



UDK: 547.546.544.478.316.312.304.272.263.261.241.260.

*Forxod BO'RIYEV,*

*Chirchiq davlat pedagogika universiteti katta o'qituvchisi*

*E-mail: farhodbu.pochta@gmail.com*

*Mirjalol ZIYADULLAYEV,*

*Chirchiq davlat pedagogika universiteti dotsenti, kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori*

*Saida ABDURAXMANOVA,*

*O'zbekiston Milliy universiteti katta o'qituvchisi, kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori*

*Odiljon ZIYADULLAYEV,*

*Toshkent kimyo texnologiya instituti professori, kimyo fanlari doktori*

*Farrux QO'SHBAQOV,*

*Chirchiq davlat pedagogika universiteti, Registrator ofisi menejeri*

*K.f.d A.B Parmanov taqrizi asosida*

#### ENANTIOSELECTIVE ALKYNYLATION REACTIONS OF CERTAIN ACETYLENE ALCOHOLS INVOLVING HEXYN-1 VIA HETEROGENEOUS CATALYTIC METHOD

Annotation

This study investigates, for the first time, the alkylation reactions of acetylene alcohols containing saturated, unsaturated, and aromatic substituents in the  $Ti(OBu)_4$ /cat. catalytic system with hexyn-1. Based on the research results, vinyloxy ethers of acetylene alcohols were synthesized. The effects of the molar ratio of starting materials, reaction duration, temperature, catalyst nature, and solvent properties on the product yield and reaction progression were studied. A reactivity scale for selected acetylene alcohols was established. The synthesized compounds were identified, and their physicochemical constants, structure, purity, and composition were confirmed using modern physico-chemical analysis methods; reaction mechanisms were proposed.

**Key words:** hexyn-1, acetylene alcohols, vinyloxy ethers, intermediate compounds, alkylation, catalytic system, temperature, reaction mechanism, product yield.

#### ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ РЕАКЦИИ АЛКИНИЛИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ С УЧАСТИЕМ ГЕКСИНА-1 ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Аннотация

В данной работе впервые исследованы реакции алкинирования ацетиленовых спиртов, содержащих насыщенные, ненасыщенные и ароматические заместители, в каталитической системе  $Ti(OBu)_4$ /кат. с гексином-1. На основе результатов исследования синтезированы винилоксиэфиры ацетиленовых спиртов. Изучено влияние мольного соотношения исходных веществ, продолжительности реакции, температуры, природы катализатора и растворителей на выход продукта и ход реакции. Разработан ряд реакционной способности выбранных ацетиленовых спиртов. Синтезированные соединения идентифицированы, их физико-химические константы, структура, чистота и состав подтверждены современными методами физико-химического анализа; предложены механизмы реакций.

**Ключевые слова:** гексин-1, ацетиленовые спирты, винилоксиэфиры, промежуточные соединения, алкинирование, каталитическая система, температура, механизм реакции, выход продукта.

#### GETEROGEN-KATALITIK USULDA AYRIM ATSETILEN SPIRTLARINI GEKXIN-1 ISHTIROKIDA ENANTIOSLEKTIV ALKINILLASH REAKSIYALARI

Annotatsiya

Ushbu ishda ilk bor molekulasida to'yingan, to'yinmagan va aromatik o'rinbosarlar saqlagan atsetilen spirtlarini  $Ti(OBu)_4/C_{akt}$  katalitik sistemasida gekxin-1 bilan alkinillash reaksiyalari tadqiq qilingan. Tadqiqot natijalari asosida atsetilen spirtlarining viniloksi efirlari sintez qilingan. Mahsulot unumi va reaksiyaning borishiga boshlang'ich moddalar mol nisbatlari, reaksiya davomiyligi, harorat, katalizator va erituvchilar tabiati ta'sirlari tadqiq qilingan. Tanlangan atsetilen spirtlarining reaksiyaga kirishish faollig qatori ishlab chiqilgan. Sintez qilingan birikmalar identifikatsiyalangan, ularning xususiy konstantalari, tuzilishi, tozaligi va tarkibi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida isbotlangan, reaksiya mexanizmlari taklif qilingan.

