, %											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
DMFA	86	63	79	66	71	74	62	58	57	43	76	40
DMSO	99	80	92	79	82	86	84	71	68	56	89	52
TGF	77	72	69	58	62	63	73	49	46	35	64	33
MeCN	84	76	80	68	72	74	81	60	59	44	77	41

Reaksiyalar 20 °C da, 24 soatda olib borilganda, CaC_2 va RCOR' miqdori 2,7:1 nisbatda olinganda TAS maksimum unum bilan olindi hamda TBAF·3H₂O/DMSO/H₂O katalitik sistemasida TAS sintez qilish reaksiyalari uchun muqobil sharoit qilib olindi.

2-usul. TBABr/KOH/PhMe/H₂O katalitik sistemasida TAS sintezi:

Tanlangan ketonlarni etinillash jarayoniga dastlab reaksiya davomiyligining ta'siri 12÷28 soat intervallarda o'rganildi. Reaksiyalar 24 soat davomida olib borilganda TAS eng yuqori – 13- 92%, 14- 78%, 15- 89%, 16- 75%, 17- 80%, 18- 84%, 19- 81%, 20- 69%, 21- 62%, 22- 58%, 23- 86% va 24- 46% unum bilan sintez qilindi. Reaksiya 28 soatda o'tkazilganda esa sistemadagi TAS izomerizatsiya va dimerizatsiya jarayoniga uchrashi hisobiga TAS unumining kamayishi kuzatildi. So'ngra ketonlarni etinillash jarayoniga TBABr va KOH miqdori ta'siri o'rganildi.

Jarayonda CaC_2 , RCOR' va H_2O miqdori 3:1:1 mol nisbatda olindi, reaksiya PhMe eritmasida -30°C haroratda, 24 soat davomida olib borildi. TBABr:KOH miqdori 0,5:0,25 mol nisbatda olib borilganda molekula (ion)larning to'qnashuvlar soni ortishi bilan mahsulot unumi ortishi kuzatildi. 0,25:0,5 mol nisbatda olinganda,



3-Rasm. TAS unumiga katalizatorlar (TBABr va KOH) miqdori ta'siri

TAS unumiga harorat ta'siri o'rganildi. Tadqiqot obyekti bo'lgan reagentlar CaC_2 : $\text{RC(O)R}'$: H_2O :TBABr:KOH miqdori 3,0:1,0:1,0:0,5:0,25 mol nisbatda olindi. Harorat chastotasi 0°C dan -20°C ga pasaytirilganda TAS unumi ortdi. Reaksiya -40°C da olib borilganda TBABr katalitik passivligi hisobiga sistemada atsetilenid va alkogolyatlar hosil bo'lishi ortishi, TAS unumi kamayishi kuzatildi.

4-Jadval

TAS unumiga harorat ta'siri (reaksiya davomiyligi 24 soat, erituvchi PhMe)

Harorat, $^\circ\text{C}$	Mahsulot unufni, %											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
-40	87	72	82	69	74	78	75	64	57	53	81	42
-30	92	78	89	75	80	84	81	69	62	58	86	46
-20	78	74	77	62	66	69	68	54	48	46	72	36
0	63	69	61	47	52	56	54	42	35	32	59	27

Etinillash reaksiyalari TBABr/KOH yordamida PhMe eritmasida, 24 soatda, -30°C haroratda olib borilganda TAS yuqori unum (13- 92%, 14- 78%, 15- 89%, 16- 75%, 17- 80%, 18- 84%, 19- 81%, 20- 69%, 21- 62%, 22- 58%, 23- 89% va 24- 46%) bilan sintez qilindi va jarayon uchun eng muqobil sharoit qilib tanlandi.

Tanlangan ketonlar molekulasidagi o'rinbosarlar tabiati, fazoviy joylashuvi, tarmoqlanishi va ta'sir qilish xususiyatiga ko'ra ularni etinillanish reaksiyasi 2-izopropil-5-metilsiklogeksanon-1 < 3-etilgeptilketon < metilgeptilketon < diizopropilketon < atsetofenon < siklopentanon < para-xloroatsetofenon < 3,3-dimetil-butanon-2 < etilbutilketon < 2-metilsiklogeksanon < adamantanon < siklogeksanon qatori bo'yicha nisbiy faolligining ortib borishi aniqlandi. TAS hosil bo'lish unumi asosida nisbiy samaradorlik qatori 1-etinil-2-izopropil-5-metilsiklogeksanol-1 < 3-etildekin-1-ol-3 < 3-metildekin-1-ol-3 < 3-izopropil-4-metilpentin-1-ol-3 < 2-fenilbutin-3-ol-2 < 1-etinilsiklopentanol-1 < 2-(4-xlorofenil)butin-3-ol-2 < 3,3,4-trimetilpentin-1-ol-3 < 3-etilgeptin-1-ol-3 < 1-etinil-2-metilsiklogeksanol < 2-etiniladamantanol-2 < 1-etinilsiklogeksanol-1 topildi.

Sintez qilingan TAS tarkibi, tuzilishi, tozaligi, molekulyar massasi, qator fizik va kvant-kimyoviy kattaliklari zamonaviy tadqiqot usullari yordamida aniqlandi.

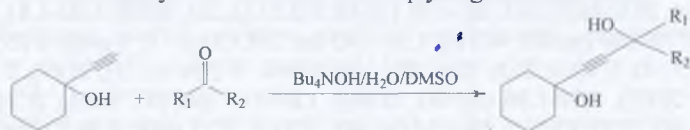
Sintez qilingan TAS ayrim fizik kattaliklari

TAS	Brutto formulasi	Molekulyar massasi	T _q , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Agregat holati
13	C ₈ H ₁₂ O	124	174	1,482	0,989	Suyuq
14	C ₇ H ₁₀ O	110	159	1,497	0,962	Suyuq
15	C ₁₂ H ₁₆ O	176	264	1,565	1,108	Kukun
16	C ₁₀ H ₁₀ O	146	217	1,562	1,031	Suyuq
17	C ₁₀ H ₁₀ O	180,5	262	1,458	1,209	Suyuq
18	C ₉ H ₁₆ O	140	165	1,456	0,914	Suyuq
19	C ₈ H ₁₄ O	126	137	1,442	0,888	Suyuq
20	C ₉ H ₁₆ O	140	168	1,453	0,872	Suyuq
21	C ₁₁ H ₂₀ O	168	200	1,459	0,879	Suyuq
22	C ₁₂ H ₂₂ O	182	280	1,460	0,876	Suyuq
23	C ₉ H ₁₄ O	138	230	1,488	0,970	Suyuq
24	C ₁₂ H ₂₀ O	180	224	1,480	0,931	Suyuq

TAS ning ¹H- va ¹³C- YaMR spektrlari Bruker Avance 400/101 MHz markali, 20-25 °C da, CDCl₃, atseton-d₆, C₆D₆ erituvchilar ishtirokida tahlil qilindi. **13** – ¹H- YaMR: δ 2.71 (s, 1H, OH), 2.44 (s, 1H, C≡CH), 1.90-1.83 (m, 2H, CH₂), 1.67-1.62 (m, 2H, CH₂), 1.57-1.46 (m, 5H, 2CH₂, CH), 1.22-1.16 (m, 1H, CH); ¹³C- YaMR: δ 87.4, 71.7, 68.1, 39.3, 24.7, 22.7. **14** – ¹H- YaMR: δ 2.41 (s, 1H, C≡CH), 1.97-1.65 (m, 9H, 4CH₂, OH); ¹³C- YaMR: δ 87.6, 73.9, 70.7, 43.2, 23.5. **15** – ¹H- YaMR: δ 2.54 (s, 1H, C≡CH), 2.19-2.13 (m, 4H, 2CH₂), 2.02 (s, 1H, OH), 1.97-1.96 (m, 2H, 2CH), 1.83-1.76 (m, 4H, 2CH₂), 1.71-1.69 (m, 2H, CH₂), 1.59-1.54 (m, 2H, 2CH); ¹³C- YaMR: δ 88.0, 72.7, 38.4, 37.1, 35.1, 31.1, 26.4, 26.3. **16** – ¹H- YaMR: δ 1.80 (s, 3H, CH₃), 2.43 (s, 1H, OH), 2.69 (s, 1H, C≡CH), 7.34-7.31 (m, 1H, CH), 7.41-7.37 (m, 2H, 2CH), 7.69-7.67 (m, 2H, 2CH); ¹³C- YaMR: δ 144.6, 128.0, 127.5, 124.4, 86.8, 72.7, 69.4, 32.7. **17** – ¹H- YaMR: δ 1.76 (s, 3H, CH₃), 2.61 (s, 1H, OH), 2.69 (s, 1H, C≡CH), 7.34-7.32 (d, 2H, 2CH of Ph, J=7.5 Hz), 7.60-7.58 (d, 2H, 2CH of Ph, J=7.5). ¹³C- YaMR: δ 143.1, 133.3, 128.0, 126.0, 86.4, 73.0, 69.0, 32.8. **18** – ¹H- YaMR: δ 2.44 (s, 1H, C≡CH), 2.42-2.38 (m, 2H, CH₂), 1.92 (br, s, 1H, OH), 1.74-1.27 (m, 6H, 3CH₂), 1.07-0.89 (m, 6H, 2CH₃). ¹³C- YaMR: δ 86.3, 71.7, 71.1, 40.7, 34.2, 25.8, 22.4, 8.00. **19** – ¹H- YaMR: δ 2.33 (s, 1H, C≡CH), 2.15 (s, 1H, OH), 1.83 (s, 3H, CH₃), 1.11 (s, 9H, 3CH₃). ¹³C- YaMR: δ 85.4, 71.7, 68.1, 39.3, 24.7, 22.6. **20** – ¹H- YaMR: δ 2.41 (s, 1H, C≡CH), 2.01-1.92 (septet, 2H, 2CH), 1.76 (br, s, 1H, OH), 1.05-0.99 (dd, 12H, 4CH₃). ¹³C- YaMR: δ 84.6, 72.9, 33.7, 17.5, 15.7. **21** – ¹H- YaMR: δ 2.41 (s, 1H, C≡CH), 2.11 (s, 1H, OH), 1.69-1.59 (m, 2H, CH₂), 1.52-1.42 (m, 5H, CH₂, CH₃), 1.31-1.25 (m, 8H, 4CH₂), 0.88 (t, 3H, CH₃, J=7.2 Hz). ¹³C- YaMR: δ 87.8, 71.1, 68.1, 43.5, 31.8, 29.64, 29.61, 29.2, 24.5, 22.6, 14.1. **22** – ¹H- YaMR: δ 2.49 (br, s, 1H, C≡CH), 2.02 (br, s, 1H, OH), 1.62-1.56 (m, 4H, 2CH₂), 1.54-1.45 (m, 4H, 2CH₂), 1.31-1.25 (m, 2H, CH₂), 1.18-1.00 (m, 2H, CH₂), 0.97-0.87 (m, 8H, 2CH₃, CH₂). ¹³C- YaMR: δ 85.7, 70.7, 41.2, 34.5, 31.9, 27.3, 22.4, 14.2, 8.3. **23** – ¹H- YaMR: δ 2.45 (s, 1H, C≡CH), 1.95-1.92 (m, 1H, OH), 1.73-1.46 (m, 4H), 1.39-1.19 (m, 2H), 1.14-1.00 (m, 2H), 0.89-0.84 (dd, J=6.6 Hz, 3H); ¹³C- YaMR: δ 87.1, 72.2, 68.9, 47.9, 39.3,

33.5, 31.8, 29.9, 28.9, 26.4, 22.9, 21.5, 20.3, 15.6. ^1H - YaMR: δ 2.49 (s, 1H, C \equiv CH), 2.38 (br, s, 1H, OH), 2.20-2.13 (m, 2H, CH $_2$), 1.98-1.95 (m, 1H, CH), 1.75-1.59 (m, 4H, 2CH $_2$), 1.34-1.18 (m, 1H, CH), 1.00-0.82 (m, 10H, 3CH $_3$, CH). ^{13}C - YaMR: δ 86.1, 71.4, 66.8, 47.6, 42.6, 34.3, 26.1, 23.9, 21.4, 17.9.

TAS asosida diollar sintezi: ilk bor Bu $_4$ NOH va DMSO asosida tayyorlangan yuqori asosli katalitik sistema yordamida 1-etinilsiklogeksanolning siklogeksanon, siklopentanon, adamantanon, atsetofenon, *p*-xloroatsetofenon, etil-*n*-butilketon, 3,3-dimetilbutanon-2, diizopropilketon, metilgeksilketon, etilgeksilketon, 2-metilsiklogeksanon va 2-izopropil-5-metilsiklogeksanon-1 bilan karbonillash asosida quyidagi 1-[2-(1-gidroksisiklogeksil)etiril]siklogeksanol-1 (25), 1-((1-gidroksisiklopentil)etiril)siklogeksanol-1 (26), 2-[(1-gidroksisiklogeksil)etiril]-adamantanol-2 (27), 1-(3-gidroksi-3-fenilbutin-1-il-1)siklogeksanol-1 (28), 1-[3-(4-xlorofenil)-3-gidroksibutin-1-il-1]siklogeksanol-1 (29), 1-(3-etil-3-gidroksiheptin-1-il-1)siklogeksanol-1 (30), 1-(3-gidroksi-3,4,4-trimetilpentin-1-il-1)siklogeksanol-1 (31), 1-(3-gidroksi-3-izopropil-4-metilpentin-1-il-1)siklogeksanol-1 (32), 1-[3-gidroksi-3-metildekin-1-il-1]siklogeksanol-1 (33), 1-(3-etil-3-gidroksidekin-1-il-1)siklogeksanol-1 (34), 1-((1-gidroksisiklogeksil)etiril)-2-metilsiklogeksanol-1 (35) va 1-((1-gidroksisiklogeksil)etiril)-2-izopropil-5-metilsiklogeksanol-1 (36) kabi atsetilen diol (AD) lari sintez qilindi. AD sintez qilish reaksiya sxemasi adabiyot manbaalari asosida quyidagicha taklif etildi.



