

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

Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий Университети

қўлёзма ҳуқукида

УЎТ 547. 326 +547. 582

УСАРОВ ЮНУС ЮСУФБАЕВИЧ

Микротўлқинли нурланиш таъсирида бензой кислота эфирларини олиш

Мутахассислик: 5A140501 Кимё (фан йўналишлари бўйича)

Диссертация

Кимё магистри академик даражасини олиш учун

Иш қўрилди ва ҳимоя
қилишга рухсат берилди

Илмий раҳбар:
к.ф.н. Холиқов Т.С.

Органик кимё
кафедраси мудири
к.ф.н., доц. в.б. Ахмедов Ў.Ч.

« _____ » _____ 2014 й

Тошкент-2014

Кириш	3
1 БОБ АДАБИЁТЛАР ШАРҲИ	
1.1. Микротўлқинли синтез	8
1.2.. Этерификация ва переэтерификация реакцияларида ишлатиладиган катализаторлар	22
2 БОБ ОЛИНГАН НАТИЖАЛАР ВА УЛАРНИНГ МУҲОКАМАСИ...	33
2.1. Бензой кислотасининг эфирларинимикротўлқинли нурланиш шароитидаги синтези	35
2.2 Бензой кислотасининг эфирларини $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокидаги синтези	37
2.3. Бензой кислотасининг эфирларини H_2SO_4 катализатори иштирокидаги синтези	46
2.4 Олинган бирикмаларнинг физик – кимёвий тадқиқот натижаларининг таҳлили	52
3 БОБ ТАЖРИБАЛАР БЎЛИМИ	60
3.1. Дастлабки моддалар	60
3.2. Эритувчиларни тозалаш	61
3.3. Тажрибалар методикаси	61
3.4. Микротўлқин иштирокидаги тажрибалар методикаси	62
3.5. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализаторлари иштирокида олиб борилган	63
3.6. H_2SO_4 катализаторлари иштирокида олиб борилган тажрибалар методикалари	64
ХУЛОСАЛАР	65
ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ	66

Кириш

Давлатимиз ривожланишининг ҳозирги босқичида кўп нарса кимё саноатига боғлиқ бўлиб қолди. Кимёвий маҳсулотлар ичида турли соҳаларда ишлатиладиган мураккаб эфирлар муҳим ўрин тутди. Шу билан боғлиқ ҳолда мураккаб эфирларини олиш усуллариини такомиллаштириш муҳим ва долзарб муаммодир. Энергия манбаалари нарх навоси ошиб бораётган ҳозирги шароитда кимёвий ишлаб чиқаришда янги энергия тежовчи йўллариини топишни талаб қилипти. Бу йўналишда тез ривожланаётган реакцияларни стимуляция қиладиган йўллариини бири бу микротўлқинли нурланишдир. Иссиқлик ташувчининг йўқлиги, бутун ҳажм бўйича реакция массанинг бир хил қизиши, реакция вақтининг сезиларли қисқариши микротўлқинли нурланишининг кўп реакцияларда муваффақиятли ишлатилганлиги ҳақида маълумотлар мавжуд. Аммо ҳозирча этерификация соҳасида қилинган ишлар саноқли.

Ҳозирги вақтда кимёда янги энергия тежовчи ва тежамкор технологиялар соҳасидаги изланишларга ва экологик жиҳатдан хавфсиз жараёнларга катта эътибор бериляпти. Шу билан боғлиқ равишда кимёвий жараёнларни фаоллаштирадиган янги йўллариини излаб топиш катта аҳамият касб этиб келмоқда. Охириги 20 йил ичида микротўлқинли нурланиш шароитида кетадиган кимёвий реакцияларга қизиқиш ортиб бормоқда.

Кўпчилиқ ҳолларда микротўлқинли иситишининг ишлатилиши реакция тезлигини анъанавий қиздириш усуллариига нисбатан сезиларли (минг баробаргача) оширади. Бу ўз навбатида жараён вақтини бир неча соат ёки кундан бир неча дақиқагача қисқартиради. Бунда маҳсулотнинг тозалик даражаси ҳам юқори бўлади ва тажриба вақти ҳам камаяди.

Синтез ўтказишининг микротўлқинли техникаси эритувчи миқдорини камайтириш ёки умуман ишлатмаслик имконини беради. Микротўлқинли

синтезнинг классик шароитларда амалга ошириб бўлмайдиган мисоллари мавжуд.

Қиздиришнинг ананавий усулларида қуйидаги камчиликлар мавжуд.

Ананавий қиздиришда биринчи идиш деворлари қизиб кейин энергия бутун хажм бўйича тарқалади. Бунинг натижасида реакция вақти ошади.

Агар харорат эритувчининг қайнаш хароратидан юқори бўлса идиш деворларида парчаланиш жараёнлари кетиши мумкин.

Мураккаб эфирларни синтез қилишнинг энг муҳим усулларида бири бу этерификация реакциясидир. Ушбу реакциялар асосан кислотали катализаторлар иштирокида олиб борилади. Лекин кислотали шароитда кислотани этерификация қилиш жараёнида бошқа қўшимча реакциялар кетиши, самарали катализатор ҳисобланган алкилтитаннатларни эса топиш қийинлиги ва уларнинг заҳарлилиги ушбу жараёнларда маълум камчилликларнинг мавжудлигини кўрсатади. Адабиётларда бензой кислота эфирларини бензой кислотасининг турли хил спиртлар билан Льюис кислоталари иштирокида этерификация қилишга бағишланган ишлар кам.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси:

Органик синтезда микротўлқинли активлантиришни қўллаш бўйича биринчи ишлар 1986 йилда чоп этилган. Уларда Дильс-Альдер, Кляйзен, оксидланиш, этерификация ва бошқа реакциялар ўрганилган ва микротўлқинли нурланиш шароитида бу реакцияларнинг вақти камайиши аниқланган. Шу вақтдан буён бу мавзуда чоп этилган ишларнинг сони ортиб бормоқда.

Олинган натижалар шуни кўрсатадики микротўлқинли нурланишдаги бир қанча реакцияларнинг тезлик константа қийматлари 120° – 170° С оралиғида 20–30 баробар ва ундан кўп катталашади. Кўп чоп этилган ишлар металлоорганик бирикмаларни микротўлқинли нурланиш остида синтезига бағишланган.

Микротўлқинли нурланишнинг модда билан таъсирининг асосий иккита механизми бор. Агар конденсирланган фазада эркин зарядланган заррачалар мавжуд бўлса улар электр майдонининг ўзгариши билан ҳаракат қилишади ва электр токини ҳосил қилишади. Бундай ҳолат металллар, графит учун характерлидир. Бунда ҳаракатчан зарядланган заррачалар сифатида электронлари бўладиган электролит эритмалари учун (бунда ионлар заряд ташувчи ҳисобланади.) Агар фазада кутбли молекулалар мавжуд бўлса, улар қўйилган электр майдонида ориентацияланади ва майдоннинг асциляцияларида қайтаориентацияланади. Шундай қилиб микротўлқинли қиздириш ананавий қиздириш усулларида фарқли равишда аралашмани ичидан қиздиради. Микротўлқинли нурланишнинг бошқа хоссаси у кутбсиз молекулаларга таъсир этмайди(кварц, керамика, шиша, сув сақламаган) тефлон, полиэтилен, алканлар ва бошқа моддалар. Бу уларни кимёвий реакцияларини ўтказиш учун идиш(кварц, керамика, шиша, тефлон) сифатида ишлатиш имконини беради. Бундан ташқари кутбсиз эритувчиларни специфик реакцион муҳит сифатида ишлатиш мумкин. Бунда микротўлқинли иситилишга фақат таъсирлашаётган бирикмаларнинг кутбли молекулалари учрайди. Аммо микротўлқинли нурланиш остида борадиган реакцияларда бундай эритувчилар камдан кам қўлланилади. Бунда одатда микротўлқинли нурланишни самарали ютувчи кутбли эритувчилар қўлланилади.