**Kalit so'zlar:** gekxin-1, atsetilen spirtlari, viniloksi efirlar, oraliq birikmalar, alkinillash, katalitik sistema, harorat, reaksiya mexanizmi, mahsulot unumi.

**Kirish.** Bugungi kunda dunyoda yangi innovatsion texnologiyalarni joriy qilish orqali neft-gaz mahsulotlari asosida yuqori ehtiyojga ega materiallar ishlab chiqarish yildan-yilga ortib bormoqda, bu esa neft-gaz kimyosi va nozik organik sintez asosida yangi avlod preparatlarni sintez usullarini keng ko'lamda o'rganishni taqozo qilmoqda.[1-4] Ayniqsa atsetilen spirtlari va ular asosida olinadigan yangi avlod organik birikmalardan neft-gaz, kimyo, rezina-texnika, lok-bo'yoq va farmatsevtika sanoatida yuqori sifatli preparatlar olishda keng joriy qilish juda muhimdir[5-7].

**Tadqiqot metodologiyasi.** Tadqiqot obyekti sifatida olingan atsetilen spirtlarini gekxin-1 ishtirokida alkinillash jarayoni quyida tartibda amalga oshirildi (Namuna sifatida gekxin-4-in-1-ol-3 ning gekxin-1-oksi efirining sintezi keltirilmoqda).

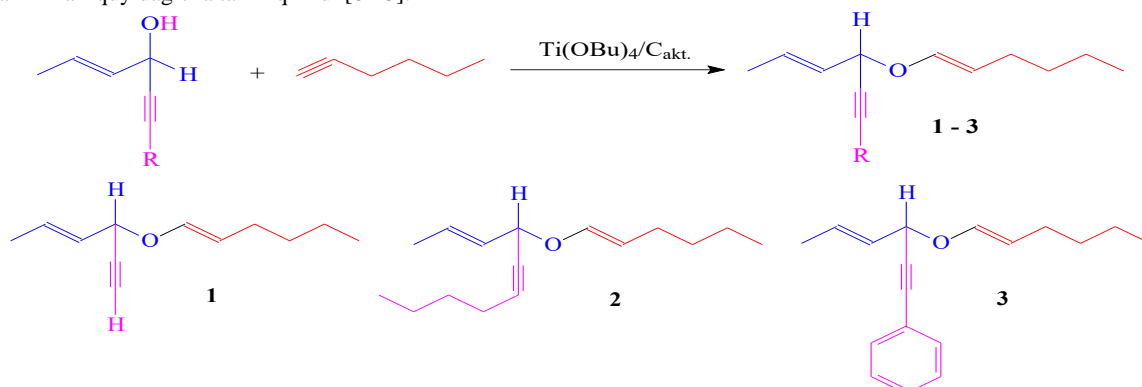
Jarayon issiq harorat (700 °C) ga bardoshli bo'lgan, kimyoviy karroziya va mexanik ta'sirlarga chidamli kvarts shishadan tayyorlangan, uzunligi 1440 mm., diametri 36 mm. bo'lgan trubkada olib borildi. Ushbu trubkaning yuzasi to'liq mis sim bilan ilon izi ko'rinishida o'rab chiqildi va uning ikkala tarafiga maxsus to'rtta vintillar o'rnatildi. Trubkaning yuqori qismiga uchta vintil o'rnatiladi, chunki birinchi va uchinchi vintil reagent va substratni sistemaga yuborish uchun, ikkinchi vintil esa sistemada hosil bo'lishi mumkin bo'lgan gazlarni atmosferaga chiqarib yuborish uchun. Mis sim bilan o'ralgan trubka gips bilan qoplanib, g'iloflanadi va reaksiya olib borish uchun uning 4/3 qismi ketma-ket ravishda shisha va chinni bo'laklari hamda ustidan diametri 2-4 mm. bo'lgan faollangan ko'mir ( $C_{akt.}$ ) va  $Ti(OBu)_4$  asosida tayyorlangan  $Ti(OBu)_4/C_{akt.}$  katalizatori (katalitik sistemasi) joylandi. So'ngra trubkadagi katalitik sistemaga birinchi vintil orqali 2 mol (192 g.) geksen-4-in-1-ol-3 va uchinchi vintil orqali esa 2 mol (164 g.) geksen-1 bir xil maromda 120 minut davomida tomizildi. Reagent va substrat katalitik sistemaga berilish davomida trubkadagi harorat 90 °C da bo'lishi doimiy nazoratga olindi. Bunda trubkadagi harorat termopara yordamida nazorat qilindi, avtotransformator orqali esa boshqarildi.

