

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ**  
**ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ**  
**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**Кимё факультети**

*Қўлёзма ҳуқуқида*

УДК 543.25:547.42:284:312.

**РЎЗИМУРОДОВ ЗАРШУД КОМИЛОВИЧ**

**ФЕНОЛ ҲОСИЛАЛАРИ АСОСИДА ВИНИЛ**  
**БИРИКМАЛАР СИНТЕЗИ ВА ХОССАЛАРИ**

Мутахассислик 5A140503-Нефт ва табиий газ кимёси

**Магистр**

**академик даражасини олиш учун ёзилган**

**Диссертация**

**Илмий рахбар :**

**к.ф.н. Матмуратов Ш.А.**

---

Тошкент – 2014

## Мундарижа

	бет
<b>КИРИШ</b> .....	3
<b>I БОБ. АДАБИЁТЛАР ТАҲЛИЛИ</b> .....	6
1.1. Таркибида гидроксил гуруҳ тутган бирикмаларни винилланиш реакциялари.....	6
1.2. Фенол ва унинг хосилаларини виниллаш реакциялари.....	17
<b>II БОБ. ОЛИНГАН НАТИЖАЛАР ВА УЛАРНИНГ ТАҲЛИЛИ.</b>	
2.1. <i>m</i> - ва <i>p</i> - крезолнинг винилланишида катализатор миқдорининг (КОН) таъсири .....	26
2.2. <i>m</i> - ва <i>p</i> - крезолни винилланиш жараёнига ҳарорат таъсири .....	28
2.3. <i>n</i> - Бромфенолни ацетилен иштирокида виниллаш жараёнига таъсир этувчи омиллар.....	34
2.4. Бирикмаларнинг электрон тузилиши ва квант-кимёвий ҳисоблашларини ўрганиш.....	41
<b>III БОБ. ТАЖРИБА ҚИСМИ</b> .....	50
3.1. Бошланғич моддалар.....	50
3.2. Катализатор тайёрлаш методикаси .....	52
3.3. <i>m</i> -крезолни гомоген виниллаш реакциясини бажариш методикаси.....	52
3.4. <i>n</i> - Бромфенолнинг винил эфири олиш методикаси.....	52
3.5. Моддаларнинг анализ усуллари.....	53
<b>ХУЛОСА</b> .....	55
<b>Фойдаланилган адабиётлар рўйхати</b> .....	56
<b>ИЛОВА</b> .....	61

.

## КИРИШ

**Мавзунинг долзарблиги.** Ацетилен турли хил органик бирикмалар синтезида муҳим объект ҳисобланади. Ацетилен ва ацетилен бирикмалари ёрдамида винил гуруҳнинг киритилиши керакли физик-кимёвий ва эксплуатацион хоссали полимерлар, биологик фаол бирикмалар, коррозия ингибиторлари синтези учун муҳим аҳамиятга эга. Виниллаш ва унга аналог реакциялар ацетилен учун жуда керакли синтез реакциясидир Олинган моддалар пластмасса, синтетик каучук ва кимёвий толалар олишда мономер бўлиб хизмат қилади.

Фенол, унинг хосилалари *m*-крезол, *n*-крезол ва *n*-бромфенол билан ацетиленнинг гомоген ва гетероген фазада виниллаш реакциясини ўрганиш, жараёни оптималлаштириш долзарб вазифалардан ҳисобланади.

**Ишнинг мақсади ва вазифалари.** Крезолларни гетероген каталитик виниллаш реакциясини тадқиқ қилиш. Синтез жараёнига турли хил омиллар (харорат, катализатор миқдори ҳалқада  $-CH_3$  гуруҳ ҳолати) нинг таъсирини ўрганиш. *n*-бромфенолни гомоген фазада виниллаш ва жараёнга таъсир этувчи омилларни аниқлаш. Дастлабки ва синтез қилинган винил эфирларини кванто-кимёвий ҳисоблашлар орқали тадқиқ этиш. Крезолларни гетероген шароитда виниллаш жараёни учун реакция механизмларини ўрганишдан иборат.

Ушбу мақсадни амалга ошириш учун қуйидаги вазифалар қўйилди:

- *m*- ва *n*- крезолни гетероген фазада виниллаб уларнинг винил эфирини синтез қилиш
- Гетероген фазада виниллаш жараёнига таъсир этувчи омилларни аниқлаш
- *n*-бромфенолни гомоген фазада ацетилен билан юқори асосли система КОН-ДМСО иштирокида виниллаш

- Қўлланилган бирикмаларнинг квант-кимёвий ҳисоблашларини тадқиқ қилиш.

- Бошланғич ва синтез қилинган моддаларни анализ қилиш учун ГСХ, ИК-спектроскопия ва бошқа методлардан фойдаланиш.

**Тадқиқот объекти ва предмети.** Илмий тадқиқот ишининг объекти сифатида п-бромфенол ва крезолларнинг винил эфирлари ҳисобланади.. Тадқиқот предмети ацетилен, о- ва п- крезоллар, п-бромфенол, КОН-ДМСО юқори асосли системаси ҳисобланади.

**Тадқиқот услубияти ва услублари.** Ишни бажаришда гомоген- ва гетероген-каталитик реакция, юқори ҳароратда атмосфера босимида ацетилен иштирокидаги реакция, газ-суюқлик хроматографияси, ИҚ-спектроскопия усулидан фойдаланилди.

**Тадқиқот натижаларининг илмий жиҳатдан янгилик даражаси.** илк бора м- ва п-крезолларнинг гетероген шароитда виниллаш реакцияси систематик тадқиқ қилинди. Шунингдек, турли хил омиллар (ҳарорат, катализатор миқдори ҳалқада -СН<sub>3</sub> гуруҳ ҳолати) нинг оддий винил эфирлар ҳосил бўлишида унумга таъсири ўрганилди. Виниллаш жараёнини ўтказиш учун оптимал шароитлар топилди.

Кванто-кимёвий ва молекулярно-динамик ҳисоблар крезол ва унинг винил эфирлари учун қилинди.

Гетероген шароитда крезолларнинг виниллаш реакциялари механизмлари таклиф этилди.

**Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти ва тадбиқи.** Синтез қилинган бирикмалар нефт саноати металл конструкциялари биокоррозияга қарши ингибитор сифатида лаборатория шароитида ўрганишга тавсия этилади.

**Иш тузилиши ва таркиби.** Иш кириш, 3 та боб: мавзу бўйича адабиётлар таҳлили, тажриба қисм, олинган натижалар ва уларнинг таҳлили ҳамда хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат.

**Бажарилган ишнинг асосий натижалари.** Ишнинг асосий натижалари қуйидагилардан иборат:

- *m*- ва *n*- крезолни гетероген фазада виниллаб уларнинг винил эфирини синтез қилинди

- гетероген фазада виниллаш жараёнига таъсир этувчи омилларни аниқланди

- *n*-бромфенолни гомоген фазада ацетилен билан юқори асосли система КОН-ДМСО иштирокида виниллаш реакциясини амалга оширилди.

- қўлланилган бирикмаларнинг квант-кимёвий ҳисоблашларини тадқиқ қилинди.

- бошланғич ва синтез қилинган моддаларни анализ қилиш учун ГСХ, ИК-спектроскопия ва бошқа методлардан фойдаланилди.

Олинган илмий тадқиқот натижалари асосида 6 та илмий иш чоп қилинди.

**Хулоса ва таклифларнинг қисқача умумлаштирилган ифодаси.** *m*- ва *n*-крезол, *n*-бромфенол ва ацетилен асосида винил эфирлари синтез қилинди. Винил эфирлари синтези гомоген ва гетероген усулларда амалга оширилди ва олинган натижалар ўзаро таққосланди. Синтез қилинган бирикмалар нефт саноатининг ускуна ва қурулмалари учун биокоррозиясига қарши ингибитор сифатида лаборатория шароитида ўрганишга тавсия этилди.

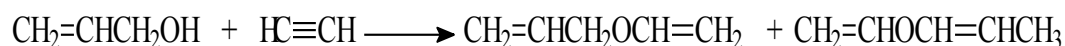


учун [3,4] гептанол-1ни виниллаш жараёни юқори ва атмосфера босимида ишқорий металллар гидроксидлари иштирокида олиб борилган. Катализаторнинг фаоллиги қуйидаги тартибда камайиб бориши аниқланган:

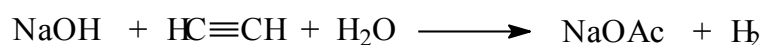


KOH ва (2KOH·H<sub>2</sub>O, KOH·H<sub>2</sub>O ларнинг каталитик фаоллиги солиштирилганда барча ҳолатларда [5,6] сув миқдори диолларни виниллаш жараёнини қийинлаштиришини тасдиқлайди. Спиртларни виниллаш жараёнида ишқорий металлларнинг сувсиз гидроксидлари қўллаб кўрилганда CsOH самара берганлиги аниқланган. Бироқ рубидий ва цезий гидроксидларини сувсизлантириш жуда қийин. Одатда сув билан озеотроп ҳосил қиладиган октан, толуол каби эритувчилар билан қайнатиб сув чиқариб юборилади. Келтирилган ишда CsF-MOH (M=Li, Na) каталитик системасидан фойдаланилган, агар сувсиз CsOH қўлланилса натрий ва калий гидроксидларига нисбатан юқори унум беради.

Аллилвинил эфирларини симоб бирикмалари иштирокидаги первиниллаш реакциялари орқали [7] ёки диаллилацеталларни кислотали шароитда парчалаб олиш мумкин. Одатда улар аллил-2-бромэтил эфирини дегидробромлаш орқали олинади. Аллил спиртини автоклавда 12-17 атм. босимда, 90-95° С ҳароратда 30 % ли литий аллилат иштирокида ацетилен билан виниллаган. Бунда аллил винил эфири 71 % унум билан олинган.. Бу йўналишдаги тадқиқотлар юқори асосли муҳитда аллил спиртини ацетилен билан ва шунингдек винилхлорид билан туғридан-туғри виниллаб, винил-1-пропенил эфирлари олишнинг янги, қулай усули очилишига олиб келди [8]. Аллил спиртига MOH + ДМСО (M= Na,K) системасида литий аллилат иштирокида ацетилен таъсир эттирилиб, аллилвинил ва винил-1-пропенил эфирлари аралашмаси 85-90 % унум билан ҳосил қилинган.



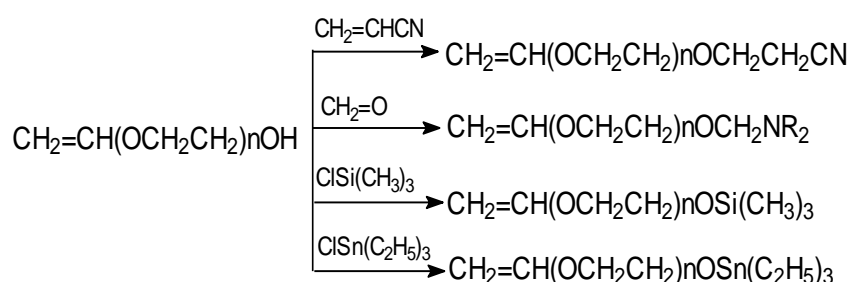
Ҳосил бўлган аллилвинил эфири асос таъсирида изомерланишга учрайди. Таъкидланганидек, КОН ни NaOH га аралаштирилганда умумий ҳосил бўлган 90 % аралашма таркибининг 80 % ини аллил эфири ташкил этди. Бу жараёнда ишда NaOH+ ДМСО системаси узок вақт давомида ишлайди.



Изомерланиш жараёни виниллаш реакциясига халақит қилади ва унинг, тезлигини пасайтиради. Реакциянинг давом этиш вақтини узайтириш учун NaOH- NaOAc-ДМСО каталитик системасидан фойдаланилганда, реакция 1,5 баровар узок вақт давом этди, лекин селективлик ошиб, эфир унуми 86-100 % гача бўлади. Ҳарорат 80°С дан пасайтирилганда маҳсулот унуми камайиши кузатилади. Каталитик система эффектив бўлиши учун NaOH аллил спиртига нисбатан эквимоль миқдорда, NaOAc эса 20-50 моль% олиниши керак. Тажрибада аллил спирти миқдорини ошириш эса винил эфири унумини оширмасдан, изомерланиш жараёнини кучайтиради. Бунда аллил спирти миқдори ДМСОга нисбатан 30 марта кам олиниб, суюлтирилиши тавсия қилинади. Келтирилган барча мисолларда маҳсулот 72-90 % гача унум билан ҳосил бўлган. Аллил спирти винилхлорид билан ҳам винилланади. Бу изомерларнинг таркиби қўлланилган ишқор табиатига ва каталитик система, ҳароратига боғлиқ. Аллил винил эфири NaOH+ДМСО системасида ва хона ҳароратида ҳеч қандай ўғаришсиз қолади. Агар система КОН+ДМСО га алмаштирилса, 1 соат давомида 5 % гача изомер винил-1-пропен эфири ҳосил бўлади. Системага NaOH қўшилса ҳарорат 60° С га чиққанда аллилвинил эфирининг изомерланиши сезиларли ошган. Ишқор миқдори ва ҳарорат ортганда виниллаш тезлиги, изомерланиш тезлиги ортиб винил-1-пропенил эфири ҳосил бўлади [9]. КОН+ДМСО системасида 80-100°С ҳароратда, атмосфера босимида ацетилен билан осон винилланади ва

изомерланади. Бунда маҳсулотнинг асосий таркиби (95 % гача) винил-1-пропенил эфири ҳисобланади. Бу прототрон изомерланиш юқори селективлиги билан характерланади. Селектив ҳолатда эфир синтез қилиш учун аллил спиртига нисбатан КОН миқдори икки марта кўп бўлиши керак. КОН миқдори кам бўлса, аллил винил эфири аралашмаси ҳосил бўлади. 10 атм. босим ва 80°C да 30% ли литий аллилат катализатор сифатида ишлатилганда тенг миқдорда изомерлар аралашмаси ҳосил бўлади. Бундай аллил эфири олинишида прототроп изомерланишни ва реакциянинг юқори унумини сақлаб қолиш муҳим аҳамиятга эга. Бунда аллилвинил ва винил-1-пропенил эфирлари ҳосил бўлади. Изомерлар таркибига қўлланилган катализатор миқдори ва табиати таъсир қилади [10]. Реакцияда литий гидроксид қўлланилса жараён пассив кетган. КОН қўлланилганда фақат винил-1-пропенил эфири ҳосил бўлади, агар натрий гидроксид қўлланилса аллилвинил эфири билан аралашган ҳолда ҳосил бўлган..

Ушбу ишда [11] янги винилэфирлари олиш, шунингдек турли функционал гуруҳлар реакция қобилиятининг таъсирини ўрганиш учун бу гуруҳга эга бирикмалар гликоллариининг моновинилэфирларига турли хил бирикмалар таъсир эттирилган. Натижада янги функционал гуруҳларга эга бўлган винил эфирлари синтез қилинган.



Этинилвинил эфирлари– рангсиз, хиди тез тарқаладиган суюқлик бўлиб, ўзида юқори реакция қобилиятга эга бўлган уч боғдаги водородни тутати. Улар юқори синдириш кўрсаткичи ва (1,5-1,6) молекуляр экзальтацияга эгаллиги билан характерланади. Уни тез парчаланганлиги учун хона ҳароратида узок сақлаб бўлмайди. Бироқ барқарорлик

этинилвинилбутил эфиридан этинилвинил- $\beta$  – деканил эфирига томон ошади. Нейтрал эритувчида эриган ҳолда 4-5 °C ҳароратда сақланганда ўзгариш сезиларсиз даражада бўлади ва узоқ сақлаш имконини беради.

Ацетилен спиртларининг винил эфирлари Фаворский-Шостаковский усулида синтез қилинади [12]. Ацетилен асосида Фаворский-Шостаковский реакцияси бўйича ароматик ва алифатик катор винил эфирлари, шунингдек ацетофенон, флоурен, корбазол, антропоценнинг винил бирикмалари синтез қилинган [13].

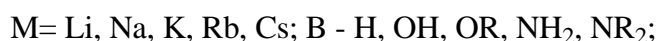
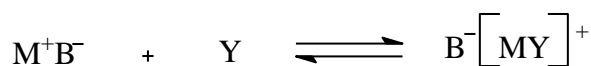
Кўпчилик ишларда винил эфирлари синтези ацетилен асосида олиб борилган. Винил эфирларини таркибида винил гуруҳи тутган акрил, метакрил каби тўйинмаган кислоталар билан ҳам синтез қилиш мумкин. Винил эфирлари олишнинг қулай, самарали ва иқтисодий жиҳатдан арзон бўлган усулларини яратиш, шунингдек, саноат учун зарур полимер материаллар ишлаб чиқариш, биологик фаол моддалар, тиббий сурков воситалари, янги органик бирикмалар синтез қилиш ва бошқа соҳаларнинг илмий амалий аҳамияти жуда катта.

Ацетилен бирикмаларига металлари комплекслари каби катализаторларни ишлатиш жараёнларини пайдо бўлиши турли ацетилен тутган система ва ансамблларни йиғилишига асос яратди.