Тадқиқот мақсади:

- Бензой кислотасининг бензил, изоамил, пропил эфирларини микротўлқинли шароитда ва Льюис катализаторлари иштирокида синтез қилиш;
- Олинган натижаларни сульфат кислота иштирокидаги тажриба натижалари билан солиштириш таққослаш;
- Олинган бирикмаларнинг тузилишини физик-кимёвий усуллар ёрдамида ўрганиш

Тадқиқотнинг вазифалари. Ушбу ишдан қўзланган мақсад бензой кислотасининг спиртлар билан этерификация реакциясини микротўлқинли шароитда ўрганиш ва олинган натижаларни сульфат кислотаси ва темир(III)хлориди иштирокидаги реакция натижалари билан солиштириш.

Тадқиқот объекти ва предмети.

Тадқиқод объекти: бензой кислотаси, бензил спирти, изоамил спирти, пропил спирти

Тадқиқот усуллари: микротўлқинли шароит, тадқиқотнинг физик кимёвий усули, юпка қатлам хроматографияси.

Ҳимоя қилинадиган асосий натижалар:

- бензой кислотасинингбензил спирти, изоамил спирти, пропилспирти билан этерификация реакциясини микротўлқинли шароитда ўрганиш натижалари
- бензой кислотасинингбензил спирти, изоамил спирти, пропил спиртибилан реакцияларини $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида ўрганиш натижалари;
- бензой кислотасинингбензил спирти, изоамил спирти, пропил спиртибилан реакцияларини H_2SO_4 катализатори иштирокида ўрганиш натижалари;
- реакцияларнинг натижаларини таққослаш, реакцияларнинг оптимал шароитларини тақлиф этиш, реакциялар боришига ва маҳсулот унумига реагентлар моль нисбатлари таъсирини аниқлаш, олинган эфирларнинг тузилишини ўрганиш натижалари.

Ишнинг илмий янгилиги:биринчи марта бензой кислотасининг пропил, изоамил ва бензил спирти билан реакциялари микротўлқинли шароитда ва темир(III)хлориди иштирокидаги реакциялари ўрганилди;

олинган натижалар сульфат кислота иштирокидаги натижалар билан таққосланди;

олинган бирикмаларнинг тузилиши физик кимёвий усуллар билан тасдиқланди.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация иши кириш қисми, адабиётлар шарҳи (1-боб), олинган натижалар ва уларнинг муҳокамаси (2-боб), тажрибалар бўлими (3-боб), хулосалар, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Иш 71 бетни ташкил қилади ва тажрибанатижалари 9 та жадвалда умумлаштириб берилган.

I БОБ. АДАБИЁТЛАР ШАРҲИ

1.1. МИКРОТЎЛҚИНЛИ СИНТЕЗ

Ишчи камераси билан фарқ филадган микротўлқинли печларнинг икки типи мавжуд. 1) бирмодли 2) мультимод камерали печлар. Биринчи типдаги печларда тажрибалар кетма кетлик режими билан олиб борилади (бунда температура ва босим ҳақидаги малумотлар ҳар бир реакцион идишдан олинади) Бундай печлар роботлашган қол билан жихозланган бўлиб у реакцион идишларни штативдан ишчи камерага ва тескари олиб ўтиб туради. Бу печга оператор иштирокисиз автоматик режимда ишлаш имкониятини беради. Бу қўлда қўшимча автоматик шприц ҳам мавжуд. Бу шприц суюқ реагентларни, эритмаларни ва эритувчиларни берилган миқдорда штативдаги маълум рақамланган идишларга тақсимлайди[1].

Иккинчи типдаги микротўлқинли печ оддий шароитда ишлатиладиган печга ўхшаш бўлиб реакцияларни параллел режимда олиб бориш имконияти мавжуд. Идишлар айланадиган (штативга ўрнатилган бўлади.) Бунинг асосий сабаби идишларда иложи борица бир хил шароит яратишдир. Бунда босим ва ҳароратни фақат битта идиш учун қайт қилиш ёки ўлчаш мумкин.

Хамма печлар магнитли мешалкалар билан жихозланган бўлиб, бир канча турларига қайтар совутгичларни, сув ажратгич ва бошқал қурилмаларни улаш мумкин. Кўпчилик реакциялар юқори босимда (бир неча моделларида 50 атм гача) олиб борилди. Бу қурилмада портлаш ҳолатлари ҳам ҳисобга олинган бўлиб печ (маҳсус эшиклар, мустаҳкам корпус, юқори босимга чидамли реакцион идишлар ва бошқалардан иборат). Компютернинг муҳим функцияси тажриба мобайнида температура малумотларини анализ қилишдир. Бунга сабаб. Экспериментатор буйруқ берган ҳароратни ушлаб туриш мақсадида микротўлқинли нурланиш қувватини белгилашдир.

Реакция тугаганидан сўнг микротўлқинли нурланиш автоматик тарзда ўчади. Шундан сўнг ҳаво билан совутиш тизими ишга тушади.

Шунга қарамай, микротўлқинли нурланишнинг ишлатилиши бир қанча муаммолар билан боғлиқ: юқорида айтиб ўтилганидек ҳозирги пайтда кўпроқ ишлатиб келинаётган таркибида металл сақлаган катализаторларнинг ишлатилиши натижасида металл идиш деворларида оз миқдорда йиғилиши мумкин. Бу йиғилган металл қаттиқ қизиб шишани эритиши, босим остида эса синишига олиб келиши мумкин. Бундай таъсирларга ҳозирги кимёвий печлар бардош бера олиши керак.

Микротўлқинли печларнинг ишлатишдаги бошқа муаммолардан бири бу реакцион муҳитни ҳажмини оширишни қийинлигидир. Бунинг сабаби агарда катта ҳажмли идишларда реакция олиб борилса микротўлқиннинг таъсири фақат идишнинг малум қисмигагина таъсир қилиши мумкин. Яъни нурланиш идишнинг ичкари қисмларига етиб бормайди. Шунинг учун ҳозирги кунда энг катта ишлатиладиган реакцион идишнинг ҳажми 20 мл дан ошмаслиги керак. Одатда реакцион аралашмасининг ҳажми 0.25 -5 мл оралиғида бўлиши керак.

Ҳозирги даврда кимёвий жараёнлар учун ишлатиладиган микротўлқинли печлар бир нечта ғарб компаниялари томонидан ишлаб чиқарилмоқда. Микротўлқинли печларнинг нархлари ҳар хил бўлиб, уларнинг энг арзони 20.000 \$ атрофида[1].

Юқори ҳароратда борадиган кўпчилик органик реакциялар шароит тўғри танланганда (ҳарорат ёки нурланиш қуввати, вақт, эритувчи, катализатор, реагентларнинг миқдори ва нисбатлари) тез ва юқори унум билан боради. Бундай натижага эришишнинг учта асосий йўли мавжуд. Атмосфера босими остида синтез, герметик идишда юқори босим остидаги синтез, эритувчи иштирокисиз борадиган синтезлар.

