

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ПАРМАНОВ АСКАР БАСИМОВИЧ

**КАРБОН КИСЛОТАЛАРНИ ВИНИЛЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ,
ОЛИНГАН БИРИКМАЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ ВА ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

02.00.03 - Органик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2019

Фалсафа (PhD) доктори диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Парманов Аскар Басимович

Карбон кислоталарини виниллаш реакциялари, олинган
бирикмаларнинг хоссалари ва қўлланилиши..... 3

Парманов Аскар Басимович

Винилирование карбоновых кислот, свойства и применение
полученных соединений..... 21

Parmanov Askar

Vinylation of carboxylic acids, properties and application of the obtained
compounds 41

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 45

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ПАРМАНОВ АСКАР БАСИМОВИЧ

**КАРБОН КИСЛОТАЛАРИНИ ВИНИЛЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ,
ОЛИНГАН БИРИКМАЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ ВА ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

02.00.03 - Органик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2019

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.3.PhD/К69. рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифада (www.ik-kimyo.nuuz.uz) ва «ZiyoNET» Ахборот-таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Нурманов Сувонкул Эрханович
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Махсумов Абдухамид Гафурович
кимё фанлари доктори, профессор

Матчанов Алимжан Давлатбоевич
кимё фанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот:

Самарқанд давлат университети

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.27.06.2017.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2019 йил «_____» _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (99871) 246-07-88, факс: (+99871) 246-02-24.; e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (_____ рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-02-24).

Диссертация автореферати 2019 йил «_____» _____ куни тарқатилди.
(2019 йил «_____» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

Х.Т. Шарипов
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
раиси, к.ф.д. профессор

Д. А. Гафурова
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
илмий котиби, к.ф.д.

А.К. Абдушукуров
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
қошидаги илмий семинар раиси к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда жаҳонда кимё саноатига замонавий технологияларни киритиш орқали янги турдаги органик бирикмалар синтез қилиш, улар асосида ноёб хоссаларга эга полимер ва пластик материаллар, эритувчилар, фунгицидлар, стимуляторлар, антибиотиклар, гормонлар, елим ва бўёқлар яратиш долзарб вазифалардан ҳисобланади. Мана шундай бирикмалар қаторига карбон кислоталарнинг мураккаб винил эфирларини киритишимиз мумкин. Сўнги йилларда жаҳонда органик кимё соҳасида олиб борилган илмий тадқиқотлар натижаси таҳлили молекуласида винил гуруҳи тутган моддалар асосида биологик фаол ҳамда турли-туман моддалар синтез қилиб олинмоқда. Бу эса кимё соҳасини янада ривожланишида алоҳида аҳамият касб этади.

Дунёда бугунги кунда муҳим масалалардан бири гомоген ва гетероген-каталитик системалар ёрдамида карбон кислоталарнинг винил эфирларини синтез қилиш, маҳсулот унумини оширишнинг юқори самарали усулларини ишлаб чиқиш, карбон кислоталарнинг винил эфирлари тузилиши ва хоссаларини замонавий физик-кимёвий тадқиқот усулларида аниқлаш, улардан биокоррозия жараёнига қарши биоцидлар, қишлоқ хўжалигида биостимуляторлар сифатида қўллаш бўйича бир қатор илмий тадқиқот ишлари амалга оширилган.

Республикамизда кейинги йилларда кимё саноатида янги турдаги маҳсулотларни ишлаб чиқаришни ривожлантириш йўналишда илмий изланишларни юқори даражада ташкил этиш ва маҳаллий бозорни импорт ўрнини боса оладиган кимёвий препаратлар билан таъминлаш борасида кенг қамровли чора-тадбирлар амалга оширилмоқда ва натижада рақобатбардош маҳсулотларни ҳам табиий хом ашёлардан органик синтез асосида яратиш борасида муҳим натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлайдиган маҳсулот ва технологияларнинг тубдан янги турларини ишлаб чиқаришни ўзлаштириш»га йўналтирилган муҳим вазифалар белгилаб берилган¹. Бу борада гидроксид ва ароматик карбон кислота винил эфирларининг синтези, тузилишини аниқлаш ҳамда биологик фаол моддаларни яратишга йўналтирилган илмий-амалий тадқиқотлар муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари», 2018 йил 17 январдаги «Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хомашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-3479-сон Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

хужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Карбон кислоталарнинг винил эфирлари кимёси, физикаси, технологияси ва қўлланилиши бўйича олиб борилаётган илмий-тадқиқот ишлари жадал ривожланмоқда.

Республикада ацетилен бирикмалари кимёси соҳасида бир қатор олимлар илмий изланишлар олиб борган, жумладан Т.С.Сирлибоев ацетилен асосида борадиган кимёвий жараёнларнинг фундаментал назарий қонуниятларини яратган. Д.А.Юсупов раҳбарлигида ацетилен углеводородлари асосида янги комплексонлар, ионалмашинувчи смолалар, туз қатлам ва коррозияга қарши ингибиторлар синтез қилинган ва уларни саноатда қўллаш жорий этилган. А.Г.Махсумов раҳбарлигида пропаргил спирти асосида турли хил тузилишдаги мураккаб гетероциклик бирикмалар синтез қилинган ва уларнинг тиббиётда қўлланилиш соҳалари аниқланган. А.Икромов ацетилен углеводородлари кимёсида турли хил гетероген-каталитик системаларни қўллаш орқали маҳсулот унумини оширишга эришган ва янги катализаторларни саноатда қўллашга жорий этган. О.Э.Зиядуллаев томонидан турли усуллар ёрдамида ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирлари синтези амалга оширилган.

Хорижда ушбу йўналишда У.Реппе, Б.А.Трофимов ва Ж.Ж.Кеижспернинг илмий ишлари карбон кислоталарнинг винил эфирларини каталитик системалар асосида синтез қилишга бағишланган. Ф.М. Киммих бензой кислотани ацетилен билан гетероген-каталитик усулда платина катализатори иштирокида синтез қилиш технологиясини яратиш, Э.Дрент тармоқланган карбон кислоталари ва ацетилендан рутений, кадмий, мис тузлари катализаторлари иштирокида юқори босим остида винил эфирларни синтез қилиш, хитойлик олим Жун Гао винил бензоатни углеродга юттирилган платина катализаторлари иштирокида винилацетатдан винил алмашиниш реакцияси орқали синтез қилиш, Э.Т. Тостенсон углерод нанотрубка/винил эфирларнинг нанокомпозитларини синтез қилиш, М.Л.Давис винил эфирларнинг циклопропанланиш жараёнини, С.Харрисон винил эфирларнинг полимерланиш жараёнини, Ш. Жасавл винил эфир асосидаги резиналарнинг декомпозитланиш жараёнини ўрганиш орқали ушбу йўналишнинг ривожланишига улкан ҳисса қўшганлар.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасаси илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг МУ-ФЗ-20171025111 «Карбон кислоталарни виниллашнинг илмий асослари ва олинган бирикмаларни хоссалари» (2018-2019 йй.) ва ОТ-Ф7.52 «Турли табиатли органик ва ноорганик моддаларнинг таъсирлашиш қонуниятлари

ва реакция қобилияти ҳамда берилган комплекс хоссали янги бирикмалар олиш» (2017-2019 йй.) фундаментал лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади турли карбон кислоталарни виниллаш реакцияларини ўрганиш, синтез қилинган бирикмаларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш ва уларнинг қўлланиш соҳаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

гидрокси ва икки асосли карбон кислоталар: 2-гидрокси этан кислота, 2-гидрокси пропион кислота, 2-гидрокси-2-фенил этан кислота, глутар ва адипин кислоталарни рух ацетат, мос равишдаги карбон кислотанинг рухли тузи ва кам миқдорда Льюис кислоталари: $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ ва $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ катализаторлари иштирокида гомоген шароитда ацетилен билан виниллаш жараёнини олиб бориш;

турли ўринбосар тутган бензой кислота билан винилацетатнинг 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин иштирокидаги реакцияси орқали винил эфирлар синтез қилиш;

турли ўринбосар тутган ароматик карбон кислоталарнинг винил эфирларини кислота ангидридига винилацетат реакциясидан синтез қилиш, жараён боришига бошланғич моддалар моль нисбатлари таъсирини аниқлаш;

синтез қилинган бирикмаларнинг тузилишини замонавий физик-кимёвий тадқиқот усулларида исботлаш ҳамда квант-кимёвий ҳисоблашларини амалга ошириш ва таҳлил қилиш;

синтез қилинган бирикмаларни металл конструкциялар биокоррозиясини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши ингибиторлик ва ўсимликлар ўсишини бошқариш хоссаларини аниқлаш.

Тадқиқот объекти сифатида айрим гидрокси-, ди- ва ароматик карбон кислоталари, уларни виниллаш ҳамда винилацетат билан винил алмашилиш реакциялари, карбон кислоталарнинг моно ва дивинил эфирларидан иборат.

Тадқиқотнинг предмети гликол, миндаль, сут, глутар, адипин ва ароматик карбон кислоталари асосидаги винил эфирлари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Илмий тадқиқот ишларини олиб боришда гомоген-каталитик реакциялар, ИҚ-, 1H ва ^{13}C -ЯМР спектроскопия, Хромато-масс спектрометрия усуллари ҳамда квант-кимёвий ҳисоблашлар усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор гликол, сут, миндаль гидрокси кислоталарини ҳамда икки асосли глутар ва адипин кислоталарни гомоген шароитда ацетилен билан виниллаш реакцияси рух ацетат, карбон кислоталарнинг рухли тузи билан биргаликда кам миқдордаги Льюис кислоталари: $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ ва $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ иштирокида бориши асосланган;

турли ўринбосар тутган бензой кислота ангидридлари билан винилацетатнинг калий учламчи бутилат иштирокидаги реакциясида винил эфирлар ҳосил бўлиши исботланган;

илк бор таркибида турли ўринбосар тутган бензой кислоталарнинг винилацетат билан реакцияси 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин иштирокида амалга оширилиши ишлаб чиқилган;

гидрокси карбон кислоталарни виниллаш реакциясида махсулот унумининг бошланғич моддалар ва катализатор табиатига боғлиқлиги асосланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

гликол, сут, миндаль кислоталарининг винил эфирлари ҳамда глутар ва адипин кислоталарнинг эса моно- ва дивинил эфирларини синтез қилиш усули яратилган;

винилацетат асосида бензой кислотасининг турли ўринбосарлар тутган ҳосилалари винил эфирларини мос равишдаги кислота ангидридидан ҳамда 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин иштирокида синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилган;

синтез қилинган айрим винил эфирларни нефть саноати металл қурилмаларини биокоррозиясига қарши ингибиторлик хоссалари ҳамда кишлоқ хўжалиги ўсимликлар ўсишини бошқариш хоссалари аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги илмий тадқиқот ишларида замонавий ИҚ-, ^1H - ва ^{13}C -ЯМР-спектроскопия, Хромато-масс спектрометрия, квант кимёвий ҳисоблашлар ва бошқа тадқиқот усулларидадан фойдаланилгани билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, илк бор тизимли тарзда гидрокси карбон кислоталарни ацетилен билан виниллаш реакциясининг тадқиқ қилиниши ҳамда турли ўринбосар тутган бензой кислота ҳосилаларининг винилацетат билан реакциясидан винил эфирлар синтез қилиниши, уларнинг тузилиши ИҚ-, ^1H -, ^{13}C -ЯМР спектроскопия ва Хромато-масс спектрометрия усуллари ёрдамида изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, гидрокси ва икки асосли карбон кислоталарнинг винил эфирларини ацетилен билан гомоген-каталитик виниллаш усулида ҳамда ароматик халқада турли ўринбосар тутган ароматик карбон кислоталарни 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин иштирокида синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилганлиги, синтез қилинган бирикмаларнинг нефть-газ саноати қурилмалари биокоррозиясига қарши ингибитор сифатида ва ўсимликлар ўсишини бошқариш хоссаларига тавсия этилганлигидан иборат.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилинганлиги. Карбон кислоталарни виниллаш реакцияси ҳамда винилацетатдан винил эфирлар синтези бўйича олинган натижалар асосида:

дивиниладипинат ва винил-2-гидрокси пропианат моддалари Навоий вилояти Қизилтепа тумани фермер хўжаликлари ер майдонларида кузги буғдой ўсимлиги биостимулятори сифатида жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2019 йил 27 ноябрдаги 02/025-3934-сон маълумотномаси). Натижада уларнинг қўлланилиши буғдой ўсимлиги ҳосилдорлигини ўртача 3,2 ц/га ошириш имконини берган;

ароматик карбон кислоталарнинг винил эфирларини винилацетат ва 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин иштирокида синтез қилиш усули Лодзь

политехника университетининг (Польша) илмий тадқиқотларида қўлланилган (Лодзь политехника университетининг 2019 йил 28 октябрдаги маълумотномаси). Натижада янги органик бирикмалар синтез қилиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 9 та, жумладан 6 та халқаро ва 3 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 21 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 4 та мақола республика, 2 та мақола хорижий ва халқаро журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 110 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида олиб борилган тадқиқот ишининг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предмети тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги келтирилган, тадқиқот ишининг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти ёритилган, натижаларни амалиётга жорий қилиш, нашр этилган илмий ишлар тўғрисида ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Ацетилен кимёсидаги янги йўналиш, этиниллаш ва виниллаш реакциялари**» деб номланган **биринчи бобида** мавзу бўйича хорижий ва маҳаллий адабиётлар йиғилган ва таҳлил қилинган. Олинган маълумотлар умулаштирилган ва илмий-таҳлилий хулосалар чиқарилган. Маълумотлар таҳлили асосида диссертация илмий ишининг асосий йўналиши, мақсади ва вазифалари, долзарблиги белгилаб олинган.

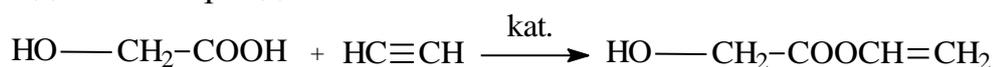
Диссертациянинг «**Карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтези методикаси**» мавзусидаги **иккинчи бобида** тадқиқотларда қўлланилган бошланғич моддалар тўғрисидаги маълумотлар, карбон кислоталарни гомоген-каталитик усулда виниллаш методикаси, ароматик карбон кислота винил эфирларини карбон кислота ангидриди билан винилацетатдан синтез қилиш ва 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин иштирокида бензой кислота ҳосилаларининг винил ацетат билан реакциясидан винил эфирлар синтези усуллари методикаси келтирилган. Ундан ташқари синтез қилинган винил бирикмалар тузилишини аниқлашда қўлланилган усуллар тўғрисидаги маълумотлар ҳам берилган.

Диссертация ишининг «**Олинган натижалар ва уларнинг таҳлили. Карбон кислоталарини виниллаш реакциялари**» номли **учинчи бобида**

гидроксид ва икки асосли кислоталарни виниллаш реакциялари натижалари ва уларни таҳлили келтирилган.