Оҳирги ўн йилликда ацетилен асосидаги классик реакцияларни келгусида янада ривожлантириш мақсадида бу жараёнларга юқори асосли катализаторлар ва реакцияларни қўллаш бўйича систематик тадқиқотлар ўтказилмоқда. Келтирилаётган адабиётлар шарҳи ушбу йўналишдаги илмий тадқиқот ишлари ютуқларини қисқача таҳлилларига бағишланган (ҳажми чегараланганлиги туфайли) учбоғга бирикиш реакциялари (виниллаш), карбонил гуруҳга ацетилен карбанионларни бирикиш реакциялари (алкинол синтези) бир мунча кенг тарқалган, ацетилен кимёсини лаборатория ва саноатда кенг миқёсда қўлланиладиган синтетик усулларига асосланган ацетилен-аллен-диен изомеризация реакциялари киритилган.

Юқори асосли каталитик муҳитларни қўлланилиши нуклеофил реагентлар реакция қобилиятининг оширишини янги тамойилларини ишлаб чиқиши ацетилен иштирокида муҳим реакцияларни амалга ошириш билан бирга, учбоғ ҳисобига кетадиган янги жараёнларни очилишига ва улар асосида синтетик усулларни яратилишига олиб келди [14-16].

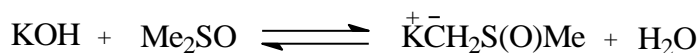
Биринчи марта 1977 йилда Б.А.Трофимов юқори асосли системаларга қуйидагича таъриф берди: юқори асосли система деганда кучли асос ва эритувчи ёки реагентдан ташкил топган, катионни ўзига боғлаб олиш хоссасига эга бўлган муҳит тушунилади. Кейинчалик бу тушунча углерод-углеродли учбоғ тутган бирикмалар иштирокидаги классик реакцияларга систематик равишда қўлланилди [17-18]. Бу тушунча юқори асосли системаларни “кўзгудаги акси” каби юқори кислотали системаларга ҳам мос келади. Юқори асос-ион ҳолатдаги кучли асосни (Бренстед асослари) лиганд билан комплексиدير. Бу асосни катионлар билан (Льюис асослари) таъсирлашувида кам сольватланган анионлар ҳолатига ўтади (қоидага мувофиқ, гидроксил гуруҳи тутмаган қутбли эритувчилар муҳитида).



Юқори асосларга қуйидаги Гаммет кислоталари (H) қиймати 18,5 юқори бўлган функцияга эга бўлган системалар киради. Муҳитга кислотали хосса берувчи гидроксил гуруҳи тутган эритувчиларда (сув ва спиртларда) бундай юқори асосли системалар ҳосил қилиб бўлмайди.

Ацетилен кимёсида жуда кўп қўлланилган юқори асосли системалардан КОН-ДМСО системаси оддий, универсал ва қулай деб ҳисобланади [19-23].

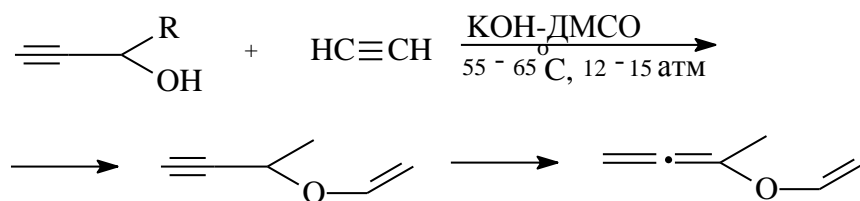
Бу системада ДМСО кислоталилиги ( $pK_a=35,1$ ), одатда кислоталик хосса 32 дан (шкала бўйича) ошмайди, бу ҳолатда димсилкалий ҳосил бўлишида ажралиб чиқадиган сувни йўқотиш чегараларини кўриш керак.



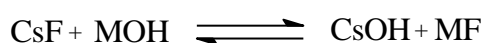
Ушбу КОН-ДМСО системасини асослигини ўзгартириб туриш мумкин. ДМСО таркибидаги сув миқдори 25% га камайтирилса система юқори асослик ( $\text{H} > 20$ ) муҳитини беради. Сув концентрацияси камайтириб бориши билан  $\text{H}$  қиймати кескин ошади ва унинг қиймати 99% ли ДМСО таркибида 30-32 га яқинлашади. КОН-ДМСО системасини яна бир хусусияти – уни автостабилизацияси: қаттиқ фаза (КОН) билан сувни (агар реакция натижасида ажралиб чиқса) бир маромда ютилиши ҳисобига уни асослиги ушлаб турилади. КОН концентрацияси суяқ фазада жуда кам (тоза ДМСО учун  $0,04 \text{ моль л}^{-1}$ ), автоматик равишда доимий ушлаб турилади.

Шундай қилиб, бу системада борадиган реакциялар қўшимча фазалараро катализ характерига эга бўлади.

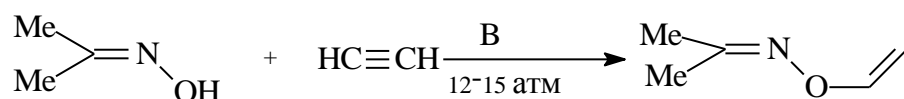
Юқори асосли катализаторлар Фаворский усулида олиб бориладиган виниллаш реакцияларининг йўналишларини кенгайтирди. Масалан, ацетилен спиртларини ацетилен билан виниллаш жараёнини одатдаги асослар (ишқорий металлларни алкоксидлари ёки гидроксидлари) иштирокида олиб борилса ҳеч қандай натижа кузатилмайди, лекин КОН-ДМСО типига юқори асосли системаларда бу реакция етарлича осон кетади. Бу жараённи ацетилен спиртини винил эфири ҳосил бўлиши босқичларида тўхтатиш анча қийин (бунинг учун махсус эҳтиёткорлик чоралари талаб қилинади). Одатда бир вақтни ўзида ацетилен аллен изомерланиши кетади ва охириги маҳсулотлар мос равишда алленил винил эфирлар ҳисобланади (унумлари 80%гача).



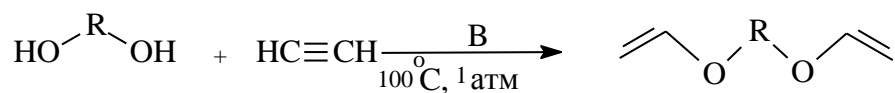
Бу реакцияни самарали томонларидан бири саноатда топилиши осон бўлган пропаргил спиртини винилоксиалленга айланиши ҳисобланади. Юқори асосларни янги авлодлари –CsF-МОН-ДМСО (М-Li,Na,K) каби каталитик системалар эндигина ишлаб чиқилди. Бу системалар КОН-ДМСО системасига нисбатан бир мунча фаол ҳисобланади. Буларни юқори фаолликка эга эканлигини цезий гидроксид (калий гидроксидга нисбатан асослилиги юқори) ҳосил бўлиши бунда эса мувозанатни кам эрувчан фторидлар, айниқса литий фторид томонига силжиши билан тушунтириш мумкин.



Иккала юқори асосли каталитик системалар КОН-ДМСО ва CsF-NaОН-ДМСО фаолликларини ацетоксимни виниллаш мисолида таққослаш шуни кўрсатдики бунда цезийли система бир мунча фаолроқ экан. Бу системада жараёни олиб бориш шароити КОН-ДМСО системасига нисбатан муқобил ҳарорат (10°C гача) паст, ацетоксим винил эфири унуми эса (20% гача) юқори натижани кўрсатади.



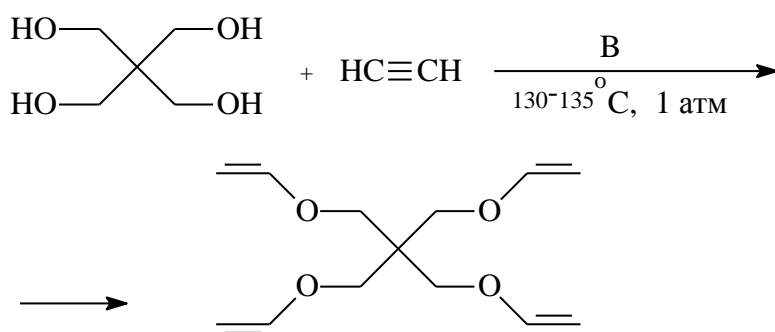
Бу икки юқори асосли каталитик системаларни фаолликлари жиҳатидан фарқи кўп атомли спиртларни виниллашда ҳам яққол кузатилди. Гликоллари 100°C ҳароратда атмосфера босимида CsF-NaОН- ДМСО системасида виниллашда дивинил эфирлар унуми 45 дан 90% гачани (гликол тузилишига боғлиқ равишда) ташкил қилди. Бу ҳолатда КОН-ДМСО системасида дивинил эфирлар унуми 10% атрофида бўлади.



R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, MeCH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>;

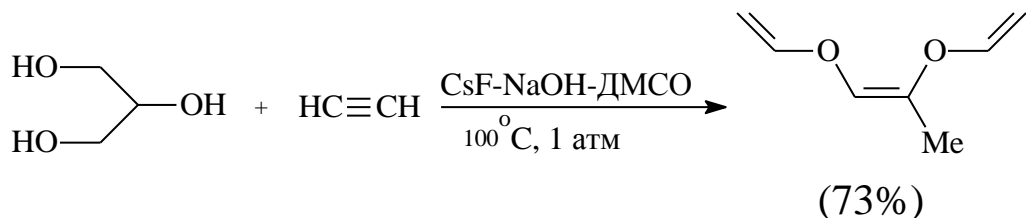
B = CsF-NaOH-DMCO, KOH-DMCO.

Пентаэритритни ацетилен билан реакцияси 150-155°C хароратда ва атмосфера босимида CsF-NaOH- DMCO системасида олиб борилганда , пентаэритрит тетравинил эфири унуми 60% кўтарилса, KOH-DMCO системасида эса 5% ни ташкил қилади.

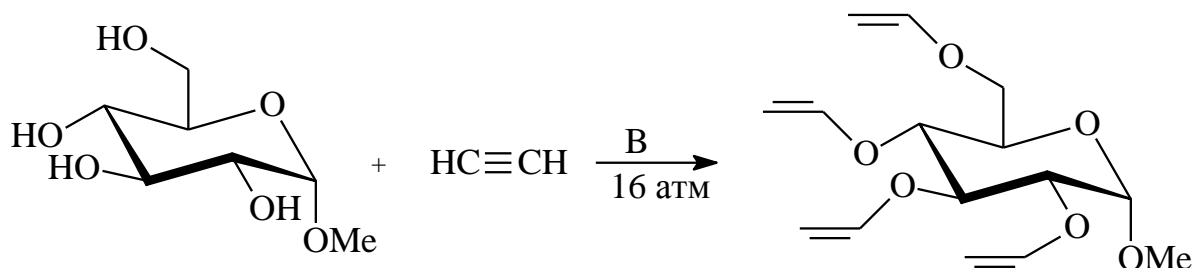


B = CsF-NaOH-DMCO, KOH-DMCO.

Глицеринни ацетилен билан CsF-NaOH-DMCO системасида виниллашда реакция маҳсулоти сифатида кутилган глицеринни тривинил эфири эмас, балки 1,2 бис (винилокси)прен-1 [23] ҳосил бўлди. Шу туфайли ушбу реакция виниллаш реакциясини элиминирланган виниллаш янги типдаги жараён эканлигини кўрсатди. Бу катализатор ўрнига KOH-DMCO системаси қўлланилганда [10] бирикма жуда кам миқдорда ҳосил бўлади.

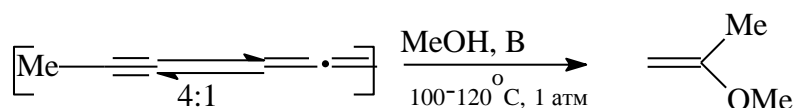


Эндиликда юқори асосли катализатордаги KOH-DMCO ва KOH-ТГФ фойдаланиб метил-α-Д-глюкозиддан тетравинилэфири синтези амалга оширилди.

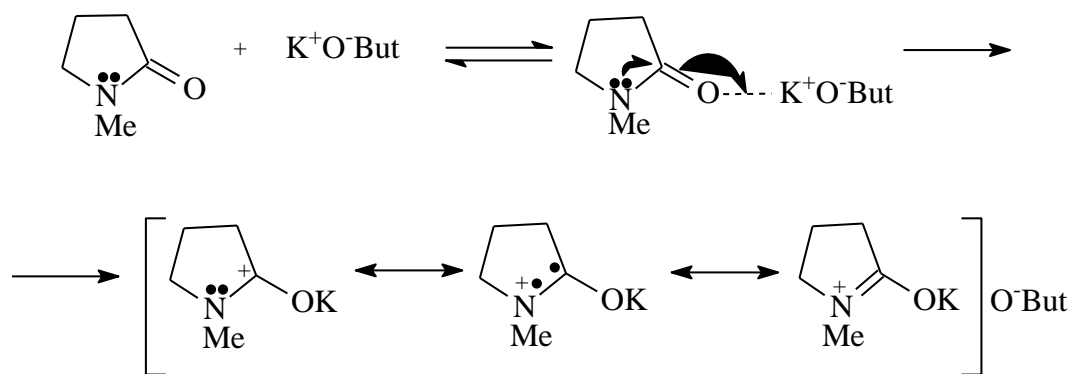


Метанолни атмосфера босимида ва 100-120°C ҳароратда метилацетилен билан (ацетилен углеводородларни топилишига кўра ) изопронениллаш жараёнини олиб боришга имкон яратувчи юқори асосли каталитик системалар ишлаб чиқилди [24].

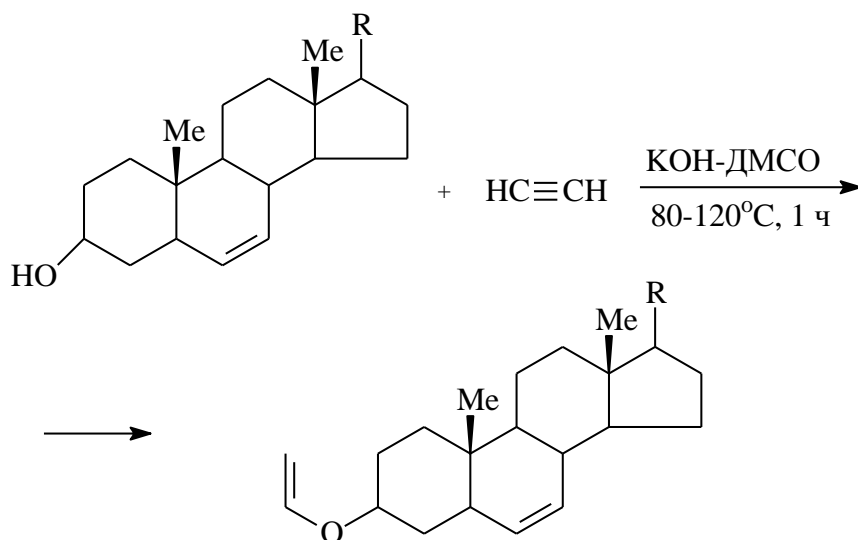
Қимматбаҳо мономер ва реагент, саноатда хушбўй моддалар витаминлар ва каротиноидлар синтезида қўлланиладиган модда келтирилган усул ёрдамида 87% унум билан синтез қилинди. Ушбу жараёнларда калий трет-алкоксидлари ва цезийни N-метилпирролидин (N-МП) билан комплекслари бир мунча фаол эканлигини кўрсатди.



Бу ҳолатлар N-МП ва алкоксидларни ўзаро зарядларини кўчиб ўтиши ҳисобига комплекс ҳосил бўлиши билан тушунтирилади. Бунда зарядни кўчиб ўтиши қуйидаги чизикларда (283,543,580 нм; ёрқин рангларда) КОВи ва N-МП эритмалари УФ-спектрида, шунингдек ИҚ-спектрда С=О гуруҳини юқори частоталарда (1683 см<sup>-1</sup>-1693 см<sup>-1</sup>) тебранишлари кузатилади.

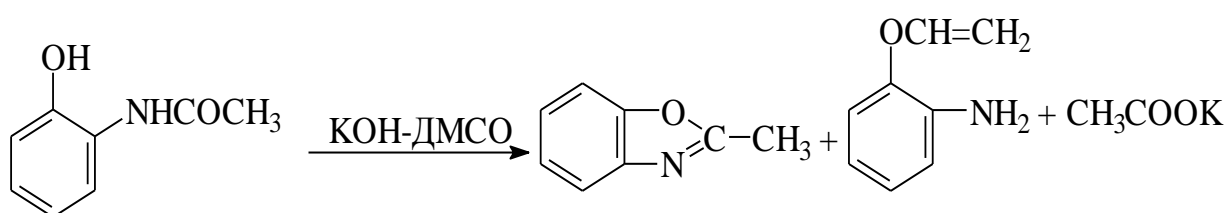


Ҳозирги вақтда КОН-ДМСО юқори асосли каталитик система виниллаш реакцияларида универсал система бўлиб ҳисобланади. Бу система ёрдамида холестеринни ҳам оддий шароитларда виниллаш реакцияси ўтказилган ва стероид қаторидаги янги бирикмалар синтези учун юқори фаолликка эга бўлган интермедиат ва мономер-оптик фаол суюқкристал хоссали винил эфери олинган. Ушбу каталитик система асосида прегненолон ва ацетилендан ўзида кетогуруҳ ва барча ассимметрик марказларни конфигурациясини сақлаган винил эфир синтез қилинди. Бу жараён-гидроксикетонни тўғридан –тўғри виниллаш учун илк намуна ҳисобланади.