Атмосфера босими остида борадиган органик реакциялар қайтар совутгич билан жихозланган микротўлқинли печлар эритувчи муҳитида атмосфера босими остида реакцияларни олиб олиб бориш имконини беради. Юқорида айтиб ўтилганидек микротўлқинли иситишни самарали олиб бориш учун

кутбли эритувчиларни ёки кутбли реагентларни юқори конценрацияда қўллаш керак. Эритувчини тўғри танлаш жуда муҳим. Атмосфера босими остида юқори қайнаш хароратига эга эритувчиларни қўллашади[1].

Тажрибаларни очиқ микротўлқинли системада ўтказишда ананавий Эргенмейер колбалари ёки пирексли шишадан ясалган пробиркалар ишлатилади. Одатда бундай тажрибаларни кимёвий синтезга мослаштирилган микротўлқинли печларда олиб боришади. Хароратни ўлчаш микротўлқинли печ ўчирилганидан кейин ёки жараён тугаганидан кейин ўлчанади.

Бундай системанинг яхши томонларини термик тажрибадаги шароитларга максимал яқинлашиши билан тушунтириш мумкин, шунинг учун бу икки усул натижаларини солиштириш мумкин. Усулнинг камчиликлари сифатида: системани тайёрлашнинг қийинлиги, нурланишнинг ташқи муҳитга чиқиб кетишини ҳисобга олмаслик, жараёни кетиши давомида хароратни назорат қилишни қийинлиги, учувчан органик эритувчиларни қўллашда потенциал ёнғин эҳтимоли. Берилган усул муаллифлар томонидан бошқа ишларда ҳам ишлатилган[2]. Бу борада юқори босим остида синтез қилиш технологиясини қўлланилиши реакция олиб бориш мумкин бўлган эритувчилар доирасинини оширади. Бунда ишлатиладиган эритувчининг қайнаш хароратидан анча юқори хароратга эришиш мумкин. Аслида харорат максимал босим билан чегараланган бўлади. Бунинг сабаби температуранинг ортишидир[1].

1.1.1. Микротўлқинли органик синтез усуллари

Айтиб ўтилганидек, микротўлқинли нурланишни биринчи марта органик бирикмаларни лаборатория шароитида синтез қилишда 1986 йилда ишлатишган[3-4]. Ушбу ишларда органик бирикмаларни синтезида микротўлқинларнинг эффективлиги кўрсатилган. Сал олдинроқ 1970 йилларда бир қанча кимёгарлар уй шароитида ишлатиладиган микротўлқинли печларни лабораторияларда полимер синтезида ишлатишган:

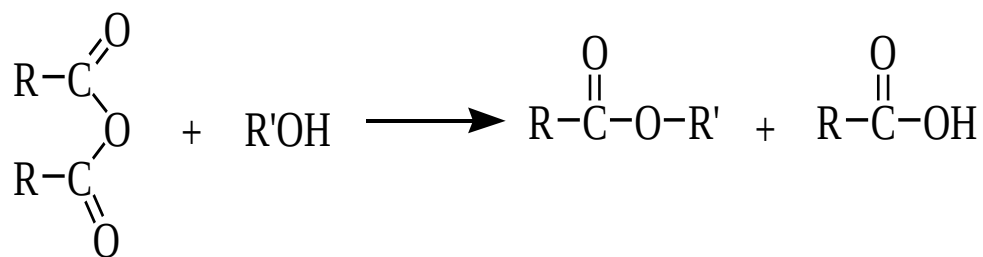
акрил смоласи, полиимид кўпик, эпоксид смоласи ва бошқалар[5-6]. Шундан сўнг микротўлқинли нурланиш остидаги реакцияларни ўрганишга бағишланган илмий публикацияларнинг сони ортиб кетди. Хар йили АҚШ ва бошқа давлатларда микротўлқинли кимё муаммолари юзасидан конференциялар ўтказилади ва Journal of microwave Power and Electromagnetic Energy номли махсуслаштирилган журнал чоп этилади[7-8].

Охирги 15-17 йил ичида олинган кенг ҳажмли тажриба маълумотлари уларни умумлаштириш ва системага солиш заруриятини туғдирди.

Микротўлқинли органик синтез бўйича обзорлар олдин хориж муаллифлари томонидан нашрга чиқарилган, лекин уларда рус олимларнинг [5,9,10,6] эришган натижалари деярли қўрилмаган. 1966 йилда рус адабиётида И.В Целинский ва бошқаларнинг [11] обзорлари нашр этилди. Нашрда асосан хориж олимларининг қилган ишлари қўрилган.

Микротўлқинли қиздиришни ишлатишнинг самаралилиги тажрибанинг аппаратура билан жиҳозланишига боғлиқ. Тажрибани микротўлқинли нурланиш шароитида очиқ ёки ёпиқ системада, моно ёки мультимодли қурилмада олиб бориш натижасида олинган натижалар турлича бўлади. Шунинг учун синтез натижаларини тавсифлашда тажриба ўтказишнинг методикасини келтириб ўтиш жуда муҳим.

Микротўлқинли нурланишнинг карбон кислоталарнинг спиртлар билан этерификация реакциясига таъсирини ўрганишдан олдин микротўлқинли нурланишнинг бошланғич моддаларга таъсири ўрганилган. Бунга сабаб асосий жараён билан бир қаторда қўшимча жараёнлар ҳам кетиши мумкин. Карбон кислоталар микротўлқинли нурланишни ютганида ангидридларга айланиб кетиши мумкин эди. Кислота ангидридлари спиртлар билан осон таъсирлашиб мураккаб эфирларни ҳосил қилиши маълум.



Агар юқоридаги ўзгаришлар чиндан ҳам амалга ошганида, улар карбон кислоталарнинг микротўлқинли нурланиш остида этерификация реакцияларини тезлашишини сабабини тушунтириб беради. Спиртлар эса микротўлқинли нурланишни ютганида дегидратланиб тўйинмаган углеводородларни ҳосил қилиши мумкин эди.



Берилган ўзгаришлар активлиги кам бўлган алкилловчи агентларни ҳосил бўлишига олиб келади. Микротўлқинли нурланишнинг бундай қўшимча реакцияларини келтириб чиқариши мумкин ёки мумкин эмаслигини аниқлаш муҳим эди[12].

Берилган ишда микротўлқинли нурланишнинг спиртлар (бензил, 2-этилгексанол, гептанол- 1, децил)ни дикарбон кислоталарга (янтар, глутар, адипин, пробковая, азелаин, себацин, фумар) таъсири ўрганилган.

Микротўлқинли нурланиш майдонида спиртлар нурнинг энергиясини қабул қилиб қизиши аниқланган. Бунда микротўлқинли нурланиш майдонига қўйилган спиртларнинг массасининг камайиши аниқланган.

Бу йўқотишлар спиртларнинг дегидратланиши натижасида сувнинг чиқиб кетиши ёки спиртларнинг буғланиб кетиши билан боғлиқ бўлиши мумкин эди. Бошланғич спирт билан микротўлқинли нурланиш таъсирига учратилган спиртларнинг ИҚ- спектрлари бир хиллиги аниқланди.

Шуни такидлаб ўтиш керакки микротўлқинли нурланиш спирт намунасининг синдириш кўрсаткичларига таъсир этмади. Шу маълумотлардан

келиб чиққан ҳолда микротўлқинли нурланиш майдонига қўйилган спиртнинг хажмини камайтириш кезида натижасида буғланиб кетиши билан боғлиқ.

Ҳудди шундай тажриба кислоталар билан қўйилганида кислота массасида ҳеч қандай ўзгариш кузатилмаган. Микротўлқинли нурланиш таъсирига учратилмаган ва микротўлқинли нурланиш таъсирига учратилган карбон кислоталарнинг ИҚ- спектрларида ҳам фарқ кузатилмаган[12].