Trubkada reagent va substrat  $Ti(OBu)_4/C_{akt.}$  katalitik sistemasida o'zaro ta'sirlashib hosil bo'lgan mahsulot reaktoring pastki qismidagi to'rtinchi vintil orqali sovutgichga tushadi va kondensatsiyalanib, alonjlar yordamida fraksiyalarga ajratib olindi. Ajratib olingan fraksiyalar seperatsiya qilinib, ajratib olingan katalizatning organik qismi suvdan tozalanib, reaksiyaga kirishmagan geksen-4-in-1-ol-3 kaliy ishqori bilan neytrallandi, so'ngra distillangan suv bilan yuvilib, kalsiy xlorid yordamida quritildi. Quritib olingan aralashma dastlab oddiy sharoitda, so'ngra va vakuum orqali haydash yordamida alohida fraksiyalarga ajratib olindi. Organik qatlam tarkibidan mahsulotni tozalab olish uchun silikagel 60 kolonkali xromatografiyada elyuyentlardan (dixloretan:dietilefir 20:1) o'tkaziladi. Natijada geksen-4-in-1-ol-3 ning geksil-1-oksi efiri (3-(geksenil-1-oksi)geksen-4-in-1) 84% unum bilan ( $R_f = 0,53$ ) sintez qilindi, qo'shimcha va oraliq mahsulotlar esa qayta ishlash uchun yuborildi.

Tadqiqotlar asosida  $Ti(OBu)_4/C_{akt.}$  katalitik sistema yordamida detsen-2-in-5-ol-4 ning geksil-1-oksi efiri (4-(geksenil-1-oksi)geksen-2-in-5) 81% unum bilan ( $R_f = 0,48$ ), va 1-fenilgeksen-4-in-1-ol-3 ning geksil-1-oksi efiri (1-(3-(geksenil-1-oksi)geksen-4-in-1-il)benzol) 78% unum bilan ( $R_f = 0,51$ ) sintez qilindi.

#### Tahlil va natijalar

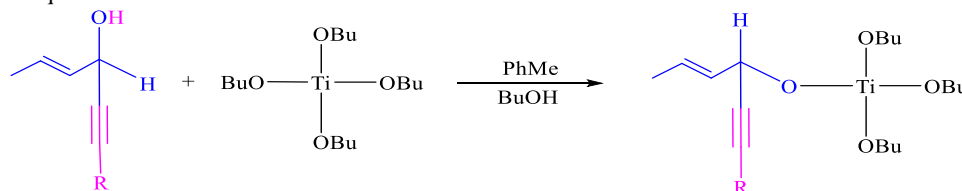
Ushbu ishda ilk bor tadqiqot obekti sifatida olingan atsetilen spirtlarini alkinlash reaksiyalari tahlil qilingan, jumladan geksen-4-in-1-ol-3, detsen-2-in-5-ol-4 va 1-fenilgeksen-4-in-1-ol-3 kabi molekulasida oddiy, qo'sh va uchbog' hamda aromatik xalqa saqlagan atsetilen spirtlarini erituvchi PhMe ishtirokida  $Ti(OBu)_4/C_{akt.}$  katalitik sistemasida geksen-1 bilan alkinlash reaksiyasi o'rganilgan. Tadqiqot natijalari asosida tanlangan atsetilen spirtlarining quyidagi oddiy oksifirlari- 3-(geksenil-1-oksi)geksen-4-in-1 (1), 4-(geksenil-1-oksi)deken-2-in-5 (2) va 1-(3-(geksenil-1-oksi)geksen-4-in-1-il)benzol (3) sintez qilindi. Adabiyot manbaalari asosida oddiy oksifirlarni sintez qilish reaksiya sxemasi va ularning tuzilish formulalari hamda reaksiya mexanizmlari quyidagicha taklif qilindi [8-13].