## 1.2. Фенол ва унинг ҳосилаларини виниллаш реакциялари

Ушбу ишларда [25] турли хил аминофенол ва оксидифениламинларни виниллаш реакциялари ўрганилган, бунда кутилган винил эфирлар олишга эришилган. Реакция диаксан эритмасида КОН катализатори иштирокида (катализатор массаси аминофеноллар массасига нисбатан 20-25%) олиб борилган. Реакция натижасида оралиқ маҳсулотлар сифатида N-ацетил-о-аминофенолнинг винил эфири ва фенол ҳосил бўлиши аниқланган [26].

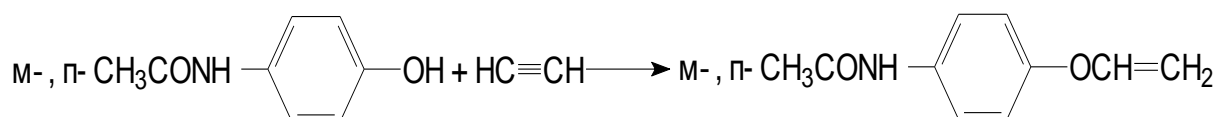


Адабиётларда аминоспиртлар (фенол азотли ҳосилалари) ва унинг гомологлари ацетилен билан каталитик виниллаш реакциялари асосан юқори босим, яъни 30-60 атм. да ишқорий шароитда ёки ишқорий муҳитга эга бўлган айрим тузлар иштирокида олиб борилган [27]. Бу эса ўз навбатида биринчидан, иқтисодий жиҳатдан сарф-харажатларнинг нисбатан юқорилиги натижасида маҳсулот тан нархи қиммитлашувига олиб келади; иккинчидан эса юқори босим остида реакцияни олиб бориш хавфсизлик нуқтаи назардан анча хавфли, яъни портлаш жараёни кузатилиш эҳтимоли кафолатланмаган. Шунингдек спиртлар, фенол ва аминофеноллар каби туркум бирикмаларни виниллаш реакциялари буғ фазада, турли хил катализаторлар иштирокида олиб борилган [28,29]. Бундан ташқари фенол ва унинг ҳосилаларини калий ишқори ва активланган кўмир иштирокида виниллаш реакциялари ўрганилган бўлиб, бунда ҳарорат 330<sup>0</sup>С да, бошланғич маҳсулотлар мол миқдорлари 1:1,5 булганда эквимольяр нисбатга нисбатан маҳсулот унуми юқори унумига эришилган [30].

Азот сақлаган ароматик бирикмалар тиббиётда кенг миқёсида фармакологик хусусиятга эга бўлиб, жумладан анестезин, новокоин, аспофен

ва фенацетиенлар оғриқни қолдирувчи ва биостимулятор хоссасини берадиган препаратлар сифатида фойдаланилади. Бундай туркум бирикмаларнинг таркибида аминофенол ҳосилалари мавжуд [31].

N-ацетоаминофенолларни босим остида ацетилен билан реакцияси ва уларнинг бир-бирига таъсирини ўрганиш натижасида уларнинг изомер винил эфирлари синтез қилинган [32].



N-ацетоаминофенолларни виниллаш реакцияларининг муқобил шароитини топиш мақсадида, жараён абсолют диоксан эритмасида олиб борилган.

N-ацетоаминофенолларни винил ҳосилалари унумига катализатор миқдори, ҳарорат ва реакция давомийликлари таъсирлари тадқиқ қилинган.

Мета- ва пара- N-ацетоаминофенолларни виниллаш реакциялари 120<sup>0</sup>С ҳароратда, 35-40% КОН ва 10% сув катализаторлигида олиб борилганда бирламчи ва иккиламчи аминогуруҳларга реакция бориши аниқланган, ҳамда юқори унум билан янги винил ҳосилалари синтез қилинган. Ҳосил бўлган маҳсулот калий гидрокорбонатдан тозаланиб, бирламчи аминогуруҳга винил гуруҳи бирикиши аниқланган. Агар сув миқдори ошириб борилса ишқорий гидролиз кетиши натижасида оралиқ маҳсулот сифатида фенол ҳосил бўлиши кузатилган [33].

Катализатор сифатида ўювчи калий ишқори фойдаланилганда, реакция аралашманинг ишқорийлиги ортиши натижасида виниллаш жараёни тезлашишига олиб келади. Шундан келиб чиқиб N-ацетоаминофенолларни виниллаш реакциялари учун катализатор сифатида ўювчи калий миқдори 20% қилиб олинганда маҳсулот унуми нисбатан максимум чиқиши аниқланган. Агар катализаторнинг миқдори 30-40% гача оширилса винил эфири ҳосил бўлиши 2-3 марта камайишига олиб келади.

Бунинг сабаби сифатида оралик маҳсулотлар, яъни калий фенолятларнинг миқдори нисбатан кўпроқ ҳосил бўлиши ва унинг гидролизга учраши қийинлашиб боради ва винил эфир ҳосил бўлишига тўсқинлик қилади.

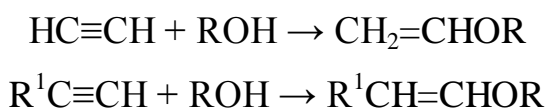
Мета- ва пара- N-ацетоаминофенолларни винил эфирлари унумига ҳароратнинг ўзгариши таъсир этади, яъни ҳарорат 160-190<sup>0</sup>С оралиғида маҳсулот унумининг 60-70% гача ошиб бориши кузатилади. Олинган натижалар асосида хулоса қилиб айтиш мумкинки, мета ва пара N-ацетоаминофенолларни винил эфирларини синтез қилиш учун юқори ҳароратда 30 минут давомида реакция олиб бориш анча самарали бўлади [34].

Мета- ва пара- N-ацетоаминофенолларни моно ва дивинил ҳосиларини синтез қилиш КОН ва ДМСО нинг ўзаро таъсири иштирокида 30-40 минут давомида 120-170<sup>0</sup>С ҳароратда олиб борилганда, маҳсулот унуми 80-90% атрофида чиқиши кузатилади. Жараёнда ДМСО реакциянинг боиришга таъсир этмаслиги аниқланган.

Фаворский биринчи бўлиб  $\alpha$ -метилэтил винил эфирини синтез қилган, шунингдек Шостаковский ва Гречёвалар  $\alpha$ -алмашинган винил эфирларни синтез қилган. Улар спиртларнинг метилацетиленон билан таъсирини ўрганган ва фақат алмашинган винил эфирлар синтез қилиб олган. Муре эса спиртларнинг фенилацетилен билан реакциясидан тузилиши жиҳатдан фарқ қиладиган винил ҳосилалар олишга эришган. Бинобарин бундай ҳолатда спирт молекуласига винил гуруҳи  $\beta$ - ҳолатда боғланган. Айрим ишларда ацетилен спиртларидан ташқари таркибида гидроксил гуруҳи ва ацетилен боғи тутган азотли бирикмалар ҳам синтез қилинган [35,36].

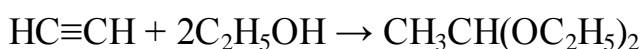
Ацетилен углеводородларни спиртлар ва бошқа гидроксил гуруҳи тутган моддалар билан реакциялари ҳам анча мукамал ўрганилган. бунда ишқорларни (КОН, NaOH) ёки ишқорий металлларнинг цианидларини ёхуд алкоголятларини каталитик таъсири натижасида ацетиленга ва унинг гомологларига спиртлар ва бошқа –ОН гуруҳи тутган органик бирикмалар уч

боғ ҳисобига бирикади (Фаворский, Шостаковский, Реппе). Ушбу жараёнларга виниллаш реакциялари дейилади ва уларнинг маҳсулотлари оддий винил эфирларидир:

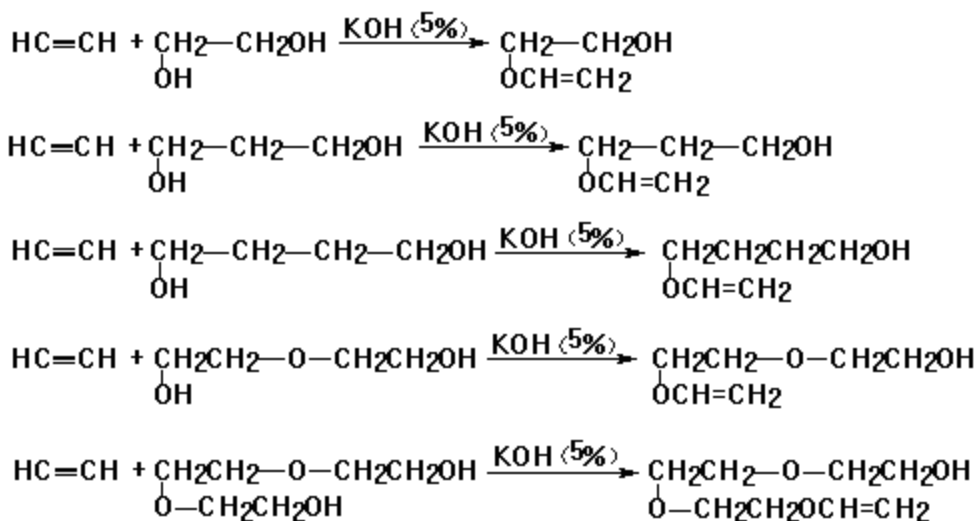


Ацетиленни бир қатор кичик молекулали алифатик спиртлар билан реакциялари саноат миқёсида ҳам амалга оширилган ва олинган винил эфирларни полимерлари кўп соҳаларда қўлланилмоқда. Бунда жараён 150-160 °С ва 4-20 атм. босимида кетади ва эфирнинг унуми 95% га етади. Ацетиленнинг конверсияси эса 20-40 %. Одатда, ацетиленнинг портлаш ҳавфини камайтириш учун у билан 10-20 ҳажмий % азот аралатирилади [37].

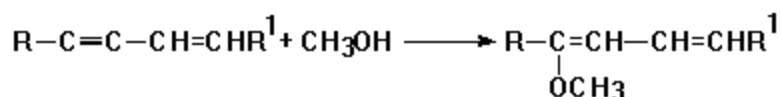
Агарда, ацетиленни спиртлар, масалан, этил спирти билан реакцияси  $\text{BF}_3$  иштирокида олиб борилса, винил эфир ўрнига ацеталдегид ҳосил бўлади:



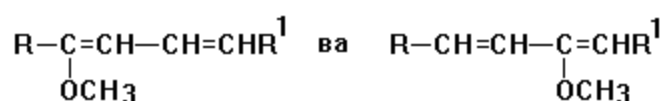
Ацетилен ва унинг айрим гомологлари таъсирида гликол ва полигликолларнинг моновинил эфирларини синтези куйидаги шароитларда кетади (KOH катализатор иштирокида, босим < 15 атм., 140-150°С):



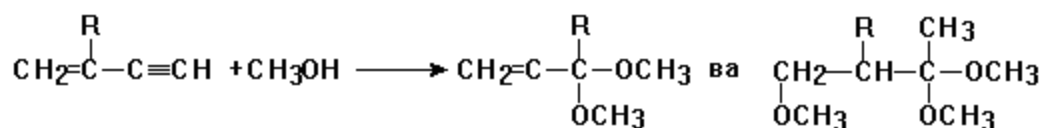
Лекин баъзан оз миқдорда дивинил эфирлари ҳам ҳосил бўлади. Ацетилен каби винил ацетиленидлар ҳам спиртлар, масалан, ҳар ҳил миқдордаги метанол билан реакцияга киришади:



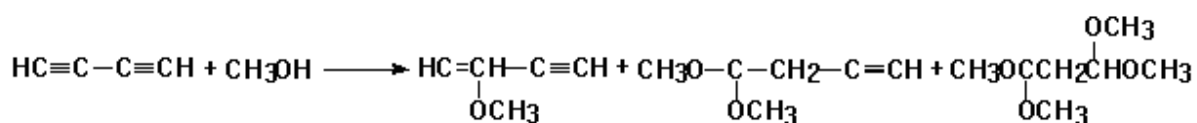
Ушбу жараён юқорироқ ҳароратда олиб борилганда ҳосил бўлган маҳсулот изомерланади ва икки ҳил бирикмани беради:



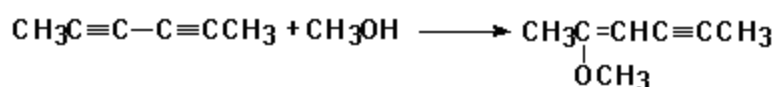
Винилацетиленларни метанол билан реакциялари 250-300<sup>0</sup>С да симоб оксиди ёки тузлари иштирокида қуйидагича кетади:



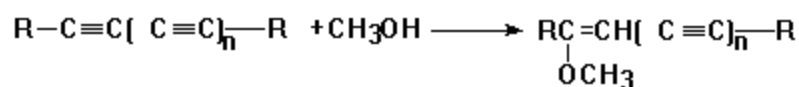
Ацетилен каби диацетилен ҳам ишқорлар таъсирида спиртлар, масалан, метанол билан осон таъсирлашади:



Диацетиленнинг ҳосилаларини метанол билан реакцияси нисбатан паст ҳароратда секин кетади. Лекин 100<sup>0</sup>С да ва ундан юқорироқда бундай моддалардан винил эфирлар синтез қилинган:



Учбоғлар сонини ошиши билан эса бундай реакцияларнинг кетиши янада осонлашади:



Бу ерда; R= -CH<sub>3</sub> ёки ўлчами C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ва n=2-4 [38].

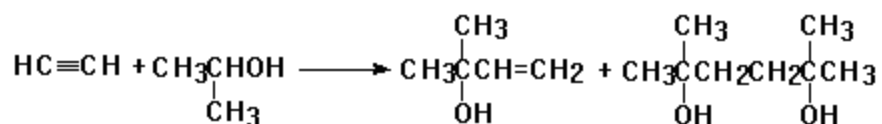
Шуни ҳам алоҳида таъкидлаш жоизки, ацетилен углеводородларда туташган уч боғлар сонини кўпайиши уларнинг нуклеофил реагентлар билан реакцияларни осонлаштиради ва аксинча, электрофил бирикиш тезлигин камайтиради. Агарда, уч боғни сони учдан ортқ бўлса электрофил реакция умуман кетмайди [39].

Ацетилен углеводородларга фенолларни бирикиши, асосан концентрланган сульфат кислота иштирокида боради:

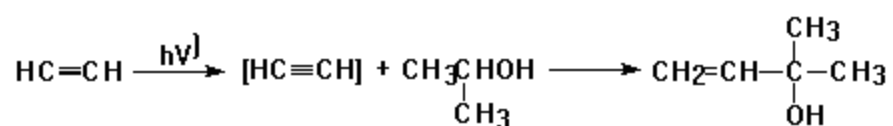


Умуман олганда ацетилен ва унинг гомологлари аллил, ҳалқали ва гетероҳалқали спиртлар, ҳамда ҳар хил феноллар билан реакциялари кам ўрганилган.

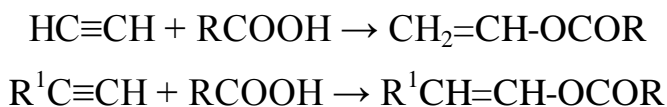
Юқорида келтирилган реакцияларнинг ҳаммаси ионли бирикишдир. Лекин, ацетилен углеводородларни –ОН гуруҳи ушлаган моддалар билан бирикиши радикал механизм билан перекислар таъсиридаги реакцияси худди шу жараёни ион механизм билан боришидан анча фарқ қилади:



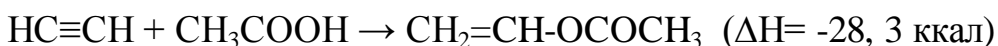
Ушбу жараёнда бошловчи (инициатор) вазифасини нур таъсирида кўзғалган ҳолатга ўтган ацетиленнинг ўзи ҳам бажариши мумкин;



Ацетилен углеводородлар карбон кислоталар билан ҳам реакцияларга киришади ва бунда, асосан, мураккаб винил эфирлар ҳосил бўлади:



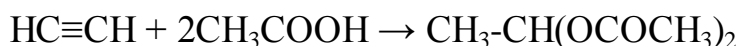
Улардан энг аҳамиятлиси ацетиленга сирка кислотани бириктириб винил ацетилен синтез қилишдир;



Винилацетатни сууюқ фазадаги синтези 60<sup>0</sup>С да симоб тузларини (масалан, ацетилсимобсулфатни) ёки мис оксидни таъсирида ва H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> муҳитида кетади. Лекин ҳозирги вақтда у саноат миқёсида, асосан, гетероген каталитик усул билан олинади [40].