25-36

- R $_1$ R $_2$ =-*c*C $_6$ H $_{11}$ (25); R $_1$ R $_2$ =-*c*C $_5$ H $_9$ (26); R $_1$ R $_2$ =-Ad (27); R $_1$ =-Me, R $_2$ =-C $_6$ H $_5$ (28);
 R $_1$ =-Me, R $_2$ =-*p*C $_6$ H $_4$ (29); R $_1$ =-Et, R $_2$ =-Bu (30); R $_1$ =-Me, R $_2$ =-*i*Bu (31);
 R $_1$ =-*i*Pr, R $_2$ =-*i*Pr (32); R $_1$ =-Me, R $_2$ =-*n*C $_7$ H $_{15}$ (33); R $_1$ =-Et, R $_2$ =-*n*C $_7$ H $_{15}$ (34);
 R $_1$ R $_2$ =-(2-Me) $_2$ C $_6$ H $_4$ (35); R $_1$ R $_2$ =-(2-*i*Pr-5-Me) $_2$ C $_6$ H $_3$ (36)

AD unumiga harorat, reaksiya davomiyligi, erituvchi va katalizator tabiati hamda boshlang'ich moddalar mol miqdori nisbatlari ta'siri tizimli ravishda tadqiq qilindi. Bunda dastlab AD sintezi uchun aproton erituvchilar – DMFA, DMSO hamda TGF ta'siri o'rganildi. Karbonillash reaksiyalari 10 °C haroratda, 120 minut davomida olib borildi, boshlang'ich moddalar 1:1 mol nisbatda olindi. Foydalanilgan erituvchilar S $_N$ 2 reaksiyalari uchun qulay sharoitni namoyon qilsada, ammo nisbatan mahsulot unumi DMSO yuqori chiqishi aniqlandi. AD unumiga harorat ta'sirini o'rganish uchun reaksiyalar 0÷20 °C intervallarda olib borildi. Reaksiya 10 °C da olib borilganda eng yuqori unum bilan chiqdi. Jarayon 20 °C olib borilganda sistemadagi Bu $_4$ NOH boshlang'ich reagentlar bilan qo'shimcha mahsulotlar, AD esa diollar bilan vinil efirlar hosil qilishi, shuningdek, sistemada polimerlanish, degidratlanish reaksiyalari natijasida AD unumi pasaydi.

AD sintezi jarayonlari 10 °C haroratda 60-90 minut davomida olib borilganda, reagent va substrat to'liq reaksiyaga kirishmadi. Ammo 120 minutda DMSO ta'sirida boshlang'ich moddalar yuqori darajada dissotsiyalanishni namoyon qildi, 1-etinilsiklogeksanol va ketonlar faol markazlarida to'qnashuvlar soni maksimum

orqali o'ldi, natijada eng yuqori unum bilan 25- 86%, 26- 79%, 27- 80%, 28- 92%, 29- 89%, 30- 82%, 31- 88%, 32- 86%, 33- 85%, 34- 72%, 35- 74% va 36- 54% bilan sintez qilindi. Reaksiya 180 minutda olib borilganda sistemada alkogolyatlar, poliatsetilen spirtlar, ketonlar, vinil efirlar, smolasimon va polimer mahsulotlar hosil bo'lishi natijasida AD unumining kamayishi kuzatildi.

AD sintez qilishda boshlang'ich moddalarning miqdori ta'siri o'rganildi. Bunda 1-etinilsiklogeksanol va ketonlar ekvivalent miqdorda olinganda AD eng yuqori unum bilan hosil bo'ldi. Keton va 1-etinilsiklogeksanol mol miqdori 2:1 (va aksincha) nisbatda olinganda, ortiqcha ketonlarning kondensatsiyaga uchrashi, diketon spirtlar, atsetinilketaldionlar, atsetilen mono va diviniloksi spirtlari hamda polimer mahsulotlar hosil qilishi natijasida AD unumi pasayishi kuzatildi.

6-Jadval

AD unumiga boshlang'ich moddalar mol miqdori ta'siri

Substrat : reagent miqdori	AD unumi, %											
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
2:1	76	72	65	72	61	67	75	71	70	57	60	46
1:1	86	79	80	92	89	82	88	86	85	72	74	54
1:2	73	75	68	75	77	69	77	75	74	65	68	48

25 - ^1H YaMR: δ 2.63 (s, 2H, 2OH), 1.93-1.89 (m, 4H, 2CH₂), 1.71-1.66 (m, 4H, 2CH₂), 1.59-1.50 (m, 10H, 5CH₂), 1.24-1.20 (m, 2H, CH₂). ^{13}C YaMR: δ 87.6, 68.2, 40.4, 39.6, 24.7, 23.1. 26 - ^1H YaMR: δ 2.51 (s, 2H, 2OH), 1.92-1.81 (m, 8H, 4CH₂), 1.72-1.64 (m, 8H, 4CH₂), 1.55-1.43 (m, 2H, CH₂). ^{13}C YaMR: δ 83.1, 71.8, 71.1, 67.5, 42.7, 40.6, 25.8, 22.4. 27 - ^1H YaMR: δ 2.56 (s, 2H, 2OH), 2.18-2.12 (m, 4H, 2CH₂), 1.98-1.96 (m, 4H, 2CH₂), 1.84-1.77 (m, 8H, 3CH₂, 2CH), 1.72-1.68 (m, 4H, 2CH, CH₂), 1.58-1.54 (m, 4H, 2CH₂); ^{13}C YaMR: δ 88.0 (C=C), 72.3, 69.0, 42.7, 38.3, 37.1, 35.2, 34.9, 31.1, 26.4, 26.3, 24.7, 22.6. 28 - ^1H YaMR: δ 7.69-7.67 (m, 2H, 2CH), 7.41-7.37 (m, 2H, 2CH), 7.34-7.32 (m, H, CH), 2.44 (s, 2H, 2OH), 1.90-1.83 (m, 2H, CH₂), 1.80 (s, 3H, CH₃), 1.67-1.62 (m, 2H, CH₂), 1.57-1.46 (m, 5H, 2CH₂, CH), 1.22-1.16 (m, H, CH). ^{13}C YaMR: δ 144.5, 127.9, 124.4, 86.8, 72.7, 69.4, 40.6, 32.7, 24.8, 23.4. 29 - ^1H YaMR: δ 7.62-7.56 (d, 2H, 2CH), 7.34-7.31 (m, 2H, 2CH), 2.71 (s, 2H, 2OH), 1.92-1.82 (m, 2H, CH₂), 1.76 (s, 3H, CH₃), 1.66-1.62 (m, 2H, CH₂), 1.58-1.45 (m, 5H, 2CH₂, CH), 1.23-1.17 (m, H, CH); ^{13}C YaMR: δ 143.1, 133.3, 128.0, 125.9, 86.4, 73.0, 69.0, 40.1, 32.8, 25.1, 23.3. 30 - ^1H YaMR: δ 2.43-2.38 (m, 6H, 3CH₂), 1.92 (s, 2H, 2OH), 1.74-1.27 (m, 12H, 6CH₂), 1.07-0.89 (m, 6H, 2CH₃); ^{13}C YaMR: δ 86.3, 71.7, 71.1, 67.2, 40.7, 34.2, 25.8, 22.4, 14.2, 7.95. 31 - ^1H YaMR: δ 2.52 (s, 2H, 2OH), 1.91-1.83 (m, 4H, 2CH₂), 1.67-1.61 (m, 4H, 2CH₂), 1.57-1.46 (m, 5H, CH₂, CH₃), 1.02 (s, 9H, 3CH₃); ^{13}C YaMR: δ 85.9, 72.7, 69.0, 40.7, 34.6, 25.4, 22.8, 14.9. 32 - ^1H YaMR: δ 2.48 (s, 2H, 2OH), 2.20-2.12 (m, 4H, 2CH₂), 1.97-1.93 (m, 2H, CH₂), 1.76-1.58 (m, 2H, 2CH), 1.33-1.16 (m, 4H, 2CH₂), 1.02-0.81 (dd, 12H, 4CH₃); ^{13}C YaMR: δ 88.7, 84.7, 84.1, 67.5, 41.7, 34.6, 25.8, 23.4, 16.7. 33 - ^1H YaMR: δ 2.12 (s, 2H, 2OH), 1.68-1.62 (m, 6H, 3CH₂), 1.48 (s, 3H, CH₃), 1.33-1.26 (m, 16H, 8CH₂), 0.89-0.86 (t, 3H, CH₃). ^{13}C YaMR: δ 85.4, 71.7, 68.1, 44.6, 39.3, 31.9, 29.4, 28.6, 24.6, 22.7, 17.7. 34 - ^1H YaMR: δ 2.31 (s, 2H, 2OH), 1.94-1.89 (m, 4H, 2CH₂), 1.75-1.62 (m, 8H, 4CH₂), 1.44-1.38 (m, 12H, 5CH₂, 2CH), 1.17-1.15 (t, 3H, CH₃);

^{13}C YaMR: δ 89.2, 79.7, 69.7, 41.5, 34.8, 29.3, 25.4, 23.3, 19.2, 14.2, 8.3. **35** – ^1H YaMR: δ 2.71 (s, 2H, 2OH), 2.12-1.95 (m, 8H, 3CH₂), 1.82-1.74 (m, 6H, 3CH₂), 1.55-1.43 (m, 5H, 2CH₂, CH), 0.92-0.89 (d, 3H, CH₃); ^{13}C YaMR: δ 85.2, 73.7, 69.5, 41.8, 32.8, 28.3, 25.4, 23.6, 16.2. **36** – ^1H YaMR: δ 2.26 (s, 2H, 2OH), 1.98-1.8 (m, 12H, 5CH₂, 2CH), 1.75-1.7 (m, 6H, 3CH₂), 1.66-1.6 (m, H, CH), 1.27-1.24 (d, 9H, 3CH₃); ^{13}C YaMR: δ 85.4, 79.7, 69.4, 64.6, 49.1, 34.8, 25.4, 21.3, 18.7.

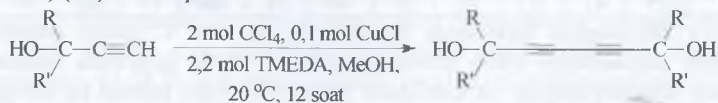
7-Jadval

Sintez qilingan AD ayrim fizik kattaliklari

AD	Brutto formulasi	Molekulyar massasi	T _q , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Agregat holati
25	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	222	131	1,547	1,10	suyuq
26	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208	122	1,553	1,12	suyuq
27	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	274	164	1,598	1,23	kukun
28	C ₁₆ H ₂₀ O ₂	244	158	1,591	1,18	suyuq
29	C ₁₆ H ₁₉ ClO ₂	278,5	128	1,508	0,99	suyuq
30	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238	126	1,505	1,01	suyuq
31	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	224	130	1,509	1,01	suyuq
32	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238	114	1,505	1,00	suyuq
33	C ₁₇ H ₃₀ O ₂	266	165	1,505	0,99	suyuq
34	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	174	1,503	0,98	suyuq
35	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236	143	1,540	1,08	suyuq
36	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278	155	1,525	1,03	suyuq

AD fazoviy tuzilishi, elektron zichliklari taqsimlanishi, atomlarning zaryad qiymatlari ACD/FREE12 dasturi yordamida hisoblandi, HyperChem Activation 8,0 paketi STAT dasturining yarim empirik usuli bo'yicha kvant-kimyoviy ko'rsatkichlari aniqlandi, tuzilishi spektroskopik usullar yordamida tahlil qilindi.

TAS dimerizatsiyalash asosida diindiollar sintezi: Ilk bor sintez qilingan TAS – **13-24** larning CuCl/TMEDA/CCl₄ katalitik sistemasida dimerlanish jarayoni amalga oshirilganda mos ravishda diindiollari – 1,1'-(butadiin-1,3-diil-1,4)bis(siklogeksanol-1) (**37**), 1,1'-(butadiin-1,3-diil-1,4)bis(siklopentanol-1) (**38**), 2,2'-(butadiin-1,3-diil-1,4)bis(adamatanol-2) (**39**), 2,7-difeniloktadiin-3,5-diol-2,7 (**40**), 2,7-bis(4-xlorofenil)oktadiin-3,5-diol-2,7 (**41**), 5,10-dietiltetradekadiin-6,8-diol-5,10 (**42**), 2,2,3,8,9,9-geksametildekadiin-4,6-diol-3,8 (**43**), 3,8-diizopropil-2,9-dimetildekadiin-4,6-diol-3,8 (**44**), 8,13-dimetilkozadiin-9,11-diol-8,13 (**45**), 8,13-dietilkozadiin-9,11-diol-8,13 (**46**) 1,1'-(butadiin-1,3-diil-1,4)bis(2-metilsiklogeksanol-1) (**47**) va 1,1'-(butadiin-1,3-diil-1,4)bis(2-izopropil-5-metilsiklogeksanol-1) (**48**) sintez qilindi.



13-24

37-48

RR' = –C₆H₁₁ (**37**); RR' = –C₅H₉ (**38**); RR' = –Ad (**39**); R = –Me, R' = –C₆H₅ (**40**);
 R = –Me, R' = –*p*-ClC₆H₄ (**41**); R = –Et, R' = –Bu (**42**); R = –Me, R' = –^{*n*}Bu (**43**);
 R = –^{*n*}Pr, R' = –^{*n*}Pr (**44**); R = –Me, R' = –^{*n*}C₇H₁₅ (**45**); R = –Et, R' = –^{*n*}C₇H₁₅ (**46**);
 RR' = –(2-Me)₂C₆H₄ (**47**); RR' = –(2-^{*i*}Pr-5-Me)₂C₆H₃ (**48**)

TAS oksidlanish bilan boradigan birikish reaksiyasini amalga oshirish uchun katalizator sifatida mis (I)-xlorid, ligand sifatida TMEDA, promotor CCl_4 va erituvchi metanoldan foydalanildi. TAS asosida diindiollar olish jarayoniga katalizator va erituvchilar tabiati, boshlang'ich moddalar miqdori, harorat, reaksiya davomiyligi ta'siri o'rganildi, jumladan, mahsulot unumiga CuCl , CuBr va CuJ katalizatorlar tabiati ta'siri tadqiq qilindi. Olingan natijalardan ma'lum bo'ldiki diindiollar unumi CuBr va CuJ ga nisbatan CuCl katalizator sifatida qo'llanilganda yuqori selektivlikni ko'rsatdi. Diindiollar unumiga erituvchilar tabiati ta'siri o'rganish bo'yicha tadqiqotlar olib borildi. Diindiollar qutbli aproton erituvchilar TGF da past, qutbli proton erituvchilar PrOH , EtOH va MeOH da esa yuqori unum bilan sintez qilindi. Qutbli proton erituvchilarda reagentlarning dissotsiyalanish darajasi yuqori bo'lishi hisobiga ionlarni to'qnashuvlari maksimum o'tdi. MeOH ning EtOH ga nisbatan yuqori mahsulot unumini berishi uning dielektrik konstantasi va dipol momentini yuqori bo'lishidir.