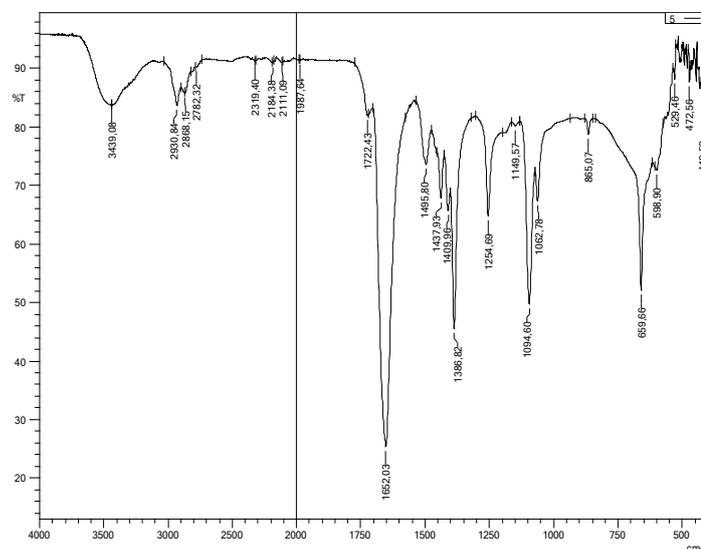
2-Гидроксид этан кислотани (гликол кислота) виниллаш реакцияси тадқиқ қилинди. Унинг ишлатилиш соҳалари кислоталик хоссаси ва биологик фаоллигига асосланган бўлиб, молекуласига винил гуруҳи киритилиши кислота кучини камайишига ва биологик фаоллигини ошишига таъсир этади.

Гликол кислотани виниллаш жараёни гомоген-каталитик усулда ДМФА эритмасида гликол кислотанинг рух тузи ва унинг массасига нисбатан 10% Льюис кислоталари $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ ва $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ катализаторлари иштирокида олиб борилди.



Олинган гликол кислотанинг винил эфири тузилиши ИҚ-спектр таҳлили ёрдамида исботланди.

Гликол кислотанинг винил эфири ИҚ-спектрида (1-расм) гидроксид гуруҳига (ОН) хос сигнал 3439 cm^{-1} соҳада, метилен (CH_2) гуруҳига хос валент тебраниш 2930 cm^{-1} соҳада, карбонил ($C=O$) гуруҳига хос сигнал 1722 cm^{-1} соҳада кўринди. Мураккаб эфир гуруҳининг ($C-O-C$) тебраниш частотасига хос валент тебранишлар 1254 cm^{-1} соҳада намоён бўлди, 890 cm^{-1} соҳада $=CH_2$ гуруҳига хос деформацион тебраниш, 1406 cm^{-1} соҳада $=CH$ гуруҳига хос валент тебраниш, 1658 cm^{-1} соҳада эса винил гуруҳига ($-CH=CH_2$) хос валент тебранишлар намоён бўлиши кузатилди.



1-Расм. Гликол кислота винил эфири ИҚ-спектри

Жараёнга ҳарорат ва катализатор табиати таъсири ўрганилди (1-жадвал).

Гликол кислотанинг винил эфири унуми катализатор таркиби ва ҳароратга боғлиқ равишда ўзгаради. Реакция ҳарорати 80 дан 120 °C гача ошиб борганда маҳсулот унуми 22 дан 73 % гача ортади. Ҳароратнинг янада оширилиши маҳсулот унумини нисбатан камайишига олиб келади. Гликол кислотани виниллаш жараёни учун $Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3 \cdot 6H_2O$ иштирокида мақбул ҳарорат 120 °C эканлиги аниқланди, бунда гликол кислота винил эфири унуми 73 % ни ташкил этди.

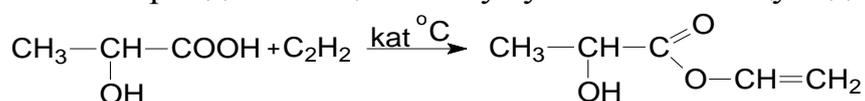
Гликол кислотани виниллаш жараёнига катализатор табиати ва ҳарорат таъсири (катализатор- гликол кислотанинг рухли тузи ва унга нисбатан 10 % хлорид тузлари, эритувчи-ДМФА, реакция давомийлиги-2 соат)

Ҳарорат, °С	Катализатор	Гликол кислотанинг винил эфири унуми, %
80	$Zn(HOCH_2COO)_2 + ZnCl_2$	22
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + CrCl_3$	31
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + FeCl_3$	44
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3$	40
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3 \cdot 6H_2O$	53
100	$Zn(HOCH_2COO)_2 + ZnCl_2$	34
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + CrCl_3$	41
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + FeCl_3$	59
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3$	52
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3 \cdot 6H_2O$	63
120	$Zn(HOCH_2COO)_2 + ZnCl_2$	42
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + CrCl_3$	51
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + FeCl_3$	66
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3$	61
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3 \cdot 6H_2O$	73
140	$Zn(HOCH_2COO)_2 + ZnCl_2$	37
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + CrCl_3$	41
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + FeCl_3$	52
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3$	46
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3 \cdot 6H_2O$	62

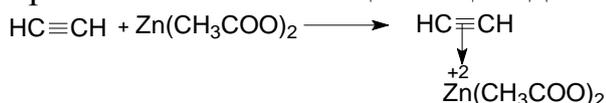
Реакция давомийлиги ортиб бориши билан (1-6 соат) гликол кислота винил эфири унуми максимум орқали ўтади. $Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3 \cdot 6H_2O$ катализаторлигида 1-4 соат давомида винил эфир унуми мос равишда 52,0 дан 84,0 % гача ортади.

2-Гидрокси пропион кислота (сут кислота) кенг тарқалган гидрокси кислоталардан ҳисобланиб, ферментация ёки кимёвий синтез орқали олинадиган табиий органик кислотадир. Дунё бўйича сут кислота ишлаб чиқариш йилига 40000 т ни ташкил этади ва озиқ-овқат маҳсулотлари ва оралиқ кимёвий модда сифатида саноатда кенг миқёсда ишлатилади.

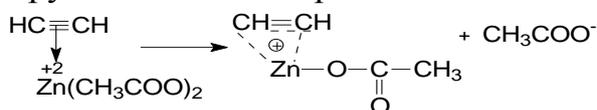
Ишда сут кислотани гомоген каталитик усулда виниллаш жараёни амалга оширилди. Реакция ДМФА эритмасида рух ацетат ва унинг массасига нисбатан 10% Льюис кислоталари $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ ва $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ катализаторлари иштирокида амалга оширилди. Жараён 80-140 °С да сут кислотасининг ДМФА-катализатор системасидаги эритмасидан ацетилен ўтказиш орқали олиб борилди. Реакциянинг умумий схемаси қуйидагича:



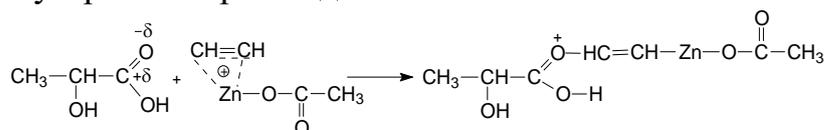
Реакция механизми қуйидагича таклиф этилади. Дастлаб рух ацетат ацетилен билан таъсирлашиб π -комплекс ҳосил қилади.



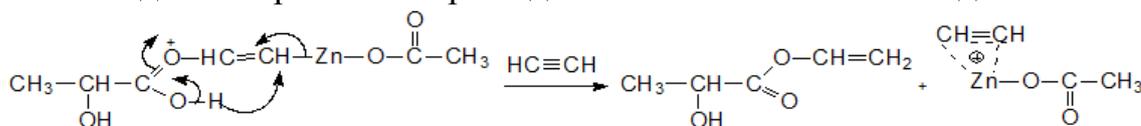
Ҳосил бўлган π -комплексдан ацетиленнинг битта π -боғи узилиб σ -комплекс- винил ацеторух катиони ва сирка кислота аниони ажралади.



Сут кислота карбонил гуруҳидаги кислородда электрон зичлик юқори бўлганлиги сабабли кислород қисман манфий зарядланади ва у ацеторух катиони билан ўзаро таъсирлашади.

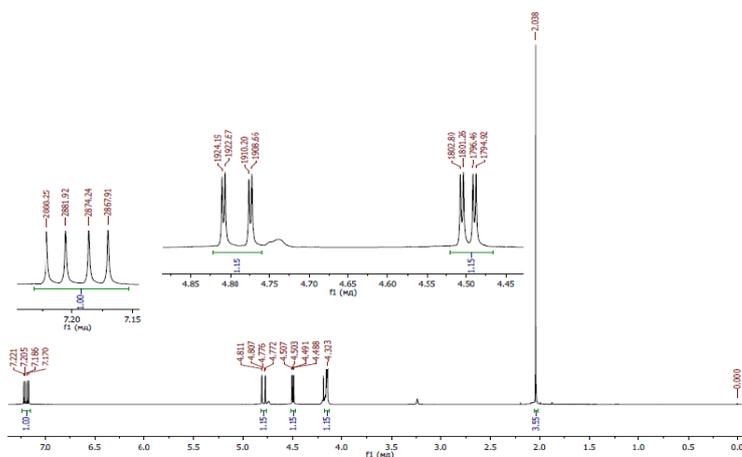


Ҳосил бўлган сут кислота винил эфирининг ацеторухли бирикмаси β -элиминацияга учраб сут кислотанинг винил эфири ва ацеторух катионини ҳосил қилади ва у ўз навбатида сут кислота молекуласи билан юқоридаги схема асосида таъсирлашиб жараён давом этишини таъминлайди.



Олинган сут кислотанинг винил эфири тузилиши ИҚ-, ^1H - ва ^{13}C -ЯМР - спектр таҳлиллари ёрдамида исботланди.

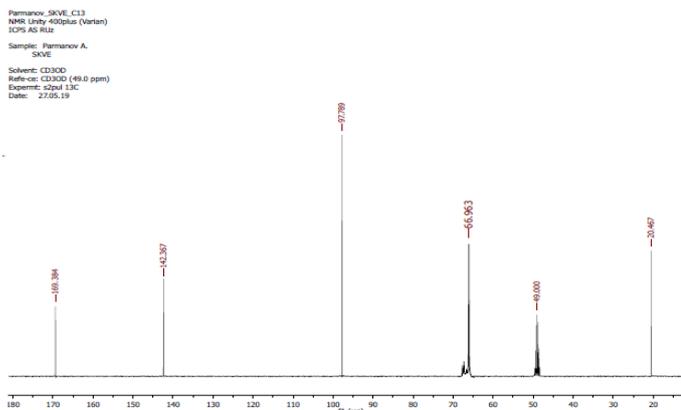
Сут кислота винил эфирининг ^1H -ЯМР-спектрида (2-расм) винил гуруҳи ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) таркибидаги водород атомининг ($\text{CH}=\text{}$) сигнали 7.22 м.у. соҳада, 4.8-4.5 м.у. соҳаларда $\text{CH}_2=$ даги водородларнинг, 4.323 м.у. соҳада $\text{CH}-\text{OH}$ даги водород атоми, метил гуруҳ таркибидаги (CH_3) водород атомлари эса 2.03 м.у. соҳада кузатилди.



2-Расм. Сут кислота винил эфирининг ^1H -ЯМР –спектри

Сут кислота винил эфирининг ^{13}C -ЯМР спектрида (3-расм) карбоксил гуруҳининг углерод атоми 169.4 м.у. соҳада, $\text{CH}-\text{OH}$ таркибидаги углерод

атоми 67 м.у. соҳада, метил гуруҳдаги углерод атоми эса 20.5 м.у. соҳада кузатилди. Винил гуруҳи таркибидаги углерод атомлари 142.4 (CH=) -97.8 (CH₂=) м.у. соҳаларда кузатилди.



3-Расм. Сут кислота винил эфирининг ¹³C-ЯМР –спектри

Сут кислотани виниллаш жараёни турли табиатли катализаторлар иштирокида 80-140 °С оралиғида ўрганилди (2-жадвал).

2-Жадвал

Сут кислотани виниллаш жараёнига катализатор табиати ва ҳарорат таъсири (Катализатор -кислота массасига нисбатан 10% рух ацетат ва унга нисбатан 10 % металл хлорид тузлари, реакция давомийлиги 2 соат, эритувчи-ДМФА)

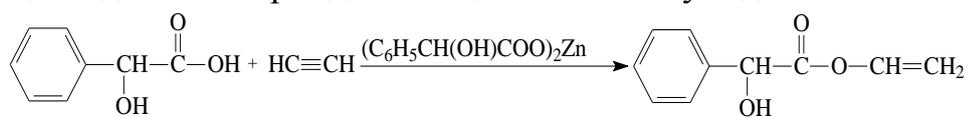
Ҳарорат, °С	Катализатор	Сут кислотанинг винил эфири унуми, %
80	Zn(CH ₃ COO) ₂ +ZnCl ₂	24
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +CrCl ₃	33
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +FeCl ₃	47
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +AlCl ₃	49
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +AlCl ₃ ·6H ₂ O	57
100	Zn(CH ₃ COO) ₂ +ZnCl ₂	34
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +CrCl ₃	42
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +FeCl ₃	59
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +AlCl ₃	54
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +AlCl ₃ ·6H ₂ O	66
120	Zn(CH ₃ COO) ₂ +ZnCl ₂	43
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +CrCl ₃	53
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +FeCl ₃	67
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +AlCl ₃	63
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +AlCl ₃ ·6H ₂ O	75
140	Zn(CH ₃ COO) ₂ +ZnCl ₂	36
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +CrCl ₃	40
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +FeCl ₃	49
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +AlCl ₃	42
	Zn(CH ₃ COO) ₂ +AlCl ₃ ·6H ₂ O	58

Винил эфир унуми катализатор таркиби ва ҳароратга боғлиқ равишда ўзгаради. Реакция ҳарорати 80 дан 120 °С гача ошиб борганда маҳсулот унуми 24 дан 75 % гача ортади. Қўлланилган каталитик системалар сут кислотаси винил эфири синтезига нисбатан қуйидаги фаоллик қаторини ташкил этади: $ZnCl_2 < CrCl_3 < FeCl_3 < AlCl_3 < AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Улар иштирокида винил эфирининг максимал унуми мос равишда 43; 53; 63; 67 ва 75% га тенг.

Гидрокси кислоталар органик синтезнинг муҳим объектларидан ҳисобланади. Молекуласида карбоксил ва гидроксил гуруҳи мавжудлиги улар молекуласида турли хил кимёвий ўзгартиришлар имконини беради.

Виниллаш реакцияси гомоген усулда гидроксил гуруҳли моддаларда ишқорий катализаторлар иштирокида, карбоксил гуруҳли моддаларда эса карбон кислоталарнинг руҳ ёки кадмийли тузи катализатори иштирокида боради. Гетероген усулда эса катализатор сифатида фаоллантирилган кўмир, алюминий оксиди ва бошқа ташувчиларга шимдирилган руҳ ацетат, кадмий ацетат ёки мос равишдаги карбон кислоталарнинг руҳли тузларидан фойдаланилади.

Миндаль кислотани гомоген каталитик усулда виниллаш реакцияси ДМСО эритмасида миндаль кислотанинг руҳ тузи ва миндаль кислотанинг руҳ тузи билан $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ сокатализаторлигида эритмадан ацетилен ўтказиб турилган ҳолатда олиб борилди. Реакция схемаси қуйидагича:



Синтез қилинган миндаль кислотанинг винил эфири тузилиши ИҚ-спектр таҳлили ёрдамида исботланди. Винил эфир ИҚ-спектрини миндаль кислота спектрига солиштириш шуни кўрсатадики, водород боғи ҳисобига гидроксил гуруҳига хос ютилиш соҳасининг кенгайиши ва карбонил гуруҳи ютилиш соҳасининг интенсивлиги пасайиши ва 4 см^{-1} бирлик соҳага сурилганлиги кузатилди. Винил гуруҳига хос ютилиш чизиғи эса $1663,14 \text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилди.

Миндаль кислотани виниллаш жараёни ишлаб чиқилган турли катализаторлар иштирокида ўрганилди (3-жадвал).