Бунда реакция газ фазасида ацетилен билан сирка кислотани мол нисбатлари 3:1-4:1 ва 170-210<sup>0</sup>С да боради. Катализатор сифатида қаттиқ ўзакка (фаоллашган кўмир, силикагел, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ва бошқалар) шимдирилган рух ёки кадмий ацетатлар ёхуд H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ёки В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> қўлланилади. Улардан айниқса, карбон кислоталарни рух тузларидан фойдаланиш яхши натижаларни беради. Винилацетиленнинг унуми ацетилен бўйича 95% га ва сирка кислотаси бўйича 97-99% га тенг. Ацетиленни конверсияси 20% бўлганлигидан, унинг реакцияга кирмай қолган қисми жараёнга яна қайтарилади. Винилацетат бир қатор муҳим полимер маҳсулотларини олишда кенг қўлланилади [41].

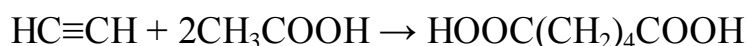
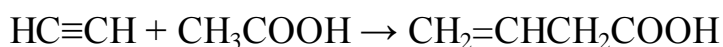
Агарда ацетиленни сирка кислота билан сууюқ фазадаги реакцияси симоб сулфат (сулфат кислота миқдorigа нисбатан 1%) иштирокида 70-85<sup>0</sup>Сда олиб борилса 91,7-97,6% этилидендиацетат ва кўшимча модда сифатида винилацетат ҳосил бўлади:



Худди шундай винилацетиленни ва ацеитленни бошқа углеводородли ҳосилалари ҳам карбон кислоталар билан осон бирикади. Лекин, бундай реакциялар кам ўрганилган [42].

Ацетиленнинг карбон кислоталар билан радикал механизми реакциялари суяқ фазада учламчи бутил перекиси иштирокида осон кетади.

Бунда ацетиленга кислотани 1 ёки 2 молекуласи бирикиши мумкин:



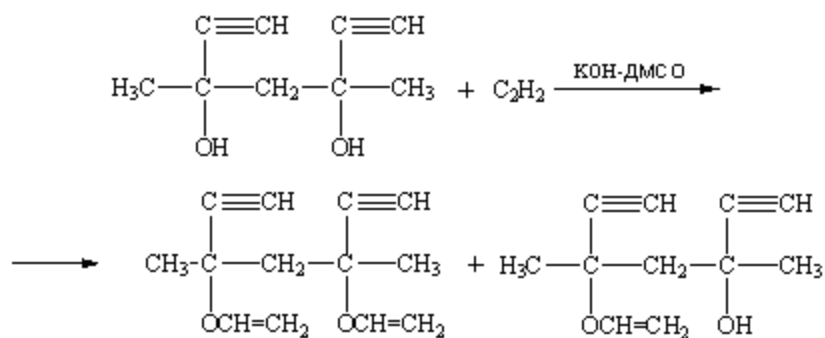
Қуйидаги жадвалда баъзи бир синтез қилинган оддий ва мураккаб винил эфирларни муҳим кўрсаткичлари келтирилган.

1-Жадвал

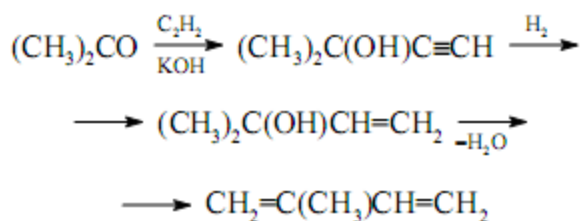
Винил эфирлар ва уларнинг айрим физик- кимёвий ҳоссалари

Эфир	Формуласи	$T_{\text{кайн.}}^{\circ}\text{C}/\text{мм}$	$d_4^{20}$ , г/с м <sup>3</sup>	$n_D^{20}$
Винилметил	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$	5,5/760	0,7725	1,373
Винилэтил	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	36,0-36,1/760	0,7531	1,3739
Винил-н-пропил	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$	65,0-65,1/760	0,7678	1,3922
Винил-н-бутил	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$	93,7-93,8/760	0,7792	1,4029
Винил-изо-бутил	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	83,0-83,1/760	0,7682	1,3990
Винилфенил	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	155-156/760	0,9767	1,5225
Винилацетат	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{COCH}_3$	73/760	0,9342	1,3958
Винилбензоат	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{COC}_6\text{H}_5$	80/12	0,8994	1,5259
Винилстеарат	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{COC}_{17}\text{H}_{35}$	167/2	0,8517	1,4423

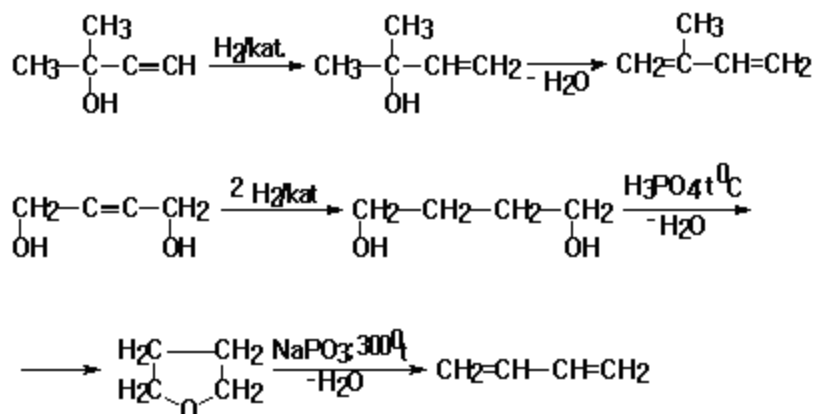
Ацетилен спиртларини КОН катализатори иштирокида ва ДМСО эритувчи муҳитида ацетилен билан реакцияга киришиб, ацетилен спиртларини винил эфирларини ҳосил қилади [43].



Ацетилен ва алкинларни кўп миқдордаги КОН катализатори иштирокида алдегид ва кетонлар билан таъсирлашиш реакцияси биринчи марта А.Е.Фаворский томонидан 1905 йилда очилган (Фаворский реакцияси). Кейинчалик эса изопрен синтези методини таклиф қилди [44].



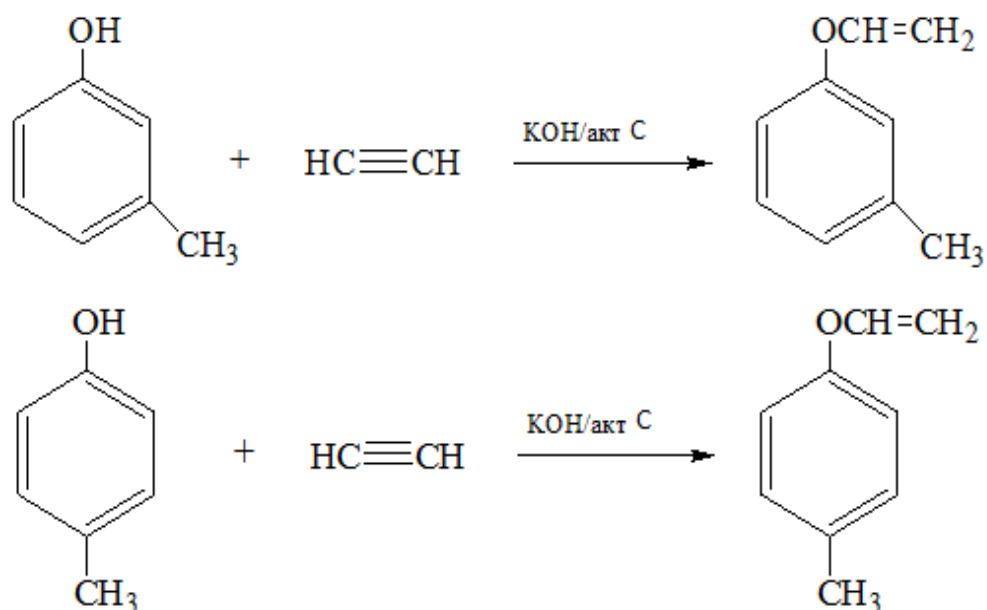
Ацетилен спиртлари ва гликолларидан бир қатор органик синтезларда фойдаланилади. Мисол учун, изопрен, тетрагидрофуран ва дивинил олишда ацетилен спиртлари ишлатилади .



## II БОБ. ОЛИНГАН НАТИЖАЛАР ВА УЛАРНИНГ МУҲОКАМАСИ

Адабиётларда фенол асосидаги винил бирикмалар синтези хақида маълумотлар мавжуд бўлиб уларнинг синтези гомоген шароитда юқори босимда олиб борилган. м- ва п- крезолнинг гетероген-каталитик виниллаш реакцияси ўрганилмаган. Гетероген-каталитик виниллашда маҳсулотнинг чиқиш унуми активланган кўмирга шимдирилган КОН катализаторининг миқдорига, температура ва крезолнинг табиатига таъсири тажриба қисмда кўрсатиб ўтилган.

м- ва п- крезолнинг ацетилен билан гетероген шароитда ўзаро таъсирлашувидан уларнинг винил эфирлари олиниши тажрибада кўрсатиб берилган. Реакциянинг умумий схемаси қуйидагича:



## 2.1. *m*- ва *n*- крезолнинг винилланишида катализатор

### миқдорининг таъсири

Ишда фаолланган кўмирга юттирилган КОН нинг оптимал миқдори аниқланди. Гетероген-каталитик виниллаш жараёни катализатори КОН миқдорига боғлиқ равишда *m*-крезолнинг винил эфирининг чиқиши 20-58,2% га, *n*-крезолнинг винил эфирининг чиқиши 12,2-51,4% га (крезол массасига нисбатан) ўзгарди. Олинган натижалар 1- жадвал ва 1- расмда келтирилган.

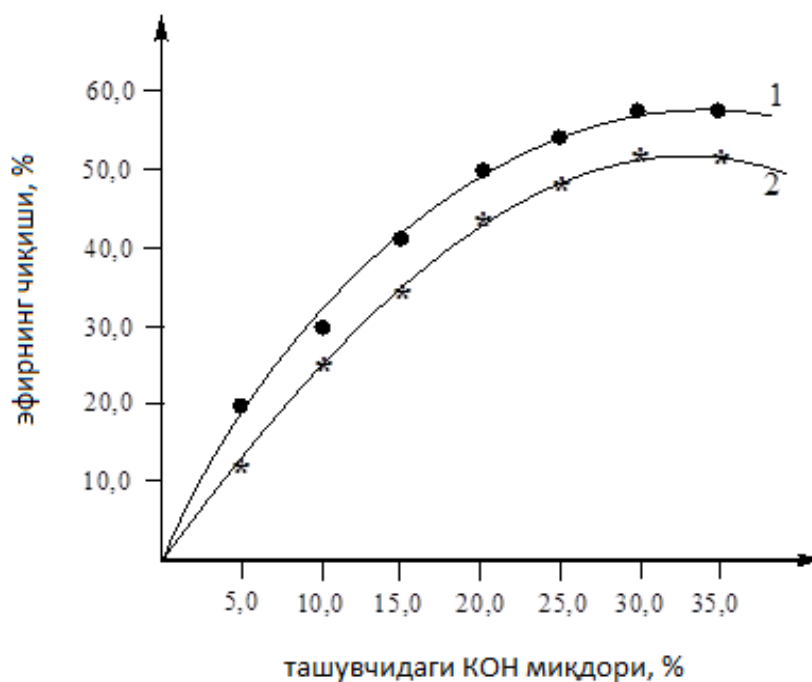
2-Жадвал

*m*- ва *n*-крезолни виниллаш реакциясининг фаолланган кўмирга юттирилган катализатор (КОН) миқдорига таъсири

Фаоллантирилган кўмирга юттирилган катализатор КОН миқдори, масс %	Винил эфирнинг унуми, %
<b><i>m</i>-крезолни виниллаш</b>	
5,0	20,0
10,0	35,0
15,0	42,0
20,0	50,0
25,0	54,2
30,0	58,2
35,0	58,0
<b><i>n</i>-крезолни виниллаш</b>	
5,0	12,2
10,0	25,0
15,0	34,2
20,0	43,4
25,0	48,6
30,0	51,4
35,0	50,6

Тажрибада олинган маълумотлардан кўриниб турибдики, *m*- ва *n*-крезолни виниллашдан чиқадиган эфирнинг унуми активланган кўмирга юттирилган катализатор КОН миқдорига боғлиқ. Винил эфирнинг унумига қараб қуйидаги хулоса келиб чиқади. Юттирилган катализатор КОН массаси 30% гача оширилиши билан эфирнинг чиқиши ортиб боради, 30% дан ортгандан сўнг уним яна камаяди.

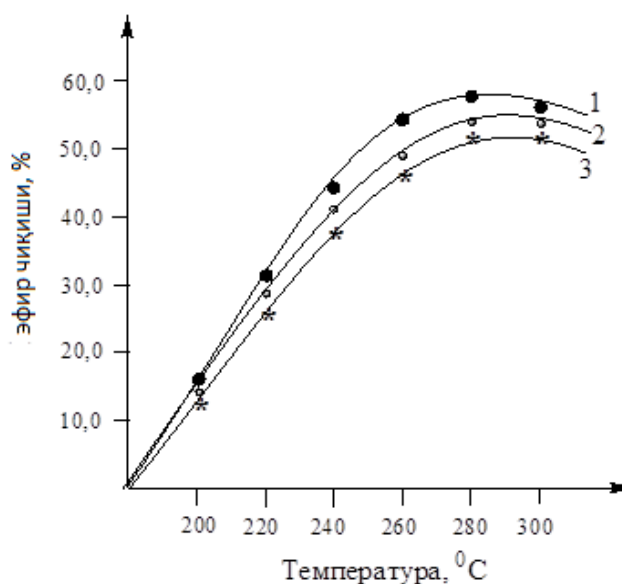
Қуйидаги расмдан ҳам кўриниб турибдики, шимдирилган катализатор масса жиҳатидан 30% бўлганда энг актив бўлиб шу ҳолатда винил эфирнинг унуми максимал бўлаи.



1-Расм. Виниллаш жараёнида эфирнинг унумига катализатор КОН миқдорининг таъсири (температура – 280<sup>0</sup>С):  
1) *m*-крезол: 2) *n*-крезол.

## 2.2. *m*- ва *n*- крезолни винилланиш жараёнига ҳарорат таъсири

Ҳароратнинг таъсирини ўрганиш мақсадида *m*- ва *n*-крезолни виниллаш 200-300<sup>0</sup>С интервалида амалга оширилди. Олинган натижалар 2,3- жадвал ва 2- расмда келтирилган.



Расм-2. Ҳароратнинг винил эфири унумига таъсири:  
1- *m*-крезол; 2) *o*-крезол; 3) *n*-крезол

3-Жадвал

*m*-Крезолни гетероген-каталитик виниллашда *m*-крезол винил эфирининг унумига ҳароратнинг таъсири (катализатор КОН (30%)/фаолланган кўмир)

Температура, °C	<i>m</i> -крезолнинг винил эфирининг чиқиши, %
200	16,5
220	31,6
240	44,0
260	54,2
280	58,2
300	56,4

Тажрибада олинган маълумотлардан кўришиб турибдики, винил эфирнинг чиқиши 200<sup>0</sup>С дан 280<sup>0</sup>С гача ортиб боради, кейин эса камая бошлайди.

4-Жадвал

*n*-крезолни гетероген-каталитик виниллашда *n*-крезол винил эфирининг унумига ҳароратнинг боғлиқлиги (катализатор КОН (30%)/фаолланган кўмир)

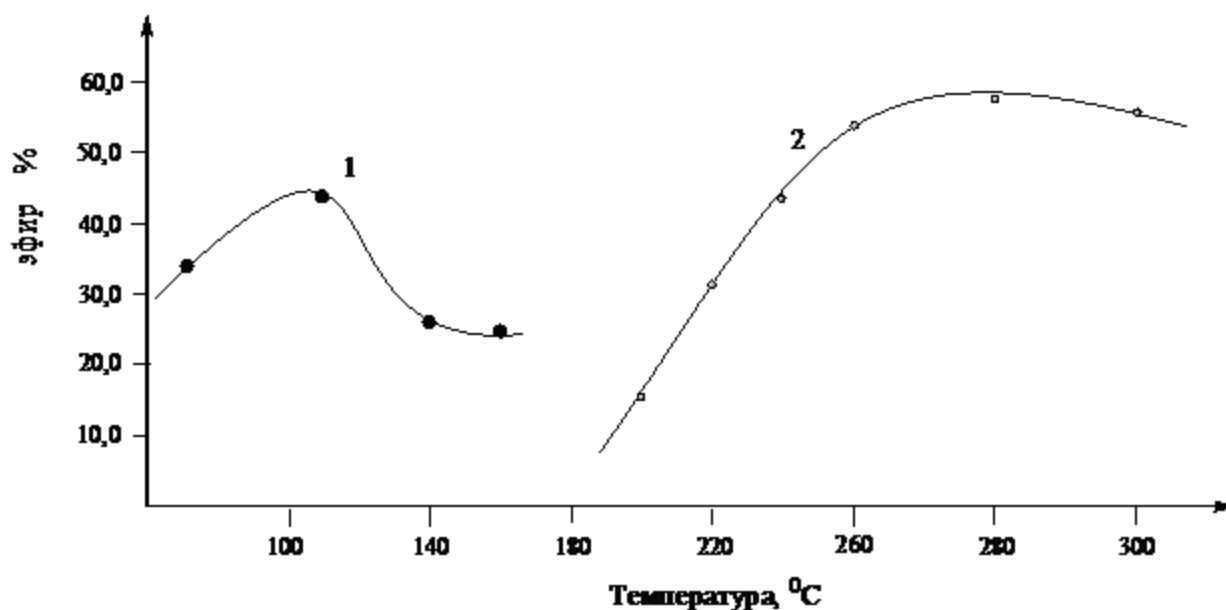
Температура, °С	<i>n</i> -крезолнинг винил эфирининг чиқиши, %
200	12,0
220	25,2
240	37,1
260	46,5
280	51,4
300	50,4

5-Жадвал

*m*-Крезолни турли усуллар билан виниллаш маълумотларини солиштириш

Температура, °С	<i>m</i> -Крезол винил эфири унуми, %
<b>Гомоген-каталитик виниллаш</b>	
85	34,2
110	43,4
140	25,6
160	25,0
<b>Гетероген-каталитик виниллаш</b>	
200	16,5
220	31,6
24	44,0
260	54,2
280	58,2
300	56,4

Крезолни виниллаш жараёнини таққослвш мақсадида гомоген ва гетероген виниллаш амалга оширилди. *m*-крезолни гетероген ва гомоген каталитик виниллаш жараёнининг температурага таъсири натижалари 5- жадвал ва 3-расмда келтирилган.