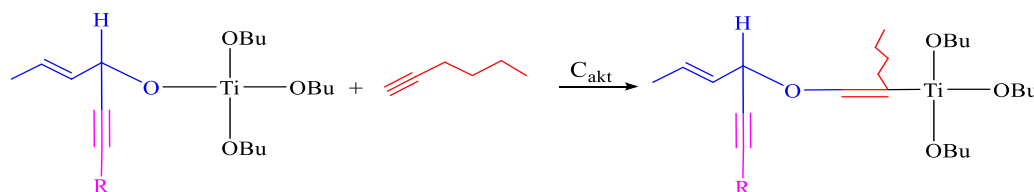
#### Reaksiya mexanizmi

Adabiyot manbaalari shuni ko'rsatadiki, alkinlar molekulasida hisobiga uchbog'ga birikkan uglerod atomi av unga bog'langan vodorod atomi orasidagi bog' kuchli qutblanganligi sababli tarkibida qo'sh bog' saqlagan uglevodorodlarga nisbatan kislotalilik xossasi ancha yuqori, biroq kislotalilik xossasi yuqori bo'lgan reagentlar alkinlar bilan reaksiyaga kirishganda alkinlar asos vazifasini bajaradi, ya'ni reaksiya jarayoni alkin molekulasida mavjud bo'lgan  $\pi$ -bog'ga reagentning elektrofil hujum qilishi kuzatiladi va uchbog'ning uzilishi hisobiga molekulasida vinil guruhi saqlagan tegishli birikmalar hosil bo'ladi.

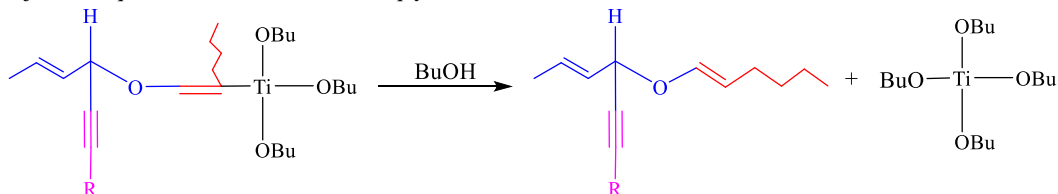
Reaksiya jarayoning birinchi bosqichida erituvchi toluol ishtirokida asoslilik xossasi nisbatan yuqori bo'lgan metall atomlari geksen-4-in-1-ol-3 tarkibidagi gidroksil guruhning harakatchan vodorodi bilan almashinib kuchli nukleofil reagent titan oksiefirlarni hosil qiladi.



Reaksiyaning ikkinchi asosiy bosqichida nukleofil xossaga ega bo'lgan reagent alkin molekulasida  $\pi$  bog'ni delokallashi hisobiga bog' uzuladi va titanli diinen efiri hosil bo'ladi, jarayonda aktiv ko'mir alizatorning faolligini oshirish vazifasini bajaradi.



Reaksiyaning so'ngi bosqichda dastlabki bosqichda hosil bo'lgan BuOH deprotonlanadi, natijada oxirgi mahsulot diineneferi ajralib chiqadi hamda katalitik sistema qayta tiklanadi.



Atsetilen spirtlari oksii efirlarini sintez qilish jarayoni va mahsulot unumiga turli omillar ta'sirlari tizimli tahlil etildi. Tadqiqotlar 60 – 120 °C harorat oralig'ida olib borilganda mahsulot unumi 120 daqiqada, 90 °C haroratda eng yuqori unum bilan (I, II, III mos ravishda- 84,1; 81,3 va 78,6%) ajralib chiqishi kuzatildi. Reaksiya dastlab 60 °C haroratda olib borilganda atsetilen spirtning katalizator yuzasiga adsorbsiyasi kuzatilsada, katalizatorning eritmada erish jarayoni nisbatan qiyin bo'lishi natijasida sistemada katalitik faol markazlarning yetishmaganligi hisobiga mavjud zarrachalarning o'zaro ta'sirlashish jarayoni kam bo'lganligidan mahsulot unumi past chiqishi kuzatildi. Jarayon 90 °C haroratda olib borilganda esa boshlang'ich moddalar, katalizator va erituvchining molekularida harakat tezligi ortib, ularning zarrachalari yuqori energiyaga ega bo'lgan faol molekular hosil qiladi. Faol molekular soni ortishi bilan ular orasida o'zaro nukleofil birikish reaksiyasi ham oson boradi, atsetilenidlar va alkogolyatlar miqdori va faolligi ortib boradi, aktivlangan ko'mirning katalitik sathi to'liq ishlashi hisobiga katalizatorning yemirilishi kamayadi, natijada mahsulot yuqori unum bilan hosil bo'ladi.