3-Жадвал

Миндаль кислота винил эфири унумига катализатор табиати таъсири (Ҳарорат 120 °С, реакция давомийлиги-2 соат, эритувчи-ДМСО)

Катализатор	Миндаль кислота винил эфири унуми, %
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Zn}$	65.9
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Zn} + \text{AlCl}_3$	67.2
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Zn} + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	79.8

Қўлланилган ушбу катализаторлар миндаль кислота винил эфири синтези учун нисбатан юқори фаоллик намоён қилиши аниқланди. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Zn} + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори ўрганилган жараён учун энг

фаол ҳисобланади. У иштирокида миндаль кислота винил эфирининг максимал унуми 79.8% ни ташкил этади.

Миндаль кислотанинг винил эфири унумига ҳарорат таъсири тадқиқ қилинди. Реакция ҳарорати 80 дан 120 °С гача ошиб борганда маҳсулот унуми 45,8 дан 65,9% гача ортади. Натижалар таҳлили асосида миндаль кислотани виниллаш жараёни учун мақбул ҳарорат 120 °С ни бўлиши аниқланди ва маҳсулот унуми 65,9 % бўлишига эришилди. Жараёнга реакция давомийлиги таъсири 120 °С ҳароратда миндаль кислотанинг рух тузи ва миндаль кислотанинг рух тузи+AlCl₃·6H₂O катализаторлигида ўрганилди (4-жадвал).

4-Жадвал

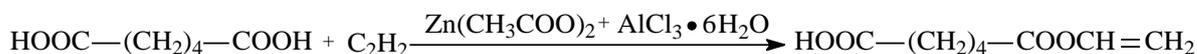
Миндаль кислота винил эфири унумига реакция давомийлиги таъсири (ҳарорат 120 °С, Эритувчи-ДМСО)

Реакция давомийлиги, соат	Миндаль кислотанинг винил эфири унуми, %	
	катализатор миндаль кислотанинг рух тузи	катализатор миндаль кислотанинг рух тузи+AlCl ₃ ·6H ₂ O
1	48,7	56,5
2	65,9	79,8
3	69,7	83,2
4	71,1	84,4
5	69,8	82,9
6	67,2	81,1

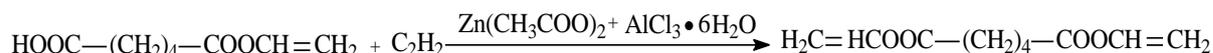
Жараёнда реакция давомийлиги ортиб бориши (1-4 соат) билан миндаль кислота винил эфири унуми ҳам мос равишда 48,7 дан 71,1 % гача ортиб боради. Реакция давомийлигининг янада ортиши маҳсулот унумининг камайишига олиб келади. Катализатор таркибига AlCl₃·6H₂O киритилиши катализаторнинг фаоллигини янада оширади, яъни у катализатор промотори вазифасини бажаради. Янги таркибли катализатор иштирокида миндаль кислотанинг винил эфири унуми 1-4 соат вақт давомида 56,5 дан 84,4% га ортиб боради.

Ишда синтез қилинган гидроксид кислоталарнинг винил эфирларини нефть-газ саноати қурилмаларини биокоррозияга учратувчи микроорганизмлар *Pseudomonas putida*, *Desulfotomaculum* sp., *Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Desulfomaculium*, *Basillus* sp. ларга қарши биологик фаоллиги ЎзР ФА Микробиология институти ходимлари билан ҳамкорликда ўрганилди. Тадқиқотлар натижасида гликол кислота винил эфири биокоррозия келтириб чиқарувчи микроорганизмларни 86% нобуд қилиши, миндаль кислота винил эфири эса 90% нобуд қилиши аниқланди ва нефть ва газни қайта ишлаш корхоналарида фойдаланилаётган металл қурилмаларида биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи микроорганизмлар-бактерия ва замбруғларга қарши ингибитор сифатида тавсия қилинди.

Икки асосли карбон кислоталар— глутар ва адипин кислоталарни гомоген усулда диметилформамид (ДМФА) эритмасида рух ацетат (карбон кислота массасига нисбатан 10%) ва $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (рух тузи массасига нисбатан 10%) катализаторлари иштирокида 80-130 °C ҳароратда виниллаш реакцияси орқали уларнинг моно - ва дивинил эфирлари синтез қилинди. Таъкидлаш керакки, дивинил эфир ҳосил бўлиши моновинил эфир ҳосил бўлиши орқали амалга ошади. Реакция қуйидаги схема асосида боради.



Ҳосил бўлган кислотанинг моновинил эфири катализатор иштирокида ацетилен билан таъсирлашиб дивинил эфирни беради.



Глутар ва адипин кислоталарни моно ва дивинил эфирларининг тузилиши ИҚ-, 1H -, ^{13}C -ЯМР спектроскопия ва хромато-масс спектрометрия таҳлиллари ёрдамида исботланди ва айрим физик доимийликлари аниқланди.

Глутар кислотанинг моно винил эфири. ИҚ-спектр, cm^{-1} : 3439 (OH), 2930 (CH_2), 1722 ($-C=O$), 1652 ($-CH=CH_2$), 1386 (CH_2), 1254 (C-O-C). 1H -ЯМР (400 МГц, CD_3OD , δ , м.у., J, Гц): 7.44 (1H, дд, J= 14.8, 7.8 Гц, CH=), 5.12 (1H, дд, J=14.8, 2.3 Гц, = CH_2), 5.0 (1H, дд, J= 7.8, 2.3 Гц, = CH_2), 2.34-2.39 (4H, 2.36 (т, J= 7.4 Гц, $-CH_2$), 2.37 (т, J=7.4 Гц, $-CH_2$)), 1.81 (2H, м, J= 7.4 Гц). ^{13}C -ЯМР (CD_3OD , δ , м.у.): 176.0 ($-COO-$), 174.0 ($-COOH$), 141.4 (CH=), 97.0 (=CH $_2$), 33.8 (CH_2), 30.5 (CH_2), 20.0 (CH_2). LC/MS: Agilent 6420 Triple Quad LC/MS: ҳисобланди m/z 158.16, $C_7H_{10}O_4^+$; топилди 159.73.

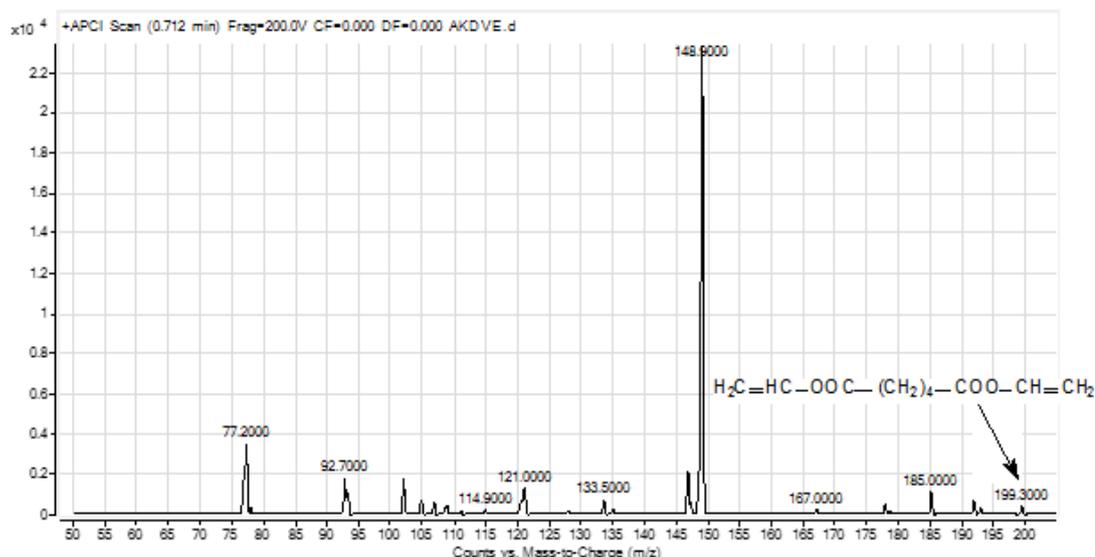
Глутар кислотанинг дивинил эфири. ИҚ-спектр, cm^{-1} : 2928-2868 (CH_2), 1722 ($-C=O$), 1667-1644 ($-CH=CH_2$), 1254-1090 (C-O-C). 1H -ЯМР (400 МГц, CD_3OD , δ , м.у.), : 7.44 (2H, дд, J= 14.8, 7.8 Гц), 5.12 (2H, дд, J=14.8, 2.3 Гц), 5.0 (2H, дд, J= 7.8, 2.3 Гц), 2.38 (4H, т, J= 7.4 Гц), 1.82 (2H, кв., J= 7.4 Гц). ^{13}C -ЯМР (400 МГц, CD_3OD , δ , м.у.): 171.0 ($-COO-$), 141.0 (CH=), 98.5 (=CH $_2$), 34.7 (CH_2), 20.1 (CH_2). LC/MS: ҳисобланди m/z 186.197, $C_9H_{12}O_4^+$; топилди 186.9000.

Адипин кислотанинг моновинил эфири. ИҚ-спектр, cm^{-1} : 3439 (OH), 2931 (CH_2), 1722 ($-C=O$), 1662 ($-CH=CH_2$), 1062 (C-O-C). 1H -ЯМР (400 МГц, CD_3OD , δ , м.у.): 7.44 (1H, дд, J= 14.8, 7.8 Гц, $-CH=$), 5.12 (1H, дд, J=14.8, 2.3 Гц, =CH $_2$), 5.0 (1H, дд, J= 7.8, 2.3 Гц, =CH $_2$), 2.31-2.37 (4H, 2.34 (т, J= 7.4 Гц, $-CH_2-$), 2.33 (т, J=7.4 Гц, $-CH_2-$)), 1.52-1,6 (4H, тт, J= 7.5, 7.4 Гц, $-CH_2-$). ^{13}C -ЯМР (400 МГц, CD_3OD , δ , м.у.): 177.0 ($-COO-$), 170.8 ($-COO-$), 141.5 ($-CH=$), 98.6 (=CH $_2$), 34.9 ($-CH_2-$), 33.8 ($-CH_2-$), 25.0 ($-CH_2-$), 24.5 ($-CH_2-$). LC/MS: Agilent 6420 Triple Quad LC/MS: топилди 175.432.

Адипин кислотанинг дивинил эфири. ИҚ-спектр, cm^{-1} : 2945 ($-CH_2-$), 1749 ($-C=O$), 1645 ($-CH=CH_2$), 1462 (=CH $_2$, ур. теб.), 1132 (C-O-C), 947 ($-CH_2-$, деф. теб.). 1H -ЯМР (400 МГц, CD_3OD , δ , м.у.): 7.20 (2H, кв., J= 14.01, 6.28 Гц, CH=), 4.8 (2H, дд, J=6.33, 1.53 Гц, =CH $_2$), 4.5 (2H, дд, J= 6.33, 1.52 Гц, =CH $_2$), 2.38 (4H, т, J= 7.12 Гц, $-CH_2-$), 1.56 (4H, м, J= 7.0, 7.1 Гц, $-CH_2-$). ^{13}C -ЯМР (400

МГц, CD₃OD, δ, м.у.): 171.724 (-COO-), 142.328 (-CH=), 97.891 (=CH₂), 34.073 (-CH₂-), 24.881 (-CH₂-). LC/MS: Agilent 6420 Triple Quad LC/MS: 199.300.

Адипин кислота дивинил эфири хромато-масс спектрометрия усули билан тасдиқланди, бунда дивинил эфир молекуляр ион чўққиси 199.3000 га тенг бўлди (4-расм).

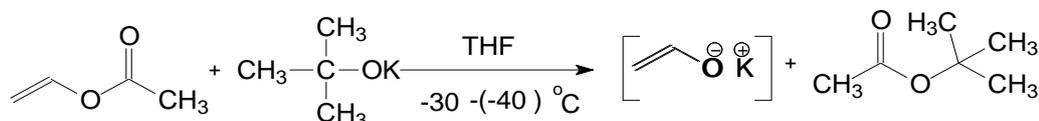


4-Расм. Адипин кислота дивинил эфири хромато-масс спектри

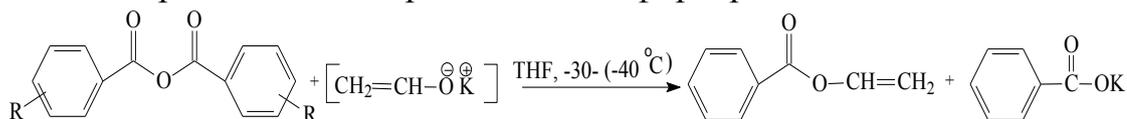
Диссертациянинг «Винилацетат асосида ароматик карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтези» деб номланган тўртинчи бобида турли ўринбосар тутган ароматик карбон кислоталарнинг винил эфирлари катализатор иштирокида винилацетатдан синтез қилинган.

Турли ўринбосар тутган бензой кислота ангидридининг винил ацетат билан реакцияси калий учламчи бутилат иштирокида олиб борилди. Бунда мос равишда кислота винил эфирлари синтез қилинди. Жараён боришининг реакция механизми асосланди.

Дастлаб калий учламчи бутилатнинг нуклеофил ҳужуми таъсирида винил ацетат билан реакцияга киришиб сирка кислотанинг учламчи бутил эфири ва калий винилатни ҳосил қилади.



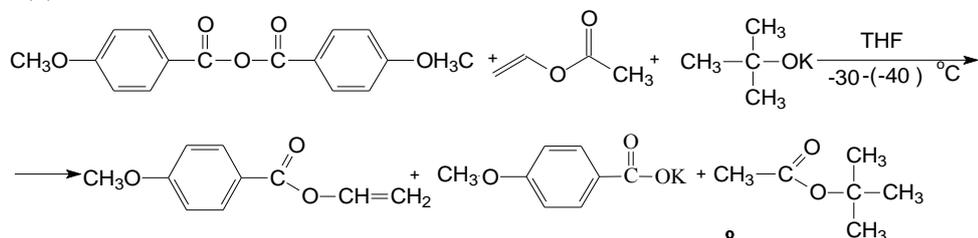
Калий винилат ва ангидрид орасидаги реакция натижасида мос равишдаги карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтез қилинди.



бу ерда R=H-, CH₃O-, CH₃-, F-, Br-, CF₃-, NO₂

Винил ацетат таркибидаги винилокси гуруҳининг ароматик карбон кислота ангидридлари билан реакцияси учламчи калий бутилат иштирокида ўтказилди. Винил эфирлар унумига моддалар табиати ва моль нисбатлари таъсирлари аниқланди. Бунда жараён унинг нуклеофил маркази ҳужуми

орқали бориши кўрсатилди. Дастлаб винилокси иони билан 4-метокси бензой кислота ангидридининг реакцияси амалга оширилди. 4-Метокси бензой кислота ангидридининг калий винилат билан реакциясида 70 % унум билан 4-метокси бензой кислотанинг винил эфири ҳосил бўлди. Калий учламчи бутилатдан 2.0 эквивалент миқдорда ишлатилганда маҳсулот унуми 41 % ни ташкил этди.



Синтез қилинган 4-метокси бензой кислотанинг винил эфири ИҚ-, ^1H - ва ^{13}C -ЯМР спектроскопия натижалари қуйида келтирилган.