Спиртлар ҳам карбон кислоталар ҳам гидроксил гуруҳини сақловчи бирикмалар қаторига киради. Шу нуқтаи назардан микротўлқинли нурланиш уларнинг иккаласига ҳам бир хилда таъсир этишини кутиш мумкин эди. Бироқ спиртлар ва дикарбон кислоталарга микротўлқинли нурланиш майдони турлича таъсир кўрсатар экан: спиртлар микротўлқинли нурланиш энергиясини ютиб спирт намунасининг ҳарорати кўтарилса: дикарбон кислоталар эса микротўлқинли нурланиш таъсирига инертликни намоён қилади. Кислота намунасининг ҳарорати ҳам кўтарилмайди.

Спиртлар ва карбон кислоталардаги бундай фарқни микротўлқинли нурланиш энергиясини ассоциланмаган гидроксил гуруҳлар ютиши билан тушунтириб бериш мумкин.

Спиртлар ҳам карбон кислоталар ҳам гидроксил гуруҳини сақловчи бирикмалар қаторига киради. Шу нуқтаи назардан микротўлқинли нурланиш уларнинг иккаласига ҳам бир хилда таъсир этишини кутиш мумкин эди. Бироқ спиртлар ва дикарбон кислоталарга микротўлқинли нурланиш майдони турлича турлича таъсир кўрсатар экан: спиртлар микротўлқинли нурланиш энергиясини ютиб спирт намунасининг ҳарорати кўтарилса: дикарбон кислоталар эса микротўлқинли нурланиш таъсирига инертликни намоён қилади. Кислота намунасининг ҳарорати ҳам кўтарилмайди.

Мавжуд маълумотларга асосан спиртлар асосан чизиксимон ассоциатлар ҳосил қилиши аниқланган. Кўпчилик суяқ спиртлар массасини уларнинг

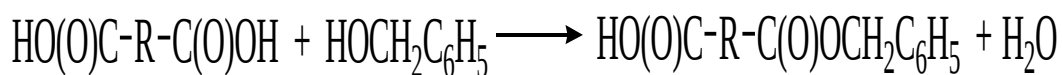
димерлари ва тримерлари ташкил этади. Шундай қилиб суяқ спиртларда ҳар доим бир қанча миқдорда эркин (ОН) гидроксил гуруҳлар мавжуд бўлади.

Карбон кислоталарда эса ўзгача ҳолат кузатилади. Улар барча фаза ҳолатларида асосан циклик ассоциатлар ҳолида мавжуд бўлишади. Булар эса ўз навбатида водород боғлари ҳисобига ҳосил бўлишади. Олинган натижалар асосида ассоциирланган гидроксил гуруҳлар микротўлқинли нурланиш майдонидаги энергияни қабул қилмаслиги (ютмаслиги) аниқланган[12].

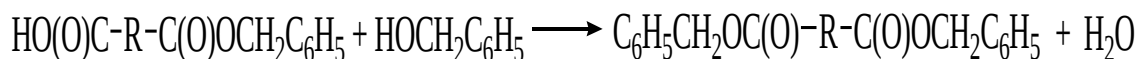
Карбон кислоталарнинг спиртлар билан этерификация реакцияларида термик бўлмаган эффектнинг кузатилишини аниқлаш мақсадида янтар кислотаси билан бензил спирти ўртасидаги таъсирлашув термик ва микротўлқинли нурланиш ишлатилган шароитларда олиб борилган. Тажрибалар мобайнида реакция аралашмаларнинг кислота сони аниқланган. Мураккаб эфирларни олишда ички девори қайрилмаган микротўлқинли печлар ишлатилиши натижасида электромагнит тўлқинни битта битта нуқтага жамлаш имконияти бўлмаган. Шунинг учун тажрибаларда 800 Вт қувват ишлатилган[12].

Кўплаб дикарбон кислоталарни бензил спирти билан этерификациясини ўрганиш шуни кўрсатдики, ишлатиладиган дикарбон кислоталарнинг табиатига боғлиқ бўлмаган равишда барча ҳолатларда реакция аралашмаларнинг кислота сонининг тез камайиши кузатилади. Шуниси ажаблантирадики, юқори унум ҳеч қандай катализаторлар иштирокисиз олинган.

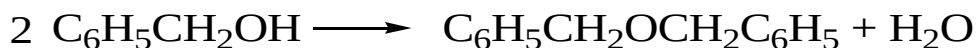
Мураккаб эфирларнинг ҳосил бўлиши икки босқич билан боради. Биринчи босқичда кислотали эфир ҳосил бўлади:



Иккинчи босқичда бис -эфир



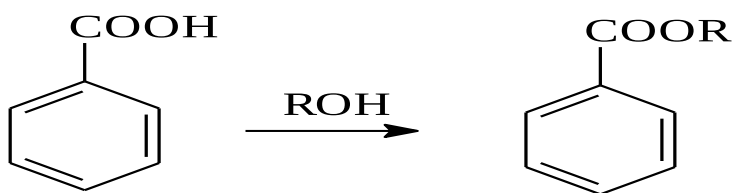
Бу ўзгаришлар мобайнида қўшимча маҳсулот дибензил эфирини ҳосил бўлиши бундан мустасно эмас:



Яна бир қўшимча маҳсулот бензил спирти асосидаги олигомер (полибензил) ҳосил бўлади.



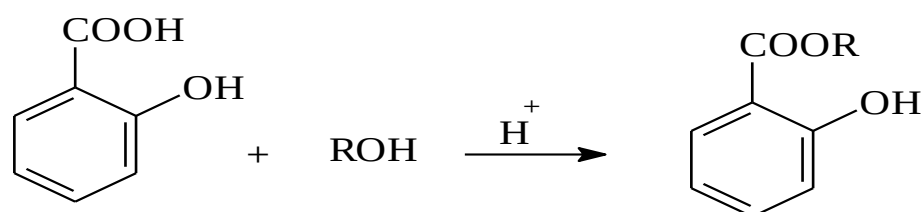
Ўрганилган жараёнларнинг селективлигини аниқлаш учун бир нечта тозаланмаган реакцияон аралашмалар хромато-массспектрометрик усуллар билан текширилган. Олинган маълумотлар асосида реакцияон аралашмалардаги асосий маҳсулот қаҳрабо кислотасининг дибензил эфири эканлиги аниқланди. Қолган икки бирикма полуэфир ҳамда дибензил эфир асосий маҳсулотга нисбатан 5.06% ни ташкил этган. Бензил спиртининг фумар кислотаси билан ўзаро таъсирлашувида ҳам шунга ўхшаш натижалар олинган. Шундай қилиб дикарбон кислоталарнинг бензил спирти билан микротўлқинли нурланиш остида таъсирлашуви юқори селективлик билан боради[12].



Муаллифлар [13] бензой кислотасининг метанол, пропанол, бутанол ва пентаноллар билан кислотали катализ этерификациясини ўрганишган. Реакцияларни қиздиришнинг икки усули билан олиб биришган: термик (очиқ система) ва микротўлқинли (герметик тефлон идиш). Хар бир тажрибада реакция вақти иккала усулда ҳам маҳсулот унуми бир хил бўлиши тарзида танланган. Ундан сўнг реакция давомийлигининг «n» қисқариш даражаси аниқланган.