3-Расм. *m*-Крезолни турли усуллар билан виниллаш маҳсулоти винил эфирнинг унумига ҳароратнинг таъсири:  
1- гомоген; 2- гетероген

Гетероген-каталитик виниллаш жараёнида *m*-крезолнинг винил эфири энг юқори чиқиш унуми 58.2% ни, гомоген-каталитик виниллаш жараёнида уним 43.4% ни ташкил этди. Демак, гетероген-каталитик виниллаш жараёнининг унуми гомоген-каталитик виниллаш жаарёнига нисбатан анчагина юқори.

Шуни таъкидлаш керакки, жараённинг бориши хароратга ва реакцияни ўтказиш усулига ҳам боғлиқ. Гетероген каталитик усулда маҳсулотнинг унуми харорат муқобил қийматгача (280°C) гача ошиши билан маҳсулот унуми ошиб боради, сўнгра хароратнинг янада ошиб бориши деярли таъсир этмайди. *m*-крезолни гомоген каталитик виниллашдв эса унинг винил эфири

унуми харорат ошиши билан максимум орқали ўтади. Маҳсулотнинг максимал унуми  $110^{\circ}\text{C}$  хароратга тўғри келади. Хароратнинг янада ошиши эса маҳсулот унумининг кескин камайишига олиб келади. Гомоген каталитик усулда *m*-крезолни виниллашни хароратга таъсири ацетиленнинг эрувчанлиги билан тушунтирилиши мумкин, яни харорат ортиши билан ацетиленнинг эрувчанлиги камаяди, лекин маълум хароратгача унинг эритмадаги концентрацияси етарли миқдорда бўлади. Маълум бир юқори хароратда эса эрувчанлиги кескин камаяди ва маҳсулот унумининг камийишига сабаб бўлади.

Келтирилган кинетик натижалардан кўринадикки, крезол молекуласида метил гурухининг гидроксил гуруҳига нисбатан халқадаги ҳолати виниллаш реакциясининг боришига таъсир қилади. Ўрганилган крезолларнинг виниллаш реакциясига нисбатан қуйидаги қаторни ташкил этади: *m*-крезол > *o*-крезол > *p*-крезол.

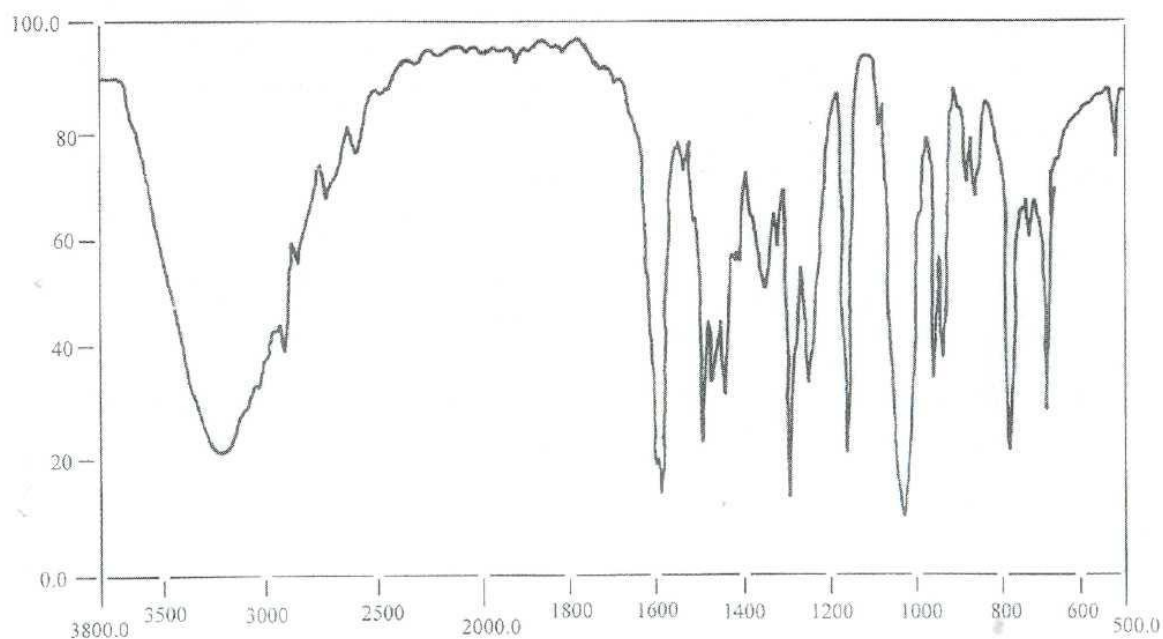
Крезолларнинг винил эфирини гетероген шароитда ҳосил бўлиши гомоген усулдаги сингари крезолнинг калийли тузи ҳосил бўлиши ва унинг ацетилен молекуласи билан таъсирлашиши орқали боради. Фақат бу ҳолат фаолланган кўмирга шимдирилган қаттиқ катализатор сиртида КОН билан адсорбцияланган ацетилен иштирокида боради.

Синтез қилинган моддалар – *m*- ва *p*-крезолларнинг винил эфирлари структураси ИК-спектроскопия методдан фойдаланиб исботланди.

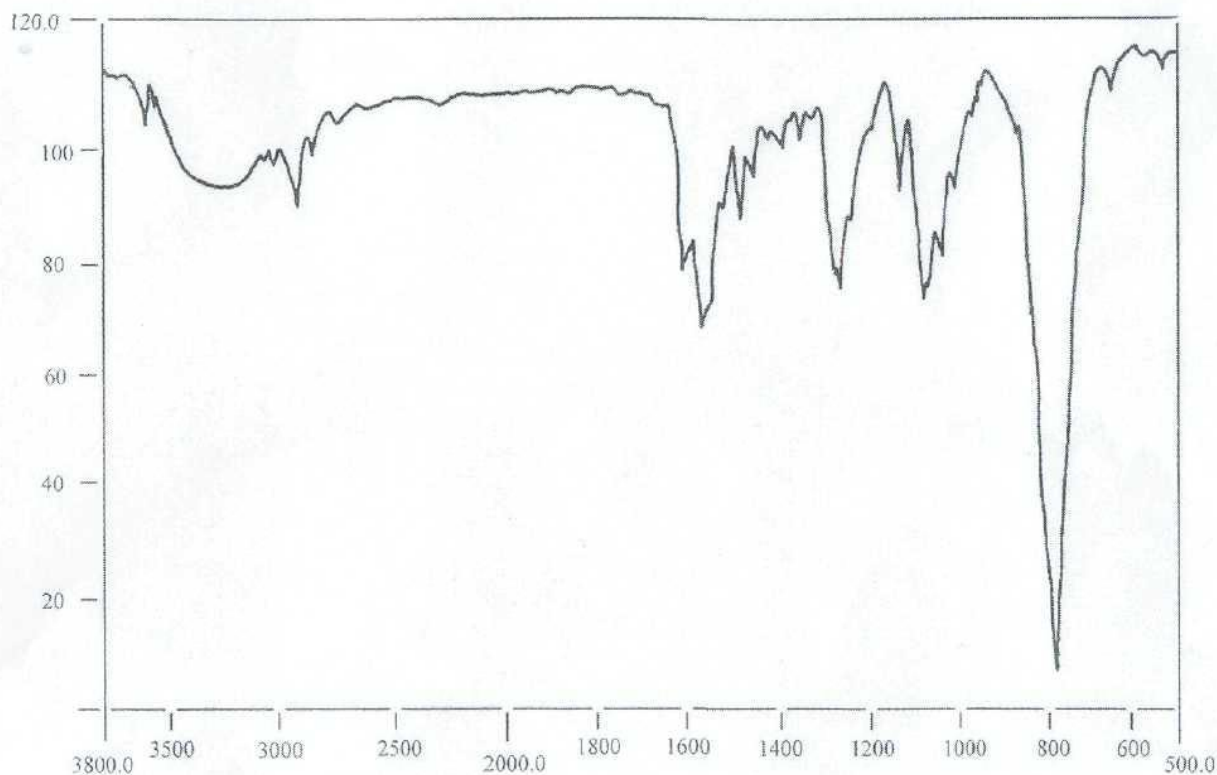
*m*-крезол винил эфирининг ИК-спектрида(рас.4.) қуйидаги ютилиш соҳалари намоён бўлди. Винил гуруҳидаги қўшбоғнинг валент тебраниши  $1680-1620\text{ см}^{-1}$  соҳада, эфир группа(C-O-C) нинг валент тебраниши  $1270-1230\text{ см}^{-1}$  соҳада , 1.3-алмашинган ароматик халқанинг деформацион тебраниши  $810-750\text{ см}^{-1}$  ва  $725-680\text{ см}^{-1}$  соҳада намоён бўлди.

*p*-крезол винил эфирининг ИК-спектрида(рас.5.) қуйидаги ютилиш соҳалари намоён бўлди. Винил гуруҳидаги қўшбоғнинг валент тебраниши  $1650-1600\text{ см}^{-1}$  соҳада, эфир группа(C-O-C) нинг валент тебраниши  $1150-1250$

см<sup>-1</sup> соҳада , 1,4-алмашинган алмашинган ароматик халқанинг деформацион тебраниши 800-860см<sup>-1</sup> соҳада намоён бўлди.



4-Расм. м-Крезол винил эфири ИҚ-спектри.



5-Расм. п-крезол винилэфири ИҚ спектри .

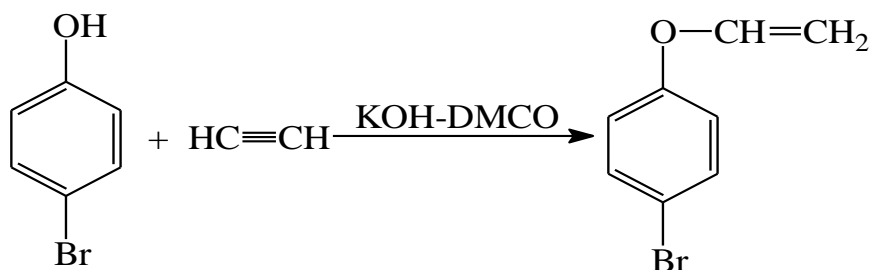
### **2.3. *n*- Бромфенолни ацетилен иштирокида виниллаш жараёнига таъсир этувчи омиллар**

Феноллар ва уларнинг ҳосилаларини, жумладан п-бромфенолни гомоген фазада КОН-ДМСО юқори асосли системасида ацетилен билан бирикиш реакцияси олиб борилди ва унинг винил эфири ҳосил қилинди. Винил эфири ҳосил бўлиш унумига таъсир этувчи асосий омиллар; реакция давомийлиги, ҳарорат, эритувчи ва катализаторлар табиати таъсири атрофлича ўрганилди ва таҳлил қилинди.

1-Жадвалда п-бромфенолни ацетилен иштирокида виниллаш реакциясида маҳсулот унумига катализатор ва эритувчи табиати таъсири ўрганилган. Жараён учун ҳарорат  $125^{\circ}\text{C}$ , реакция давомийлиги 8 соат қилиб

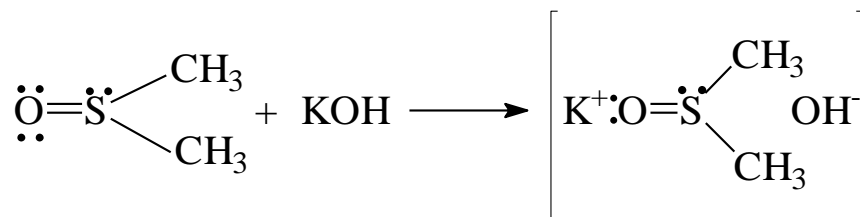
олинди. Эритувчи сифатида ДМСО, ДМФА, толуол ва бензолдан фойдаланилди, катализатор LiOH, NaOH ва KOH лар қўлланилди.

Реакция схемаси:

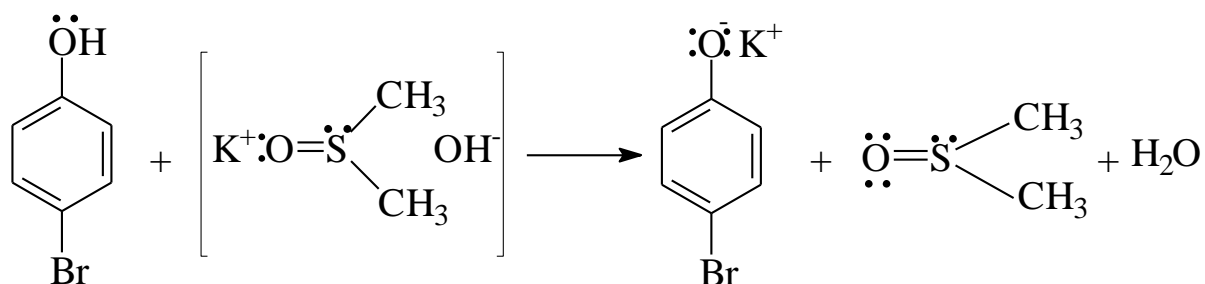


Адабиёт манбаларига таянган ҳолда *p*-бромфенолнинг винил эфири синтези реакцияси меҳазми қуйидагича таклиф этилди.

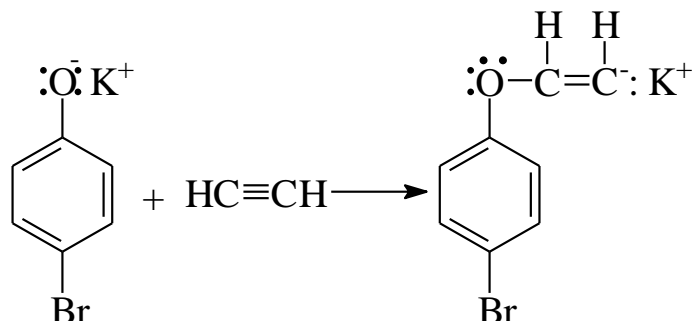
Реакциянинг дастлабки босқичида эритувчи ДМСО ва калий ишқори ўзаро таъсирлашиб юқорли асосли система, яъни оралик комплекс ҳосил қилади:



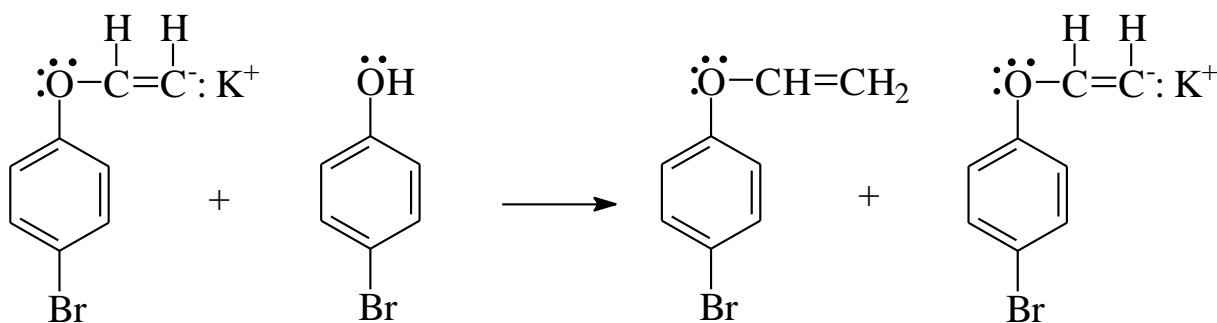
Ҳосил қилинган оралик комплекс *p*-бромфенол билан реакцияга киришади ва *p*-бромфенолнинг калийли тузи, яъни калий *p*-бромфенолят ҳосил қилади [75,76].