Katalitik sistema tarkibidagi katalizator CuCl , ligand TMEDA va oksidlovchi/erituvchi CCl_4 ning diindiollari unumiga ta'siri tadqiq qilindi. CuCl/TMEDA/CCl_4 miqdori 0,1:2,0:2,2 mol nisbatda foydalanilganda sistemada molekula va ionlarning maksimum g'alayonlangan holatga o'tishi, reaksiya faollanish energiyasi kamayishi hisobiga oraliq mahsulot barqarorligi ortdi va reaksiyani o'ng tomonga siljitti. Katalizator o'zining yuqori faolligini namoyon qildi. Ligand sifatida foydalanilgan TMEDA molekulasida tarkibidagi ikkita azotning bog' hosil qilishda ishtirok etmagan juft elektronlari hisobiga elektrodonorlik vazifasini bajarish orqali uch bog'dagi vodorodni o'ziga biriktirib, TAS anionining miqdori oshishiga sabab bo'ldi. CCl_4 esa misni bir valentli tuzini ikki valentgacha oksidladi va sistemadagi vodorodni biriktirib, muhitning ishqoriylikini oshirdi. Natijada, TAS anionlarining yangi C-C bog' hosil qilib birikishiga sharoit yaratdi va diindiollar unumdorligini oshirdi. Katalitik sistemaning miqdori yana oshirilganda qaytar jarayon vujudga kelish hisobiga diindiollar unumida pasayish kuzatildi.

8-Jadval

Diindiollar unumiga harorat ta'siri (CuCl:TMEDA:CCl_4 miqdori 0,1:2:2,2 mol nisbatda, erituvchi MeOH , reaksiya davomiyligi 12 soat)

Harorat, °C	Mahsulot unumi, %											
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
10	68	73	64	42	52	43	75	44	72	63	54	49
20	72	85	71	51	64	54	86	58	82	70	66	61
30	69	81	67	42	53	44	39	36	79	66	54	52

TAS dimerlanish jarayonida harorat 10 dan 20 °C gacha oshirilganda, diindiollar unumdorligi oshib borishi kuzatildi. Chunki jarayonda boshlang'ich moddalar dissotsiyalanishi va katalizator selektivligi ham harorat ko'tarilgan sari faollanishi aniqlandi hamda diindiollar unumida ko'tarilishi aniqlandi. Reaksiyalar 30 °C da olib borilganda katalizator va ligandning selektivligi kamayishidan qaytar hamda polimerlanish jarayoni sodir bo'lib mahsulot unumi pasaydi.

Olingan natijalar asosida $\text{CuCl/TMEDA/CCl}_4/\text{MeOH}$ katalitik sistemasida reaksiyalar 12 soat davomida, 20 °C haroratda olib borilganda diindiollar eng yuqori unum (37- 72%, 38- 85%, 39- 71%, 40- 51%, 41- 64%, 42- 54%, 43- 86%,

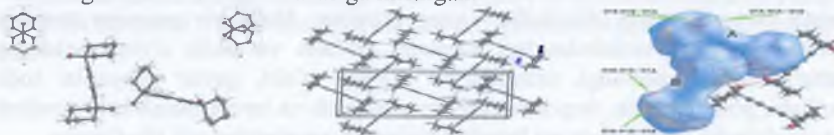
44- 58%, 45- 82%, 46- 70% 47- 66% va 48- 61%) bilan sintez qilindi. Zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullarida sintez qilingan diindiollar identifikatsiyalandi.

9-Jadval

Sintez qilingan diindiollarining ayrim fizik kattaliklari

Diindiollari	Brutto formulasi	Molekulyar massasi	T _q , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
37	C ₁₆ H ₂₂ O ₂	246	174	1,569	1,130
38	C ₁₄ H ₁₈ O ₂	218	134	1,585	1,181
39	C ₂₄ H ₃₀ O ₂	350	242	1,641	1,261
40	C ₂₀ H ₁₈ O ₂	290	187	1,621	1,183
41	C ₂₀ H ₁₆ O ₂ Cl ₂	359	192	1,632	1,334
42	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278	184	1,499	0,968
43	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	250	153	1,502	0,983
44	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278	181	1,495	0,963
45	C ₂₂ H ₃₈ O ₂	334	136	1,494	0,946
46	C ₂₄ H ₄₂ O ₂	362	142	1,492	0,938
47	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	274	178	1,553	1,091
48	C ₂₄ H ₃₈ O ₂	358	189	1,528	1,021

Sintez qilingan 1,1'-(butadiin-1,3-diil-1,4)bis(siklogeksanol-1) (37) monokristalining rentgen tuzilishi tahlili natijalari olingan va Kembrij kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritilgan.



4-Rasm. (37) monokristalining rentgen tuzilishi



5-Rasm. DFT/def2-TZVP usul bo'yicha (I) ning (a) optimallashtirilgan konformatsiyasi ($\omega=61^\circ$) va uning chegarasidagi (b) elektron zichliklari

Ushbu analizda molekula va kristallning tuzilishi, Hirshfeld sirt tahlili va zichlik funksional nazariyasi (Density functional theory) yordamida o'rganildi.

Dissertatsiyaning "Terminal atsetilen spirtlarining qo'llanilishi" nomli to'rtinchi bobida TAS dan neft va gaz tarkibidagi elementar oltingugurt hamda oltingugurtli birikmalarni kompleks ajratib oluvchi ingibitorlar sifatida "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MChJ amaliyotga joriy etildi va oltingugurtli birikmalarning 42-58 % miqdorini kompleks hosil qilish usuli orqali ajratib olishga erishilgan. Shuningdek, TAS dan Jizzax viloyatidagi "Ma'ruf-Gul'rux", Sharof Rashidov tumani "Omad" va "Bahorgi g'alla" fermer xo'jaliklarida g'ozga o'simliklarining "Buxoro-10" hamda "S-8290" navlarida bargni to'kuvchi defoliant sifatida qo'llanildi, jami 7 sotx maydonida paxta hosilini 5,7-9,5 s/ga oshirish imkoniyatini bergan.

XULOSALAR

1. TBAF·3H₂O/DMSO/H₂O va TBABr/KOH/PhMe/H₂O kompleks katalitik sistemalarda terminal atsetilen spirtlarini sintez qilish usullari tavsiya etilgan.

2. Ayrim ketonlarni kalsiy karbid ishtirokida enantiosektiv etinillash reaksiyasi bo'yicha bir nechta faol reaksiya markazlari bo'lgan molekulasida aromatik, siklik va alifatik o'rinbosarlar saqlagan, yangi terminal atsetilen spirtlari sintez qilingan. Reaksiya tartibi va mexanizmi taklif etilgan, jarayonlar muqobil sharoiti topilgan, mahsulot unumi va reaksiya tezligiga katalizator, erituvchi, substrat va reagentlar tabiati ta'siri tadqiq qilingan. Ketonlar ta'sirchanligi aniqlangan, sintez qilingan spirtlar identifikatsiyalangan va hosil bo'lish nisbiy samaradorlik qatori ishlab chiqilgan.

3. Ilk bor terminal atsetilen spirtlari (1-etinilsiklogeksanol-1) ning Bu₄NOH/H₂O/DMSO katalitik sistemada ketonlar bilan nukleofil birikish reaksiyasi o'rganilgan. Terminal atsetilen spirtlari va ketonlarning tabiati, fazoviy tuzilishi, molekulyar massasi, fizik kattaliklari va kvant-kimyoviy hisoblashlariga asoslangan qonuniyatlar bo'yicha atsetilen diollarini sintez qilishning qulay usuli va qonuniyatlari taklif qilingan.

4. CuCl/TMEDA/CCl₄/MeOH katalitik sistemasida terminal atsetilen spirtlarining oksidlanish asosida gomolitik birikish reaksiyalarini amalga oshirish orqali birinchi marta diindiollar sintez qilingan. Mahsulot unumiga terminal atsetilen spirtlari molekulasidagi aromatik, alifatik va siklik o'rinbosarlarning tabiati, faolligi, stabilligi, rezonans va fazoviy ta'siri, qaytar jarayonlar sodir bo'lishi, polimerlanish, degidratlanish, parchalanish va izomerlanish kabi yondosh va qo'shimcha reaksiyalarning borishi aniqlangan va ularning roli isbotlangan.

5. Sintez qilingan terminal atsetilen spirtlari, diollar va diindiollarning tozaligi, tuzilishi, tarkibi va konfiguratsiyasi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida isbotlangan, xususiy konstantalari aniqlangan, reaksiya mexanizmlari taklif qilingan, energetik va kvant-kimyoviy kattaliklari hisoblangan, molekuladagi atom zaryadlari, elektron zichligi va optik taqsimlanishi o'rganilgan, Hirshfeld sirt tahlili va zichlik funksional nazariyasi yordamida rentgen tuzilishi tadqiq etishdan olingan natijalarni nazariy va amaliy organik kimyoda qo'llashga tavsiya qilingan.

6. Sintez qilingan terminal atsetilen spirtlaridan tabiiy gaz tarkibidagi oltingugurtli birikmalarni kompleks ajratib oluvchi ingibitorlar, sanoat korxonalarida metall konstruksiyalarida hosil bo'ladigan komponentlar (tuz qatlam) ga qarshi ionitlar, qishloq xo'jaligida g'ozaga bargini to'kuvchi defoliantlar sifatida foydalanilgan va sanoatda ishlab chiqarishga tavsiya etilgan.

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

**ЧИРЧИКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

ТИРКАШЕВА САРВИНОЗ ИСОК КИЗИ

**ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НЕКОТОРЫХ ТЕРМИНАЛЬНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ**

02.00.03 – Органическая химия

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

Чирчик – 2024

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером В2021.3.PhD/К416.

Диссертация выполнена в Чирчикском государственном педагогическом университете.

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

Научный руководитель: Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: Тургунов Эрхон
доктор химических наук, доцент

Бозоров Хуршед Абдуллаевич
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация: Национальный Университет Узбекистана

Защита диссертации состоится «18» 1 2024 г. в 15⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.09.2020.K.82.02 по присуждению учёных степеней при Чирчикском государственном педагогическом университете. (Адрес: 111720, Ташкентская область, г. Чирчик, ул. Амира Темура, дом 104. Тел.: (+998) 70-716-68-05, факс: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Чирчикского государственного педагогического университета. Адрес: 111720, Ташкентская область, г. Чирчик, ул. Амира Темура, дом 104. Тел.: (+998) 70-716-68-05, факс: (0370) 716-68-11 (зарегистрирована на № 322).

Автореферат диссертации разослан «3» 1 2024 года.
(реестр протокол рассылки № 19 от 3.1. 2024 года).



Р.И.Адиллов
Член-корреспондент научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.т.н., профессор

Г. К. Отамухамедова
Ученый секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней, (PhD)
доктор философии по химическим наукам

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время растет интерес к органическим препаратам, которые широко используются в фармацевтической, текстильной, машиностроительной и лакокрасочной промышленности. В результате производство востребованных органических веществ и материалов с каждым годом увеличивается, что требует масштабного изучения области получения и использования органических веществ нового поколения на основе тонкого органического синтеза. В частности, актуальным является поиск новых способов получения ацетиленовых спиртов с высокой активностью, изучение их физико-химических свойств и определение областей целевого применения. Особенно актуально использование ацетиленовых спиртов в качестве высококачественных препаратов в нефтегазовой, химической, резинотехнической, лако-красочной и фармацевтической промышленности.

Проводятся обширные исследования по определении существующих в мире методов синтеза фунгицидов, деэмульгаторов и ингибиторов на основе соединений ацетилена, изучаются влияние различных факторов на ход процессов и выход продуктов, использовании новых каталитических систем, внедрении технологии производства, изучении их химические, физико-химические фармакологические и биологические свойства, определению состава и структуры, разработке видовых¹ и квантово-химических характеристик, технических условий и предъявляемых требований. В этой связи, создание методов синтеза и технологии производства терминальных ацетиленовых спиртов, диолов и дииндиолов, исследование их физических, химических, энергетических и механических свойств, химических изменений и активности, использование их в качестве ионитов нового поколения, биоцидов, ингибиторов, растворителей, красителей и полимерных композитов уделяется особое внимание.

В республике осуществляются широкомасштабные реформы по целевому использованию отечественных сырья и вторичной продукции для синтеза новых видов ацетиленовых соединений, конкурентоспособных на мировом рынке. В этом направлении проводится ряд научно-исследовательских работ по выявлению и внедрению альтернативных способов получения ацетиленовых спиртов и различных его производных, достигаются определенные результаты. Предусмотренные в Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы¹ «Развитии химической и газохимической отраслей и переработки природного газа» и «Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и направленные на «освоение производства совершенно новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе производства конкурентоспособной отечественной продукции на внешних и внутренних

¹ Постановление Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года ПФ-60 «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы».

рынках¹) определены важные задачи. Важное практическое значение в этом направлении имеют научно-практические исследования, направленные на выявление, идентификацию, разработку технических и технологических параметров и создание эффективных биологически активных веществ на основе терминальных ацетиленовых спиртов, диолов и дииндиолов, синтезируемых в селективных каталитических системах.

Результаты данного диссертационного исследования служат в определенной степени в обеспечении выполнения решений Постановлении Президента Республики Узбекистан от 13 февраля 2021 года № ПП-4992 «О дальнейшем реформировании и финансовой консолидации предприятий химической промышленности, мерах по развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью», 2018 г. УП-3983 от 25 октября 2019 года «О мерах по опережающему развитию химической промышленности Республики Узбекистан», УП-4265 от 3 апреля 2019 года «Меры по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности».

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Данное исследование проводилось в соответствии с приоритетным направлением VII «Химические технологии и нанотехнологии» развития Республиканской науки и техники.

Степень изученности проблемы. Ацетиленовые спирты были синтезированы на основе алифатических альдегидов и кетонов по методам Фаворского, Куликовича, Темкина, Реппе и Фриггани, но реакции энантиоселективного синтеза ацетилендиолов и дииндиолов алкинированием кетонов с алифатическими, ароматическими, циклическими и гетероциклическими заместителями в молекуле в присутствии карбида кальция не изучались и не проводились.