Реакция давомийлиги метанолдан пентанолга томон ортиб боради. Бу ходиса метанолдан пентанолга томон Е диэлектрик доимийси қийматининг камайиши билан тушунтирилади. Бундан ташқари, агар термик реакциянинг тезлиги спирт қайнаш температурасининг ортиб бориши билан ортса, микротўлқинли нурланиш шароитидаги реакциянинг тезлиги турли хил спиртлар учун бир- бирига яқин (қувват бир хил бўлганида). Реакция давомийлигининг сезиларли қисқариши нурланиш қувватининг 560 Вт дан 630 Вт гача кўтарилганида кузатилади. Бензой кислотасининг пентанол билан 630 Вт қувватдаги этерификация рреакциясининг давомийлиги 560 Вт қувватдаги этерификация реакциясининг давомийлигидан беш баробар, термик синтездаги реакция давомийлигидан олти баробар қисқаради.

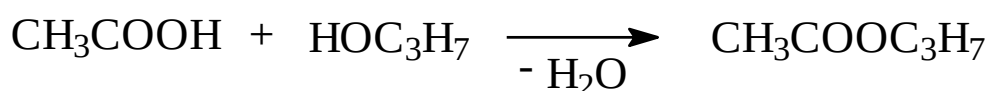
Монографияни муаллифлари томонидан салицил кислотасининг изоамил спирти билан Microdigest 301 мономодли реакторида очик системада этерификацияси ўрганилган. Термик ва микротўлқинли синтезда реакцион аралашмаларнинг ҳамда изоамилсалицилатунумининг бир хил таркибида бир хил бўлганида термик синтезнинг давомийлиги микротўлқинли нурланиш шароитидаги реакцияларга нисбатан икки бароб ар ортиқдир [14-15].



Мезитой (триметилбензой) кислотасининг изопропил спирти билан микротўлқинли нурланиш таъсиридаги этерификация реакцияси муаллифлар томонидан ўрганилган [9]. Микротўлқинли нурланиш шароитида (ёпик система) : 148 С, 1с, изопропилмезитат унуми 56%. 28 с давомида термик киздиришда мезитой кислота конверсияси 3 % дан кам.



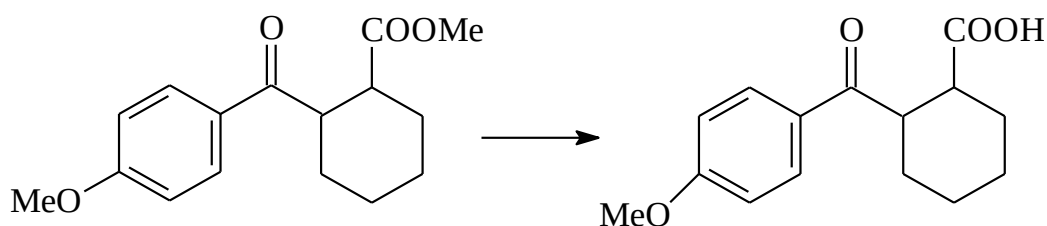
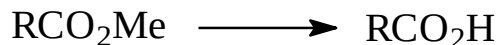
Этерификация реакцияларини ўрганиш мабайнида микротўлқинли нурланишнинг этерификация реакцияларига турли хил таъсир кўрсатиши аниқланди. Муаллифлар [16] сирка кислотасининг пропанол билан микротўлқинли нурланиш шароитидаги этерификациясини ўрганишган. Этерификация жараёнида катализатор сифатида сульфат кислотаси ва Cab-O-Sil M-5 d силикагельни термик ва микротўлқинли нурланиш таъсирида очик системада ишлатишган. Тажриба натижалари микротўлқинли нурланишнинг реакция тезлиги ва махсулот унумига таъсирининг камлигини кўрсатди. Этерификация тезлиги катализатор сифатида сульфат кислота қўлланилганида (қиздиришнинг усулига боғлиқ бўлмаган холда) юқори бўлган.



Муаллифлар томонидан [17] микротўлқинли нурланиш таъсирида бир канча катализаторлар иштирокида метанни парчаланиш схемасини таклиф этдилар. Қўлланилган катализатор ичида юқорироқ эффектни никель катализатори кўрсатди.

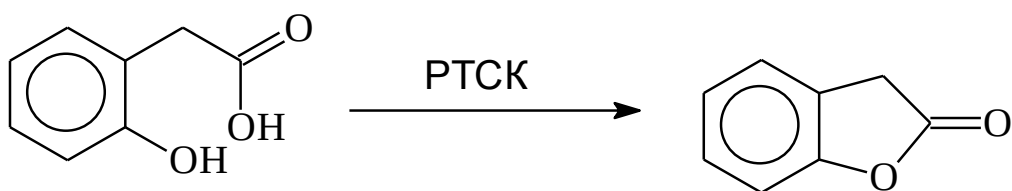
Узлуксиз қиздирадиган микротўлқинли реакторда метан парчаланишининг махсулотлари энергияни импульсли узатиш реактордаги парчаланиш махсулотларига нисбатан анча мураккаблиги аниқланган. Худди шу ишнинг муаллифлари микротўлқинли иситишни Ni, Ni-1404, CuO, V₂O₅ катализаторлари иштирокида метан, пропан, пропилен, н-гексан ва циклогексанни сув таъсирида оксидлаб тегишли спирт, кетон ва эфирларни олиш учун ишлатишган.

Мураккаб эфирларни нейтрал шароитларда оригинал гидролиз усули таклиф этилган [18]. Реакциялар индий трийодид шимдирилган нам силикагельнинг юзасида олиб борилган.

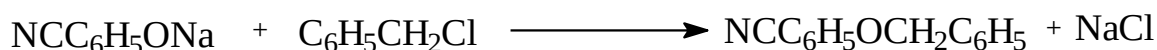
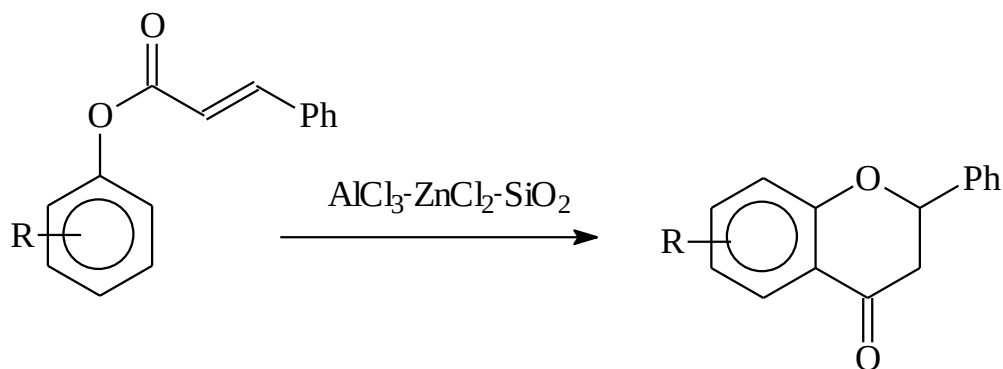


Микротўлқинли системада реакция давомийлиги 25- 80 минутни ташкил этади. Махсулот унумлари 47 92 %, 48- 83%, 49- 89%. Реакцияни олиб боришдаги юмшоқ шароитлар, бу реакцияни гидроксил, кето - гурухни бошқа гурухларни сақлаган бирикмаларнинг гидролизи учун қўллаш имконини беради.

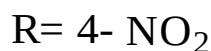
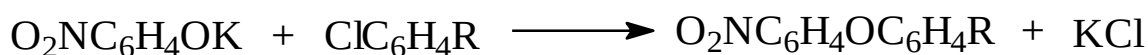
Муаллифлар томонидан [19] кумаран -2-он микротўлқинли синтези ўрганилган. Бунда махсулот унуми 85% ни ташкил этган.