Haroratning 120 °C gacha oshirilishi katalizatorning faolligi va selektivligi kamayishi, Ti(OBu)<sub>4</sub> ning qisman parchalanib TiO<sub>2</sub> ni hosil qilishi, hosil bo'lgan mahsulotning qisman polimerlanishi hamda yon mahsulotlar hosil bo'lishi mahsulot unumining qisman pasayishiga sabab bo'ldi.

#### 1- Jadval

**Atsetilen spirtlari oksii efirlari unumiga reaksiya davomiyligi va harorat ta'siri (Ti(OBu)<sub>4</sub>:AS mol miqdori 0.1:1 nisbatda)**

Reaksiya davomiyligi, soat	Mahsulot unumi, %		
	1	2	3
<b>Harorat 60 °C</b>			
60	60,1	58,3	56,4
120	76,8	75,8	72,7
180	74,3	69,5	65,3
<b>Harorat 90 °C</b>			
60	73,1	67,8	63,5
120	84,1	81,3	78,6
180	83,4	79,7	76,9
<b>Harorat 120 °C</b>			
60	74,3	69,5	65,3
120	74,5	71,2	68,7
180	62,1	61,3	57,4

Atsetilen spirtlari oksii efirlarini sintez qilish jarayonida mahsulot unumiga reaksiya davomiyligi atroflicha tahlil qilindi. Tadqiqot 60-180 daqiqa oralig'ida olib borildi hamda 120 daqiqa optimal sharoit etib belgilandi. Bunda jarayon dastlab 60 daqiqa davomida olib borilganda Ti(OBu)<sub>4</sub> yarim faollashganligi hisobiga atsetilen spirti va alkinlar to'liq reaksiyaga kirishmaganligi kuzatildi. Reaksiya davomiyligi 120 daqiqaga oshirilishi natijasida katalizator hamda aktiv ko'mirda adsorbsion yuzaning eng yuqori darajada ortishi hisobiga jarayonda aktiv markazlarning ko'payishi, tanlangan spirt va alkin to'liq reaksiyaga kirishishi kuzatildi. Jarayon 180 daqiqagacha uzaytirilganda Ti(OBu)<sub>4</sub> ning qisman parchalanib katalitik faolligi kamayishi, alkinlarning oligamerlanish reaksiyalari borishi, olingan mahsulotlarning polimerlanishi kabi yondosh reaksiyalarning kuzatilishi hisobiga mahsulot unumida keskin kamayish kuzatildi.

Atsetilen spirtlari oksii efirlari unumiga boshlang'ich moddalar mol miqdorlari nisbati tahlil qilingan (spirt va alkinning moli 1:1 nisbat) bo'lib, 2- jadvalda keltirib o'tilgan. Jarayonga alkin miqdori ortiqcha kiritilsa Ti(OBu)<sub>4</sub> ning alkinlar bilan komplekslanishi ko'payishi hisobiga spirt guruhining reaktivligini pasaytirishi, gesin-1 ning o'zaro dimerizatsiya reaksiyasi borishi tufayli selektivlik kamayishi kuzatildi. Reaksiya jarayonida spirt miqdorining oshiqcha olinishi spirtning degidratlanishiga yoki jarayonda shtirok etmay qolgan spirt xosil bo'lgan mahsulot bilan ta'sirlashib qo'shimcha yondosh reaksiyalar yuzaga kelishi, katalizatorni yuzasini to'liq qoplab uning faolligini kamaytirishiga sabab bo'lishi kuzatildi.