За рубежом в этом направлении Габриэлой Бароцино была разработана метод синтеза рацематов ацетиленовых спиртов путем энантиоселективного алкинирования и хемоселективным восстановлением кетонов пропаргильного типа, со стороны Рио Такита для процесса асимметричного алкинирования альдегидов и кетонов разработана каталитическая система на основе солей In (III) и Pr_2NEt . Дэниел Р. Фандрик синтезировал хиральные гомопропаргильные спирты реакцией (реагентов на основе присоединения алкинилборанов с триметилсилилалкинами) с альдегидами, а Елена Шмидт - реакцией ацетилена с ароматическими, гетероароматическим, циклическими и ациклическими альдегидами в каталитической системе $\text{Bu}_4\text{NOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{DMCO}$ синтезированы пропаргильные спирты. Нодзак и Хияма разработали новую каталитическую систему на основе органических соединений хрома для реакции асимметричного алкинирования в органическом синтезе. Синтез ацетилендиолов на основе реакции перекрестной альдольной конденсации альдегидов с ацетиленальдегидами был открыт Гомесом-Бенгоа. Джейли Феррейра получил пропаргильдиолы

¹ Постановление Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года ПФ-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

сочетанием пропаргиловых спиртов с альдегидами в присутствии электрофильного реагента *n*-бутиллития в присутствии каталитической системы $\text{CeCl}_3/\text{TГФ}/\text{NH}_4\text{Cl}$. Сянь Ли разработал реакцию фосфорилирования пропаргиловых спиртов, используя Ag_2O в качестве окислителя и дихлорид бис(трифенилфосфин)палладия (II) в качестве катализатора. Алкинилкетоны были получены Жуй Чжао окислением ароматических ацетиленовых спиртов *N*-йодсукцинимидом.

В нашей республике проводится ряд научных исследований в области химии ацетиленовых соединений. В частности, А.Махсумов - синтез пропаргиловых спиртов и их производных, Э.Тургунов - синтез полифункциональных ацетиленовых соединений, содержащих кислород и азот, Х.Ваповев - технологии синтеза виниловых эфиров, А. Икрамов - технологии получения ацетиленовых спиртов и простых эфиров гетерогенно-каталитическими методами, С.Турапджанов проводит исследования по синтезу и технологии ацетиленовых спиртов на основе аминов, Г.Отмухамедова по сложным эфирам ацетиленовых спиртов, С.Абдурахманова по синтезу винилоксиэфиров ацетиленовых спиртов.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с научными исследованиями в рамках фундаментального проекта № ФЗ-20170926416 «Выделение ионов металлов из состава технологических растворов и сточных вод с участием ионитов, полученных на основе местного сырья».

Целью исследования синтез терминальных ацетиленовых спиртов каталитическим этинилизацией кетонов различной молекулярной природы с помощью карбида кальция и солей аммония, получение диолов и дииндиолов на основе их химических изменений и определение областей применения.

Задачи исследования:

разработка методов синтеза терминальных ацетиленовых спиртов путем энантиоселективного алкинирования кетонов с алифатическими, ароматическими, циклическими и гетероциклическими заместителями в молекуле с использованием новых каталитических систем в присутствии карбида кальция;

нахождение эффективных методов синтеза диолов на основе синтезированных терминальных ацетиленовых спиртов в каталитической системе $\text{Bu}_4\text{NOH}/\text{DMCO}/\text{H}_2\text{O}$ и дииндиолов в каталитической системе $\text{CuCl}/\text{TMЭДА}/\text{CCl}_4/\text{MeOH}$;

установлении альтернативных условий синтеза терминальных ацетиленовых спиртов, диолов и дииндиолов, предложить механизмы реакций, определить порядок управления и контроля процесса, провести кинетические расчеты;

на основе природы выбранных кетонов, эффективности образования терминальных ацетиленовых спиртов, определении диапазона селективности каталитических систем, разработки закономерности и механизма влияния

структуры и конфигурации ацетиленовых спиртов на химические изменения, определить реакционную способность, активность и стабильность синтезированных соединений и сравнительный анализ полученных результатов;

доказывать и идентифицировать конфигурацию, квантово-химические расчеты, чистоту, состав и строение терминальных ацетиленовых спиртов и их производных физико-химическими методами исследования;

исследование целевых областей применения терминальных ацетиленовых спиртов, диолов и дииндиоолов и их реализация.

Объекта исследования являются карбид кальция, кетоны, терминальные ацетиленовые спирты, их диолы, дииндиоолы, сложные каталитические системы, растворители, солеобразующие компоненты, ингибиторы и иониты.

Предметом исследования карбид кальция, терминальные ацетиленовые спирты, диолы на их основе, дииндиоолы, сиккатив, катализатор, активатор, лиганд, промотор, растворитель, иониты и ингибиторы.

Методы исследования. В ходе исследований были применены методы органического синтеза, катализ, этинирование, изомеризация, окисление, димеризация, спектроскопия (ИК-, ^1H -ЯМР-, ^{13}C -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрия), хроматография (ТСХ, КХ), рентгеноструктурный анализ. Использовались поверхностный анализ и теория функционала плотности (ТФП) Хиршфельда, квантово-химический и элементный анализ.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые синтезированы терминальные ацетиленовые спирты с несколькими реакционно-активными центрами на основе реакции нуклеофильного сочетания кетонов с алифатическими, ароматическими и циклическими заместителями в присутствии карбида кальция;

разработаны эффективные методы синтеза терминальных ацетиленовых спиртов реакциями кетонов различной природы с карбидом кальция с использованием новых сложных каталитических систем $\text{TBAB} \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{DMCO} / \text{H}_2\text{O}$ и $\text{TBAB} \cdot \text{KOH} / \text{PhMe} / \text{H}_2\text{O}$, определены ход дополнительных реакций, селективности катализаторов, механизм образования и разделения изомеров с асимметричным атомом углерода в молекуле, доказан их состав и строение;

предложены стадии реакции, химизм и механизм синтеза терминальных ацетиленовых спиртов, найдены наиболее оптимальные условия проведения процесса, рассчитано влияние растворителя, катализатора, лиганда и промежуточных соединений на скорость и энергию активации реакции, природа кетонов, их свойства. рассчитаны реакционная способность, ход процесса и выход продукта, разработаны закономерности влияния, определены стабильность, активность катализаторов;

разработаны активность катализаторов как ряд относительной эффективности, природа кетонов для синтеза терминальных ацетиленовых спиртов, найдены действующие параметры и комбинации, повышающие выход продуктов и доказаны параметры их действия;

впервые синтезированы ацетилендиолы в системе $\text{Cu}_4\text{NOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{DMCO}$ на основе реакции нуклеофильного сочетания подвижного водорода по *sp*-связи концевых ацетиленовых спиртов с кетонами;

впервые осуществлен процесс димеризации терминальных ацетиленовых спиртов в каталитической системе $\text{CuCl}/\text{TMЭДА}/\text{CCl}_4/\text{MeOH}$, получены новые типы дииндиолов и найдены эффективные методы их синтеза;

определены собственные параметры терминальных ацетиленовых спиртов, их диолов и дииндиолов, рассчитаны квантово-химические параметры, хроматографическая чистота, спектроскопическое строение, рентгеноструктурное строение молекул и монокристаллов, анализ поверхности Хиршфельда и теория функционала плотности, анализ элементного состава, абсолютные конфигурации проверены методами оптической торсионной дисперсии.

Практические результаты исследования:

на основе кетонов с алифатическими, ароматическими и циклическими заместителями и карбида кальция получены двенадцать терминальных ацетиленовых спиртов, двенадцать различных диолов путем их нуклеофильного сочетания с кетонами, двадцать шесть различных дииндиолов и несколько спиртов их взаимной димеризацией;

разработаны эффективные методы синтеза терминальных ацетиленовых спиртов и диолов на их основе с помощью различных каталитических систем, определены их частные, физико-химические, квантовохимические, термодинамические, биологические, рентгеновские, супрамолекулярные и спектральные характеристики;

терминальные ацетиленовые спирты использовались в качестве ингибиторов для очистки нефти и газовых продуктов от серосодержащих соединений, дефолиантов для хлопчатника в сельском хозяйстве.

Достоверность результатов исследования на основе результатов, полученных современными методами ИК-, ^1H -ЯМР-, ^{13}C -ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, хроматографии (ТСХ, КХ), рентгеноструктурного анализа, анализа поверхности Хиршфельда, теории функционала плотности (ТФП) и квантово-химических методов.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в закономерной роли растворителей в синтезе терминальных ацетиленовых спиртов и их производных, образовании каталитически активных центров и молекул, природе кетонов, спиртов и их производных, их молекулярном составе, массе, строении. показаны разветвление, пространственное расположение, симметричное или асимметричное состояние, плотность и распределение электронных облаков, период образования карбокатионов и карбоанионов в реакции, супрамолекулярные свойства терминальных ацетиленовых спиртов, агрегатные состояния, реакционная способность, реакции димеризации и изомеризации, порядок их контроля.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что на основе карбида кальция впервые синтезированы терминальные

ацетиленовые спирты, впервые разработаны методы получения ацетилендиолов и дииндиолов с использованием новых сложных каталитических систем, использование синтезированных спиртов в качестве сельскохозяйственного дефолианта, ингибиторы, повышающие эффективность технологических устройств, заключается в производстве новых видов лекарственных средств, экологически чистой и качественной нефтегазовой продукции.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных научных результатов по синтезу терминальных ацетиленовых спиртов на основе разных классов кетонов и карбида кальция:

синтезированные терминальные ацетиленовые спирты внедрены в практику на ООО «Мубаракский ГПЗ» в качестве ингибиторов, удаляющих сернистые соединения из природного газа (ООО «Мубаракский ГПЗ» от 19 июля 2023 года № 454/ГК-07 справка). В результате снизилось количество серы и серосодержащих соединений в природном газе, что способствовало производству высококачественной газовой продукции;

синтезированные терминальные ацетиленовые спирты внедрены в практику в качестве дефолиантов для растения хлопчатника в местных хозяйствах (справка Министерства сельского хозяйства Республики Узбекистан № 07/34-05/4242 от 23 августа 2023 года). В результате урожайность местных сортов хлопка, таких как «Бухара-10» и «S-8290», увеличена с 5,7 до 9,5 ц/га.

Апробация результатов исследования. По результатам исследований были сделаны доклады и обсуждены на 18, в том числе 14 международных и 4 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 6 статей в научных изданиях, рекомендованных к опубликованию основных научных результатов диссертаций доктора философии по химии (PhD) Высшей аттестационной комиссии Республики Узбекистан, 3 статьи на базе Scopus и 2 статьи в зарубежных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключений, списков использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** диссертации обосновывается актуальность и необходимость проводимых исследований, описываются цель, задачи, объект и предмет исследования, приводимые в соответствии приоритетным направлениям развития науки и техники Республики, излагается научная новизна и практические результаты исследования, освещается научно-практическая значимость полученных результатов, приводятся сведения о внедрении результатов в практику, структуре опубликованных научных работ в цитируемых изданиях.

В первой главе диссертации **“Синтез ацетиленовых спиртов, технологии и их физико-химические и биологические свойства”**

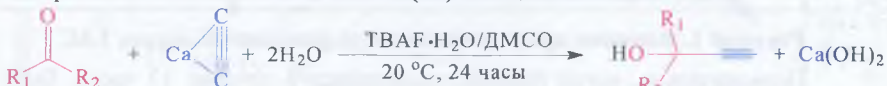
анализируется научная литература по синтезу, химическим превращениям, технологиям производства и областям применения ацетиленовых спиртов (АС).

В литературном обзоре проанализированы достижения в области синтеза, технологии производства и применения АС и их производных на основе реакций альдегидов и кетонов с ацетиленовыми углеводородами, проведено сравнительное исследование результатов научных работ зарубежных и отечественных исследователей, на основе научных выводов определены цель, задачи и актуальность диссертации.

Во второй главе диссертации “**Терминальные ацетиленовые спирты и методы синтеза их различных производных**” представлены методы синтеза терминальных ацетиленовых спиртов (ТАС) алкинилизацией некоторых кетонов алифатической, ароматической и циклической природы в присутствии карбида кальция. Описаны способы получения нового поколения диолов и дииндиолов на основе синтезированных ТАС. Приведены типы исходных веществ, катализаторов, растворителей, осушителей, используемых при синтезе ТАС, диолов и дииндиолов, а также их свойства.

В третьей главе диссертации “**Получение терминальных ацетиленовых спиртов, ацетилендиолов и дииндиолов на их основе и их свойства**” проанализированы процессы синтеза ТАС и их различных производных с использованием новых сложных каталитических систем, являющихся объектом исследования данной работы.

Способ 1. Синтез ТАС в каталитической системе ТВАФ·3Н₂О/ДМСО/Н₂О: В каталитической системе ТВАФ·3Н₂О/ДМСО/Н₂О в присутствии как и в циклогексанон (1), циклопентанон (2), адамантанон (3), ацетофенон (4), пара-хлорацетофенон (5), этилбутилкетон (6), 3,3-диметилбутанон-2 (7), диизопропилкетон (8), метилгептилкетон (9), этилгептилкетон (10), 2-метилциклогексанон (11) и 2-изопропил-5-метилциклогексанон-1 (12) по реакции с карбидом кальция-1-этинилциклогексанол-1 (13), 1-этинилциклопентанол-1 (14), 2-этиниладмантанол-2 (15), 2-фенилбути-3-ол-2 (16), 2-(4-хлорфенил)бути-3-ол-2 (17), 3-этилгептин-1-ол-3 (18), 3,3,4-триметилпентин-1-ол-3 (19), 3-изопропил-4-метилпентин-1-ол-3 (20), 3-метилдецин-1-ол-3 (21), 3-этилдецин-1-ол-3 (22), 1-этинил-2-метилциклогексанол (23) и 1-этинил-2-изопропил-5-метилциклогексанол-1 (24) исследовался синтез ТАС.