4-Метокси бензой кислотанинг винил эфири. ИҚ-спектр, cm^{-1} : 2975 (CH_3), 1724 ($\text{C}=\text{O}$), 1645 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1607 (C_6H_6), 1425 ($=\text{CH}$), 1261 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). ^1H -ЯМР (400 МГц, CD_3OD , δ , м.у.): 8.07 (д, $J=9.2$, 2-6 C, 2H); 6.95 (д, $J=8.8$, 3-5 C, 2H); 5.05 (дд, $J=13.7, 1.5$, 1H, ($=\text{CH}_2$)); 4.67 (дд, $J=6.4, 1.5$, 1H, ($=\text{CH}_2$)); 3.87 (с, 3H, (CP_3)). ^{13}C -ЯМР: (400 МГц, CD_3OD , δ , м.у.): 163.9 ($-\text{COO}-$); 141.5 ($\text{CH}=\text{}$); 132.1, 2-6 C); 121.2; 113.8, 3-5C; 97.6 ($=\text{CH}_2$); 55.4 (OCH_3).

Синтез қилиб олинган винил эфирларнинг айрим физик константалари ва унуми қуйидаги жадвалда келтирилган (5-жадвал).

5-Жадвал

Синтез қилиб олинган винил эфирларнинг айрим физик константалари ва унуми

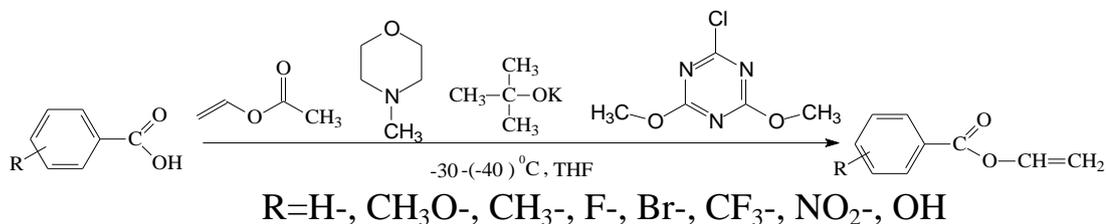
№	Синтез қилинган винил эфирлар	$T_{\text{кайн.}}$ $^{\circ}\text{C}/\text{мм.си}$ м.у.с.	$T_{\text{суюк.}}$ $^{\circ}\text{C}$	n_{d}^{20}	d_{n}^{20} $\text{г}/\text{см}^3$	Унум, %
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}=\text{CH}_2$	66-67/50	-	1.5346	1.0713	60
2	4- CH_3 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}=\text{CH}_2$	72-73/50	-	1.5894	1.1232	41
3	4- CH_3O - $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}=\text{CH}_2$	-	57-59	-	-	70
4	3,4- $(\text{CH}_3\text{O})_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}=\text{CH}_2$	-	64	-	-	56
5	2- Br - $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}=\text{CH}_2$	88-91/50	-	1.4653	1.2899	45
6	4- Br - $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}=\text{CH}_2$	-	58-60	-	-	58
7	4- F - $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}=\text{CH}_2$	79-80/50	-	1.4728	1.2871	66
8	3- F_3C - $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}=\text{CH}_2$	-	57-59	-	-	43
9	3- NO_2 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}=\text{CH}_2$	-	75-77	-	-	55
10	4- NO_2 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}=\text{CH}_2$	-	59-61	-	-	44

Жараёнда 3-нитро, 4-фтор, 4-бром ва 4-метокси бензой кислотаси ангидридларига мос келадиган винил эфирларнинг унуми юқори бўлиши аниқланди. Олинган барча винил эфирлар тузилиши ИҚ-, ^1H -, ^{13}C -спектроскопия ва хромато-масс спектрометрия усуллари асосида таҳлил қилинди.

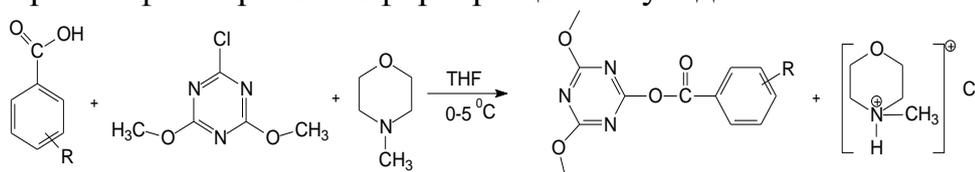
Ароматик ҳалқада турли ўринбосар тутган бензой кислота ҳосилалари

билан 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазиннинг N-метилморфолин иштирокидаги реакцияси натижасида карбон кислоталарнинг фаол триазин эфирлари синтез қилинди. Ушбу олинган моддалар калий учламчи бутилат иштирокида винилацетат билан реакцияга киришиб мос равишдаги ароматик карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтез қилинди.

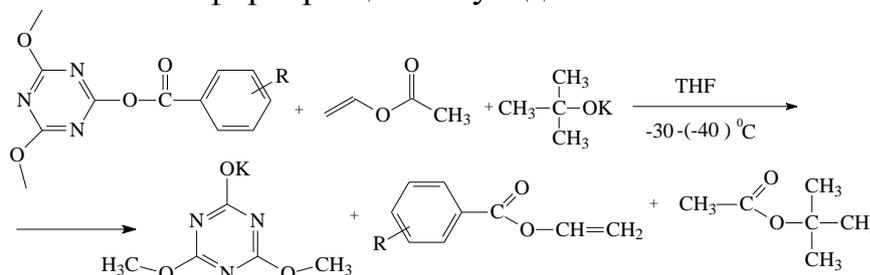
Ишда винилацетат асосида ароматик карбон кислоталарнинг винил эфирлари катализатор иштирокисиз самарали синтез қилинди.



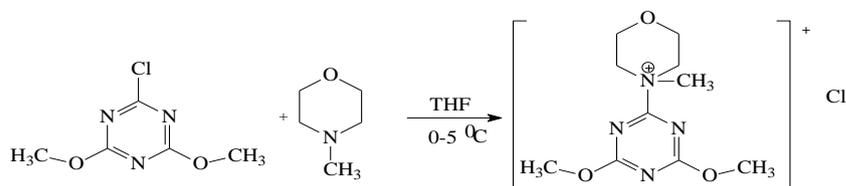
Дастлаб ароматик карбон кислота билан 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазиннинг N-метилморфолин иштирокидаги реакциясидан карбон кислоталарнинг фаол триазин эфирлари ҳосил бўлади



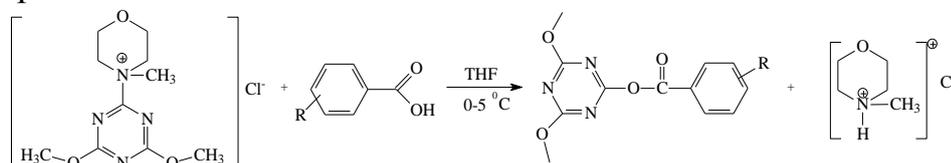
Сўнгра карбон кислоталарнинг фаол триазин эфирлари билан винилацетатнинг реакциясидан мос равишдаги ароматик карбон кислоталарнинг винил эфирлари ҳосил бўлади.



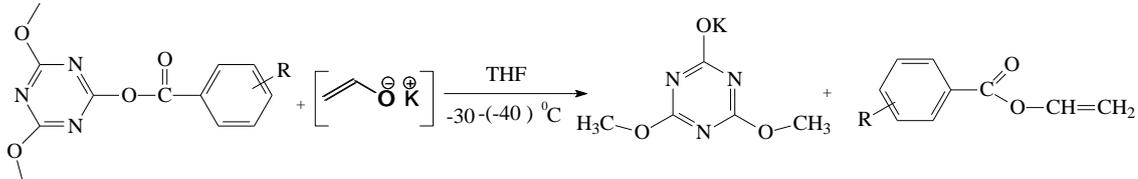
Жараёнда дастлаб 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин билан N-метилморфолин реакцияга киришиб, оралик фаол комплексни ҳосил қилади.



Комплекс эса ароматик карбон кислоталар билан таъсирлашиб кислоталарнинг фаол триазин эфирлари: 2-арилокси-4,6-диметокси-1,3,5-триазинларни ҳосил қилади.



Синтез қилинган карбон кислоталарнинг фаол триазин эфирлари калий учламчи бутилат иштирокида винилацетат билан реакцияга киришиб, мос равишдаги ароматик карбон кислоталарнинг винил эфирларини ҳосил қилади.



Жараёнда карбон кислотанинг триазин фаол эфири билан винил гуруҳининг алмашиниш реакцияси ўтказилди. Ароматик ҳалқадаги ўринбосарнинг электрон эффекти реакция унумига таъсир кўрсатади.

Диссертациянинг **бешинчи бобид**а фойдаланилган карбон кислоталар ва уларнинг винил эфирларини электрон тузилиши, фазовий геометрияси ўрганилди, квант-кимёвий ҳисоблашлари амалга оширилди ва таҳлил қилинди.

ХУЛОСА

1. Айрим гидроксид ва икки асосли карбон кислоталар: 2-гидроксид этан кислота, 2-гидроксид пропион кислота, 2-гидроксид-2-фенил этан кислота, глутар ва адипин кислоталарни рух ацетат, мос равишдаги карбон кислотанинг рухли тузи ва кам миқдорда Льюис кислоталари: $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ катализаторлари иштирокида гомоген шароитда ацетилен билан виниллаш жараёни олиб борилди, мақбул шароит сифатида катализатор – мос карбон кислотанинг рухли тузи+ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$; ҳарорат $120^\circ C$, реакция давомийлиги 4 соат эканлиги аниқланди.

2. Винил эфирлар синтези турли ўринбосар тутган ароматик карбон кислоталарнинг винилацетат билан реакцияси 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин иштирокида амалга оширилди.

3. Турли ўринбосар тутган ароматик карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтези кислота ангидридига винилацетат таъсири орқали амалга оширилди. Маҳсулот унумига дастлабки моддаларнинг табиати ва мол нисбати таъсири аниқланди. Метоксибензой кислота винил эфирининг максимал унуми (70 %) бўлиши ангидрид:винилацетат мол нисбати 1:1.2 бўлганда ҳосил бўлиши кўрсатилди.

4. Синтез қилинган бирикмаларнинг тузилиши ИҚ-, 1H -, ^{13}C -спектроскопия ва хромато-масс-спектрометрия усуллари ёрдамида исботланди, уларнинг айрим физик доимийликлари аниқланди ҳамда замонавий компьютер дастурлари ёрдамида бошланғич кислоталар ва уларнинг винил эфирларини квант-кимёвий ҳисоблашлари амалга оширилди. Кислотанинг карбонил гуруҳидаги кислород атомида электронлар зичлиги юқорилиги виниллаш жараёни кетишига имкон берадиган реакцион марказ эканлиги кўрсатилди.

5. Синтез қилинган винил эфирларнинг металл биокоррозиясини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши биологик фаоллиги ва ўсимликлар ўсишида биорегуляторлик хоссалари аниқланди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.27.06.2017.К.01.03
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ПАРМАНОВ АСКАР БАСИМОВИЧ

**ВИНИЛИРОВАНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, СВОЙСТВА И
ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.03 - Органическая химия

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

Ташкент – 2019

Тема диссертация доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2017.3.PhD/К69.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета www.ik-kimyو.nuuz.uz и на информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziynet.uz.

Научный руководитель:

Нурманов Сувонкул Эрханович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Махсумов Абдухамид Гафурович
доктор химических наук, профессор

Матчанов Алимжан Давлатбоевич
доктор химических наук, доцент

Ведущая организация:

Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится “___” _____ 2019. в _____ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (99871) 246-07-88, факс: (+99824) 246-02-24. E-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № ____). Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24; e-mail: nauka@nuu.uz.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2019 г.
(реестр протокола рассылки № ____ «___» _____ 2019 г.)

Х.Т. Шарипов
Председатель Научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

Д. А. Гафурова
Ученый секретарь Научного совета по
присуждению ученых степеней, д.х.н.

А.К. Абдушукуров
Председатель научного семинара при
Научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире актуальными задачами являются синтез новых видов органических соединений путем внедрения современных технологий в химическую промышленность, создание на их основе полимерных и пластиковых материалов с уникальными свойствами, растворителей, фунгицидов, стимуляторов, антибиотиков, гормонов, клеев и красителей. К таким соединениям можно отнести сложные виниловые эфиры карбоновых кислот. Анализ научных исследований в области органической химии в мире за последние годы показал, что на основе виниловых соединений синтезируются биологически активные и различные другие соединения. Это представляет особый интерес для дальнейшего развития химической области.

В мире ведутся научные работы по синтезу виниловых эфиров карбоновых кислот с использованием гомогенных и гетерогенных каталитических систем, разработка высокоэффективных методов повышения выхода продукта, определение структуры и свойств виниловых эфиров карбоновых кислот современными физико-химическими методами, применение их в качестве ингибиторов биокоррозии, биостимуляторов в сельском хозяйстве.

В последние годы в Республике осуществлен комплекс мер по организации на высоком уровне научных исследований в направлении развития производства новых видов продукции в химической промышленности и обеспечению местного рынка импортозамещающими химическими препаратами, достигнуты определенные результаты. В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан намечены важные задачи, направленные на «освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе конкурентоспособных отечественных товаров на внешних и внутренних рынках»¹. В связи с этим важное значение имеют синтез, определение структуры и биологически активных соединений на основе виниловых эфиров гидрокси- и ароматических карбоновых кислот.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-3479 от 17 января 2018 года «О мерах по стабильному обеспечению отраслей экономики страны востребованными видами продукции и сырья» и ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП №4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики.

Это исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики VII. "Химические технологии и нанотехнологии".

Степень изученности проблемы. Интенсивно развивается научно-исследовательская работа по химии, физике, технологии и применению виниловых эфиров карбоновых кислот.

В республике ряд ученых провели научные исследования в области химии ацетиленовых соединений, в том числе Т.С.Сирлибаев создал фундаментальные теоретические закономерности химических процессов, происходящих на основе ацетилена. Под руководством Юсупова Д.А. на основе ацетиленовых углеводородов синтезированы новые комплексоны, ионообменные смолы, ингибитор соляной слой и антикоррозионные ингибиторы, которые внедрены в промышленность. Под руководством Махсумова А.Г. на основе пропаргилового спирта синтезированы сложные гетероциклические соединения различной структуры и определены области их применения в медицине. А. Икромов добился увеличения выхода продуктов путем применения различных гетерогенно-каталитических систем в химии ацетиленовых углеводородов и внедрил новые катализаторы в промышленное применение. О.Э.Зиядуллаевым различными способами были синтезированы ароматические ацетиленовые спирты и их виниловые эфиры.

За рубежом в этом направлении работы ведут У.Реппе, Б.А.Трофимов и Ж.Ж.Кейжспер, посвященные синтезу виниловых эфиров карбоновых кислот на основе каталитических систем. Внесли огромный вклад в развитие этого направления Ф.М. Киммих созданием технологии синтеза бензойной кислоты на основе ацетиленам гетерогенно-каталитическим методом с участием платинового катализатора, Э.Дрент синтезом виниловых эфиров под высоким давлением с участием катализаторов рутения, кадмия, солей меди из разветвлённых карбоновых кислот и ацетилена, китайский учёный Жун Гао синтезом винилового бензоата из винилацетата реакцией винилообмена с участием катализаторов платины, нанесенных на углерод, Э.Т. Тостенсон синтезом нанокompозитов углеродных нанотрубок/виниловых эфиров, М.Л.Давис процессом циклопропанации виниловых эфиров, С.Харрисон процессом полимеризации виниловых эфиров, Ш.Жасавл исследованием процесса декомпозитирования резины на основе винилового эфира.