#### 2- Jadval

**Atsetilen spirtlari oksii efirlari unumiga boshlang'ich moddalar mol miqdorlari ta'siri**

Atsetilen spirtlari oksii efirlari	Mahsulot unumi, %			
	atsetilen spirti:alkin mol miqdori			
	0,5:1	1:1	1:1,25	1:0,5
1	80,3	84,1	82,6	78,7
2	77,2	81,3	79,5	74,9
3	75,8	78,6	76,2	72,1

Spirt va alkin moli stoixiometrik nisbatda olinganda (1:1) har bir reagent bir-biriga to'liq reaksiyaga kirishishi, qoldiq miqdorining deyarli yo'qligi mahsulotni ajratib olishni bir muncha osonlashtirishga bu esa o'z navbatida iqtisodiy samaradorlikka olib kelishi aniqlandi.

Sintez qilingan birikmalarning tuzilishi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari (<sup>1</sup>H YaMR) yordamida aniqlandi va identifikatsiya natijalari quyidagicha ekanligi aniqlandi.

**1-modda.**  $^1\text{H}$  YaMR (400 MHz, metanol-*d*)  $\delta$  6.57 (ddt,  $J = 15.7, 2.0, 1.0$  Hz, 1H), 6.09 – 5.84 (m, 2H), 5.26 (tp,  $J = 4.0, 1.4$  Hz, 1H), 4.90 (dt,  $J = 15.2, 6.2$  Hz, 1H), 2.61 (d,  $J = 3.1$  Hz, 1H), 2.19 (tddd,  $J = 7.0, 6.1, 1.7, 0.9$  Hz, 2H), 2.11 – 1.89 (m, 3H), 1.84 – 1.50 (m, 4H), 1.24 – 1.04 (m, 3H).

**2-modda.**  $^1\text{H}$  YaMR (400 MHz, siklogeksanon-*d*)  $\delta$  6.30 (ddt,  $J = 15.2, 2.0, 1.0$  Hz, 1H), 5.72 (qd,  $J = 3.4, 1.6$  Hz, 2H), 5.00 (m,  $J = 3.5, 1.8, 1.1$  Hz, 1H), 4.62 (dt,  $J = 15.2, 6.2$  Hz, 1H), 2.36 (td,  $J = 7.1, 2.5$  Hz, 2H), 1.92 (tddd,  $J = 7.0, 6.2, 2.1, 0.9$  Hz, 2H), 1.77 – 1.68 (m, 3H), 1.56 – 1.28 (m, 8H), 0.95 – 0.77 (m, 6H).

**3-modda.**  $^1\text{H}$  YaMR (400 MHz, siklogeksanon-*d*)  $\delta$  7.57 – 7.41 (m, 2H), 7.42 – 7.26 (m, 3H), 6.33 (ddt,  $J = 15.2, 2.0, 1.0$  Hz, 1H), 5.75 (qd,  $J = 3.4, 1.6$  Hz, 2H), 5.02 (ddq,  $J = 3.8, 1.9, 1.0$  Hz, 1H), 4.65 (dt,  $J = 15.2, 6.2$  Hz, 1H), 1.95 (m,  $J = 7.0, 6.2, 2.0, 1.0$  Hz, 2H), 1.80 – 1.65 (m, 3H), 1.57 – 1.23 (m, 4H), 1.06 – 0.74 (m, 3H).