1-12

13-24

$\text{R}_1\text{R}_2 = -\text{C}_6\text{H}_{11}$ (13); $\text{R}_1\text{R}_2 = -\text{C}_5\text{H}_9$ (14); $\text{R}_1\text{R}_2 = -\text{Ad}$ (15); $\text{R}_1 = -\text{Me}$, $\text{R}_2 = -\text{C}_6\text{H}_5$ (16);
 $\text{R}_1 = -\text{Me}$, $\text{R}_2 = -\text{pClC}_6\text{H}_4$ (17); $\text{R}_1 = -\text{Et}$, $\text{R}_2 = -\text{Bu}$ (18); $\text{R}_1 = -\text{Me}$, $\text{R}_2 = -\text{tBu}$ (19);
 $\text{R}_1 = -\text{Pr}$, $\text{R}_2 = -\text{tPr}$ (20); $\text{R}_1 = -\text{Me}$, $\text{R}_2 = -\text{nC}_7\text{H}_{15}$ (21); $\text{R}_1 = -\text{Et}$, $\text{R}_2 = -\text{nC}_7\text{H}_{15}$ (22);
 $\text{R}_1\text{R}_2 = -(2\text{-Me})_2\text{C}_6\text{H}_4$ (23); $\text{R}_1\text{R}_2 = -(2\text{-tPr-5-Me})_2\text{C}_6\text{H}_3$ (24)

Изучено влияние температуры, продолжительности реакции, растворителя, катализатора и мольных количеств исходных веществ на выход ТАС, который является объектом исследования.

Сначала изучали влияние количества катализатора на выход ТАС в растворе ДМСО при температуре 20 °С в течение 24 часов (табл. 1).

Таблица 1

Влияние количества ТВАФ·3Н₂О на выход ТАС

Количество ТВАФ·3Н ₂ О, моль	Выход ТАС, %											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
0,25 моль	84	67	80	68	72	74	71	60	59	44	77	39
0,5 моль	99	80	92	79	82	86	84	71	68	56	89	52
1 моль	77	59	69	58	62	63	61	49	46	35	64	32

Выход ТАС увеличивался при увеличении количества ТВАФ·3Н₂О от 0,25 до 0,5 моля. При количестве катализатора 1 моль в результате избытка ТВАФ образовывались дополнительные продукты (ацетилендиолы), создающие благоприятные условия для нуклеофильного присоединения кетонов с ТАС в системе.

Влияние продолжительности реакции в растворе ДМСО при 20 °С на выход ТАС изучали с интервалами 12-48 часов (рис. 1).

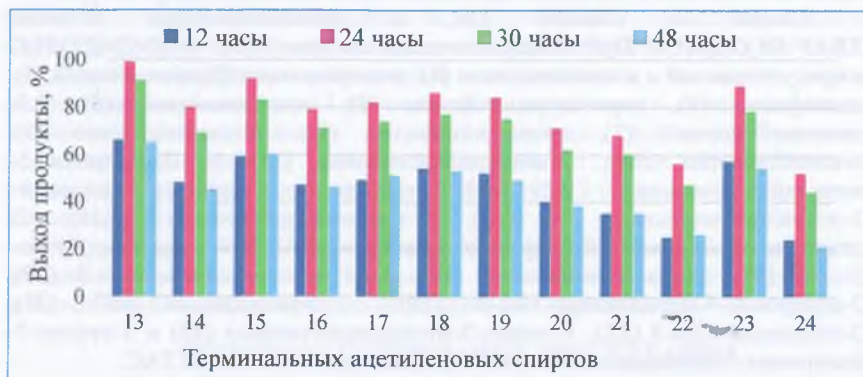


Рисунок 1. Влияние продолжительности реакции на выход ТАС

Первоначально, когда реакция проводилась в течение 12 часов, было обнаружено, что катализатор не проявляет в полной мере своей каталитической активности, а промежуточное соединение ацетиленид кальция не образуется в достаточном количестве. При продолжительности процесса 24 часа селективность ТВАФ была максимальной, энергия активации уменьшалась с образованием активного комплекса в системе, а наибольший выход ТАС наблюдался в результате увеличения скорости реакции. При проведении реакций через 30 или 48 часов наблюдалось, что

ТАС в системе образовывал диолы с кетонами и сложные эфиры с карбидом кальция. Изучено влияние молей субстрата и реагента на синтез ТАС (табл. 2).

Таблица 2

Влияние количества исходных веществ на выход терминальных ацетиленовых спиртов (продолжительность реакции 24 часа, температура 20 °С, количество ТВАФ·3Н₂О 0,5 моль)

CaC ₂ :RCOR'	Выход продукта, %											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1:1	62	54	56	43	56	51	48	37	35	24	55	21
2:1	74	61	68	54	58	62	59	48	45	34	64	32
2,7:1	99	80	92	79	82	86	84	71	68	56	89	52
3:1	88	68	81	67	69	75	72	59	57	46	77	44

В частности, когда количество CaC₂:RCOR' принималось в соотношении 1:1, количество аниона ацетиленида кальция, образуемого CaC₂ с водой, не вступало в достаточное количество столкновений с кетонами, что приводило к снижению продуктивности ТАС.

При взятии вдвое большего количества CaC₂:RCOR' было обнаружено, что выход ТАС увеличился за счет увеличения количества активного комплекса в процессе. Установлено, что если реагент взят в количестве, превышающем количество субстрата в 3 раза, ТАС в результате реакций винилизации или полимеризации в системе образует моно- и поливинилокислосоединения, ненасыщенные еноны с избытком кетона CaC₂, что будет основной причиной снижения выхода ТАС.

Процесс этинилирования кетонов изучали в интервале 0÷40 °С (рис. 2).



Рисунок 2. Влияние температуры на выход ТАС (продолжительность реакции 24 часа)

При повышении температуры от 0 °С до 20 °С от 13- 68 до 99%, от 14- 63 до 80%, от 15- 62 до 92%, от 16- 50 до 79%, от 17- 64 до 82%, от 18- 66 до 86%, от 19-62 до 84%, 20- от 46 до 71%, 21-от 43 до 68%, 22- от 38 до 56%, 23- от 58 до 89% и 24- от 32 до 52% наблюдались увеличение. Установлено, что повышение температуры приводит к снижению селективности катализатора, в системе происходят процессы полимеризации, циклизации и винилирования, что приводит к снижению выхода ТАС.

Изучено влияние растворителей, таких как ДМФА, ДМСО, ТГФ и MeCN, на выход ТАС (табл. 3). Среди выбранных растворителей ДМСО за счет своей основности обеспечил сверхщелочную среду в системе с TBAF·3H₂O, увеличил число столкновений нуклеофильного реагента с субстратом и, как следствие, увеличил возможность получения ТАС с максимальным выходом реакции.

Таблица 3

Влияние природы растворителей на выход ТАС (продолжительность реакции 24 часа, температура 20 °С, мольное соотношение CaC₂:RCOR' 2,7:1)

Растворители	Выход продукта, %											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
ДМФА	86	63	79	66	71	74	62	58	57	43	76	40
ДМСО	99	80	92	79	82	86	84	71	68	56	89	52
ТГФ	77	72	69	58	62	63	73	49	46	35	64	33
MeCN	84	76	80	68	72	74	81	60	59	44	77	41

При проведении реакций при 20 °С в течение 24 часов ТАС с максимальным выходом был получен при использовании CaC₂ и RCOR' в соотношении 2,7:1, а в качестве альтернативы использовалась каталитическая система TBAF·3H₂O/ДМСО/H₂O. условия для реакций синтеза ТАС.

Способ 2. Синтез ТАС в каталитической системе TBAVr/КОН/PhMe/H₂O: Влияние продолжительности реакции на процесс этинирования выбранных кетонов сначала изучали с интервалами 12÷28 часов. Выход ТАС наиболее высок при проведении реакций в течение 24 часов – 13- 92%, 14- 78%, 15- 89%, 16- 75%, 17- 80%, 18- 84%, 19- 81%, 20- 69%, 21- 62%, 22- 58%, 23- 86% и 24- 46%. При проведении реакции через 28 часов наблюдалось снижение выхода ТАС из-за изомеризации и димеризации ТАС в системе. Затем изучали влияние TBAVr и КОН на процесс этинирования кетонов. При этом количества CaC₂, RCOR' и H₂O брали в мольном соотношении 3:1:1, реакцию проводили в растворе PhMe при температуре -30 °С в течение 24 часов. При взятии количества TBAVr:КОН в соотношении 0,5:0,25 моль наблюдалось, что выход продукта увеличивался с увеличением числа столкновений молекул (ионов). При приеме в мольном соотношении 0,25:0,5, т.е. больше КОН, чем TBAVr, активность и селективность TBAVr

снижались. При увеличении количества КОН от 0,25 моля наблюдалось образование виниловых эфиров ТАС в качестве добавок в системе за счет разрыва тройной π -связи, что приводило к снижению выхода основного продукта. Изучено влияние температуры на выход ТАС. В качестве реагентов использовали $\text{CaC}_2:\text{RC}(\text{O})\text{R}':\text{H}_2\text{O}:\text{ТВАВг}:\text{КОН}$ в соотношении 3,0:1,0:1,0:0,5:0,25 моль.



Рисунок 3. Влияние катализатора на выход ТАС (ТВАВг и КОН)

Выход ТАС увеличивалась при уменьшении частоты температуры от 0 °С до -20 °С. При проведении реакции при -40 °С из-за каталитической пассивности ТВАВг в системе увеличивается образование ацетиленида и алколюлятов, а выход ТАС снижается.

Таблица 4

Влияние температуры на выход ТАС
(продолжительность реакции 24 часа, растворитель PhMe)

Температура, °С	Выход продукта, %											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
-40	87	72	82	69	74	78	75	64	57	53	81	42
-30	92	78	89	75	80	84	81	69	62	58	86	46
-20	78	74	77	62	66	69	68	54	48	46	72	36
0	63	69	61	47	52	56	54	42	35	32	59	27

Реакции этинирования проводили с использованием ТВАВг/КОН в растворе PhMe при -30 °С в течение 24 часов, выход ТАС был высоким (13- 92%, 14- 78%, 15- 89%, 16- 75%, 17- 80%). Синтезированы и выбраны как наиболее альтернативные условия проведения процесса 18- 84%, 19- 81%, 20- 69%, 21- 62%, 22- 58%, 23- 89% и 24- 46%.

Таблица 5

Некоторые физические величины синтезированных ТАС

ТАС	Брутто формула	Молекулярная масса	Т _{кип.} , °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Агрегатное состояние
13	C ₈ H ₁₂ O	124	174	1,482	0,989	жидкое
14	C ₇ H ₁₀ O	110	159	1,497	0,962	жидкое
15	C ₁₂ H ₁₆ O	176	264	1,565	1,108	порошок
16	C ₁₀ H ₁₀ O	146	217	1,562	1,031	жидкое
17	ClC ₁₀ H ₉ O	180,5	262	1,458	1,209	жидкое
18	C ₉ H ₁₆ O	140	165	1,456	0,914	жидкое
19	C ₈ H ₁₄ O	126	137	1,442	0,888	жидкое
20	C ₉ H ₁₆ O	140	168	1,453	0,872	жидкое
21	C ₁₁ H ₂₀ O	168	200	1,459	0,879	жидкое
22	C ₁₂ H ₂₂ O	182	280	1,460	0,876	жидкое
23	C ₉ H ₁₄ O	138	230	1,488	0,970	жидкое
24	C ₁₂ H ₂₀ O	180	224	1,480	0,931	жидкое

По природе заместителей в молекуле выбранных кетонов, их пространственному расположению, разветвлению и эффекту реакция этилирования представляет собой 2-изопропил-5-метилциклогексанон-1 < 3-этилгептилкетон < метилгептилкетон < диизопропилкетон < ацетофенон < циклопентанон < пара-хлорацетофенон. Установлено, что относительная активность 3,3-диметилбутанон-2 < этилбутилкетон < 2-метилциклогексанон < адамантанон < циклогексанон увеличивается. Ряд относительной эффективности, основанный на выходе образования ТАС: 1-этинил-2-изопропил-5-метилциклогексанол-1 < 3-этилдцен-1-ол-3 < 3-метилдцен-1-ол-3 < 3-изопропил-4-метилпентин-1-ол-3 < 2-фенилбутин-3-ол-2 < 1-этинилциклопентанол-1 < 2-(4-хлорфенил)бутин-3-ол-2 < 3,3,4-триметилпентин-1-ол-3 < 3-этилгептин-1-ол-3 < 1-этинил-2-метилциклогексанол < 2-этиниладамтанол-2 < 1-этинилциклогексанол-1.

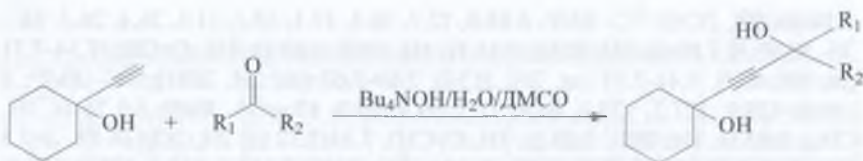
С использованием современных физико-химических методов исследования определены состав, строение, чистота, молекулярная масса, ряд физических и квантово-химических параметров синтезированного ТАС.

Спектры ¹H и ¹³C ЯМР ТАС анализировали на приборе Bruker Avance 400/101 МГц, при 20-25 °С, в присутствии растворителей CDCl₃, ацетона-d₆, C₆D₆.