Связь исследования с научно-исследовательской работой высшего учебного заведения, где выполнялась диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана фундаментального проекта МУ-ФЗ-20171025111 Национального университета Узбекистана: "Научные основы винилирования карбоновых кислот и свойства полученных соединений" (2018-2019), в рамках фундаментального проекта ОТ-Ф7.52: "Законы воздействия и реакционная способность органических и неорганических веществ различной природы, а также получение новых соединений с

заданным свойств” (2017-2019).

Целью исследования является исследование реакций винилирования карбоновых кислот, в определение свойств и областей применения полученных соединений.

Задачи исследования заключаются в следующем:

проведение винилирования гидроксидов и двухосновных кислот: 2-гидроксид этановой, 2-гидроксид-2-метилпропановой, 2-гидроксид-2-фенилового этановой, глутаровой и адипиновой кислоты ацетиленом в гомогенных условиях в присутствии катализаторов-кислот Льюиса: $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, ацетата цинка и цинковых солей соответствующих карбоновых кислот;

синтез виниловых эфиров бензойной кислоты, содержащих различные заместители, и винилацетата в присутствии 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триамина;

синтез виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот реакцией ангидрида кислоты и винилацетата, определение влияния мольного соотношения исходных веществ на ход процесса;

обоснование структуры синтезированных соединений современными физико-химическими методами исследования, а также проведение и анализ квантово-химических расчетов;

определение ингибирующих свойств синтезированных соединений против микроорганизмов, вызывающих биокоррозию металлических конструкций, и биостимуляторов роста растений.

Объектами исследования являются гидроксикарбоновые, дикарбоновые, ароматические карбоновые кислоты, их винилирование, реакции перевинилирования с винилацетатом, моно- и дивиниловые эфиры карбоновых кислот.

Предмет исследования сложные виниловые эфиры на основе гликолевой, миндальной, молочной, глутаровой, адипиновой и ароматических карбоновых кислот.

Методы исследования. При проведении научно-исследовательских работ использовались гомогенные-каталитические реакции, ИК-, 1H и ^{13}C -ЯМР-спектроскопия, хромато-массовая спектрометрия, квантовые химические вычисления.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые обоснована реакция винилирования гликолевой, молочной, миндальной гидроксидной кислоты, а также двухосновных кислот глутаровой и адипиновой с ацетиленом в гомогенных условиях с применением катализаторов в сочетании с ацетатом цинка и цинковыми солями кислот в присутствии кислот Льюиса: $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ и $AlCl_3 \cdot 6H_2O$;

доказано образование виниловых эфиров при реакции винилацетата с ангидридами бензойной кислоты, содержащих различные заместители, в присутствии третичного бутилата калия;

впервые разработана реакция бензойных кислот, содержащих различные заместители, с винилацетатом в присутствии 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-

триазина;

обоснована зависимость выхода продуктов винилирования гидроксикарбоновых кислот от природы исходных соединений и катализаторов.

Практические результаты исследований заключаются в следующем:

разработаны методы синтеза гидроксикарбоновых кислот: гликолевой, молочной, виниловых эфиров миндальной кислоты, а также моно- и дивинилового эфиров двухосновных кислот: глутаровой и адипиновой;

на основе винилацетата разработаны методы синтеза виниловых эфиров бензойных кислот с различными заместителями в ароматическом кольце с участием соответствующего ангидрида кислоты и 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазина;

определены ингибиторные свойства некоторых синтезированных веществ против биокоррозии металлов и биостимуляторов роста растений.

Достоверность результатов исследования обоснована использованием в исследовательской работе современных ИК-, ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопических методов, хромато-массовой спектроскопии, квантово-химических вычислений и другими методами исследования.

Научное и практическое значение результатов исследования. Научное значение результатов исследования заключается в систематическом исследовании реакции винилирования гидроксикарбоновых кислот ацетиленом, а также синтеза виниловых эфиров реакцией винилацетата с производными бензойной кислоты, содержащей различные заместители в бензольном кольце. Их строение доказано методами ИК-, ^1H - и ^{13}C -ЯМР- и хромато-масс спектроскопически.

Практическое значение диссертационной работы заключается в том, что разработаны методы синтеза виниловых эфиров выбранных гидроксикарбоновых кислот методом гомогенно - каталитического винилирования ацетиленом и ароматического кольца с участием 2-хлора-4,6-диметокси-1,3,5-триазина, а также определены технологические параметры процесса и синтезированные соединения рекомендованы в качестве ингибиторов против биокоррозии установок нефтегазовой промышленности и стимуляторов роста растений.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных результатов реакции винилирования карбоновых кислот, а также синтеза виниловых эфиров в присутствии винилацетата:

дивиниладипинат и винил-2-гидроксипропанат внедрены в качестве биостимуляторов для озимой пшеницы на земельных площадях фермерских хозяйств в Кызылтепинском районе Навоийской области (Справка Министерства сельского хозяйства Республики Узбекистан от 27 ноября 2019 года, № 02/025-3934). Результаты их применения дали возможность повышения урожайности пшеницы в среднем на 3,2 ц/га;

метод синтеза виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот действием винилацетата в присутствии 2-хлора-4,6-диметокси-1,3,5-триазина применен в научно-исследовательских работах Лодзинского политехнического университета (Польша) (справка Лодзинского

политехнического университета от 28 октября 2019 года). Результаты дали возможность проведения синтезов новых органических соединений.

Апробация результатов исследования. Результаты работы доложены и обсуждены на 9 конференциях, из них 3 международных и 6 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 21 научная работа, из них 4 статьи в республиканских и 2 зарубежных журналах, рекомендуемых Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, приложения и изложена на 110 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** диссертации обоснована актуальность и необходимость проведение исследовательской работы, описаны цели и задачи, объект и предмет исследования, приведено соответствие приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики, изложены научные новшества и практические результаты исследовательской работы, освещены научное и практическое значение результатов, приведены данные по внедрению результатов в практику, опубликованности научных результатов и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Новое направление в химии ацетилен, реакции этилирования и винилирования»** проанализированы данные, представленные в зарубежной и отечественной литературе, по данной теме, обобщены полученные данные и сделаны научно-аналитические выводы. На основе анализа данных определены основные направления, цели и задачи, актуальность диссертации.

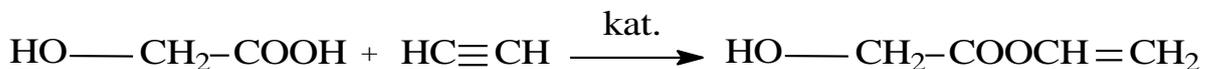
Во второй главе диссертации **«Методика синтеза виниловых эфиров карбоновых кислот»** представлены данные об исходных веществах, применяемых в исследованиях, методиках гомогенного винилирования карбоновых кислот, методе синтеза ароматических виниловых эфиров карбоновых кислот из их ангидрида и методах синтеза виниловых эфиров с помощью реакции производных бензойной кислоты с виниловым ацетатом при участии 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триамина. Кроме того, приведена информация о методах, применяемых при определении структуры синтезированных виниловых соединений.

В третьей главе диссертационной работы **«Реакции винилирования карбоновых кислот»** представлены результаты и анализ реакций винилирования гидроксидов и двухосновных кислот.

Исследована реакция винилирования 2-гидроксиэтановой кислоты (гликолевой кислоты). Области её применения основаны на её кислотных свойствах и биологической активности, введение в состав виниловой группы

приводит к снижению кислотности и повышению биологической активности.

Процесс винилирования гликолевой кислоты проводили гомогенным каталитическим способом в растворе диметилформаида в присутствии катализаторов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , CrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 и кислот Льюиса в количестве 10% по отношению к ее массе, с цинковой солью гликолевой кислоты.



Структура полученного винилового эфира гликолевой кислоты была доказана ИК-спектроскопическим методом.

В ИК-спектре винилового эфира гликолевой кислоты при 1726 см^{-1} наблюдались полосы поглощения (рис.1), характерные для группы $\text{C}=\text{O}$, в области $1062\text{-}1254 \text{ см}^{-1}$ проявляются полосы валентных колебаний $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ группы, в области 1436 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний группы CH_2 , в области 890 см^{-1} деформационные колебания группы $=\text{CH}_2$, в области 1406 см^{-1} валентные колебания группы $=\text{CH}$, в области 1090 см^{-1} валентные колебания группы $\text{C}-\text{OH}$, в области 3439 см^{-1} валентные колебания группы OH , в области 1658 см^{-1} валентные колебания группы $(-\text{CH}=\text{CH}_2)$.

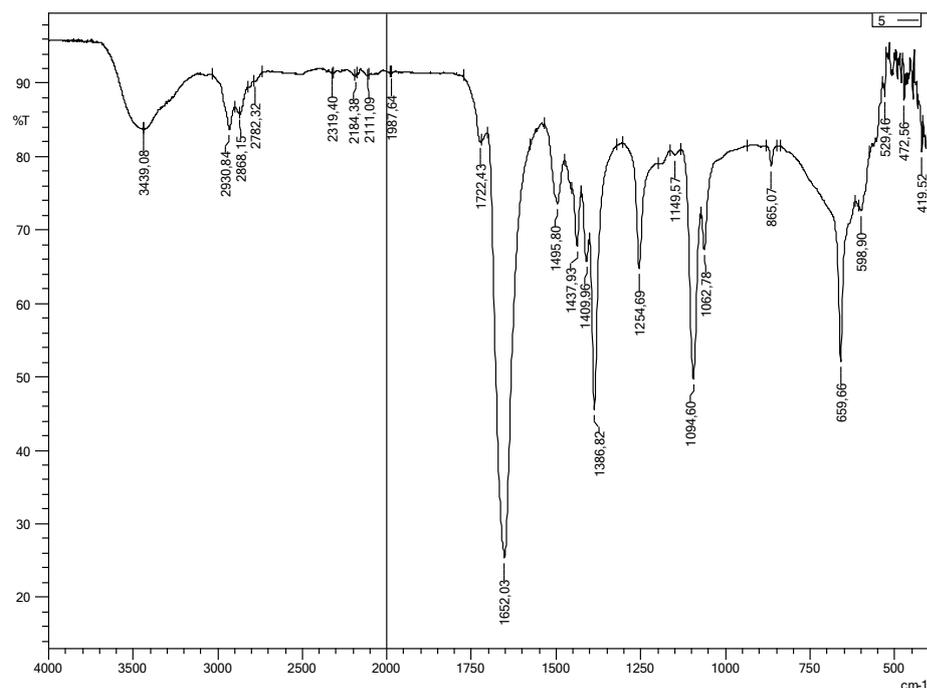


Рисунок 1. ИК-спектр винилового эфира гликолевой кислоты

Изучено влияние на процесс винилирования температуры и природы катализатора (табл.1).

Выход винилового эфира гликолевой кислоты изменяется в зависимости от состава катализатора и температуры. При повышении температуры реакции с 80 до $120 \text{ }^\circ\text{C}$ выход продукта увеличивается с 22 до 73% . Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода продукта. Оптимальная температура для процесса винилирования гликолевой кислоты при участии $\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составила $120 \text{ }^\circ\text{C}$, выход

продукт 73%.

Таблица 1

Влияние природы катализатора и температуры на процесс винилирования (Катализатор- цинковая соль гликолевой кислоты и 10% по отношению к её массе хлоридные соли, растворитель-ДМФА, продолжительность реакции-2 часа)

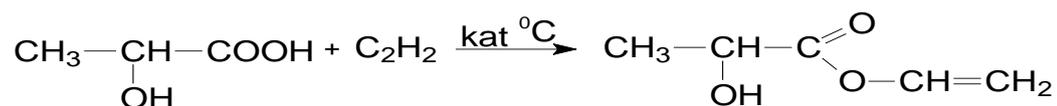
Температура, °С	Катализатор	Выход винилового эфира гликолевой кислоты, %
80	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{ZnCl}_2$	22
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{CrCl}_3$	31
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{FeCl}_3$	44
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{AlCl}_3$	40
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	53
100	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{ZnCl}_2$	34
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{CrCl}_3$	41
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{FeCl}_3$	59
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{AlCl}_3$	52
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	63
120	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{ZnCl}_2$	42
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{CrCl}_3$	51
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{FeCl}_3$	66
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{AlCl}_3$	61
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	73
140	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{ZnCl}_2$	37
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{CrCl}_3$	41
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{FeCl}_3$	52
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{AlCl}_3$	46
	$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2 + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	62

С увеличением длительности реакции (1-6 часов) выход винилового эфира гликолевой кислоты проходит по максимуму. В результате реакции, проведенной в течение 1-4 часов с участием катализатора $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выход винилового эфира увеличивается с 52,0 до 84,0 % соответственно.

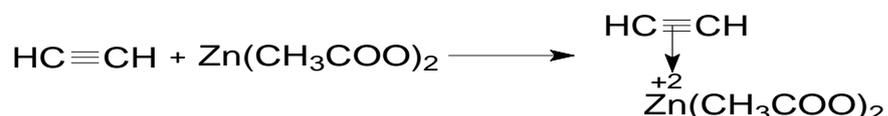
2-Гидрокси пропионовая кислота (молочная кислота) является одной из наиболее распространенных гидрокси кислот, это натуральная органическая кислота, получаемая ферментацией или химическим синтезом. Производство молочной кислоты по всему миру составляет 40000 т в год и она широко используется в промышленности в качестве пищевого и промежуточного химических веществ.

В работе проводилась винилирование молочной кислоты гомогенным каталитическим методом. Реакция была проведена в растворе ДМФА с участием ацетата цинка, катализаторов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и кислот Льюиса ZnCl_2 , CrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 10% по отношению к его массе. Процесс проводился подачи ацетилена через раствор молочной кислоты в ДМФА-катализаторная

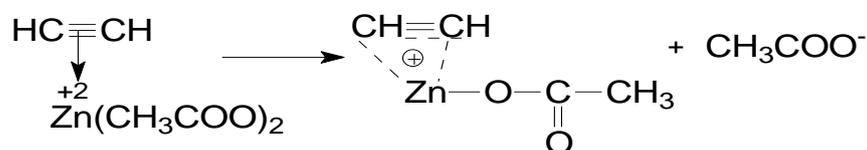
система при 80-140 °С. Общая схема реакции следующая:



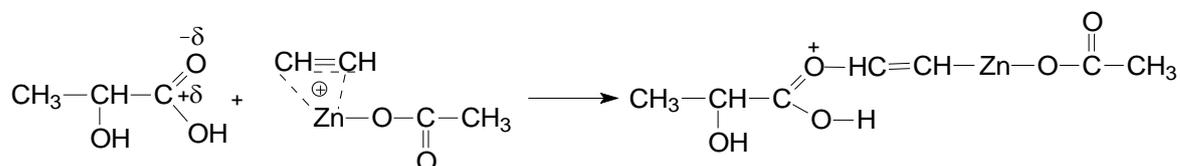
Предложен следующий механизм реакции. Изначально ацетат цинка взаимодействует с ацетиленом, образуя π -комплекс:



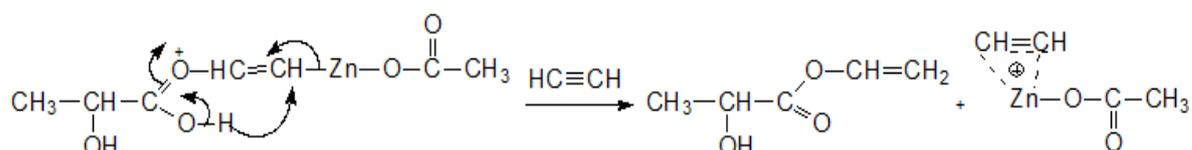
в котором разрывается одна π -связь ацетилена и выделяется σ -комплекс-катион винилового ацетоцинка и анион уксусной кислоты.