Реакциянинг кейинги босқичида ҳосил бўлган п-бромфенолнинг калийли тузи ацетилендаги учбоғга “нуклеофил бирикиш” содир бўлади ва оралик металл комплекс ҳосил бўлади.



Оралик металл комплекс п-бромфенол билан таъсирлашиб п-бромфенолнинг винил эфирини ҳосил қилади.



5-жадвалда реакция натижасида ҳосил бўлган винилокси п-бромбензол ва реакцияга киришмаган п-бромфенол, ҳамда қўшимча маҳсулотларнинг унуми берилган. Катализаторлар сифатида LiOH, NaOH ва KOH лардан фойдаланилган. LiOH дан фойдаланилганда маҳсулот унуми жуда паст чиққанлиги сабабли жадвалда келтирилмаган. Нисбатан асослилиги юқори бўлган KOH қўлланилганда эса маҳсулот унуми максимум оралиги ўтиши кузатилди. Масалан, эритувчи сифатида ДМФА дан фойдаланилганда NaOH катализаторлигида винил эфири унуми 21,5 % га тенг бўлган бўлса, KOH да эса маҳсулот унумининг 5,2% га ортиши, яъни 26,7% унум билан винил эфири синтез қилинган. Бунга сабаб KOH нинг фойдаланилган катализаторларга нисбатан асослилиги юқори эканлигидир.

П-Бромфенол винил эфири унумига катализатор ва эритувчи табиати таъсири (реакция давомийлиги 8 соат, ҳарорат 125<sup>0</sup>С)

Эритувчи	п-бромфенол винил эфири, %	п-бромфенол, %	Қўшимча маҳсулотлар, %
Катализатор NaOH			
ДМСО	26,6	26,8	21,4
ДМФА	21,5	38,2	22,3
Толуол	8,8	46,3	44,9
Бензол	8,1	48,7	43,2
Катализатор КОН			
ДМСО	35,2	27,7	10,6
ДМФА	26,7	34,8	17,0
Толуол	11,2	42,5	46,3
Бензол	10,4	45,4	44,2

Жадвалда келтирилганидек катализатор КОН қўлланилганда қўшимча маҳсулотларнинг натрий ишқори қўлланилгандагига қараганда нисбатан кам чиққанлиги аниқланди, яъни КОН да реакция натижасида ҳосил бўладиган қўшимча маҳсулотлар фенол, алкоголят, миқдори 17,0% га, NaOH да эса 22,3% билан чиқиши кўрсатилган. Реакцияда калий алкоголятининг асослилиги ва реакция фаоллиги натрий алкоголятига нисбатан анча юқоридир. Бу эса ўз навбатида винил эфир ҳосил бўлишига сезиларли даражада таъсир этади. Бундан ташқари катализатор сифатида натрий ишқоридан фойдаланилганда п-бромфенолнинг реакцияга киришмай қолган миқдори КОН қўлланилганга нисбатан кўплиги аниқланди.

Адабиётлардан маълумки кимёвий синтезлар учун эритувчи танлаш муҳим аҳамиятга эга. Ундан келиб чиққан ҳолда п-бромфенолни виниллаш

реакцияси турли хил эритувчилар иштирокида олиб борилди. Эритувчилар сифатида ДМСО, ДМФА, толуол ва бензолдан фойдаланилди. Олиб борилган илмий изланишлар натижаларига кўра катализатор сифатида юқоридаги ишқорлар қўлланилганда металл ионининг радиуси ошиши билан ишқорнинг виниллаш жараёнига нисбатан каталитик фаоллиги ортиши юқорида атрофлича баён этилди. Эритувчи сифатида толуолдан фойдаланилганда маҳсулот унуми ДМСО ва ДМФА га нисбатан анча кам чиқиши аниқланди. Винил эфирлар унуми ДМФА ва ДМСО эритувчиларидан фойдаланилганда анча юқори чиқиши кузатилди. Маҳсулот унуми ДМФА га нисбатан ДМСО дан фойдаланилганда ошиб борди. Масалан, реакция давомийлиги 8 соатда эритувчи ДМФА да катализатор NaOH да 21,5% ни ташкил этди. KOH да эса максимум 26,7% унум билан винил эфир ҳосил бўлди. Шунингдек эритувчи ДМСО дан фойдаланилганда NaOH да 26,6 ва KOH да эса п-бромфенол винил эфири ҳосил бўлиш унумининг 35,2% га ортиши кузатилди. ДМФА га нисбатан ДМСО да маҳсулот унуми юқори унумига сабаб ДМСО катализаторлар билан бирикиб юқори асосли система ҳосил қилишидир. Демак п-бромфенолни виниллаш реакцияси учун эритувчи ДМСО, катализатор калий ишқори қўлланилган ҳолат энг самарали ҳисобланди. Бунда маҳсулот унуми нисбатан юқори 35,2% бўлишга эришилди.

Амалга оширилган илмий тадқиқот натижалари асосида п-бромфенолни виниллаш жараёни учун катализатор KOH, эритувчи ДМСО дан фойдаланиш самарали ҳисобланди. Шундан келиб чиққан ҳолда KOH катализатори иштирокида, ДМСО эритмасида п-бромфенолни винил эфир унумига реакция давомийлиги ва ҳарорат таъсирлари ўрганилди (7-жадвал).

Тадқиқотлар 4- 10 соат оралиғида, 75- 145<sup>0</sup>С ҳароратларда ўтказилди. Олинган натижалар шунни кўрсатдики реакция давомийлиги ва ҳарорат ошиб бориши билан маҳсулот унуми максимум оркали утади. Масалан, ҳарорат 75 дан 125<sup>0</sup>С гача оширилганда реакция 4 соатда олиб борилганда маҳсулот унуми 8,8 дан 20,9% гача ошди. Реакция давомийлиги 4 дан 8 соатга

оширилганда 85<sup>0</sup>С да 11,1 дан 18,3%га, 105<sup>0</sup>С да эса 13,0 дан 23,7% ёки 125<sup>0</sup>С да эса 20,9 дан 35,2% гача п-бромфенолни винил эфири унумининг ўсиши кузатилди. п-Бромфенолни ацетилен билан виниллаш реакцияси устида олиб борилган илмий тадқиқот натижалари асосида шундай хулосага келиндики, жараён катализатор КОН, эритувчи ДМСО ва реакция давомийлиги 8 соатда, ҳарорат 125<sup>0</sup>С да маҳсулот энг юқори унум билан чиқиши (35,2%) кузатилди. Виниллаш реакцияси учун ҳарорат ва реакция давомийлигининг янада ортиши, масалан ҳарорат 145<sup>0</sup>С, реакция 8 соат давомида, маҳсулот унуми 31,6% гача камайиши аниқланди. Бунинг сабаби виниллашда ҳарорат ортиши билан ацетиленнинг эрувчанлиги кескин камаяди ва п-бромфенол молекуласига таъсири камаяди.

7-Жадвал

П-бромфенолнинг винил эфири унумига  
 ҳарорат ва реакция давомийлиги таъсири  
 (катализатор КОН 20 масса.%, эритувчи ДМСО)

Реакция давомийлиги, соат	Ҳарорат, <sup>0</sup> С	п-бромфенолнинг винил эфири унуми, %
4	75	8,8
	85	11,1
	105	13,0
	125	20,9
	145	17,6
6	75	13,2
	85	16,4
	105	19,0
	125	28,5
	145	24,0
	75	14,4

8	85	18,3
	105	23,7
	125	35,2
	145	31,6
10	75	13,5
	85	17,5
	105	21,7
	125	34,1
	145	29,1

п-Бромфенол винил эфири синтезига катализатор миқдори таъсирлари ўрганилди. Жараён учун ҳарорат 125<sup>0</sup>С, реакция давомийлиги 8 соат қилиб танлаб олинди, эритувчи сифатида ДМСО дан фойдаланилди (3-Жадвал).

8-Жадвал

п-Бромфенол винил эфири унумига катализатор миқдори таъсири  
(катализатор КОН, ҳарорат 125<sup>0</sup>С, реакция  
давомийлиги 8 соат, эритувчи ДМСО)

КОН миқдори, п- Бромфенол массасига нисбатан %	п-бромфенол винил эфири, %	Калий фенолят, %	Қўшимча маҳсулотлар, %
10	28.5	32,1	39,4
20	35,2	36,5	28,3
30	37.4	44,9	17,7
40	38.5	47,6	13,9

Катализатор миқдорининг ўрганилган ораликда (10-40%) ошиб бориши билан маҳсулот унумининг олиб бориши кузатилди.

*p*-Бромфенолни виниллаш реакцияси учун умумий хулоса куйидагича таклиф этилди. Унга кўра ҳарорат 125<sup>0</sup>С, реакция давомийлиги 8 соат, эритувчи ДМСО, катализатор КОН *p*-бромфенол массасига нисбатан 20% қилиб олинган ҳолат жараён учун энг муқобил шароит қилиб танланди. Бунда *p*-бромфенол винил эфири энг максимум 35,2% унум билан чиқди.

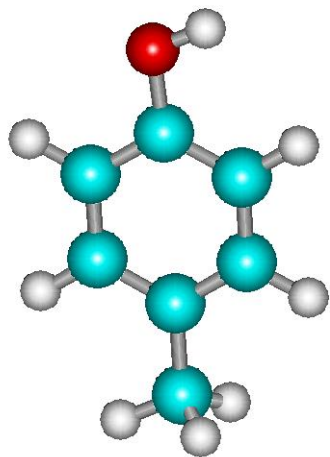
КОН нинг 10-20 % оралиғида ошиб бориши Маҳсулот унумига сезиларли таъсир кўрсатди. Винил эфирининг унуми мос равишда 28.5% ва 35.2 % ни ташкил этди. Катализатор миқдорининг янада оширилиши эса Маҳсулот унумига кам таъсир кўрсатди. Олинган натижалар асосида айтиш мумкинки катализаторнинг эффектив миқдори 20% ни ташкил этади.

#### **2.4. Бирикмаларнинг электрон тузилиши ва квант-кимёвий ҳисоблашларини ўрганиш**

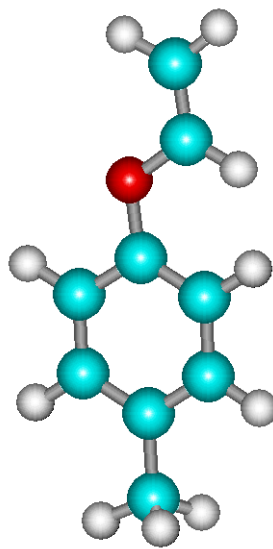
Молекуланинг фаоллиги ва кимёвий хоссалари шунингдек реакция қобилияти тадқиқ қилинаётган молекуладаги атомлар электрон зичлигининг тақсимланишига кўп жихатдан боғлиқ.

Шу билан боғлиқ ҳолда биз айрим фенол ҳосилалари: *o*-, *m*-, *p*-крезоллар, *p*-бромфенол, 2,4-дибромфенол, *p*-нитрофенол, пентахлорфенол ва уларнинг винил эфирларининг электрон тузилиши геометрияси ва ўтказилган квант-кимёвий ҳисоблашларини тадқиқ қилдик.

Мисол сифатида *p*-крезол ва унинг винил эфирини геометрияси ва унинг электрон тузилишини РМЗ ярим эмпирик квант-кимёвий усул асосида ўрганиш натижаларини келтирдик. (расм. 6-8).

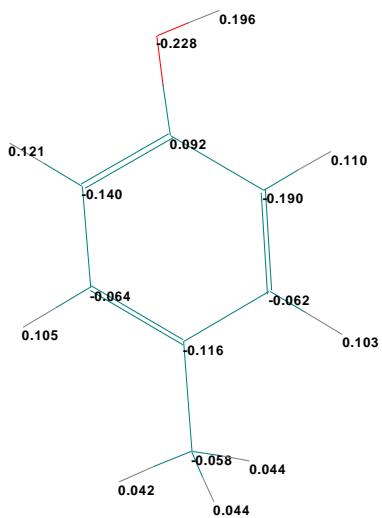


A

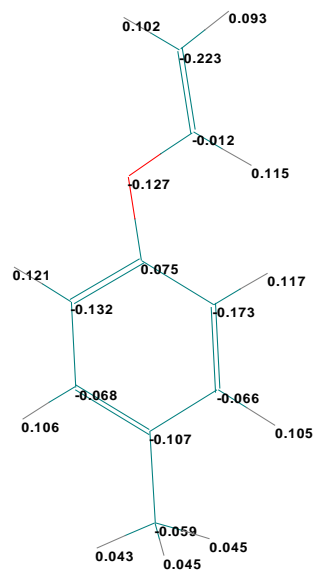


Б

**6-Расм. п-крезол (А) ва унинг винил эфири (Б) молекуласининг 3D структураси**

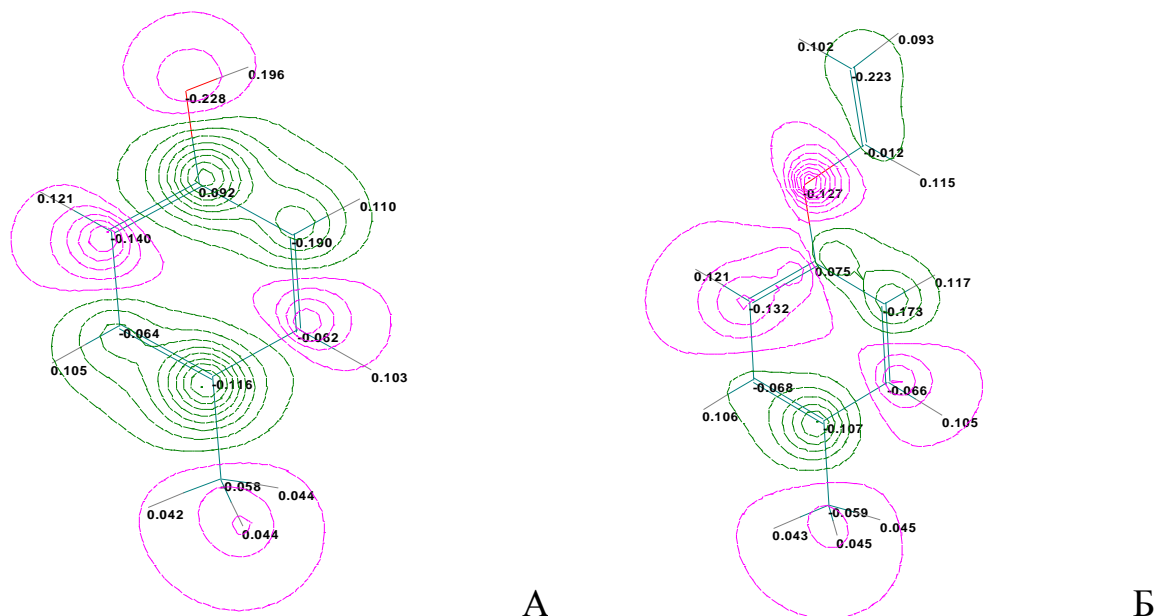


A



Б

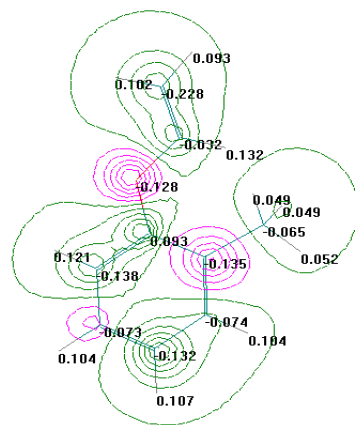
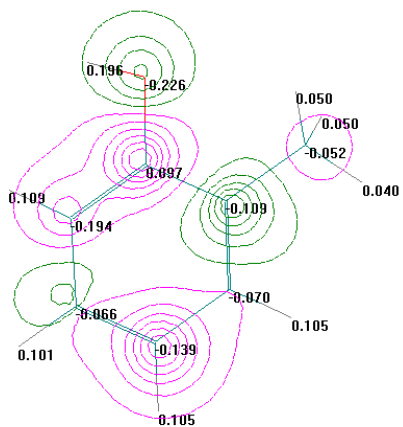
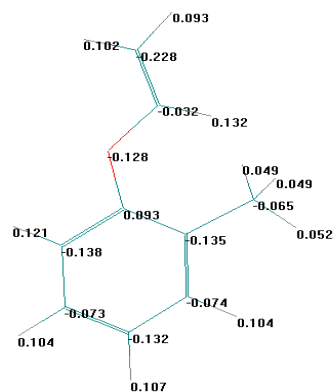
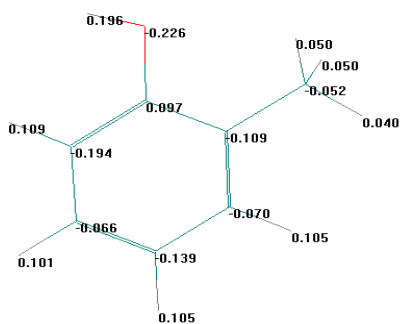
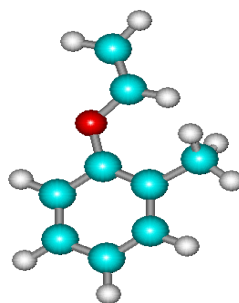
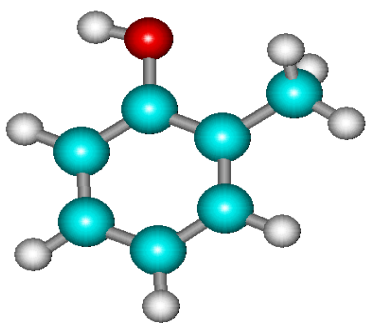
**7-Расм. п-крезол (А) ва унинг винил эфири (Б) молекуласидаги атомларда зарядларнинг тақсимланиши**