13 – ¹H- ЯМР: δ 2.71 (s, 1H, OH), 2.44 (s, 1H, C≡CH), 1.90-1.83 (m, 2H, CH₂), 1.67-1.62 (m, 2H, CH₂), 1.57-1.46 (m, 5H, 2CH₂, CH), 1.22-1.16 (m, 1H, CH); ¹³C- ЯМР: δ 87.4, 71.7, 68.1, 39.3, 24.7, 22.7. 14 – ¹H- ЯМР: δ 2.41 (s, 1H, C≡CH), 1.97-1.65 (m, 9H, 4CH₂, OH); ¹³C- ЯМР: δ 87.6, 73.9, 70.7, 43.2, 23.5. 15 – ¹H ЯМР: δ 2.54 (s, 1H, C≡CH), 2.19-2.13 (m, 4H, 2CH₂), 2.02 (s, 1H, OH), 1.97-1.96 (m, 2H, 2CH), 1.83-1.76 (m, 4H, 2CH₂), 1.71-1.69 (m, 2H, CH₂), 1.59-

1.54 (m, 2H, 2CH); ^{13}C - ЯМР: δ 88.0, 72.7, 38.4, 37.1, 35.1, 31.1, 26.4, 26.3. **16** – ^1H - ЯМР: δ 1.80 (s, 3H, CH_3), 2.43 (s, 1H, OH), 2.69 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 7.34-7.31 (m, 1H, CH), 7.41-7.37 (m, 2H, 2CH), 7.69-7.67 (m, 2H, 2CH); ^{13}C - ЯМР: δ 144.6, 128.0, 127.5, 124.4, 86.8, 72.7, 69.4, 32.7. **17** – ^1H - ЯМР: δ 1.76 (s, 3H, CH_3), 2.61 (s, 1H, OH), 2.69 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 7.34-7.32 (d, 2H, 2CH of Ph, $J=7.5$ Hz), 7.60-7.58 (d, 2H, 2CH of Ph, $J=7.5$); ^{13}C - ЯМР: δ 143.1, 133.3, 128.0, 126.0, 86.4, 73.0, 69.0, 32.8. **18** – ^1H - ЯМР: δ 2.44 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.42-2.38 (m, 2H, CH_2), 1.92 (br, s, 1H, OH), 1.74-1.27 (m, 6H, 3 CH_2), 1.07-0.89 (m, 6H, 2 CH_3); ^{13}C - ЯМР: δ 86.3, 71.7, 71.1, 40.7, 34.2, 25.8, 22.4, 8.00. **19** – ^1H - ЯМР: δ 2.33 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.15 (s, 1H, OH), 1.83 (s, 3H, CH_3), 1.11 (s, 9H, 3 CH_3); ^{13}C - ЯМР: δ 85.4, 71.7, 68.1, 39.3, 24.7, 22.6. **20** – ^1H - ЯМР: δ 2.41 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.01-1.92 (septet, 2H, 2CH), 1.76 (br, s, 1H, OH), 1.05-0.99 (dd, 12H, 4 CH_3); ^{13}C ЯМР: δ 84.6, 72.9, 33.7, 17.5, 15.7. **21** – ^1H - ЯМР: δ 2.41 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.11 (s, 1H, OH), 1.69-1.59 (m, 2H, CH_2), 1.52-1.42 (m, 5H, CH_2 , CH_3), 1.31-1.25 (m, 8H, 4 CH_2), 0.88 (t, 3H, CH_3 , $J=7.2$ Hz); ^{13}C - ЯМР: δ 87.8, 71.1, 68.1, 43.5, 31.8, 29.64, 29.61, 29.2, 24.5, 22.6, 14.1. **22** – ^1H - ЯМР: δ 2.49 (br, s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.02 (br, s, 1H, OH), 1.62-1.56 (m, 4H, 2 CH_2), 1.54-1.45 (m, 4H, 2 CH_2), 1.31-1.25 (m, 2H, CH_2), 1.18-1.00 (m, 2H, CH_2), 0.97-0.87 (m, 8H, 2 CH_3 , CH_2); ^{13}C - ЯМР: δ 85.7, 70.7, 41.2, 34.5, 31.9, 27.3, 22.4, 14.2, 8.3. **23** – ^1H - ЯМР: δ 2.45 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.95-1.92 (m, 1H, OH), 1.73-1.46 (m, 4H), 1.39-1.19 (m, 2H), 1.14-1.00 (m, 2H), 0.89-0.84 (dd, $J=6.6$ Hz, 3H); ^{13}C ЯМР: δ 87.1, 72.2, 68.9, 47.9, 39.3, 33.5, 31.8, 29.9, 28.9, 26.4, 22.9, 21.5, 20.3, 15.6. **24** – ^1H - ЯМР: δ 2.49 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.38 (br, s, 1H, OH), 2.20-2.13 (m, 2H, CH_2), 1.98-1.95 (m, 1H, CH), 1.75-1.59 (m, 4H, 2 CH_2), 1.34-1.18 (m, 1H, CH), 1.00-0.82 (m, 10H, 3 CH_3 , CH); ^{13}C - ЯМР: δ 86.1, 71.4, 66.8, 47.6, 42.6, 34.3, 26.1, 23.9, 21.4, 17.9.

Синтез диолов на основе ТАС: Впервые с помощью высокоосновной каталитической системы, приготовленной на основе Bu_4NOH и ДМСО, 1-этинилциклогексанол был превращен в циклогексанон, циклопентанон, адамантанон, ацетофенон, п-хлорацетофенон, этил-н-бутилкетон, 3,3-диметилбутанон-2, диизопропилкетон, метилгексилкетон, этилгексилкетон, 2- На основе карбонилирования метилциклогексаноном и 2-изопропил-5-метилциклогексаноном-1, следующие- 1-[2-(1-гидроксициклогексил)этинил]-циклогексанол-1 (**25**), 1 -((1-гидроксициклопентил)этинил)циклогексанол-1 (**26**), 2-[(1-гидроксициклогексил)этинил]адамантанол-2 (**27**), 1-(3-гидрокси-3-фенилбут-1-ин-1-ил)циклогексанол-1 (**28**), 1-[3-(4-хлорфенил)-3-гидроксипентин-1-ил-1]циклогексанол-1 (**29**), 1-(3-этил-3-гидрокси- гептин-1-ил-1)циклогексанол-1 (**30**), 1-(3-гидрокси-3,4,4-триметилпентин-1-ил-1)циклогексанол-1 (**31**), 1-(3-гидрокси- 3-изопропил-4-метилпентин-1-ил-1)циклогексанол-1 (**32**), 1-[3-гидрокси-3-метилдецин-1-ил-1]циклогексанол-1 (**33**), 1-(3-этил-3-гидроксидецин-1-ил-1)циклогексанол-1 (**34**), 1-((1-гидроксициклогексил)этинил)-2-изопропил-5-метилциклогексанол (**35**) и 1-((1-гидроксициклогексил)этинил)-2-изопропил-5-метилциклогексанол синтезированы ацетилендиолы (АД) типа -1 (**36**). На основании литературных источников предложена следующая схема реакции синтеза:



25-36

$R_1R_2 = -C_6H_{11}$ (25); $R_1R_2 = -C_5H_9$ (26); $R_1R_2 = -Ad$ (27); $R_1 = -Me, R_2 = -C_6H_5$ (28);
 $R_1 = -Me, R_2 = -pClC_6H_4$ (29); $R_1 = -Et, R_2 = -Bu$ (30); $R_1 = -Me, R_2 = -tBu$ (31);
 $R_1 = -iPr, R_2 = -iPr$ (32); $R_1 = -Me, R_2 = -nC_7H_{15}$ (33); $R_1 = -Et, R_2 = -nC_7H_{15}$ (34);
 $R_1R_2 = -(2-Me)_6C_6H_4$ (35); $R_1R_2 = -(2-iPr-5-Me)_6C_6H_3$ (36)

Систематически изучалось влияние температуры, продолжительности реакции, природы растворителя и катализатора, а также мольного соотношения исходных веществ на выход АД. Сначала было изучено влияние апротонных растворителей ДМФА, ДМСО и ТГФ на синтез АД. Реакции этинилирования карбонилирования проводили при температуре 10 °С в течение 120 минут, исходные вещества брали в мольном соотношении 1:1. Хотя использованные растворители демонстрируют благоприятные условия для реакций S_N2 , были обнаружены относительно высокие выходы продукта ДМСО.

Для изучения влияния температуры на выход АД реакции проводили с интервалом 0-20 °С. Реакцию проводили при температуре 10 °С с максимальным выходом. При проведении процесса при 20 °С Bu_4NOH в системе образует побочные продукты с исходными реагентами, а АД образует виниловые эфиры с диолами, а также протекают реакции полимеризации и дегидратации в системе.

Таблица 6

Влияние мольного количества исходных веществ на выход АД

Количество субстрата : реагента	Выход АД, %											
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
2:1	76	72	65	72	61	67	75	71	70	57	60	46
1:1	86	79	80	92	89	82	88	86	85	72	74	54
1:2	73	75	68	75	77	69	77	75	74	65	68	48

Изучено влияние количества исходных веществ на синтез АД. С наибольшим выходом АД образовывался при использовании 1-этинилциклогексанола и кетонов в эквивалентных количествах.

При проведении процессов синтеза АД при 10 °С в течение 60 и 90 мин исходный реагент и субстрат не прореагировали полностью. Но при 120 мин под воздействием ДМСО исходные вещества показали высокую степень диссоциации, число столкновений в активных центрах 1-этинилциклогексанола и кетонов проходило через максимум, в результате чего

были получены синтез с самые высокие выходы 25-86%. 26-79%, 27- 80%, 28- 92%, 29- 89%, 30- 82%, 31- 88%, 32- 86%, 33- 85%, 34- 72%, 35-74% и 36- 54%. При проведении реакции в течение 180 мин наблюдалось снижение выхода АД в результате образования в системе спиртов, полиацетиленовых спиртов, кетонов, виниловых эфиров, смолистых и полимерных продуктов.

Таблица 7

Некоторые физические величины синтезированных АД

Ацетиленовые диолы	Брутто формулы	Молекулярная масса	T _{кип} , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Агрегатное состояние
25	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	222	131	1,547	1,10	жидкое
26	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208	122	1,553	1,12	жидкое
27	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	274	164	1,598	1,23	порошок
28	C ₁₆ H ₂₀ O ₂	244	158	1,591	1,18	жидкое
29	C ₁₆ H ₁₉ ClO ₂	278,5	128	1,508	0,99	жидкое
30	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238	126	1,505	1,01	жидкое
31	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	224	130	1,509	1,01	жидкое
32	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238	114	1,505	1,00	жидкое
33	C ₁₇ H ₃₀ O ₂	266	165	1,505	0,99	жидкое
34	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	174	1,503	0,98	жидкое
35	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236	143	1,540	1,08	жидкое
36	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278	155	1,525	1,03	жидкое

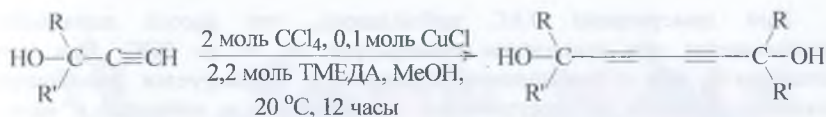
При взятии мольных количеств кетона и 1-этинилциклогексанола в соотношении 2:1 (и наоборот) наблюдалось снижение выхода АД в результате конденсации избыточных кетонов, образования дикетоновых спиртов, ацетиленкетальдиолов, ацетиленовых моно- и дивинилокиспирты, полимерные продукты.

25 – ¹H ЯМР: δ 2.63 (s, 2H, 2OH), 1.93-1.89 (m, 4H, 2CH₂), 1.71-1.66 (m, 4H, 2CH₂), 1.59-1.50 (m, 10H, 5CH₂), 1.24-1.20 (m, 2H, CH₂); ¹³C ЯМР: δ 87.6, 68.2, 40.4, 39.6, 24.7, 23.1. 26 – ¹H ЯМР: δ 2.51 (s, 2H, 2OH), 1.92-1.81 (m, 8H, 4CH₂), 1.72-1.64 (m, 8H, 4CH₂), 1.55-1.43 (m, 2H, CH₂); ¹³C ЯМР: δ 83.1, 71.8, 71.1, 67.5, 42.7, 40.6, 25.8, 22.4. 27 – ¹H ЯМР: δ 2.56 (s, 2H, 2OH), 2.18-2.12 (m, 4H, 2CH₂), 1.98-1.96 (m, 4H, 2CH₂), 1.84-1.77 (m, 8H, 3CH₂, 2CH), 1.72-1.68 (m, 4H, 2CH, CH₂), 1.58-1.54 (m, 4H, 2CH₂); ¹³C ЯМР: δ 88.0 (C≡C), 72.3, 69.0, 42.7, 38.3, 37.1, 35.2, 34.9, 31.1, 26.4, 26.3, 24.7, 22.6. 28 – ¹H ЯМР: δ 7.69-7.67 (m, 2H, 2CH), 7.41-7.37 (m, 2H, 2CH), 7.34-7.32 (m, H, CH), 2.44 (s, 2H, 2OH), 1.90-1.83 (m, 2H, CH₂), 1.80 (s, 3H, CH₃), 1.67-1.62 (m, 2H, CH₂), 1.57-1.46 (m, 5H, 2CH₂, CH), 1.22-1.16 (m, H, CH); ¹³C ЯМР: δ 144.5, 127.9, 124.4, 86.8, 72.7, 69.4, 40.6, 32.7, 24.8, 23.4. 29 – ¹H ЯМР: δ 7.62-7.56 (d, 2H, 2CH), 7.34-7.31 (m, 2H, 2CH), 2.71 (s, 2H, 2OH), 1.92-1.82 (m, 2H, CH₂), 1.76 (s, 3H, CH₃), 1.66-1.62 (m, 2H, CH₂), 1.58-1.45 (m, 5H, 2CH₂, CH),

1.23-1.17 (m, H, CH); ^{13}C ЯМР: δ 143.1, 133.3, 128.0, 125.9, 86.4, 73.0, 69.0, 40.1, 32.8, 25.1, 23.3. **30** – ^1H ЯМР: δ 2.43-2.38 (m, 6H, 3CH₂), 1.92 (s, 2H, 2OH), 1.74-1.27 (m, 12H, 6CH₂), 1.07-0.89 (m, 6H, 2CH₃); ^{13}C ЯМР: δ 86.3, 71.7, 71.1, 67.2, 40.7, 34.2, 25.8, 22.4, 14.2, 7.95. **31** – ^1H ЯМР: δ 2.52 (s, 2H, 2OH), 1.91-1.83 (m, 4H, 2CH₂), 1.67-1.61 (m, 4H, 2CH₂), 1.57-1.46 (m, 5H, CH₂, CH₃), 1.02 (s, 9H, 3CH₃); ^{13}C ЯМР: δ 85.9, 72.7, 69.0, 40.7, 34.6, 25.4, 22.8, 14.9. **32** – ^1H ЯМР: δ 2.48 (s, 2H, 2OH), 2.20-2.12 (m, 4H, 2CH₂), 1.97-1.93 (m, 2H, CH₂), 1.76-1.58 (m, 2H, 2CH), 1.33-1.16 (m, 4H, 2CH₂), 1.02-0.81 (dd, 12H, 4CH₃); ^{13}C ЯМР: δ 88.7, 84.7, 84.1, 67.5, 41.7, 34.6, 25.8, 23.4, 16.7. **33** – ^1H ЯМР: δ 2.12 (s, 2H, 2OH), 1.68-1.62 (m, 6H, 3CH₂), 1.48 (s, 3H, CH₃), 1.33-1.26 (m, 16H, 8CH₂), 0.89-0.86 (t, 3H, CH₃); ^{13}C ЯМР: δ 85.4, 71.7, 68.1, 44.6, 39.3, 31.9, 29.4, 28.6, 24.6, 22.7, 17.7. **34** – ^1H ЯМР: δ 2.31 (s, 2H, 2OH), 1.94-1.89 (m, 4H, 2CH₂), 1.75-1.62 (m, 8H, 4CH₂), 1.44-1.38 (m, 12H, 5CH₂, 2CH), 1.17-1.15 (t, 3H, CH₃); ^{13}C ЯМР: δ 89.2, 79.7, 69.7, 41.5, 34.8, 29.3, 25.4, 23.3, 19.2, 14.2, 8.3. **35** – ^1H ЯМР: δ 2.71 (s, 2H, 2OH), 2.12-1.95 (m, 8H, 3CH₂), 1.82-1.74 (m, 6H, 3CH₂), 1.55-1.43 (m, 5H, 2CH₂, CH), 0.92-0.89 (d, 3H, CH₃); ^{13}C ЯМР: δ 85.2, 73.7, 69.5, 41.8, 32.8, 28.3, 25.4, 23.6, 16.2. **36** – ^1H ЯМР: δ 2.26 (s, 2H, 2OH), 1.98-1.81 (m, 12H, 5CH₂, 2CH), 1.75-1.70 (m, 6H, 3CH₂), 1.66-1.61 (m, H, CH), 1.27-1.24 (d, 9H, 3CH₃); ^{13}C ЯМР: δ 85.4, 79.7, 69.4, 64.6, 49.1, 34.8, 25.4, 21.3, 18.7.