Поскольку у кислорода карбонильной группы молочной кислоты плотность электрона высокая, он заряжается отрицательно и взаимодействует с катионом ацетоцинка:



образовавшаяся ацетоцинковая комбинация винилового эфира молочной кислоты подвергается β -элиминации образуя виниловый эфир молочной кислоты и катион ацетоцинка, который, в свою очередь, взаимодействует с молекулой молочной кислоты по вышеуказанной схеме и обеспечивает продолжение процесса:



Структура винилового эфира молочной кислоты была доказана с помощью ИК-, ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектрального анализа.

В ^1H -ЯМР –спектре винилового эфира (рис. 2) наблюдаются сдвиги атома водорода (CH=) при 7.22 м.у., атома водорода $\text{CH}_2=$ при 4.323 м.у., атома водорода CH и (CH₃) при 2.03 м.у..

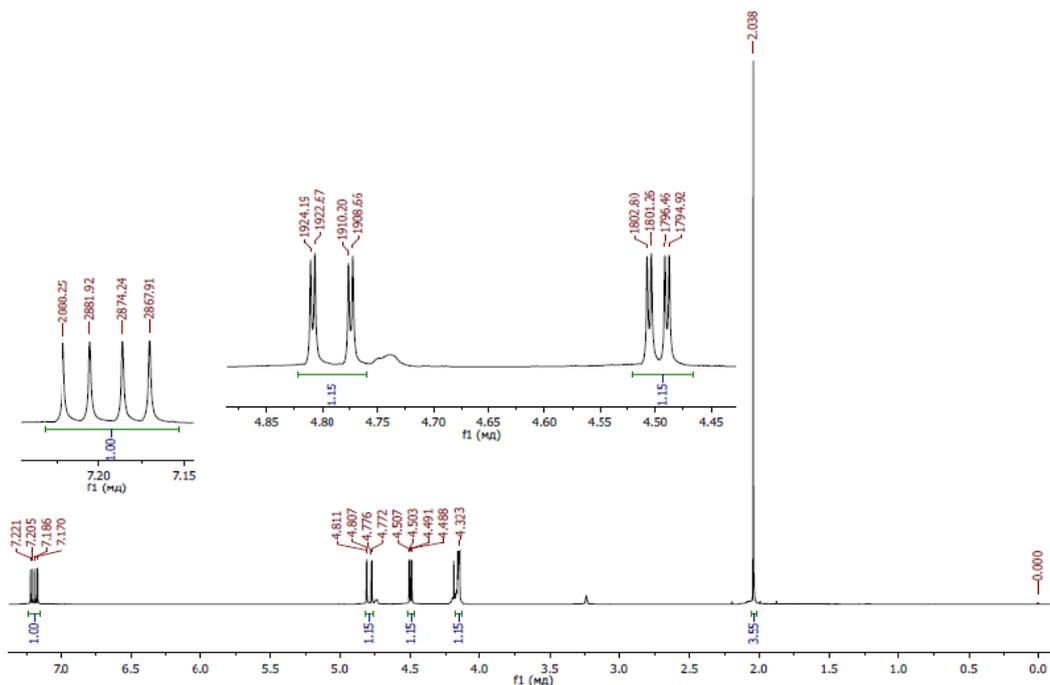


Рисунок 2. ^1H -ЯМР –спектр винилового эфира молочной кислоты

В ^{13}C -ЯМР спектре винилового эфира молочной кислоты (рис. 3) наблюдается сдвиг атома углерода карбоксильной группы в области 169.4 м.у., сдвиг атома углерода СН-ОН в области 67 м.у., сдвиг атома углерода метиловой группы в области 20.5 м.у.; сдвиг атома углерода виниловой группы (СН=) наблюдается в области 142.4 м.у., атома углерода группы СН₂= в области 97.8 м.у..

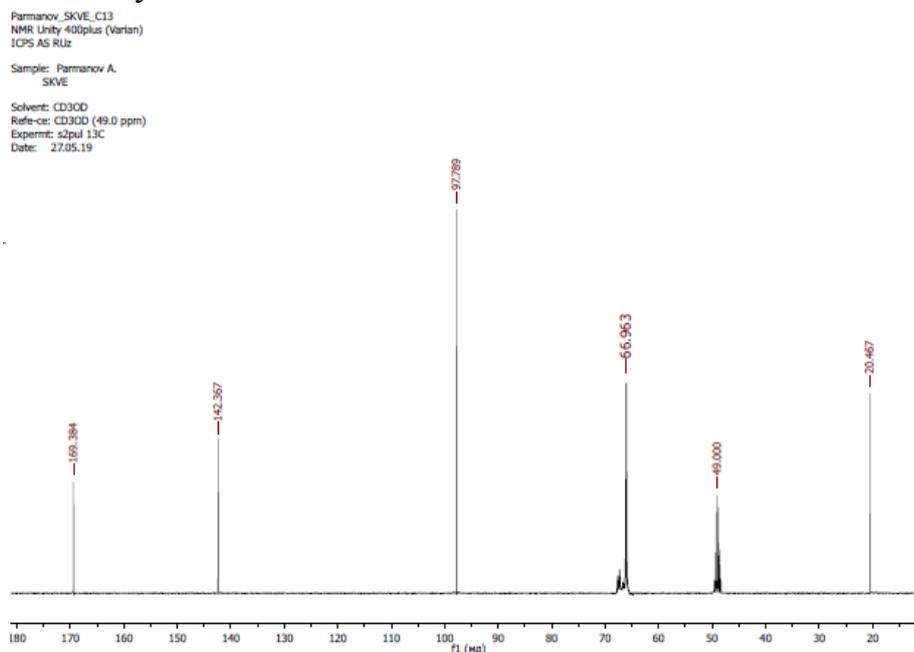


Рисунок 3. ^{13}C -ЯМР –спектр винилового эфира молочной кислоты

Процесс винилирования молочной кислоты изучался в диапазоне температур 80-140 °С с участием катализаторов различной природы (табл. 2).

Таблица 2

Влияние температуры и природы катализатора на винилирование молочной кислоты (катализатор 10 % по отношению к массе кислоты, соли цинка карбоновой кислоты и 10 % соли хлорида металла по отношению к ней, продолжительность реакции 2 часа, растворитель-ДМФА)

Температура, °С	Катализатор	Выход винилового эфира молочной кислоты, %
80	Zn(CH ₃ COO)+ ZnCl ₂	24
	Zn(CH ₃ COO)+CrCl ₃	33
	Zn(CH ₃ COO)+FeCl ₃	47
	Zn(CH ₃ COO)+AlCl ₃	49
	Zn(CH ₃ COO)+AlCl ₃ ·6H ₂ O	57
100	Zn(CH ₃ COO)+ZnCl ₂	34
	Zn(CH ₃ COO)+CrCl ₃	42
	Zn(CH ₃ COO)+FeCl ₃	59
	Zn(CH ₃ COO)+AlCl ₃	54
	Zn(CH ₃ COO)+AlCl ₃ ·6H ₂ O	66
120	Zn(CH ₃ COO)+ZnCl ₂	43
	Zn(CH ₃ COO)+CrCl ₃	53
	Zn(CH ₃ COO)+FeCl ₃	67
	Zn(CH ₃ COO)+AlCl ₃	63
	Zn(CH ₃ COO)+AlCl ₃ ·6H ₂ O	75
140	Zn(CH ₃ COO)+ZnCl ₂	36
	Zn(CH ₃ COO)+CrCl ₃	40
	Zn(CH ₃ COO)+FeCl ₃	49
	Zn(CH ₃ COO)+AlCl ₃	42
	Zn(CH ₃ COO)+AlCl ₃ ·6H ₂ O	58

Выход винилового эфира изменяется в зависимости от состава катализатора и температуры.

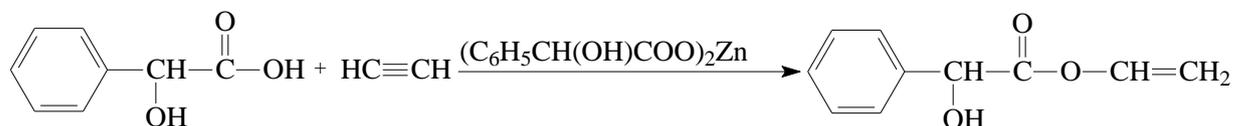
При повышении температуры реакции с 80 до 120 °С выход продукта реакции увеличивается с 24 до 75%. Примененные каталитические системы представляют собой следующий ряд активности по сравнению с синтезом винилового эфира молочной кислоты: ZnCl₂<CrCl₃<FeCl₃<AlCl₃·6H₂O. Максимальный выход винилового эфира при их участии равен 43; 53; 63; 67 и 75% соответственно.

Гидроксикислоты являются одним из важных объектов органического синтеза. Наличие в молекуле карбоксильной и гидроксильной групп позволяет им подвергаться различным химическим превращением.

Реакция винилирования веществ, содержащих гидроксильную группу, протекает в гомогенной системе в присутствии щелочных катализаторов веществ, содержащих карбоксильные группы, в присутствии катализатора цинковой или кадмийной соли карбоновых кислот. А в гетерогенных системах в качестве катализатора используются активированный уголь,

оксид алюминия и соли ацетата цинка, ацетата кадмия или соответствующих цинковых солей карбоновых кислот, нанесенных на носители.

Реакция винилирования миндальной кислоты гомогенным каталитическим способом проводилась в растворе диметилсульфоксида, с цинковой солью миндальной кислоты и с сокатализатором цинковая соль миндальной кислоты и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, через раствор пропускали ацетилен. Схема реакции следующая:



Структура винилового эфира миндальной кислоты была доказана ИК-спектральным анализом. Сравнение ИК-спектров винилового эфира и миндальной кислоты показывает, что за счет водородной связи наблюдалось расширение поглощающей области, свойственной гидроксильной группе, и снижение интенсивности поглощающей области карбонильной группы и сдвиг максимума на 4 см^{-1} единицу площади. А полоса поглощения, характерная для виниловой группы, наблюдалась в районе $1663,14 \text{ см}^{-1}$.

Процесс винилирования миндальной кислоты изучался при участии различных разработанных катализаторов (Табл. 3).

Таблица 3

Влияние катализатора на выход винилового эфира миндальной кислоты (температура $120 \text{ }^\circ\text{C}$)

Катализатор	Выход винилового эфира миндальной кислоты, %
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Zn}$	65.9
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Zn} + \text{AlCl}_3$	67.2
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Zn} + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	79.8

Было обнаружено, что эти катализаторы проявляют относительно высокую активность для синтеза винилового эфира миндальной кислоты. Катализатор $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Zn} + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является наиболее активным для изученного процесса. Максимальный выход винилового эфира миндальной кислоты при его участии составляет 79.8%.

Было исследовано влияние температуры на выход винилового эфира миндальной кислоты. При повышении температуры реакции с 80 до $120 \text{ }^\circ\text{C}$ выход продукта увеличивается с $45,8$ до $65,9\%$. На основе анализа результатов было установлено, что оптимальная температура для процесса винилирования миндальной кислоты $120 \text{ }^\circ\text{C}$, а выход ее винилового эфира составил $65,9\%$. Влияние длительности реакции на процесс изучалось с катализаторами цинковой соли миндальной кислоты и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + цинковая соли миндальной кислоты при температуре $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (табл.4).

Таблица 4

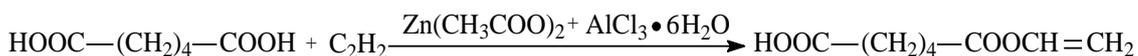
Влияние длительности реакции на выход винилового эфира миндальной кислоты (температура 120 °С)

Длительность реакции, час	Выход винилового эфира миндальной кислоты, %	
	катализатор цинковая соль миндальной кислоты	катализатор цинковая соль миндальной кислоты + AlCl ₃ ·6H ₂ O
1	48,7	56,5
2	65,9	79,8
3	69,7	83,2
4	71,1	84,4
5	69,8	82,9
6	67,2	81,1

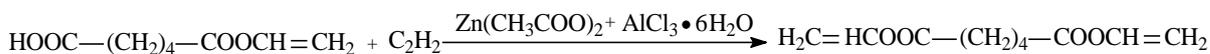
При увеличении длительности реакции (1-4 часа) выход винилового эфира миндальной кислоты также увеличивается с 48,7 до 71,1%, соответственно. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводит к снижению производительности продукта. Включение AlCl₃·6H₂O в состав катализатора еще больше повышает его активность т.е. выполняет роль промотора катализатора. При участии катализатора нового состава выход винилового эфира миндальной кислоты в течение 1-4 часов увеличивается с 56,5 до 84,4%.

Биологическая активность синтезированных виниловых эфиров гидрокси кислот против микроорганизмов *Pseudomonas putida*, *Desulfotmaccum sp.*, *Thiobacillus thioarar*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Desulfomaculium*, *Basillius sp.*, подвергающих биокоррозии устройства нефтегазовой промышленности, изучена совместно с сотрудниками Института микробиологии АН РУз. В результате исследований было установлено, что виниловый эфир гликолевой кислоты уничтожает 86% микроорганизмов, вызывающих биокоррозию, а виниловый эфир миндальной кислоты-90% и он рекомендован в качестве ингибитора против бактерий и грибков-микроорганизмов, вызывающих процесс биокоррозии металлических устройств, используемых в нефте-газо перерабатывающих предприятиях.

Реакцией винилирования двухосновных карбоновых кислот - глутаровой и адипиновой при температуре 80-130 °С гомогенным методом в растворе диметилформаида (ДМФА), в присутствии катализаторов ацетата цинка (10% к массе карбоновой кислоты) и AlCl₃·6H₂O (10% к массе соли цинка) синтезированы их моно- и дивиниловые эфиры. Следует отметить, что образование дивинилового эфира происходит за счет моновинилового эфира. Реакция протекает по следующей схеме.



Моновиниловый эфир образовавшейся кислоты дает дивиниловый эфир взаимодействуя с ацетиленом в присутствии катализатора:



Структура моно-и дивинилового эфиров глутаровой и адипиновой кислот была доказана с помощью спектрального анализа ИК-, ^1H -, ^{13}C -ЯМР и хромато-масс спектрометрией.

Моновиниловый эфир глутаровой кислоты. ИК-спектр, cm^{-1} : 3439 (ОН), 2930 (CH_2), 1722 ($-\text{C}=\text{O}$), 1652 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1386 (CH_2), 1254 (С-ОН), 1094 (С-О-С). ^1H -ЯМР (400 МГц, CD_3OD , δ , м.д., J, Гц): 7.44 (1H, дд, J= 14.8, 7.8 Гц, $\text{CH}=\text{}$), 5.12 (1H, дд, J=14.8, 2.3 Гц, $=\text{CH}_2$), 5.0 (1H, дд, J= 7.8, 2.3 Гц, $=\text{CH}_2$), 2.34-2.39 (4H, 2.36 (т, J= 7.4 Гц, $-\text{CH}_2$), 2.37 (т, J=7.4 Гц, $-\text{CH}_2$)), 1.81 (2H, м, J= 7.4 Гц). ^{13}C -ЯМР (400 МГц, CD_3OD , δ , м.д., J, Гц): 176.0 ($-\text{COO}-$), 174.0 ($-\text{COOH}$), 141.4 ($\text{CH}=\text{}$), 97.2 ($=\text{CH}_2$), 55.77 (CH_2), 33.8 (CH_2), 30.5 (CH_2), 20.0 (CH_2). LC/MS: Agilent 6420 Triple Quad LC/MS: рассчитано m/z 158.160, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4^+$; найдено 159.730.