**Xulosa va takliflar.** Ushbu ishda Ti(OBu)<sub>4</sub>/Cakt. katalitik sistemasi ishtirokida atsetilen spirtlarini alkinillash reaksiyalari olib borildi uning natijasida oddiy alkinil oksid efirlari sintez qilindi. Reaksiya bir necha bosqichlarda sodir bo'lishi, mahsulot unumiga ta'sir etuvchi omillar tahlil qilindi va muqobil sharoitlar taklif etildi. Shu bilan birgalikda tanlangan atsetilen spirti Ti(OBu)<sub>4</sub> bilan birikib, titan-alkoksid kompleksini hosil qilishi va alkin molekulasidagi uchbog' atsetilen spirtining kislorod atomiga hujum qilib, yangi C–O–C bog'i hosil bo'lishi, reaksiyaning so'ngi bosqichida Ti(OBu)<sub>4</sub> katalizatori qayta tiklanishi aniqlandi. Reaksiya natijasida oddiy, qo'sh va uchbog'larga ega bo'lgan murakkab tuzilishli oksid efirlar sintez qilinadi. Tadqiqot natijalari asosida tanlangan atsetilen spirtlarining quyidagi oddiy oksid efirlari– 3-(gekseenil-1-oksi)gekseen-4-in-1 (1), 4-(gekseenil-1-oksi)deken-2-in-5 (2) va 1-(3-(gekseenil-1-oksi)gekseen-4-in-1-il)benzol (3) sintez qilindi hamda mahsulotlar unumi quyidagi (3)<(1)≈(2) tartibda oshib borishi aniqlandi.

#### ADABIYOTLAR

1. Ziyadullayev O.E., Maxatova G.B., Ikromov A., Yusupova L.A., Favorskiy usulida atsetilen va atseton asosida 3,4-dimetilpentin-1-ol-3 sintez qilish jarayoni // *Kimyo va kimyo texnologiyasi*, 2014, № 3. 42-45 b.
2. Rück-Braun K., Amrhein P. Novel Approach to Dihydropyrrolones from Iron-Substituted  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Imines and Organolithium and Grignard Reagents: Developments, Mechanisms and Stereoselective Syntheses // *European Journal of Organic Chemistry*, 2000, Volume 24, pp. 3961-3969.
3. Temkin O.N. The Chemistry of Acetylene. Properties, Electronic Structure and Reactivity of Alkynes // *Soros Educational Journal*, 1998, №12, pp. 52-68.
4. Темкин О.Н. “Золотой век” гомогенно-каталитической химии алкинов: димеризация и олигомеризация алкинов // *Кинетика и катализ*, 2019, Том 60, №6. С. 683-724.
5. Kiss G. Palladium-Catalyzed Reppe Carbonylation // *Chemical Reviews*, 2001, Volume 101, Issue 11, pp. 3435-3456.
6. Kumbhar S.V., Chen C.A chiral oxazoline for catalytic enantioselective Nozaki-Hiyama-Kishi allylation and vinylation of aldehydes // *Catalysis Communications*, 2021, Volume 148, Issue 5, pp. 106-166.
7. L.Pu and H.Yu. Catalytic Asymmetric Organozinc Additions to Carbonyl Compounds // *Chemical Reviews*, 2001, Volume 101, №3. pp. 757-824.
8. Lin Pu Asymmetric Functional Organozinc Additions to Aldehydes Catalyzed by 1,1'-Bi-2-naphthols (BINOLs) // *Accounts of Chemical Research*, 2014. Volume 47, Issue 5, pp. 1523-1535.
9. Inoue M., Nakada M. Studies on catalytic asymmetric Nozaki-Hiyama propargylation // *Organic Letters*, 2004, Volume. 6. pp. 2977-2980.
10. Inoue M., Suzuki T., Nakada M. Asymmetric Catalysis of Nozaki – Hiyama Allylation and Methallylation with A New Tridentate Bis(oxazolinyl)carbazole Ligand // *Journal of the American Chemical Society*, 2003, Volume 125, Issue 5, pp. 11401141.
11. Shoji Watanabe, Ryoichi Suga, Toshimitsu Suzuki. Synthesis of acetylene diols // *Canadian Journal of Chemistry*, 1969. Volume 47. pp. 2244-2248.
12. Inaba T., Sakamoto M., Watanabe S., Takahashi I., Fujita T. A convenient preparative method of unsymmetrical ketones and aliphatic aldehydes by thermolysis of homoallylic alcohols // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2007. Volume 48, Issue 4, pp. 483-492.
13. Jeily G. Ferreira, Cleverson R. Princival, Dyego M. Oliveira, Renata X. Nascimento, Jefferson L. Princival Enzymatic Kinetic Resolution of Internal Propargylic Diols // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2015, Volume;13, Issue 23. pp. 6458-6462.