Пространственную структуру АД, распределение электронной плотности, значения зарядов атомов рассчитывали с помощью программы ACDFREE12, квантово-химические параметры определяли полуэмпирическим методом программы STAT пакета HyperChem Activation 8.0, анализ структуры проводили с помощью спектроскопических методов.

Синтез дииндиолов на основе димеризации терминальных ацетиленовых спиртов: При димеризации ТАС– 13-24 в каталитической системе CuCl/ТМЭДА/CCl₄ впервые были получены соответствующие дииндиолы - 1,1'-(бутадиин-1,3-диил-1,4)бис(циклогексанол-1) (72 %) (**37**), 1,1'-(бутадиен-1,3-диил-1,4)бис(циклопентанол-1) (85%) (**38**), 2,2'-(бутадиин-1,3-диил-1,4)бис(адаматанол-2) (71%) (**39**), 2,7-дифенилоктадиин-3,5-диол-2,7 (51%) (**40**), 2,7-бис(4-хлорфенил)октадиин-3,5-диол-2,7 (64%) (**41**), 5,10-диэтилтетрадекадиин-6,8-диол-5,10 (54%) (**42**), 2,2,3,8,9,9-гексаметилдекадиин-4,6-диол-3,8 (86%) (**43**), 3,8-диизопропил-2,9-диметилдекадиин-4,6-диол-3,8 (58 %) (**44**), 8,13-диметилкозадиин-9,11-диол-8,13 (82%) (**45**), 8,13-диэтилкозадиин-9,11-диол-8,13 (70%) (**46**), 1,1'-(бутадиин-1,3-диил-1,4)бис(2-метилциклогексанол-1) (66%) (**47**) и 1,1'-(бутадиин-1,3-диил-1,4)бис(2-изопропил-5-метилциклогексанол-1) (61%) (**48**).



13-24

37-48

$\text{RR}' = -\text{C}_6\text{H}_{11}$ (37); $\text{RR}' = -\text{C}_5\text{H}_9$ (38); $\text{RR}' = -\text{Ad}$ (39); $\text{R} = -\text{Me}$, $\text{R}' = -\text{C}_6\text{H}_5$ (40);
 $\text{R} = -\text{Me}$, $\text{R}' = -\text{pClC}_6\text{H}_4$ (41); $\text{R} = -\text{Et}$, $\text{R}' = -\text{Bu}$ (42), $\text{R} = -\text{Me}$, $\text{R}' = -\text{tBu}$ (43);
 $\text{R} = -\text{Pr}$, $\text{R}' = -\text{Pr}$ (44); $\text{R} = -\text{Me}$, $\text{R}' = -\text{nC}_7\text{H}_{15}$ (45); $\text{R} = -\text{Et}$, $\text{R}' = -\text{nC}_7\text{H}_{15}$ (46);
 $\text{RR}' = -(2\text{-Me})\text{C}_6\text{H}_4$ (47); $\text{RR}' = -(2\text{-}^1\text{Pr-5-Me})\text{C}_6\text{H}_3$ (48)

Для реакции окислительного сочетания ТАС в качестве катализатора использовали хлорид меди(I), в качестве лиганда ТМЭДА, промотор CCl_4 и растворитель метанол. Изучено влияние природы катализатора и растворителей, количества исходных веществ, температуры и продолжительности реакции на процесс получения дииндиолов на основе ТАС, в том числе влияние природы катализаторов (CuCl , CuBr и CuI) на выход продукта. Полученные результаты показали, что выход дииндиолов демонстрирует более высокую селективность при использовании CuCl в качестве катализатора по сравнению с CuBr и CuI .

Проведены исследования по изучению влияния природы растворителей на выход дииндиолов. Дииндиолы синтезированы с низкими выходами в полярных апротонных растворителях как в ТГФ и с высокими выходами в полярных протонных растворителях $^1\text{PrOH}$, EtOH и MeOH . Из-за высокой степени диссоциации реагентов в полярных протонных растворителях столкновения ионов максимальны. Причина, по которой MeOH демонстрирует более высокие выходы продукта, чем EtOH , связана с его более высокой диэлектрической проницаемостью и дипольным моментом. Изучено влияние катализатора CuCl , лиганда ТМЭДА и окислителя/растворителя CCl_4 в каталитической системе на выход дииндиолов. При использовании $\text{CuCl}/\text{ТМЭДА}/\text{CCl}_4$ в мольном соотношении 0,1:2,0:2,2 стабильность промежуточного продукта повышается за счет перехода молекул и ионов в максимально возбужденное состояние в системе, снижая энергии активации реакции и в данном случае реакция смещается вправо, а катализатор показал свою высокую активность. Молекула ТМЭДА, использованная в качестве лиганда, выступала донором электронов за счет пары электронов двух атомов азота, не участвовавших в образовании связи, присоединяя к себе водород при тройной связи и вызывая увеличение количества ТАС-анионов. А CCl_4 окисляя соль одновалентной меди до двухвалентной и повышает основность среды за счет связывания водорода в системе. В результате ТАС с своими анионами создает условие для образования новой связи С-С и увеличивает выход дииндиолов. При повторном увеличении количества каталитической системы наблюдалось снижение выхода дииндиолов за счет возникновения обратного процесса.

При димеризации ТАС наблюдалось, что выход дииндиолов увеличивается при повышении температуры от 10 до 20°C. При этом установлено, что с повышением температуры активируется диссоциация исходных веществ и селективность катализатора в процессе и выход дииндиолов увеличивается. При проведении реакций при 30 °С селективность катализатора и лиганда снижается и происходит процесс полимеризации, что приводит к снижению выхода продукта.

Таблица 8

Влияние температуры на выход дииндиолов
(количество CuCl:TMЭДА:CCl₄ в мольном соотношении
0,1:2:2,2, растворитель MeOH, продолжительность реакции 12 часов)

Температура, °С	Выход продукта, %											
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
10	68	73	64	42	52	43	75	44	72	63	54	49
20	72	85	71	51	64	54	86	58	82	70	66	61
30	69	81	67	42	53	44	39	36	79	66	54	52

Судя по полученным результатам, при проведении реакций в каталитической системе CuCl/TMЭДА/CCl₄/MeOH в течение 12 часов при температуре 20 °С наибольший выход имели дииндиолы 37- 72%, 38- 85%, 39- 71%, 40- 51%, 41- 64%, 42- 54%, 43- 86%, 44- 58%, 45- 82%, 46- 70%, 47- 66% и 48- 61%, которые были идентифицированы современными физико-химическими методами исследования.

Получены и включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных результаты рентгеноструктурного анализа синтезированного монокристалла 1,1'-(бутадиин-1,3-диил-1,4)бис(циклогексанол-1) (37).

В этом анализе структура молекулы и кристалла изучалась с использованием анализа поверхности Хиршфельда и теории функционала плотности (Density functional theory).

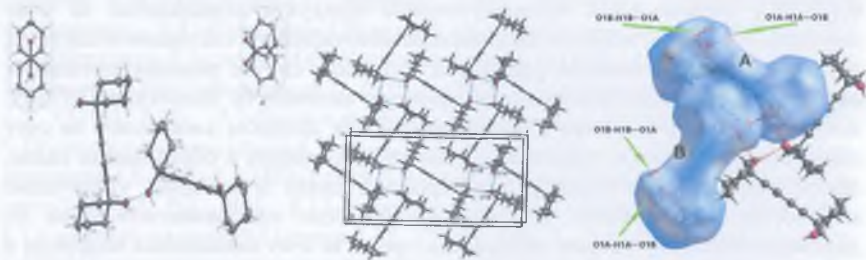


Рисунок 4. Рентгеновская структура монокристалла (37)



Рисунок 5. (а) Оптимизированная конформация ($\omega=61^\circ$) (I) и (б) электронная плотность на пределе согласно методу DFT/def2-TZVP

Таблица 9

Некоторые физические параметры синтезированных дииндиолов

Дииндиолы	Брутто формула	Молекулярная масса	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20}
37	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$	246	174	1,569	1,130
38	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$	218	134	1,585	1,181
39	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2$	350	242	1,641	1,261
40	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$	290	187	1,621	1,183
41	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2$	359	192	1,632	1,334
42	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$	278	184	1,499	0,968
43	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$	250	153	1,502	0,983
44	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$	278	181	1,495	0,963
45	$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2$	334	136	1,494	0,946
46	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_2$	362	142	1,492	0,938
47	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$	274	178	1,553	1,091
48	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_2$	358	189	1,528	1,021

В четвертой главе диссертации «Использование терминальных ацетиленовых спиртов» приведены данные о введении в эксплуатацию в качестве ингибиторов для комплексного удаления элементарной серы и сернистых соединений нефти и газа на основе синтезированного ТАС в предприятии ООО «Мубаракский газоперерабатывающий завод», а также методом комплексообразования была достигнута выделить 42-58% сернистых соединений. Аналогично ТАС были испытаны в качестве дефолианта хлопчатника сортов «Бухара-10» и «С-8290» на площадях фермерских хозяйств «Маъруф-Гульрух» в Джизакской области, «Омад» и «Бахорги Галла» в Шароф-Рашидовском районе», что позволило повысить урожайность хлопка на 5,7-9,5 ц/га на общей площади 7 соток.

ВЫВОДЫ

1. Рекомендованы методы синтеза ТАС в комплексных каталитических системах $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{DMCO}/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TBAVr}/\text{KOH}/\text{PhMe}/\text{H}_2\text{O}$.

2. Реакцией энантиоселективного этинилирования некоторых кетонов в присутствии карбида кальция синтезированы новые ТАС, содержащие в молекуле ароматические, циклические и алифатические заместители и имеющие несколько активных реакционных центров. Предложены порядок и механизм реакции, найдены альтернативные условия проведения процессов, изучено влияние природы и количества катализатора, растворителя, субстрата и реагентов на выход продуктов и скорость реакции. Определена реакционная способность кетонов, идентифицированы синтезированные спирты и построен ряд их относительной эффективности образования.

3. Впервые изучена реакция нуклеофильного сочетания терминальных ацетиленовых спиртов с кетонами в каталитической системе $\text{Bu}_4\text{NOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{DMCO}$. На основании пространственной структуре, молекулярной массе, физических величинах и квантово-химических расчетах ТАС и кетонов, предложены удобные методики и новые закономерности синтеза ацетилендиолов.

4. Дииндиолы впервые синтезированы путем проведения реакций гомолитического сочетания, основанных на окислении ТАС каталитической системе $\text{CuCl}/\text{TMЭДА}/\text{CCl}_4/\text{MeOH}$. Доказаны природа, активность, стабильность, резонансные и пространственные эффекты ароматических, алифатических и циклических заместителей в молекуле ТАС, протекание реакций, роль побочных и дополнительных реакций, таких как полимеризация, дегидратация, разложение и изомеризация, согласно полученным продуктам.

5. С использованием современных физико-химических методов исследования доказана чистота, строение, состав и конфигурация синтезированных ТАС, диолов и дииндиолов, определены конкретные константы, предложены механизмы реакций, рассчитаны энергетические и квантово-химические величины. Изучены заряды атомов в молекуле, электронная плотность и оптическое распределение, использован анализ поверхности Хиршфельда и теория функционала плотности для применения результатов, полученных при рентгеноструктурных исследованиях, в теоретической и практической органической химии.

6. Синтезированные ТАС предложены в качестве ингибиторов комплексного разделения сернистых соединений в природном газе, в качестве ионитов против компонентов (солевого слоя), образующихся в металлоконструкциях промышленных предприятий, а также в качестве дефолиантов опадения листьев хлопчатника в сельском хозяйстве, рекомендованы для промышленного производства.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc03/30.09.2020.K.82.02 AT THE CHIRCHIK STATE
PEDAGOGICAL UNIVERSITY**

CHIRCHIK STATE PEDAGOGICAL UNIVERSITY

TIRKASHEVA SARVINOZ

**CHEMICAL CHANGES AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF SOME
TERMINAL ACETYLENE ALCOHOLS**

02.00.03 – Organic chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) ON
CHEMICAL SCIENCES**

Chirchik – 2024

The theme of dissertation of doctor of Philosophy (PhD) on chemical sciences was registered at the Supreme Attestation Commission at the Ministry of the Higher Education, Science and Innovations of the Republic of Uzbekistan under number B2021.3.PhD/K416.

The dissertation was completed at the Chirchik State Pedagogical University.

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

Scientific supervisor:

Ziyadullaev Odiljon Egamberdievich
Doctor of Chemical Sciences, docent

Official opponents:

Turgunov Erxon
Doctor of Chemical Sciences, docent

Bozorov Xurshed Abdullaevich
Doctor of Chemical Sciences, professor

Leading organization:

National University of Uzbekistan

The defense of the dissertation will take place on « 18 » I 2024 « 15-00 » at the meeting of Scientific Council DSc.03/30.09.2020.K.82.02 at the Chirchik State Pedagogical University (Address: 111720, Tashkent region Chirchik city, Amir Temur street, 104. Phone.: (+998) 70-716-68-05, Fax: (0370) 70-716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

The dissertation is available at the Information Resource Center of Chirchik State Pedagogical University (registered under number 322). (Address: 111720, Tashkent region Chirchik city, Amir Temur Street, 104. Phone: (+998) 70-716-68-05, Fax: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

The abstract of the dissertation was distributed on « 3 » I 2024.