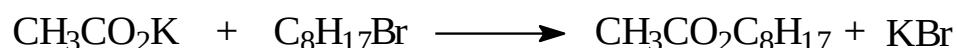
Муаллифлар томонидан [20]. флаванларни мураккаб эфирлардан (Фис қайтагурухланиши) каталитик система ва микротўлқинли нурланиш AlCl_3 - ZnCl_2 - SiO_2 таъсирида синтез усули таклиф этилган.



4-Цианфеноксиднинг бензилхлорид билан ёпиқ системадаги микротўлқинли нурланиш шароитидаги бензиллаш реакциясининг давомийлиги 240 мартаба қисқарган[13]. Берилган ишнинг муаллифлари, бир хил миқдорда реагентлар сақлаган, тефлонли идишнинг кичик хажмисининг ишлатилиши реакция давомийлигини термик усулдаги давомийликка нисбатан 1240 мартаба қисқартириш имконини беради. Бунда вақт 12 соатдан 35 секундгача қисқаради. 4-цианфенил- бензил эфирининг унуми эса 65 % ни ташкил этади. Реакцион идишдаги босимнинг ортиши ва идиш хажмининг камайиши билан реакциянинг тезлиги ортади.

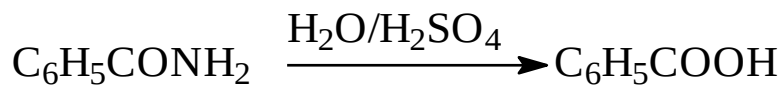


Микротўлқинли нурланиш (очик система, 180 °C) 2с, 44-динитродифенил оксидининг унуми 75%. Термик қиздириш, (220 °C) 28 соат 97% [21].

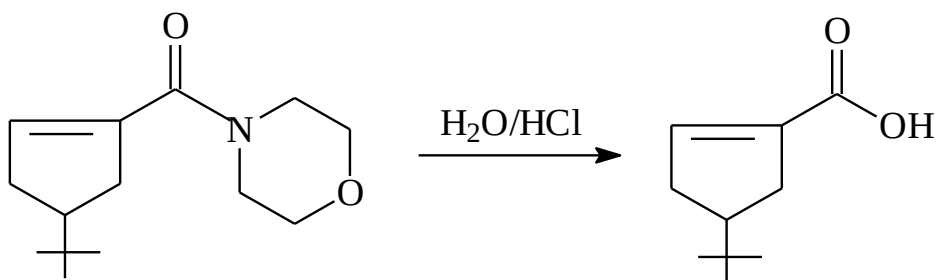


Калий ацетатни 1-бромоктан билан алкиллаш реакциясида октилацетат унуми термик қиздиришда (100 °C, 5с) ташувчи сифатида

Al₂O₃ қўлланилганида 93 %, ташувчи сифатида SiO₂ 69.5 % , микротўлқинли нурланишда (600 Вт, 10мин) 91 ва 82% ни ташкил этди[22].



Микротўлқинли нурланиш: 19 мин, бензой кислота унуми 99%. Термик қиздиришда 1 соат , 90%[13].



Микротўлқинли нурланиш: (ёпиқ система) 10 мин, 4-третбутилциклопентан кислота унуми 70%. Термик қиздиришда: 4 соат 48%[9].

Антрацен ва малеин ангидрид ўртасидаги Дильс -Альдер реакцияси диглимада (MeOCH₂CH₂OCH₂CH₂OMe, Тқай-162⁰С) бир минут давомида микротўлқинли нурланиш остида 90% унум билан боради.

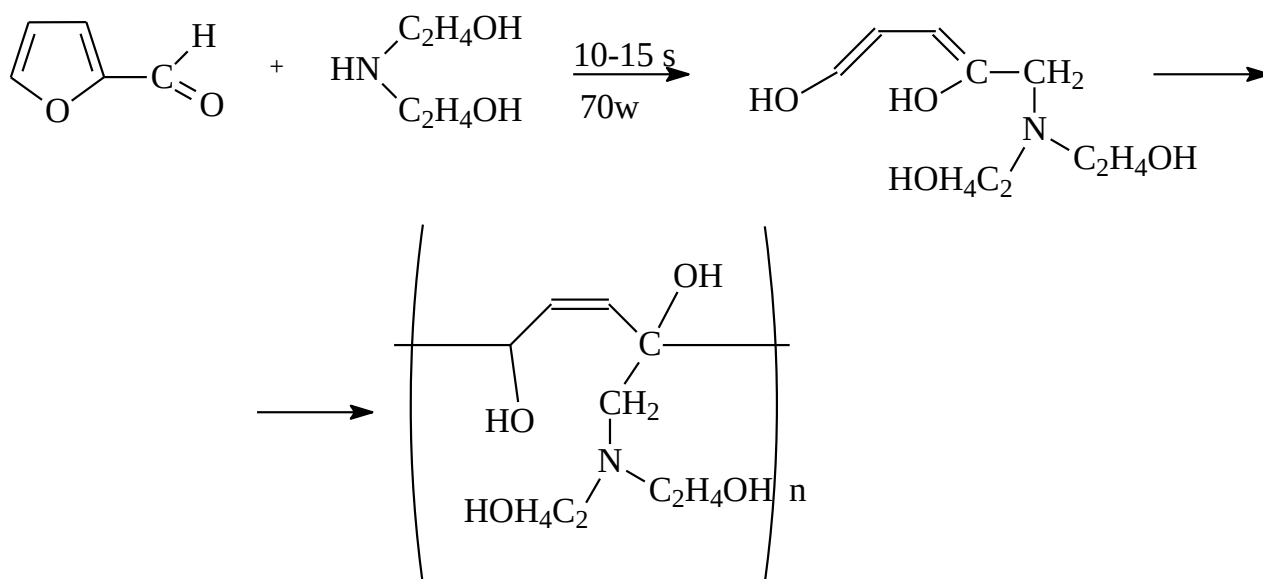
Бензолдаги ананавий синтез 90 минут вақт талаб қилади. Пара- ксилолда (Тқай>200⁰С)10 минут. 160-187 ⁰С да микротўлқинли нурланиш остида уч минут вақт талаб қилади. Бу микротўлқинли печларда кимёвий реакциялар тезлигини ортишига мисолдир. Аммо юқори натижаларга органик синтезларни герметик идишда юқори босим остида олиб борилганида эришилган. Ушбу метод анъанавий қиздириш усулларида анча устунликка эгадир.[1].

Ананавий шароитларда дигидропиримидинларни (Биджинелли реакцияси махсулотлари) ациллашга бир неча соат вақт сарфланиши. махсулот унумининг пастлиги, махсулотларни қўшимча тозалашни талаб

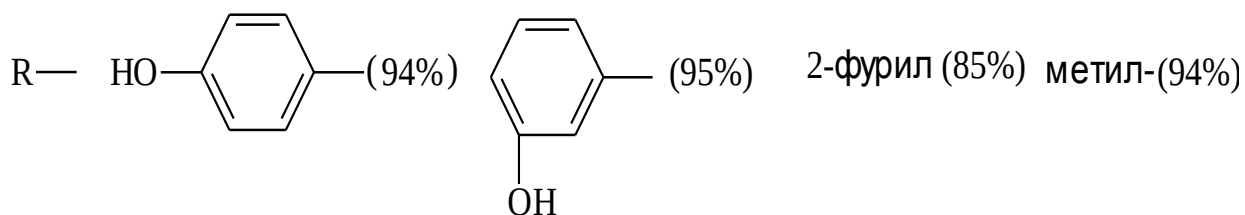
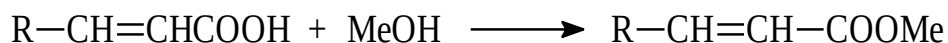
қилади. Микротўлқинли нурланиш таъсирида бу реакция 10 минут давомида кетади 90% унум билан кетади[1].