Дивиниловый эфир глутаровой кислоты. ИК-спектр, cm^{-1} : 2928-2868 (CH_2), 1722 ($-\text{C}=\text{O}$), 1667-1644 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1254-1090 (С-О-С). ^1H -ЯМР (400 МГц, CD_3OD , δ , м.д.): 7.44 (2H, дд, J= 14.8, 7.8 Гц), 5.12 (2H, дд, J=14.8, 2.3 Гц), 5.0 (2H, дд, J= 7.8, 2.3 Гц), 2.38 (4H, т, J= 7.4 Гц), 1.82 (2H, м., J= 7.4 Гц). ^{13}C -ЯМР (400 МГц, CD_3OD , δ , м.д.): 170.2 ($-\text{COO}-$), 141.1 ($\text{CH}=\text{}$), 98.8 ($=\text{CH}_2$), 33.9 (CH_2), 19.9 (CH_2). LC/MS: Agilent 6420 Triple Quad LC/MS: рассчитан m/z 184.197, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4^+$; найдено 186.9000.

Моновиниловый эфир адипиновой кислоты. ИК-спектр, cm^{-1} : 3439 (ОН), 2931 (CH_2), 1722 ($-\text{C}=\text{O}$), 1662 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1062 (С-О-С). ^1H -ЯМР (400 МГц, CD_3OD , δ , м.д.): 7.44 (1H, дд, J= 14.8, 7.8 Гц, $-\text{CH}=\text{}$), 5.12 (1H, дд, J=14.8, 2.3 Гц, $=\text{CH}_2$), 5.0 (1H, дд, J= 7.8, 2.3 Гц, $=\text{CH}_2$), 2.31-2.37 (4H, 2.34 (т, J= 7.4 Гц, $-\text{CH}_2-$), 2.33 (т, J=7.4 Гц, $-\text{CH}_2-$)), 1.52-1.6 (4H, тт, J= 7.5, 7.4 Гц, $-\text{CH}_2-$). ^{13}C -ЯМР (400 МГц, CD_3OD , δ , м.у.): 177.0 ($-\text{COO}-$), 170.8 ($-\text{COO}-$), 141.5 ($-\text{CH}=\text{}$), 98.6 ($=\text{CH}_2$), 34.9 ($-\text{CH}_2-$), 33.8 ($-\text{CH}_2-$), 25.0 ($-\text{CH}_2-$), 24.5 ($-\text{CH}_2-$). LC/MS: Agilent 6420 Triple Quad LC/MS: рассчитано m/z 172,160, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4^+$; найдено 174.432.

Дивиниловый эфир адипиновой кислоты. ИК-спектр, cm^{-1} : 2945 ($-\text{CH}_2-$), 1749 ($-\text{C}=\text{O}$), 1645 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1462 ($=\text{CH}_2$, ур. теб.), 1132 (С-О-С), 947 ($-\text{CH}_2-$, деф. теб.). ^1H -ЯМР (400 МГц, CD_3OD , δ , м.у.): 7.20 (2H, кв., J= 14.01, 6.28 Гц, $\text{CH}=\text{}$), 4.8 (2H, дд, J=6.33, 1.53 Гц, $=\text{CH}_2$), 4.5 (2H, дд, J= 6.33, 1.52 Гц, $=\text{CH}_2$), 2.38 (4H, т, J= 7.12 Гц, $-\text{CH}_2-$), 1.56 (4H, м, J= 7.0, 7.1 Гц, $-\text{CH}_2-$). ^{13}C -ЯМР (400 МГц, CD_3OD , δ , м.у.): 171.724 ($-\text{COO}-$), 142.328 ($-\text{CH}=\text{}$), 97.891 ($=\text{CH}_2$), 34.073 ($-\text{CH}_2-$), 24.881 ($-\text{CH}_2-$). LC/MS, Agilent 6420 Triple Quad LC/MS: рассчитано m/z 198.1, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4^+$; найдено 199.3.

Структура дивинилового эфира адипиновой кислоты подтверждена хромато-массовый спектр, в котором молекулярный ионный пик дивинилового эфира равен 199.3 (рис.4).

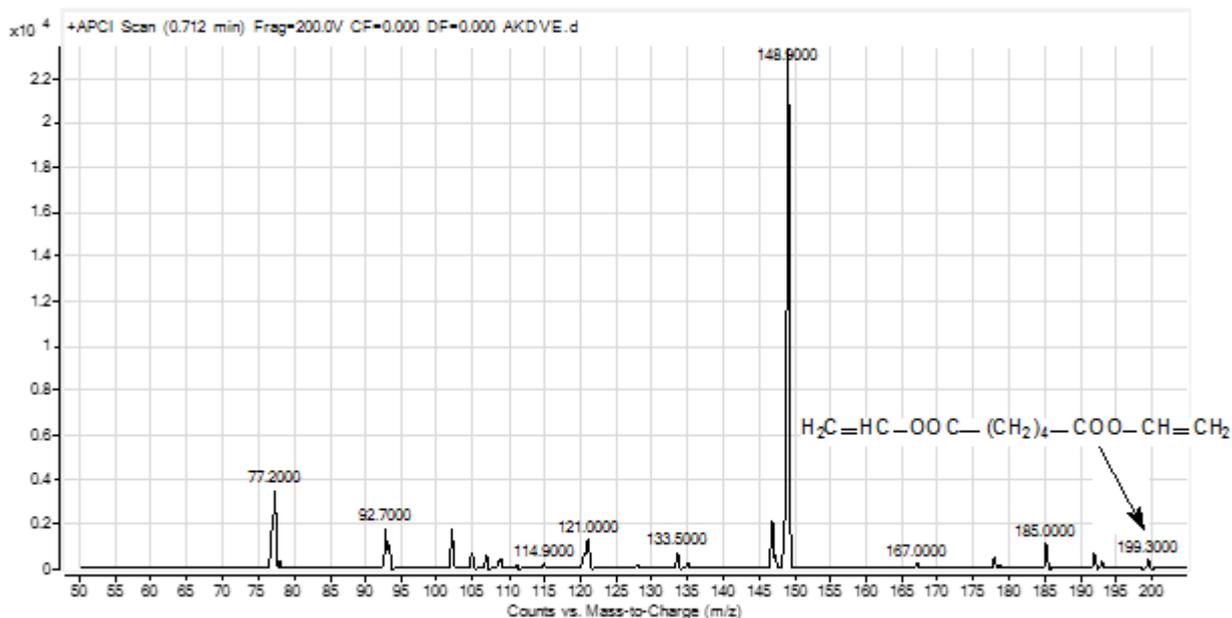
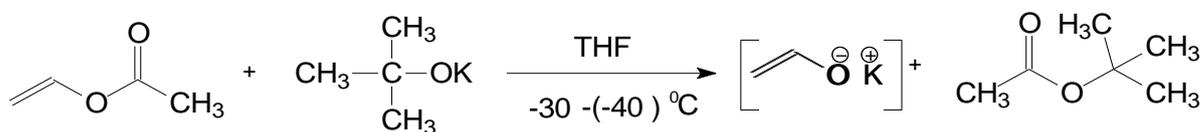


Рисунок 4. Хромато-масс спектр дивинилового эфира адипиновой кислоты

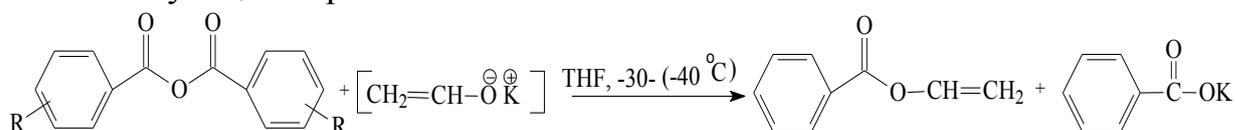
В четвертой главе диссертации «Синтез виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот на основе винилацетата» описан синтез виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот, содержащих различные заместители, из винилацетата без катализатора,

В работе синтезированы виниловые эфиры реакцией бензойных кислот с различными заместителями в ароматическом кольце с винилатом калия, образовавшимся в реакции между первичным бутилатом калия и виниловым ацетатом без участия катализаторов. Механизм процесса основан на действия винилокси-иона.

Первоначально третичный бутилат калия вступает в реакцию с виниловым ацетатом под воздействием нуклеофильной атаки, образуя третичный бутиловый эфир уксусной кислоты и винилат калия:



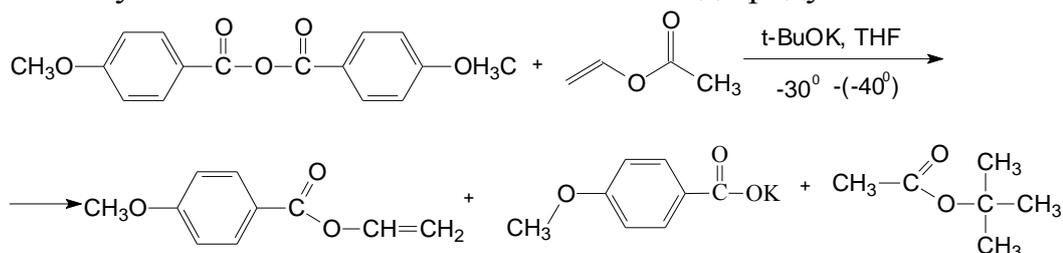
В результате реакции между винилатом калия и ангидридами ароматических карбоновых кислот синтезируются виниловые эфиры соответствующих карбоновых кислот:



здесь R= H-, CH₃O-, CH₃-, F-, Br-, CF₃-, NO₂-

Реакция винилокси группы винилацетата с ангидридами ароматических карбоновых кислот проводилась при участии третичного бутилата калия. Установлено, что на производительность виниловых эфиров влияет характер веществ и соотношение. При этом показано, что процесс проходит через атаку нуклеофильного центра.

Первоначально проведена реакция ангидрида 4-метокси бензойной кислоты с винилокси ионом. В реакции 4-Метокси-бензойного кислотного ангидрида с винилатом калия с 70% выходом образовался виниловый эфир 4-метокси-бензойной кислоты. При использовании эквивалентного количества третичного бутилата калия в количестве 2.0 выход продукта составил 41 %.



Ниже приведены данные ИК-, ¹H- и ¹³C-ЯМР спектров синтезированного винилового эфира 4-метокси бензойной кислоты.

Виниловый эфир 4-метокси бензойной кислоты. ИК-спектр, см⁻¹: 2975 (CH₃), 1724 (C=O), 1645 (-CH=CH₂), 1607 (C₆H₆), 1425 (=CH), 1261 (C-O-C). ¹H-ЯМР (400 МГц, CD₃OD, δ, м.д.): 8.07 (д, J=9.2, 2-6 C, 2H); 6.95 (д, J=8.8, ар.я. 3-5 C, 2H); 5.05 (дд, J= 13.7, 1.5, 1H, (=CH₂)); 4.67 (дд, J= 6.4, 1.5, 1H, (=CH₂)); 3.87 (с, 3H, (CP₃)). ¹³C-ЯМР (400 МГц, CD₃OD, δ, м.у.): 163.9 (-COO-); 141.5 (CH=); 132.1, 2-6 C); 121.2; 113.8, 3-5C; 97.6 (=CH₂); 55.4 (OCH₃).

Некоторые физические константы и выход синтезированных виниловых эфиров в приведены в табл. 5.

Таблица 5

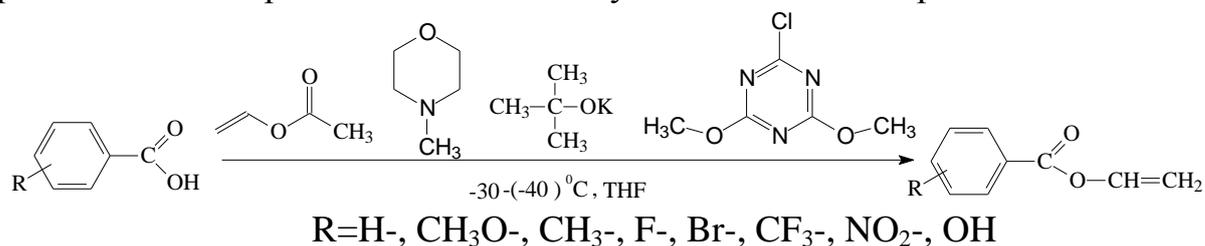
Некоторые физические константы и выход синтезированных виниловых эфиров

№	Синтезированные виниловые эфиры	T _{кип.} °C/мм.р.с	T _{пл.} , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰ /см ³	Выход, %
1	C ₆ H ₅ COOCH=CH ₂	66-67/50	-	1.5346	1.0713	60
2	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ COOCH=CH ₂	72-73/50	-	1.5894	1.1232	41
3	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ COOCH=CH ₂	-	57-59	-	-	70
4	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₄ COOCH=CH ₂	-	64	-	-	56
5	2-Br-C ₆ H ₄ COOCH=CH ₂	88-91/50		1.4653	1.2899	45
6	4-Br-C ₆ H ₄ COOCH=CH ₂	-	58-60	-	-	58
7	4-F-C ₆ H ₄ COOCH=CH ₂	79-80/50	-	1.4728	1.2871	66
8	3-F ₃ C-C ₆ H ₄ COOCH=CH ₂	-	57-59	-	-	43
9	3-NO ₂ -C ₆ H ₄ COOCH=CH ₂	-	75-77	-	-	55
10	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ COOCH=CH ₂	-	59-61	-	-	44

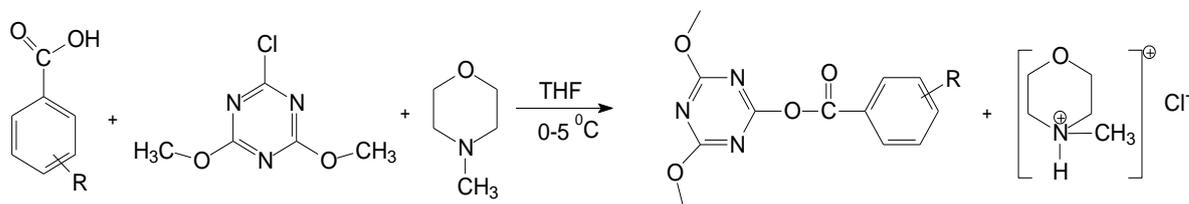
Показано, что выход виниловых эфиров, соответствующих ангидридам 3-нитро, 4-фтор, 4-бром и 4-метокси бензойной кислоты высокий. Структура полученных виниловых эфиров была проанализирована на основе ИК-, ^1H -, ^{13}C -ЯМР и хромато-масс спектров.

В результате реакции 2-хлора-4,6-диметокси-1,3,5-триазина с участием N-метилморфолина с различными производными бензойной кислоты, содержащей в ароматическом кольце различные заместители, синтезированы активные триазиновые эфиры карбоновых кислот. Эти полученные вещества вступают в реакцию с винилацетатом в присутствии третичного бутилата калия и образуют виниловые эфиры ароматических карбоновых кислот соответствующего вида.