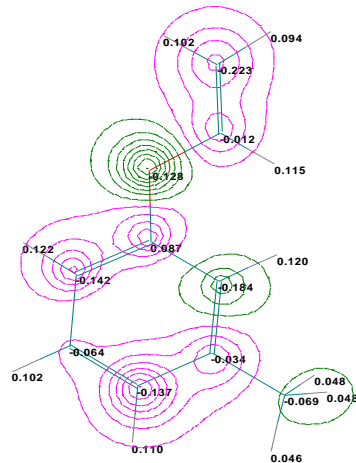
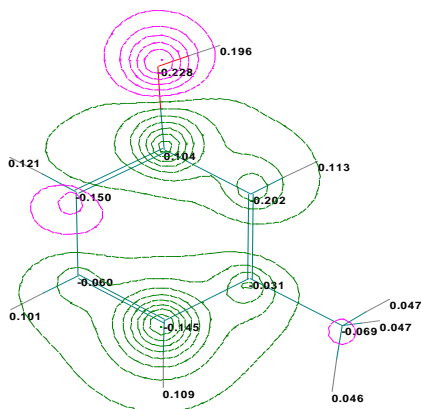
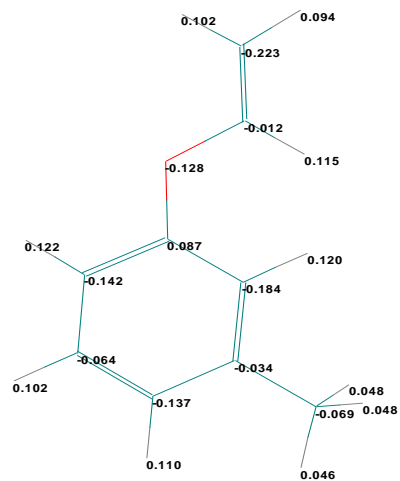
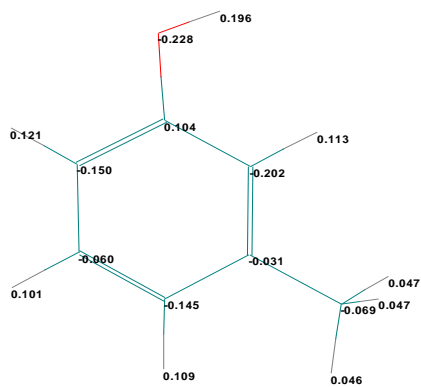
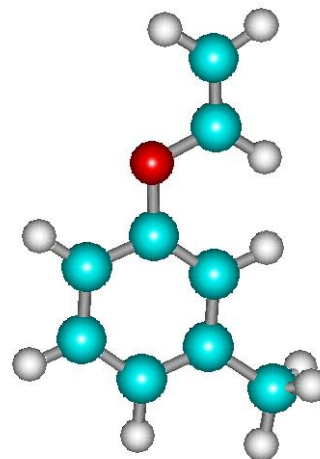
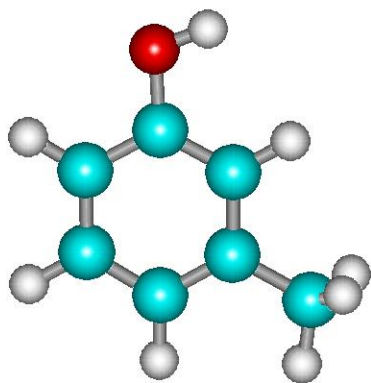
**8-Расм. *p*-крезол (А) ва унинг винил эфири (Б) молекуласидаги атомларда электрон зичликнинг тақсимланиши**

Тадқиқотда *p*-крезолнинг электрон зичлиги ва зарядларнинг тақсимланишидан кўриш мункинки, бензол ядроси билан боғланган кислород атомида манфий заряд йиғилган. Айтиш мумкинки, кислород атомининг электроманфийлиги катта ва ОН-группа бензол ядросининг электрон зичлигини ўзига тортади ва шу билан биргаликда молекуланинг реакцион марказини ўзгартиради. Ацетилен билан таъсирлашишидан винил эфирлар ҳосил бўлади. Келтирилган фикр тажриба натижаси орқали исботланди.

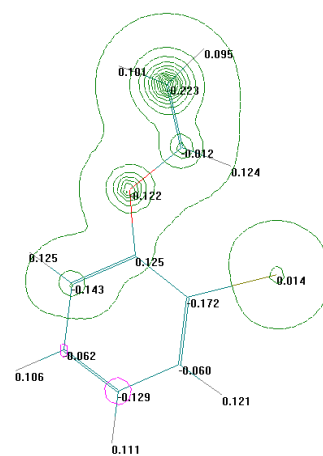
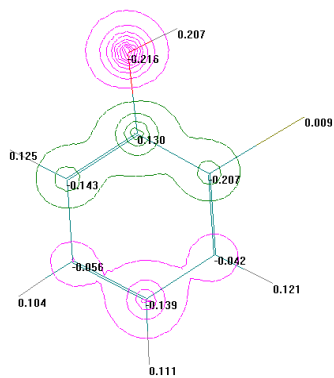
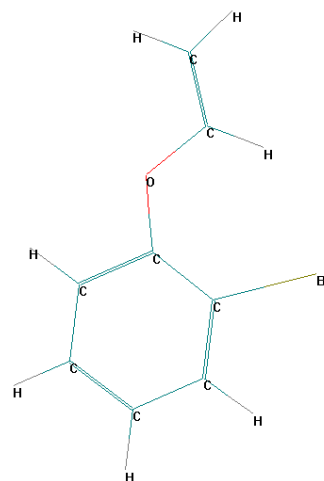
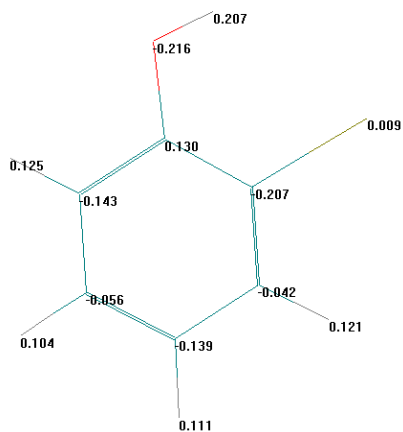
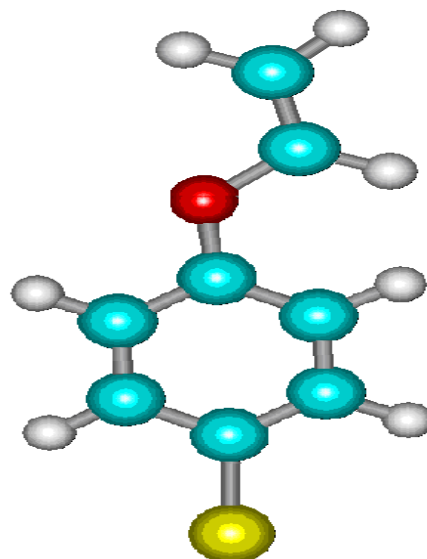
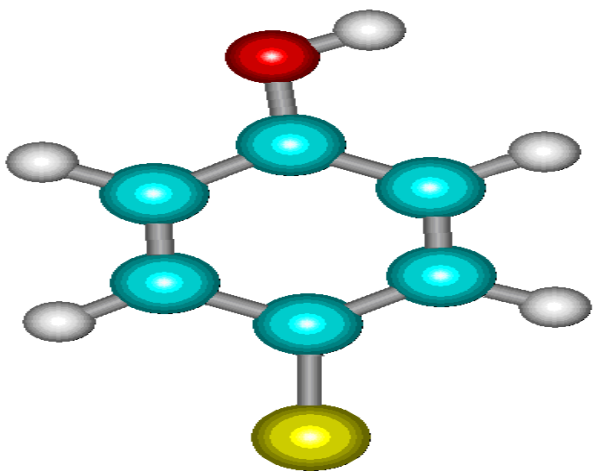
9-расмда *m*- ва *o*-крезол, *n*-бромфенол, 2,4-дибромфенол ва улар винил эфирлари молекуласининг тузилиши, заряд ва электрон зичликнинг тақсимланиши келтирилган.



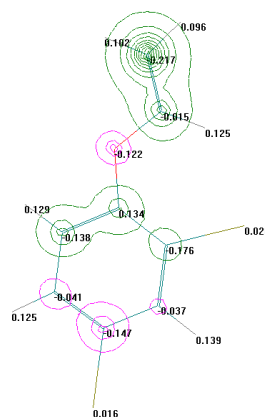
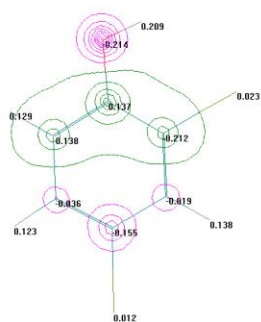
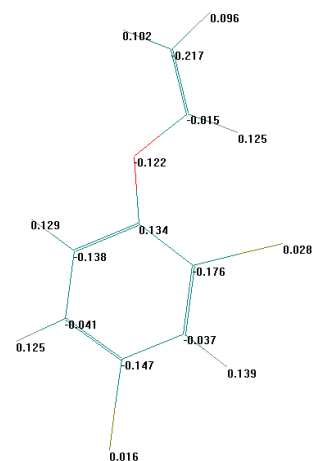
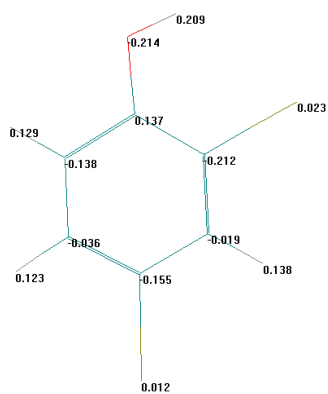
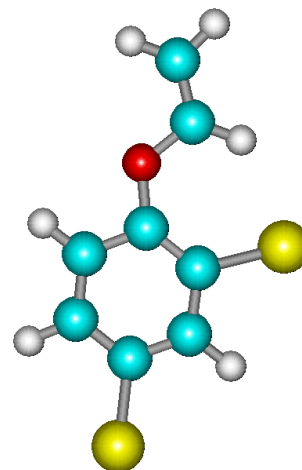
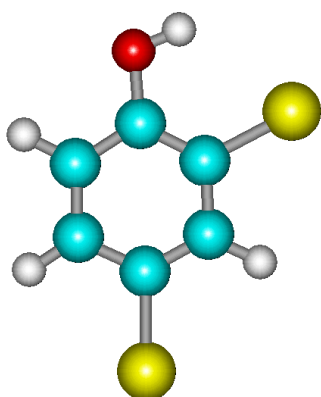
*A* *o*-крезол ва унинг винил эфири.



**Б** м-крезол ва унинг винил эфири.



***B*** *n*- бром фенол ва унинг винил эфири.



## 2,4-Дибромфенол ва унинг винил эфири.

9-Расм. Молекуланинг тузилиши, зарядлар ва электрон зичликнинг тақсимланиши. о- ва м-крезол (А,Б), о-бромфенол (В), 2,4-дибромфенол (Г) ва уларнинг винил эфирлари:

Шундай қилиб, квант кимёнинг методларини қўллаш натижасида электрон зичликларининг ҳолати, электрон зичликнинг тақсимланиши, реакцияларнинг потенциал юзалари ва турли спектроскопик катталиклар ҳақида маълумотлар беради. Бу методлар арзон ва универсал ҳисобланади.

Ҳар қандай реакцияда молекуланинг активланиши унинг структураси ва унинг энергетик характеристикасига боғлиқдир. Органик моддаларнинг реакция қобилятини олдиндан айтиб бериш жуда қийин масаладир. Квант-кимёнинг ҳисоблаш методлари ривожланиши натижасида кимёгарлар тажриба изланишларни режалаштириш ва йўналтирилган синтез олиб бориш имконини беради.

Келтирилган бирикмаларнинг квант-кимёвий ҳисоблари ўрганилди. Қуйидагилар аниқланди: умумий энергияси, ҳосил бўлиш энергияси, ҳосил бўлиш иссиқлиги, электрон энергияси, ядро энергияси, дипол моменти ва кислород атомининг заряди берилган. (9-жадвал).

### Бирикмаларнинг квант-кимёвий ҳисоблари

Бирикмалар	Умумий энергия, ккал/мол	Ҳосил бўлиш энергияси, ккал/моль	Ҳосил бўлиш иссиқлиги, ккал/моль	Электрон энергияси, ккал/моль	Ядро энергияси, ккал/моль	Дипол моменти (D)	Кислород атомининг заряди
<b>Бошланғич моддалар</b>							
о-крезол	-28742,29	-1702,44	-29,83	-127065,03	98322,73	0,9111	-0,226
м-крезол	-28743,66	-1703,81	-31,21	-125748,93	97005,27	1,412	-0,228
п-крезол	-28743,57	-1703,72	-31,11	-125440,25	96696,67	1,224	-0,228
п-бромфенол	-23145,72	-1559,77	19,20	-101619,97	78474,25	1,088	-0,334
<b>Синтез қилинган винил эфирлари</b>							
о –крезолнинг винил эфири	-34885,34	-2112,39	6,19	-174489,93	139604,59	1,367	-0,128
м –крезолнинг винил эфири	-34891,34	-2118,38	0,20	-171784,79	136893,45	1,415	-0,128
п –крезолнинг винил эфири	-34891,28	-2128,32	0,25	-170874,48	135983,20	1,3	-0,127
п-бромфенолнинг винил эфири	-29670,58	-1977,76	8,79	-146651,65	116981,08	0,6539	-0,385

## Ш БОБ. ЭКСПЕРИМЕНТ ҚИСМ

### 3.1. Бошланғич моддалар

Магистрлик диссертациясини бажаришда бошланғич модда, эритувчи ва катализатор сифатида қуйидаги моддалардан фойдаланилди:

Ацетилен-  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ;  $\text{CaC}_2$  дан олинган ёки “Навоийазот” ОАЖ ишлаб чиқарилган. Ишлатилишдан олдин триэтанолламин, концентрланган сульфат кислота эритмаларидан ўтказиб тозаланади ва қуритилади.

**m-крезол** – ўзига хос ҳидли рангсиз суюқлик. Фойдаланишдан олдин вакуумда ҳайдаболинди.  $T_{\text{кай.}}=127-128^\circ\text{C}$  ( 10-13 мм.рт.ст.),  $n_4^{20}=1.5420$ .

**n-крезол**- ўзига хос ҳидли рангсиз кристалл. Фойдаланишдан олдин вакуумда ҳайдаб олинди.  $T_{\text{кай.}}=202,5^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{суюқланиш}}=36,1^\circ\text{C}$ ,  $d_4^{20}=1.0347$ ,  $n_4^{20}=1.0347$

**n-бромфенол**-  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ; рангсиз кристалл модда, ишлатишдан олдин қуритиб олинади.  $T_{\text{суюк}}=66,4^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кайн}}=238^\circ\text{C}$ ,. Хлороформ, сирка кислота, этил спирти ва диэтилэфирда яхши эрийди.

**Хлороформ**-  $\text{CHCl}_3$ ; рангсиз, ўзига хос ўткир ҳидли суюқлик, ишлатишдан олдин концентрланган сульфат кислота иштирокида сувдан тозаланди, кальций хлор билан қуритилди ва ҳайдаб олинди. Этил спирти, диэтилэфир ва лигроинда яхши эрийди, ацетонда кам эрийди.  $T_{\text{кайн}}=61^\circ\text{C}$ ,  $d_D^{20}=1,4881\text{г/см}^3$ ,  $n_D^{20}=1,4455$ .

**Диэтил эфир**-  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ; рангсиз, ўткир ҳидли суюқлик, фойдаланишдан олдин 24 соат давомида етарлича миқдордаги кальций хлорид билан қуритилди ва ҳайдалди. Натрий метали билан бир сутка давомида тозаланди. Сувда деярли эримайди, этил спирт, бензол ва хлороформда яхши эрийди.  $T_{\text{кайн.}}=34^\circ\text{C}$ ,  $d_4^{20}=0,7125\text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20}=1,3518$ .

**Бензол-**  $C_6H_6$ ; рангсиз суюқлик, ишлатишдан один кальций хлорид билан куритилди ва ҳайдалди. Этил спирти, бензол, ацетон, хлороформ ва сирка кислотада яхши эрийди.  $T_{\text{кайн}}=79^{\circ}C$ ,  $d_4^{20}=0,8790\text{г/см}^3$ ,  $n_D^{20}=1,50112$ .