(register protocol No. 19 in « 3 » I 2024).



R.I.Adilov

Chairman of the Scientific Council for
awarding of the scientific degrees,
Doctor of Technical Sciences, Professor

G.K.Otamukhamedova

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

A.G.Makhsumov

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

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy PhD thesis)

The aim of the research work is synthesis of terminal acetylene alcohols by catalytic ethynylation reaction of ketones of different molecular nature with calcium carbide and ammonium salts, obtaining diols and diynediols based on their chemical changes, and determining their application areas.

The objects of the research work as calcium carbide, ketones, terminal acetylene alcohols, diols, diynediols, complex catalytic systems, solvents, salt forming components, inhibitors and ionits.

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time, terminal acetylene alcohols with several reactive active centers were synthesized based on the reaction of nucleophilic addition of ketones containing aliphatic, aromatic and cyclic substituents on the molecule with calcium carbide;

effective methods for the synthesis of terminal acetylene alcohols were developed by reacting ketones of different nature with calcium carbide using new complex catalytic systems- TBAF·3H₂O/DMSO/H₂O and TBABr/KOH/PhMe/H₂O, progress of additional reactions, selectivity of catalysts was determined, the formation of isomers with an asymmetric carbon atom in the molecule and the mechanism of their separation was found and composition and structure were proven;

reaction stages, chemistry and mechanism of synthesis of terminal acetylene alcohols were proposed, the most alternative conditions of the processes were found, the effect of solvent, catalyst, ligand and intermediate compounds on the reaction rate and activation energy was calculated, the laws of the nature of ketones, their reactivity, influence of product yield and on process progress have been developed, the stability, activity and effect of catalysts on reversible reactions were determined;

the nature of ketones and the activity of catalysts for the synthesis of terminal acetylene alcohols were developed as a series of relative efficiency, fragments and combinations that increase product yield have been found, and their parameters of influence have been proven;

for the first time, acetylene diols were synthesized based on the nucleophilic coupling reaction of the labile hydrogen in the *sp-s* bond of terminal acetylene alcohols with ketones in the Bu₄NOH/H₂O/DMSO system;

dimerization of terminal acetylene alcohols in CuCl/TMEDA/CCl₄/MeOH catalytic system was performed for the first time and synthesis of new types of diynediols were achieved;

specific constant sizes of terminal acetylenic alcohols and diols and diynediols derived from them were determined, quantum-chemical parameters were calculated, purity chromatographic, structure spectroscopic, structure of molecules and single crystals x-ray, Hirshfeld surface analysis and density functional theory, elemental composition analysis, absolute configurations were proved by optical torsional dispersion methods.

Implementation of research results. Based on the scientific results obtained on the synthesis of terminal acetylene alcohols based on ketones of different classes and calcium carbide:

synthesized terminal acetylenic alcohols are put into practice at “Muborak gazni qayta ishlash zavodi” LLC as inhibitors that remove sulfur and sulfur-containing compounds from natural gas (reference of №454/G’K-07 on July 19, 2023 of “Muborak gazni qayta ishlash zavodi” LLC). As a result, it served to reduce the amount of sulfur and sulfur-containing compounds in natural gas, reduce product costs, and produce clean and high-quality natural gas products;

from synthesized terminal acetylene alcohols were put into practice as defoliants that shed the leaves of cotton plants on farms (reference №07/34-05/4242 of the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan dated august 23, 2023). As a result, the productivity of local cotton varieties such as “Bukhara-10” and “S-8290” was increased by 5,7 to 9,5 s/ha.

The structure and volume of the dissertation. The content of the dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 120 pages.

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

I bo'lim (I часть; I part)

1. Vasilij M. Muzalevskiy, Alexey V. Shastin, Sarvinov I. Tirkasheva, Odiljon E. Ziyadullaev, Askar B. Parmanov, Valentine G. Nenajdenko CCl_4 -TMEDA-CuCl- A Novel Convenient Catalytic System for Dimerization of Terminal Acetylenes in Mild Conditions // MDPI: Catalysts, 2023., Volume 13, Issue 10, pp. 1330-1344. (Scopus – Q2).

2. Sarvinov I. Tirkasheva, Odiljon E. Ziyadullaev, Alisher G. Eshimbetov, Bakhtiyar T. Ibragimov, Jamshid M. Ashurov Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and DFT study of the 1,1-(buta-1,3-diyne-1,4-diyl)bis(cyclohexan-1-ol) // Crystallographic Communications: Acta Crystallographica: Section E., 2023., E 79. pp. 605-609 (Scopus – Q3).

3. Tirkasheva S.I., Sizova Z.A., Ziyadullayev O.E., Buriev F.X. Ayrim ketonlarni TBABr/KOH/PhMe/H₂O katalitik sistemasida kalsiy karbid ishtirokida etinillash reaksiyasi // Fan va texnologiyalar taraqqiyoti jurnali, 2023., №3, 116-125 b. (02.00.00., №14).

4. Tirkasheva S.I., Ziyadullayev O.E., Nenaydenko V.G., Qo'shboqov F.Z. Turli xil tabiatga ega ketonlarni enantiosektiv etirfilash asosida atsetilen spirtlari sintezi // Farg'ona davlat universiteti ilmiy xabarlar jurnali, 2023., №3, 11-17 b. (02.00.00., №17).

5. Tirkasheva S.I., Ziyadullayev O.E., Otamuxamedova G.Q., Muzalevskiy V.M., Nenaydenko V.G. Terminal atsetilen spirtlarining oksidlanishi asosida diindiollar sintezi // Samarqand davlat universiteti ilmiy axborotnomasi jurnali, 2023., №3 (1), 133-140 b. (02.00.00., №9).

6. Tirkasheva S.I., Nenaydenko V.G., Ziyadullayev O.E., Otamuxamedova G.Q., Ablakulov L.Q. Super asosli katalitik sistema yordamida atsetilen diollari sintezi // Qo'qon davlat pedagogika instituti ilmiy xabarnomasi jurnali, 2023., №3 (11), 81-87 b. (02.00.00., №19)

7. Sarvinov I. Tirkasheva, Odiljon E. Ziyadullaev, Vasilij M. Muzalevskiy, Askar B. Parmanov 8,13-Dimethylcosa-9,11-diyne-8,13-diol // MDPI: Molbank, 2022., Volume 4, pp. 1484-1489. (Scopus – Q4).

8. Sarvinov I. Tirkasheva, Odiljon E. Ziyadullaev, Abduvahob Ikramov, Forxod X. Buriev Synthesis of Acetylene Diols Based on Enantioselective Alkinylation Using Tetrabutylammonium Hydroxide with Some Ketones of 1-Ethynylcyclohexanol // Chemistry and Chemical Engineering, 2022., №3, pp. 46-54. (02.00.00., №3).

9. Tirkasheva S.I., Salieva M.K., Ziyadullaev O.E. Ayrim ketonlarni kalsiy karbid asosida etinillash // O'zbekiston Milliy Universiteti xabarlar jurnali (Tabiiy fanlar), 2022., №3(2), 448-453 b. (02.00.00., №12).

10. Абдурахманова С.С., Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Тиркашева С.И. Синтез ароматических ацетиленовых спиртов с

использованием катализатора трифторметилсульфоната цинка и олова // *Universum: Химия и биология*, 2021., №3(81), с. 7-12. (02.00.00., №2).

11. Samatov S. B., Ziyadullaev O.E., Tirkasheva S.I. Synthesis of Aromatic Acetylene Alcohols of the Based Phenylacetylene // *Österreichisches Multiscience Journal*, 2020., №28, pp. 11-19. (02.00.00., №16).

II bo'lim (II часть; II part)

1. Зиядуллаев О.Э., Тиркашева С.И., Музалевский В.М., Отамухамедова Г.К., Буриев Ф.Х. Димеризация терминальных ацетиленовых спиртов // Международная конференция по химии «Байкальские чтения – 2023», Иркутск (Россия), 2023., с. 90.

2. Tirkasheva S.I. Ziyadullaev O.E. Synthesis of 3-Isopropyl-4-methylpent-1-yn-3-ol Based on Calcium Carbide and Diisopropylketone // International Scientific and Practical Conference «Modern Trends of Higher Education and Science in the Field of Chemistry and Chemical Engineering», Almaty (Kazakhstan), 2023., pp. 118-119.

3. Tirkasheva S.I., Ziyadullayev O.E., Qo'shboqov F., Saliyeva M.K. Bu₄NOH/H₂O/DMSO katalitik sistemasida 1-etinilsiklogeksanolning adamantanon bilan reaksiyasi // «Kimyo va kimyo ta'limi muammolari» Respublika ilmiy-amaliy anjumani, Qo'qon, 2022., 94-96 b.

4. Tirkasheva S.I., Nenaydenko V.G., Ziyadullaev O.E., Ikramov A. Boytemirov O.E. Synthesis of Acetylene Diols in the Bu₄NOH/H₂O/DMSO Catalytic System // VII International Conference «Catalysis: from Science to Industry», Tomsk (Russia), 2022., p. 121.

5. Tirkasheva S.I., Muzalevskiy V.M., Buriev F.X., Ablakulov L.K. Synthesis of Diols Based on Terminal Acetylene Alcohols and Some Ketones // International Conference «Markovnikov Readings Organic Chemistry: from Markovnikov to the Present Day», Sochi (Russia), 2022., p. 188.

6. Tirkasheva S.I., Muzalevskiy V.M., Ziyadullaev O.E. Synthesis of 2-ethynyladamantan-2-ol in the TBAF·3H₂O/DMSO Catalytic System // The 3rd International Scientific Conference «Dynamic Processes in the Chemistry of Organoelement Compounds», Kazan (Russia), 2022., p. 175.

7. Tirkasheva S.I., Nenaydenko V.G., Ziyadullaev O.E. Synthesis of diynediols in the catalytic system CuCl/TMEDA/CCl₄/MeOH // International Scientific Conference «Modern Problems of Organic Chemistry», Novosibirsk (Russia), 2022., p. 129.

8. Tirkasheva S.I., Ziyadullayev O.E. Ayrim ketonlarning 1-etinilsiklogeksanol bilan enantiosektiv alkinillash asosida diollar sintezi // «Tabiiy-ilmiy fanlarni o'qitishda fundamental va amaliy yondashuvlar» Respublika ilmiy anjumani, Chirchiq, 2022., 199-204 b.

9. Ziyadullayev O.E., Ikramov A., Tirkasheva S.I., Bo'riyev F.X. 1-Etinilsiklogeksanol sintezi va uning dimerizatsiyasi // «Yangi O'zbekistonda

pedagogik ta'lim innovatsion klasterini rivojlantirish istiqbollari» xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya, Chirchiq, 2022., 178-180 b.

10. Tirkasheva S.I., Qo'shboqov F.Z., Ziyadullayev O.E. Kalsiy karbid va ayrim alifatik ketonlar asosida atsetilen spirtlari sintezi // «Zamonaviy tadqiqotlar, innovatsiyalar, texnika va texnologiyalarning dolzarb muammolari va rivojlanish tendensiyalari» Respublika ilmiy-texnik konferensiyasi, Jizzax, 2022., 816-819 b.

11. Tirkasheva S.I., Ziyadullaev O.E., Otamuxamedova G.Q., Ablakulov L.Q., Salieva M.K. Synthesis of terminal acetylene alcohols based on calcium carbide and some ketones // VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium, Stavropol (Russia), 2022., p. 264.

12. Tirkasheva S.I., Ziyadullaev O.E., Samatov S.B., Buriyev F.X., Ikramov A. Dimerization of some terminal acetylene alcohols // VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium, Stavropol (Russia), 2022., p. 133.

13. Tirkasheva S.I. TBAF/DMSO/H₂O katalitik sistemasida menton asosida ayrim atsetilen diollar sintezi // «Zamonaviy kimyoviy va fizikaviy texnologiyalarda paradigmalari: an'analar va innovatsion yondashuvlarni o'zaro ta'siri» xalqaro ilmiy-texnikaviy konferensiyasi, Yangiyer, 2022., 114 b.

14. Tirkasheva S.I., Ziyadullayev O.E., Bo'riyev F.X. CuCl/TMEDA/CCl₄ katalitik sistemasida 1-etinil-1-siklogeksanolning dimerlanish jarayoni // «Kimyoning rivojida fundamental, amaliy tadqiqotlar va ularning istiqbollari» Respublika ilmiy-amaliy anjumani, Toshkent, 2022., 103-104 b.

15. Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Тиркашева С.И., Аблакулов Л.К. Синтез ацетиленовых спиртов на основе терминал алкинов и кетонов в присутствии различных катализаторов // Всероссийской конференции «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней», Сочи (Россия), 2021., с. 113.

16. Ziyadullaev O.E., Tirkasheva S.I., Otamukhamedova G.Q., Abdurakhmanova S.S., Salieva M.K., Ikramov A. Enantioselective Alkynylation of Aldehydes and Ketones by Catalyst KOH-Et₃N-Et₂O or THF // XXIV International Conference «Chemical Reactors», Milan (Italy), 2021., pp. 439-441.

17. Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Samatov S.B., Otamukhamedova G.Q., Tirkasheva S.I., Ikramov A. Synthesis of acetylene alcohols by catalysts ZnEt₂/Ti(OⁱPr)₄/PhMe and Sn(OTf)₂/NEt₃/MeCN // IV Scientific-Technological Symposium «Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining» (STS HydroCat – 2021), Novosibirsk (Russia), 2021., pp. 133-134.

18. Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Тиркашева С.И., Солиева М.Х., Буриев Ф.Х. Реакция алкинирования некоторых альдегидов и кетонов в каталитической системе Sn(OTf)₂/NEt₃/MeCN // II Научную конференцию «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», Казань (Россия), 2020., с. 106.

Avtoreferat "O'zMU xabarlari" jurnalida tahrirdan o'tkazildi.

Bosishga ruxsat etildi: 27.12.2023 yil.
Bichimi 60x84 1/16, "Times New Roman"
garniturada raqamli bosma usulida bosildi.
Shartli bosma tabog'i 3. Adadi: 100. Buyurtma: № 304.

Tel (99) 832 99 79

Guvohnoma reestr № 10-3279

"IMPRESS MEDIA" MCHJ bosmaxonasida bosildi.
Toshkent sh., Yakkasaroy tumani, Qushbegi ko'chasi, 6-uy.