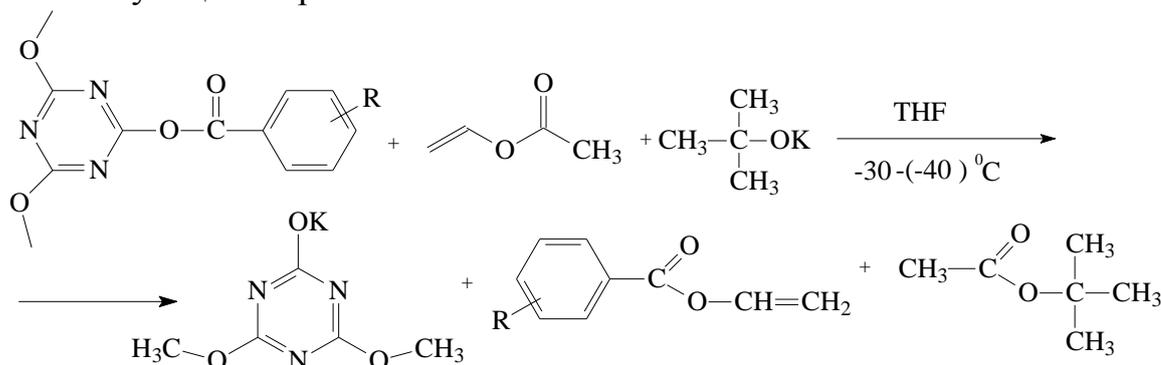
На основе винилацетата эффективно синтезированы виниловые эфиры ароматических карбоновых кислот без участия катализатора.



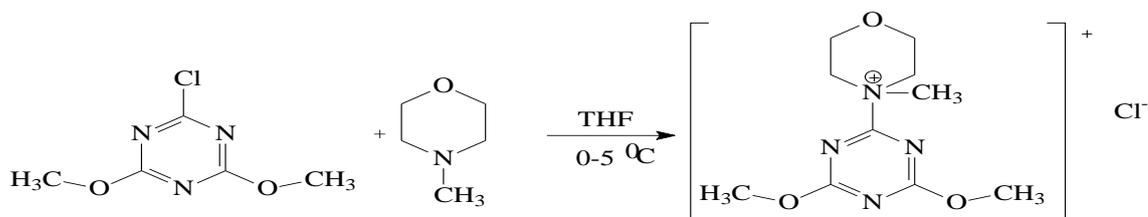
Первоначально в реакции 2-хлора-4,6-диметокси-1,3,5-триазина с участием N-метилморфолина с ароматической карбоновой кислотой образуются активные триазиновые эфиры карбоновых кислот.



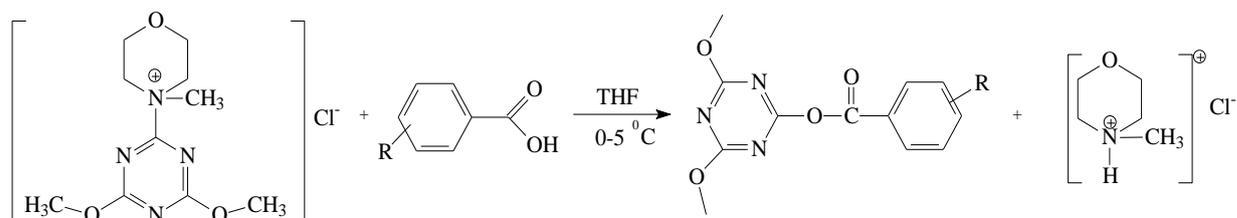
Затем реакцией винилацетата с активными триазиновыми эфирами образуются виниловые эфиры ароматических карбоновых кислот в соответствующем образом.



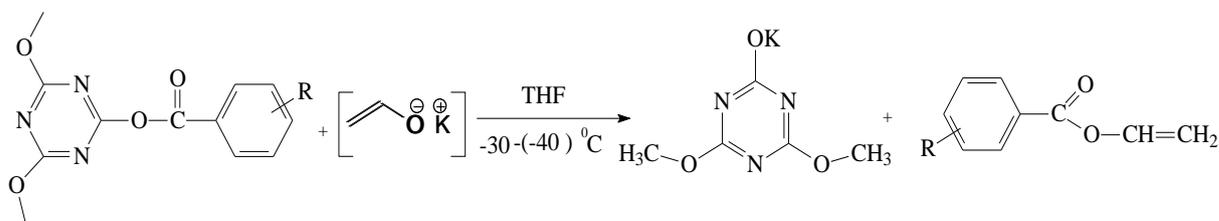
Первоначально в процессе 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин вступает в реакцию с N-метилморфолином, образуя промежуточно активный комплекс:



который взаимодействует с ароматическими карбоновыми кислотами и образует активные триазиновые эфиры кислот: 2-арилокси-4,6-диметокси-1,3,5-триазины:



которые вступают в реакцию с винилацетатом в присутствии третичного бутилата калия, образуя виниловые эфиры ароматических карбоновых кислот соответствующего типа:



В процессе происходит обменная реакция винилокси группы с триазиновым активным эфиром. Электронный эффект заместителя в ароматическом кольце влияет на производительность реакции.

В пятой главе диссертации изучена электронная структура, пространственная геометрия использованных карбоновых кислот и их виниловых эфиров, проведены и проанализированы квантово-химические расчеты.

ВЫВОДЫ

1. Проведено винилирование некоторых гидроксидов и двухосновных карбоновых кислот ацетиленом в гомогенных условиях: 2-гидроксиэтановой кислоты, 2-гидроксипропионовой кислоты, 2-гидрокси-2-фенилэтановой кислоты, глутаровой и адипиновой кислот, в присутствии катализаторов кислот Льюиса: $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, ацетата цинка и цинковых солей соответствующих карбоновых кислот. Найдены оптимальные условия: катализатор - цинковая соль соответствующей карбоновой кислоты или - $AlCl_3 \cdot 6H_2O$; температура 120 °С, продолжительность реакции 4 часа.

2. Синтез виниловых эфиров проводили в присутствии 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазина по реакции ароматических карбоновых кислот, содержащих различные заместители, с винилацетатом.

3. Синтез виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот с различными заместителями осуществляем взаимодействием их ангидридов с винилацетатом. Определено влияние природы и мольного соотношения исходных веществ на выход продуктов реакции. Показано, что максимальный выход (70%) винилового эфира метоксибензойной кислоты достигается при мольном соотношении ангидрид: винилацетат 1:1,2.

4. Структура синтезированных соединений подтверждена методами ИК-, 1H -, ^{13}C -спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии, определены некоторые их физические константы, проведены квантово-химические расчеты исходных кислот и их виниловых эфиров с использованием современных компьютерных программ. Показано, что высокая электронная плотность на атоме кислорода в карбонильной группе кислоты является реакционным центром, который позволяет протекать процессу винилирования.

5. Определена ингибирующая активность синтезированных виниловых эфиров против микроорганизмов, вызывающих биокоррозию металлов, а также их биостимулирующие свойства относительно роста растений.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.27.06.2017.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

PARMANOV ASKAR

**VINYLATION OF CARBOXYLIC ACIDS, PROPERTIES AND
APPLICATION OF OBTAINED COMPOUNDS**

02.00.03 - Organic chemistry

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

Tashkent – 2019

The title of the doctor of philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2017.3.PhD/K69.

The dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available on the website at www.ik-kimyo.nuuuz.uz and on the website of "ZiyoNET" information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisor:	Nurmanov Suvankul Doctor of technical sciences, professor
Official opponents:	Makhsumov Abduhamid Doctor of chemical sciences, professor Matchanov Alimjon Doctor of chemical sciences, dosent
Leding organization:	Samarkand state university

The defense of the dissertation will take plce on “____” _____ 2019 in «____» at the meeting of Scientifical council DSc.27.06.2017.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, University street 4. Ph.: (99871) 246-07-88, fax: (+99824) 246-02-24. E-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registred at the Information Resource Centre of National University of Uzbekistan under №. ____ (Address: 100174, Tashkent, University 4. Ph.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; fax: (+99871) 246-53-21; 246-02-24; e-mail: nauka@nuu.uz.)

The abstract of the dissertation has been distribudet on «____» _____ 2019 year
Protocol at the register № ____ dated «____» _____ 2019 year

X. Sharipov
Chairman of the Scientific council for
awarding of the scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

D. Gafurova
Scientific secretary of the Scientific council for
awarding the scientific degrees,
doctor of chemical sciences

A. Abdushukurov
Chairman of the Scientific seminar under Scientific
council for awarding the scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is the reaction of vinylation of carboxylic acids and determination of the properties and fields of using of obtained compounds.

Object of research work are hydroxycarboxylic, dicarboxylic, aromatic carboxylic acids, their vinylation, vinyl exchange reactions with vinyl acetate, mono- and divinyl esters of carboxylic acids.

The scientific novelty of the study is as follows:

for the first time the vinylation reaction of hydroxy acids: glycolic, lactic and mandelic, as well as dibasic acids glutaric and adipic with acetylene under homogeneous conditions was carried out in combination with zinc acetate and a zinc salt of acids with a low content of Lewis acids: $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ and $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ as catalysts;

the corresponding vinyl esters were synthesized by reaction of vinyl acetate with the participation of tertiary potassium butylate with benzoic anhydrides containing various substituents;

for the first time vinyl esters of benzoic acids, containing various substituents, were obtained by the reaction of vinyl acetate with participation of the corresponding acids in the presence of 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine;

the dependence on the yield of the products of the vinylation of hydroxy carboxylic acids on the nature of the initial compounds and the catalysts were determined.

Implementation of research results. Based on the results of the vinylation reaction of selected hydroxy and dibasic acids, as well as the synthesis of vinyl esters from vinyl acetate:

divinyl adipate and vinyl-2-hydroxypropanate were used as biostimulants for winter wheat on farm fields in the Kyzyltepa district of Navoi region (Certificate of the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan of November 27, 2019, No. 02 / 025-3934). As a result, they gave the opportunity to increase wheat productivity by an average of 3.2 c/ha;;

the method for the synthesis of vinyl esters of aromatic carboxylic acids by the action of vinyl acetate in the presence of 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine was used in the discussions of research works of the Lodz Polytechnic University of Poland (reference from the Lodz Polytechnic University of October 28, 2019). As a result it made it possible to synthesize cyclic compounds.

The structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of introduction, 5 chapters, conclusions, list of references and applications. The volume of the dissertation is 110 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; part I)

1. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Phayzullaeva M.Ph., Abdullaev J.U., Soliev M.I. Synthesis of vinyl esters of some carbonic acids // Austrian journal technical and natural science. Vienna, Austria. -2017, -№ 1-2. -P. 129-132 (02.00.00. № 2).

2. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Мавлоний М.И., 2-Гидроксиэтан кислота винил эфирининг каталитик синтези // Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси маърузалари. -Тошкент, -2018, -№ 4. -Б. 45-49 (02.00.00. №8).

3. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Т.Маниески, Атамуродова С.И. Глутар кислотани гомоген усулда виниллаш реакцияси // Композицион материаллар журналы. -Тошкент, -2018, -№4. -Б. 20-22 (02.00.00. №4).

4. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Мавлоний М.И. Синтез винилового эфира миндальной кислоты // Ўзбекистон кимё журналы. -Ташкент, -2018, -№4. С. 42-47 (02.00.00. №6).

5. Parmanov A.B., Nurmonov S.E., Abdugafurov I.A., Ziyadullaev O.E., Mirkhamitova D.X. Synthesis of vinyl ester of lactic acid // Eurasian Union of Scientists. -Россия, -2019, -№ 7 (64). -P. 51-56 (№5, Global impact factor).

6. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Колесинска Б., Мавлоний М.И., Хандамов Б.Н. Винилацетат асосида ароматик карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтези // Ўзбекистон кимё журналы. -Тошкент, -2019, № 4. 42-47 б (02.00.00. № 4).

II бўлим (II часть; part II)

7. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Tomash Maniecki, Ziyadullayev O.E., Abdullayev J.U. Homogeneous vinylation of 2-hydroxy-2 phenylethanical acid // International journal of research - Granthaalayah, India, -2018. № 6 (11). -P. 350-354.

8. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Атамуродова С.И., Ибрагимов Т. Гомогенно–каталитическое винилирование 2-гидрокси-2-фенилэтановой кислоты. Зол-гел-2018 // Международная конференция. Санкт-Петербург, Россия. -2018, -С. 244-246.

9. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Мавлоний М.И., Абдуллаев Ж.Ў. Гомогенно-каталитическое винилирование карбоновых кислот // Международная конференция. Современное химия и физика. Международная конференция. Туапсе, Россия. -2018. С. 267.

10. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Беата Колесинско, Хандамов Б.Н. Синтез виниловых эфиров карбоновых кислот с участием 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазина // Молодежь-как движущая сила развития науки. Международная конференция. Чимкент, Казахстан, -2019. С. 183-185.

11. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Колесинска Б, Хандамов Б.Н. Синтез виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Международная конференция. Петербург, Россия, -2019. -С. 259.

12. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Мирхамитова Д.Х., Абдуллаев Ж.Ў. 2-Гидрокси-2-фенилэтан кислотани гомоген усулда виниллаш // Полимерли композитлар физикаси ва кимёси ҳамда конструкцион материаллар технологиясини долзарб муаммолари. Республика илмий-амалий анжумани. Наманган, -2017. -Б. 408-409.

13. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Мирхамитова Д.Х., Абдуллаев Ж.Ў., Исомиддинов Ж.Қ. 2-Гидрокси-2-фенилэтан кислота винил эфири унумига катализаторлар таъсири // Кимё, нефт газни қайта ишлашда ресурс-энергия тежамкор технологиялар: муоммолар ва ривожланиш истиқболлари. Республика илмий-амалий анжумани. Тошкент, -2017. –Б. 138-140.

14. Парманов А.Б., Атамуродова С.И.. 2-Гидроксиэтан кислота винил эфири каталитик синтези // Ёш олимлар тадқиқотларида инновацион ғоялар ва технологияларнинг ўрни. Республика илмий-амалий анжумани. Тошкент, -2018, -Б. 221-224.

15. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Абдуллаев Ж.Ў., Атамуродова С.И., Исомиддинов Ж.Қ. 2-Гидроксиэтан кислотани гомоген усулда виниллаш реакцияси // Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари. Республика илмий-амалий анжумани. ЎЗМУ. Тошкент, -2018. –Б. 172-175.

16. Атамуродова С.И., Парманов А.Б., Нурмонов С.Э. Глутар кислотани гомоген усулда виниллаш реакцияси // Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни. Республика илмий-амалий анжумани. Самарқанд, -2018. –Б. 92-94.

17. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Атамуродова С.И., Қаршиев Ю.Б. Глутар кислотанинг винил эфирлар синтези // Табиий бирикмалардан қишлоқ хўжалигида фойдаланиш истиқболлари. Республика илмий-амалий анжумани. Гулистон, -2018, -Б. 177-179.

18. Парманов А.Б., Карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтези // Современные инновации: Химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ. Международная конференция. Ташкент, -2018. -С. 36-37.

19. Эшимқулова М.Д., Парманов А.Б., Нурмонов С.Э. Колесинско Б., Хандамов Б.Н. 2-Хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин иштирокида карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтези // Инновацион ғоялар ва технологиялар. Республика илмий-амалий анжумани. Тошкент,-2019.–Б.9-10.

20. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Зиядуллаев А.Э., Исомиддинов Ж.Қ. 2-Хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин иштирокида ароматик карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтези // Ўзбекистон Миллий университети кимё факультети профессор-ўқитувчилар ва ёш олимлар илмий-амалий анжумани. Тошкент, -2019, -Б. 76-77.

21. Парманов А.Б., Солиев М., Нурмонов С.Э., Абдугафуров И. Баъзи икки асосли карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтези // Кимё, озиқ-овқат ва кимёвий технологияларни такомиллаштиришда инновацион ғоялар. Республика илмий-амалий анжумани. Наманган, -2019. -Б. 221-224.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журналі таҳририятида таҳрирдан
ўтказилди.

Босишга рухсат этилди: 18.12.2019 йил.
Қоғоз бичими 60x84 1/16. Адади 100 нусха.
Буюртма №289.

“Sano-standart” МЧЖ босмахонасида чоп этилди.
Тошкент ш., Широқ кўчаси, 100