1.3- оксазолидинларни микротўлқинли нурланиш таъсирида альдегидлар асосида синтези учун 10 -30 минут, кектонлар асосида эса 40 -60 минут вақт сарфланади. Оптимал нурланиш қуввати 70 -90 Вт ни ташкил этади. Нурланиш қувватининг 350 Вт гача кўтарилиши махсулот унумини пасайтириб юборади. 1.3 -оксазолидинлар ҳосил бўлишида асосий ўринни специфик термик ва специфик термик бўлмаган микротўлқинли эффектлар эгаллайди.

Фурфурол билан диэтаноламин аралашмасига 10 секунд (80- 90Вт) давомида микротўлқинли нурланиш таъсир этирилганида 1.3- оксазолидин ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган бирикма полимерланиб кетиши мумкин[23].



γ-;β- тўйинмаган кислоталарнинг метил эфирларини синтез қилиш учун микротўлқинли нурланишдан фойдаланилган. Бунинг учун тегишли катализаторлар метил спирти билан H₂SO₄ катализаторлигида 85-97% унум билан синтез қилинган .

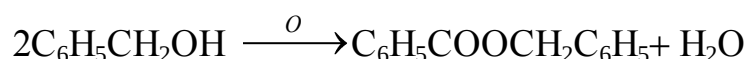


Олинган бирикмаларнинг тузилиши ИҚ ва ПМР спектри ёрдамида тасдиқланган [24].

1.2. Этерификация ва переэтерификация реакцияларида ишлатиладиган катализаторлар

Этерификация реакциялари мураккаб эфирлар синтез қилишдаги муҳим реакциялардан биридир. Этерификация реакциялари учун одатда кислотали катализаторлар жумладан конц сульфат кислота ва қуруқ хлорид кислота ёки турли сульфокислоталар ишлатилади. Кўпчилик адабиётларда этерификация реакциялари учун титан, қалай каби металлларнинг бирикмалари ҳам ишлатилган.

Адабиётларда бензилбензоатни бензил спиртидан синтез қилиш усуллари ҳам келтирилган. Масалан, бензил спиртини Pd ёки Ru нинг комплекслари катализаторлигида оксидлаш йўли билан бензилбензоат олиш усули келтирилган бўлиб, реакция 80°C дан 180°C гача бўлган температура оралиғида, 7 соатдан 18 соатгача бўлган вақтда олиб борилади. Реакция натижасида олинган бензилбензоатнинг унуми 35-58% ни ташкил этган [25-26]:



Жараён асосан бензил спиртининг бензальдегидгача оксидланиши ва бензальдегиднинг шу катализаторлар таъсирида реакцияга киришиб

бензилбензоат ҳосил қилиши билан боради. Реакцияда ҳосил бўлган сувни йўқотиш мақсадида K_2CO_3 ишлатилган.

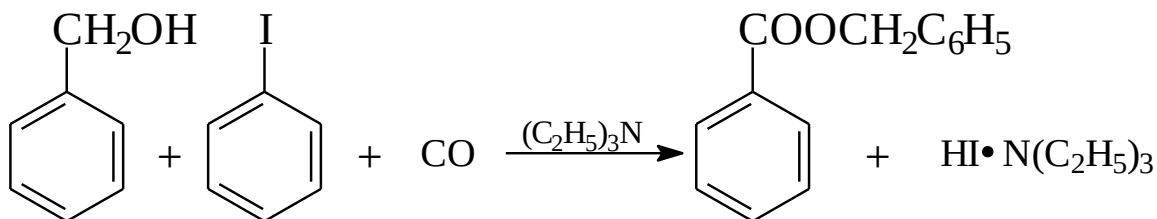
Япониялик олимлар томонидан бензил спиртини $CCl_4-K_2CO_3$ иштирокида оксидлаш натижасида ҳам бензилбензоат олиш мумкинлиги кўрсатилган [27]. Катализаторлар сифатида $PdCl_2$, $Rh(OAc)_2$ каби қимматбаҳо тузлар ишлатилганда маҳсулот унуми 35% ни ташкил этган:



Маҳсулот унумининг пастлиги қўшимча жараёнлар натижасида бензальдегид ва дибензил эфирларининг ҳосил бўлиши билан тушунтирилади.

Бензилбензоатни бензоилхлорид ва бензил спиртидан сувли-ишқорий шароитда [28] ҳамда бензой кислотаси ва бензил спиртидан 2-галоидпиридин ҳамда 2-галоидхинолин иштирокидаги [29] реакцияларидан ҳам юқори унум билан олиш мумкинлиги маълум.

Бензил спирти ва фенилйодидни триэтиламин иштирокида CO билан карбониллаб ҳам бензилбензоат олиш мумкин. Триэтиламин реакцияга олинган моддалар аралашмасининг температураси $80^\circ C$ га етганда қўшилади. Реакцияда шунингдек, катализатор сифатида $Pd(OAc)_2$ ишлатилган. Жараён 7 соат давомида $110-120^\circ C$ да олиб борилган [30]:

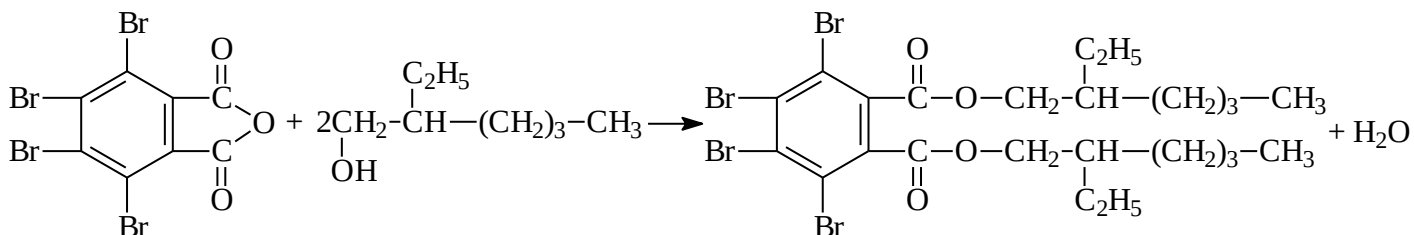


Реакция оралиқ босқичида бензоил йодид ҳосил бўлади ва у бензил спирти билан бензилбензоат ҳосил қилади деб тахмин қилинади.

Бензил спиртининг $RuH_2(Ph_3P)_4$, $RuH_2(CO)(Ph_3P)_4$ катализаторлари иштирокидаги реакциясидан 97% унум билан бензилбензоат олинган. Реакцияда гексан, толуол каби кутбсиз эритувчилар ишлатилган [31]. Бу

реакцияда ҳам аввал бензил спиртидан дегидрогенланиш натижасида бензальдегид ҳосил бўлади деб ҳисбланади.

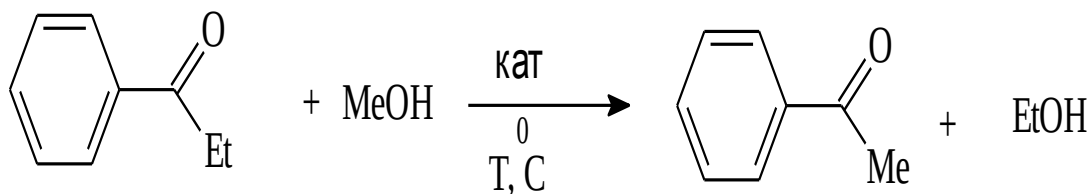
Фтал ангидридини 2-этилгексанол билан реакцияси асосида тегишли эфир синтез қилиш усули келтирилган. Бунинг учун 370г фтал ангидридига 943г 2-этилгексанол, 21г $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида таъсир эттирилиб 890г (2-этилгексил)фталат олинган.