**Диметилсульфоксид-**  $(CH_3)_2SO$ ; рангсиз мойсимон суюқлик. Ишлатишдан один вакуумда ҳайдаб тозаланди. Сувда ва органик эритувчиларда яхши эрийди.  $T_{\text{кайн.}}=190-192^{\circ}C$ ,  $d_4^{20}=1,1125\text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20}=1,4780$ .

**Диметилформамид-**  $HCON(CH_3)_2$ ; рангсиз суюқлик. Ишлатишдан олдин вакуумда ҳайдаб тозаланади. Сувда, этил спирти, ацетон ва диэтилэфирда яхши эрийди.  $T_{\text{кайн}}=154^{\circ}C$ ,  $d_4^{20}=0,9450\text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20}=1,4243$ .

**Толуол-**  $C_6H_5CH_3$ ; рангсиз суюқлик, ишлатишдан олдин сув ва бензолдан тозаланади. Диэтил эфир, ацетон, хлороформда яхши эрийди.  $T_{\text{кайн}}=110^{\circ}C$ ,  $d_4^{20}=0,8669\text{г/см}^3$ ,  $n_D^{20}=1,4970\text{ г/см}^3$ .

**Гидрохинон-**  $C_6H_4(OH)_2$ ; “а.у.т.” маркали, оқ кристалл тузилишли модда,  $T_{\text{суюк}}=168-170^{\circ}C$ ,  $T_{\text{кайн}}=285-287^{\circ}C$ . Ацетон, иссиқ сув ва этил спиртида кам эрийди, тетрахлорметанда жуда яхши эрийди, бензолда эримайди.

**Поташ-**  $K_2CO_3$ ; “а.у.т.” маркали, рангсиз гигроскопик кукун. Этил спирти ва ацетонда эримайди.

**Натрий гидроксид-**  $NaOH$ ; “а.у.т.” маркали, реакция ўтказиш учун шарикли майдалагичда кукун ҳолатга келтирилади.

**Калий гидроксид-**  $KOH$ ; “а.у.т.” маркали, реакция ўтказиш учун шарикли майдалагичда кукун ҳолатга келтирилади.

### **3.2. Катализатор тайёрлаш методикаси**

Фенолни гетероген каталитик виниллаш реакцияси учун катализатор-КОН дан фойдаланилди. КОН активлантирилган кўмирга шимдирилган ҳолатда ишлатилди. Бунда 70 мл сувга 30 г КОН эритилиб, тигелда 70 г активлантирилган кўмирга (АУ-Л маркали) солиниб, секин-асталик билан қиздирилди.

Олинган катализатор 120-150<sup>0</sup>С да қуритиш шкафида 2-3 соат давомида қуритилди. Сўнгра, катализатор кулдан тозаланди ва у ишлатишга тайёрдир.

### **3.3. м-Крезолни гомоген виниллаш реакциясини бажариш методикаси**

Колба, тескари холодильник, мешалка ва ацетилен тушувчи трубка билан жиҳозланган, 1,08 г КОН (10% м-крезол массасига нисбатан) ва 15 мл ДМСО солиниб аралашма 97-100 °С гача доимий аралаштириб турилган ҳолатда қиздирилди, 35 °С гача совутилди. Сўнгра 10,8 г (0,1 моль) м-крезол солиниб аралашма орқали ацетилена 90-95<sup>0</sup>С да ўтказилди. 4 соатдан снгр жараён тўхтатилди, реакцион аралашма совутилиб эфир билан экстракцияланди ва натрий сульфат билан қуритилди. Сўнгра аралашмадаги эритувчи вакуумда ингибитор гидрохинон иштирокида ҳайдаб тозаланди.

Аналогик тарзда мазкур услубиёт билан турли хил ҳарорат ва вақтда, ҳар хил миқдордаги катализатор билан тажрибалар бажарилди.

### **3.4. п- Бромфенолнинг винил эфирини олиш методикаси**

Механик аралаштиргич, қайтарма совутгич, термометр ва ацетилен киритиш учун шиша най билан жиҳозланган 250 мл ли юмалоқ тубли колбага

150 мл эритувчи ДМСО ва катализатор КОН дан 3,46 г (п-бром фенол массасига нисбатан 20%) солинди. Аралашма 125<sup>0</sup>С да тўхтовсиз равишда бир маромда аралаштирилади ва мос равишдаги суспензия ҳосил қилиб олинади ва кўшилади. 17,3 г (0,1 мол) *пара*- бромфенол ва ацетилен юборилади. Бунда ацетиленнинг юбориш тезлиги 3,25 л/соат. Ҳосил бўлган реакция маҳсулоти хона ҳароратигача совутилади кучсиз кислота иштирокида нейтралланади ва 50 мл диэтил эфир иштирокида бир неча марта экстракция қилинади. Экстракт эса 24 соат давомида K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> билан қуритилади. Эритувчи (ДЭЭ) оддий шароитда ҳайдалиб, қолдиқ вакуумда фракцияларга ажратилди, натижада 35% унум билан *пара*- бромфенол винил эфири ажратиб олинади.

### 3.5. Моддаларнинг анализ усуллари

Моддалар тозаллиги ва миқдори Хром-5 хроматографида газ-суюқлик хроматография (ГСХ) усулида аниқланди, бунда: колонка-3 м, d=4 мм. Ташувчи газ водороднинг тезлиги -10 мл-30 с., детектор-катарометр

Синтезқилинган *m*- ва *n*-крезолларнинг оддий винил эфирлари тузилиши ИҚ- спектрометрияда олинган натижалар билан исботланди .

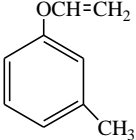
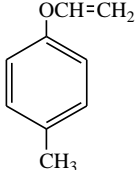
ИҚ-спектрлар «Spercord-75» маркали спектрометрда 400-4000 см<sup>-1</sup> ораликда олинди. ИҚ-спектрлар суюқ ва қаттиқ таблетка (калий бромид, натрий хлорид) кўринишида олинди.

Модда зичликлари пикнометрик усулда, синдириш кўрсаткичи эса «УРЛ» Модель-1 приборида ўрганилди.

Ҳисоблашлар HYPER CHEM да полуэмпирик кванто-кимёвий РМЗ базасида қилинди.

10-Жадвалда синтез қилинган моддаларнинг аниқланган физик-кимёвий кўрсаткичлари ва структура формуллари келтирилган.

Синтез қилинган моддаларнинг аниқланган физик-кимёвий  
кўрсаткичлари ва структура формулалари

№	Структураси ва номланиши	Брутто формуласи	Унум, %	T <sub>кай.</sub> , °C
1	 <p><b>м-крезол винил эфири</b></p>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	58,2	117-118
2	 <p><b>п-крезол винил эфири</b></p>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	51,4	125-127

## ХУЛОСА

1. *m*- ва *n* – крезолларнинг гетероген шароитда виниллаш реакцияси системали ўрганилди. Таққослаш учун гомоген шароитда КОН-ДМСО муҳитида реакция ўтказилди.
2. Винил эфирлар синтези жараёнига таъсир этувчи омиллар (харорат, катализатор миқдори ҳалқада  $-CH_3$  гуруҳ ҳолати) аниқланди ва виниллаш жараёнини ўтказиш учун оптимал шароитлар топилди.
3. *p*-Бромфенолни виниллаш жараёни тадқиқ қилинди. Жараёнда ДМСО-КОН юқори асосли системанинг роли кўрсатилган. Маҳсулот унумига эритувчи табиати, харорат, катализатор табиати ва миқдори таъсири шрганилди.
4. Квант-кимёвий ва молекуляр-динамик ҳисоблар крезол ва унинг винил эфирлари учун қилинди ва молекулаларнинг умумий энергияси, ҳосил бўлиш энергияси, ҳосил бўлиш иссиқлиги, электрон энергияси, ядро энергияси, дипол моменти ва кислород атомининг заряди аниқланди.
5. Олинган моддалар тузилиши ИК-спектроскопия, тозалик даражаси ва миқдорлари ГСХ каби замонавий усуллар билан исботланди.

## Фойдаланилган адабиётлар

1. А.А.Опарина, С.И.Шайхудинова, Л.Н.Поршина, О.В.Высоцкая, Th. Preiss, J. Henkelmann, Б.А.Трофимов. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. XIII. Системы, содержащие фторид цезия- эффективные катализаторы винилирования алканолов // Журнал органической Химии. 2005. 41.Т.5. с.672-675 .
2. Паршина Л.Н., Опарина Л.А., Горелова О.В. Preiss Th., Henkelmann J., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. VII. Винилирование некоторых спиртов с ацетиленом // Журнал органической Химии. 2001. 37.Т.993 бет.
3. Опарина Л.А., Паршина Л.Н., Хилько М.Я., Горелова О.В., Th. Preiss, J. Henkelmann, Б.А.Трофимов Винилирование спиртов ацетиленом при повышенном давлении // Журнал органической химии, 2001. 39.Т.с.1629 .
4. Шастоковский М.Ф. Простые виниловые эфиры // М.: Изд.АН СССР 1952.с. 280.
5. Б.А.Трофимов. Гетероатомные производные ацетилена. Новые мономеры, реагенты и полупродукты // М.: Наука. 1981. с.319 .
6. Михантиева О.Н., Михатьев В.Б., Понов Н.А., Розе Д.Д. Ацетилен: реакции и производные // Авт. свид.620472 (1977) СССР // Б.И.1978, №37.
7. Трофимов Б.А. Реакции ацетилена в суперосновных средах // Успехи Химии. 1981. 50 Т. с.248-272.
8. Трофимов Б.А., Лавров В.И., Опарина Л.А., Паршина Л.Н., Григоренко В.И. Синтез виниловых мономеров. Авт.св.1363770 (1989) СССР // Б.И. 1987 , №43.
9. Трофимов Б.А., Лавров В.И., Опарина Л.А., Паршина Л.Н. Каталитическое гидрирование ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей. Авт.св.1338327 (1986) СССР // Б.И. 1988 , №9.

10. Фаворский А.Е., Шостоковский М.Ф.// Журнал органической химии. 1993.№1.с. 13.
11. Лявченко А.И., Супрул В.З. Синтез виниловых соединений аценафтена. В кн.Химия ацетилена // М.Наука.1968.218-222 С.
12. Трофимов С.В., Амосова А.И., Михалева Н.К., Гусарева Е.П., Вяльех В. Сб. Фундаментальные исследования. Хим. Наук. «Наука» // Новосибирск.1977. 174 С.
13. Курбанов Ф.К. Исследование и разработка высокотемпературных ингибиторов коррозии на основе ацетиленовых соединений // Автореферат дис.доктора.хим.наук. –Москва: 1981. –С. 41.;
14. Л.А.Опарина, О.В.Высоцкая, А.В.Степанов, Н.К.Гусарова, Б.А.Трофимов Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах XXI. Винилирование спиртов фуранового ряда при атмосферном давлении // ЖОрХ, 2009, -№1, С.134-137.
15. Трофимов Б.А., Нестеренко Р.Н., Михалева А.И. Новые примеры винилирования NH-гетероциклов ацетиленом в системе КОН-ДМСО // ХГС. -Рига, 1986. -№4. -С.481-485.
16. Коростова С.Е., Шевченко С.Г., Полубенцев Е.А. Влияние природы катиона щелочного металла и растворителя на скорость реакции в системах МОН-ДМСО // ХГС. -Рига, 1989. -№6. -С.770-773.
17. Трофимов Б.А., Михалева А.И., Коростова С.Е. Превращения ацетилена в присутствии систем КОН-амин // ЖПХ. -Ленинград, 1978, -№9, -С.2123.
18. Караханов Э.А. Что такое нефтехимия // Соросовский образовательный журнал. -Соросов, 2002. -№2. -С.65-73.
19. Рабинович Х.А, Хавин З.Я. Краткий химический справочник // -Л.: Химия, 1991. -193 с.
20. Трофимов Б.А., Михалева А.И. Реакция кетоксимов с винилгалогенидами - новый путь к пирролам и N-винилпирролам // ЖОрХ. -Ленинград, 1980. -Т.XVI. -№3. -С.672-675.

21. Трофимов Б.А., Шатенштейн А.И., Петров Э.С. и др. Количественная оценка влияния заместителей на NH-кислотность пирролов // ХГС. -Рига, 1980. -№5. С.632-635.
22. Викульская Т.И., Трофимов Б.А., Михалева А.И. Образование свободных радикалов при винилировании 2-замещенных пирролов ацетиленом в системе КОН-ДМСО // ХГС. -Рига, 1992. -№8. -С.1056-1062.
23. Сигалов М.В., Шмидт Е.Ю., Трофимов Б.А. Протонированные формы N-винилпирролов // ХГС. -Рига, 1988. -№3. -С.334-338.
24. Тарасова О.А., Шмидт Е.Ю., Албанова А.И. Синтез и прототропная изомеризация 1-(2-пропенил)пиррола в системе КОН-ДМСО // ЖОрХ. -Ленинград, 1999. -Т.ХХХV. -№10. -С.1534-1537.
25. Тарасова О.А., Трофимов Б.А., Афонин А.В., Синеговская Л.М., Калинина Н.А., Амосова С.В. Гидратационная тримеризация ацетилена в суперосновных средах. Винилирование ацетиленовых спиртов как промежуточная стадии процесса. // Журнал органической химии. -1991. Т. 27. Вып.6. –С. 1171-1173.;
26. Алиев И.А., Гасанов Б.Р., Голованова Н.И., Михалева А.И. Синтез 2-(4-алкилтиофенил)пирролов и их N-винильных производных // ХГС. -Рига, 1987. -№11. -С.1486-1488.;
27. Копылова Л.И., Коростова С.Е., Собенина Л.Н. и др. Гидросилилирование 2- и 2,3-замещенных N-винилпирролов // ЖОрХ. - Ленинград, 1981. -Т.51, -№8. -С.1778-1789.;
28. Вакульская Т.И., Трофимов Б.А. и др. Образование свободных радикалов при винилировании 2-замещенных пирролов ацетиленами в системе КОН-ДМСО // ХГС. -Рига, 1992. -№8. -С.1056-1062.;
29. Вак Т.И., Собенина Л.Н. и др. Радикальные интермедиаты нуклеофильного присоединения пирролов к дизамещенным активированным ацетиленам // ДАН. -Москва, 2003. -Т.390. -№4. -С.484-487.;

30. Розинов В.Г., Пенсионерова Г.А., Донских В.И. и др. Фосфорсодержащие енамины. Реакция алкил- и фенилзамещенных N-винилпирролов с пятихлористым фосфором // ЖОрХ. -Ленинград, 1986. -Т.56, -№4. - С.790-804.;
31. Морозова Л.В., Михалева А.И., Миркова М.В. Димеризация N-винилпирролов в присутствии кислот Бренстеда и Льюиса // Изв. АН СССР, Серия Хим. наук. Москва, 1986. -№8. -С.128.;
32. Трофимов Б.А., Морозова Л.В., Михалева А.И. и др. Олигомеризация N-винилпирролов под действием металлического натрия // ХГС. -Рига, 1989. -№10. -С.1420-1423.;
33. Трофимов Б.А., Михалева А.И. и др. Синтез и противомикробная активность некоторых производных пиррола // Хим. фарм. журн. - Москва, 1981. -№3. -С.25-29.;
34. Афонин А.В., Андриянков М.А., Никитин М.В., Гаращенко З.М., Хилько М.Я. Внутримолекулярные специфические взаимодействия C-N $\cdots$ N в ряду винилокси и винилтиопиридинов // ХГС. -Рига, 1991. -№8. -С.1077-1081.;
35. Массель Г.И., Роков А.С., Собенина Л.Н., Михалева А.И., Коростова С.Е. Трофимов Б.А. Инсектицид. // А.с. СССР 1251360, 1984.;
36. Аксельрод Ж.Н., Березовский В.М. Электрофильное замещение в ряду шестичленных азотсодержащих гетероароматических соединений // Успехи химии. -Москва, 1990. -№8. -С.39-42.;
37. Курочкин, С. А. Трехмерная радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии кислорода как новый способ получения гиперразветвленных полимеров. Теоретический расчет/
38. С.А. Курочкин, В.П. Грачев, Г.В. Королев // Высокомолек. соед. : сер. А. – 2008. – Т. 50. – № 9. – С. 1589–1612.
39. Михайловский Д.И. [и др.], "Ж. орган, химии", 1974, т. 10, в. 2, с. 188-91; Кондратьева Л. А. [и др.], там же, 1976, т. 12, в. 5, с. 940-44.

40. Т.Н. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, 2 изд., Л., 1962, с. 529-32;
41. Wartanjan S. A., Badanjan S. O., Г. И. Дрозд. "Angew. Chem.", 1963, Bd 75, S. 1034.
42. I.R.Asqarov. Organik birikmalar nomenklaturasi va izomeriyasi. -Т.: O'qituvchi, 1996.
43. Yosh ximik ensiklopedik lug'ati. -Т.: Ensiklopediya bosh redaksiyasi, 1990.
44. Новокшонов В.В., Медведева А.С., Мареев А.В. 1,4-миграция группы  $\text{Et}_3\text{Ge}$  в 1-триэтилгермокси-2-пропине под действием реактивов Гриньяра.// Журнал органической химии. -2001.Т.37. Вып.4. –С. 626-627.;

# **ИЛОВА**