Реакция 2,5 соат давомида 220°C ҳароратда олиб борилган [32].

Шунингдек карбон кислоталарнинг эфирларини PdCl_2 катализатори иштирокида тегишли кислоталарнинг спиртлар билан реакциясидан ёки переэтерификация реакцияси орқали ҳам олиш мумкинлиги келтирилган [33-34].

Этилбензоатнинг метанол билан каталитик переэтерификациясини ўрганиш жараёнида бошланғич ҳолатда реакцион аралашмада протонлар мавжудлиги аниқланган. Реакция кетиши давомида бу протонларнинг миқдори камайиши аниқланган. Бироқ юқори ҳароратларда бу протонлар кимёвий жараённи ўзлари катализлашар экан.



Этилбензоатнинг метанол билан переэтерификация реакциялари кенг температура интервалида ва этилбензоат метанол реагентларининг турли хил нисбатларида катализатор иштирокида ва катализатор иштирокисиз шароитларида реакциялари олиб борилган.

Маҳсулотлар анализи ЯМР нинг H^1 методи ёрдамида амалга оширилди. Бунда CH_3-O - (3.9 м. у.) ва CH_3-CH_2-O- (1.4 м.у.) метил гурухларининг протонларининг сигналлари ўрганилган. Этилбензоатнинг метанол билан 1:10 нисбатида этилбензоатнинг метилбензоатга айланиш унуми 80 -86% ни ташкил этади. Хароратнинг 220^0 С дан 260^0 С гача кўтарилиши метилбензоатнинг унумига деярли таъсир этмайди . Al_2O_3 ва қаттиқ суперкислоталар (5% $NiSO_4/ Al_2O_3$, 5% $Fe_2(SO_3)_4/ Al_2O_3$) реакцион аралашмадаги метилбензоат ва этилбензоат нисбатига деярли таъсир этмайди.

Катализатор иштирокида ва катализатор иштирокисиз этилбензоатнинг переэтерификацияси бўйича олинган натижалардаги реакция унумлари деярли бир бирига яқин.

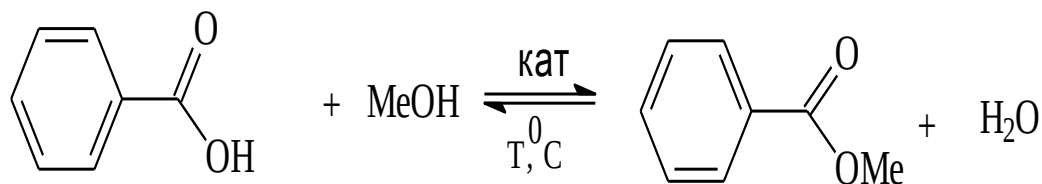
Бу қаттиқ қиздирилган спиртлар хоссалари билан боғлиқдир. Спиртларнинг каритик хароратлар яқинидаги муҳим характеристикалари кам ўрганилган. Юқори критик (масалан диссоциация константаси) хароратларда спиртларда (метанол ва этанолда) малум миқдорда водород боғлари сақланар экан.

Сувни критик температураси яқинида (T критик- 374.1^0C) диссоцияланиши хона хароратидаги сувнинг диссоцияланишидан уч баробар кўпроқдир. Критик хароратдан юқори хароратларда эса сувнинг диссоцияланиш константасидан тўққиз баробар камдир.

Сувнинг ва қуйи спиртларнинг кимёвий тузулишидаги ўхшашликларни ҳисобга олган ҳолда спиртларнинг диссоцияланиш константалари критик хароратларга яқинлашиши билан ортиб боради, критик хароратлардан ошганда камаяди деб айтиш мумкин. Шундай қилиб 220^0 С гача (яъни критик хароратдан сал паст хароратларда) қиздирилган метанолнинг ўзи реакцияни катализлайдиган H^1 ионларининг манбаи ҳисобланади.

Олинган натижалар жуда мухим бўлиб уларни спиртларнинг кислоталар билан этерификацияси ва переэтерификацияси реакцияларини (кислотали катализаторлар) иштирокида ўтказишда ҳисобга олиш керак[35].

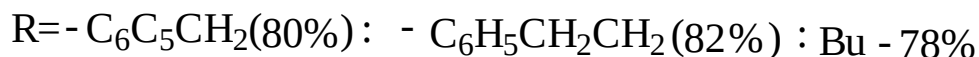
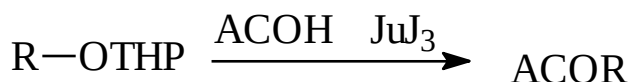
Бензой кислотасининг метанол билан этерификация реакциясини қаттиқ фазали катализатор иштирокида турли хил ҳароратларда ва кислота билан спиртнинг турли хил нисбатларидаги реакциялари ўрганилган.



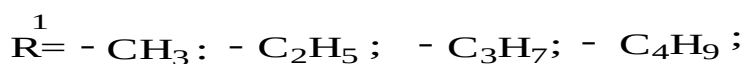
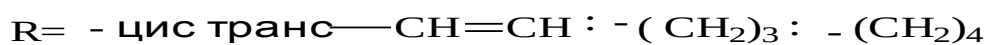
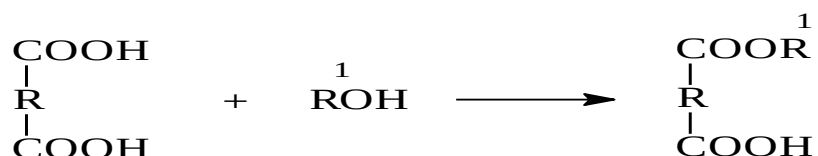
Реакцион аралашмани ЯМР -нинг ^1H ёрдамида CH_3O (3.9 м.у.) гуруҳи протонларининг сигналлари ва фенил (7.2- 7.5м.у.) халқасининг мета , пара , ҳолатларида жойлашган протонларининг сигналлари ўрганилган.

Кислотали катализаторлар иштирокидаги тажрибалар 5% $\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, 0.3М SO_4/SnO_2 , 150°C да БК : MeOH = 1:10 нисбатида метилбензоат унуми 70 -75 % ни ташкил этади. Бироқ суперкислотали хоссага эга бўлмаган Al_2O_3 қўлланилганида ҳам 75 % унум билан маҳсулот ҳосил бўлади. Катализатор иштирокисиз ҳам реакция 64 % унум билан 150°C ҳароратда кетади. Реакция унуми катализатор иштирокидаги олиб борилган реакция унумидан кам фарқ қилади. Ҳароратнинг 150°C дан 220°C га ортиши метилбензоат унумини 64% дан 100% гача оширади .Этанол билан реакция эса камроқ унум билан боради .Шуни такидлаб ўтиш керакки БК: MeOH ларнинг 1:3 нисбатидаги реакцияси , 1:1 нисбатдаги қайтар реакцияси 78% унум билан кетади 8 тажриба). Сувнинг қўшилиши маҳсулот унумини оз миқдорда камайтиради. Шундай қилиб бензой кислотасининг метанол билан этерификация реакцияси юқори ҳароратларда катализатор иштирокисиз кетади [35].

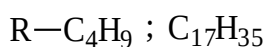
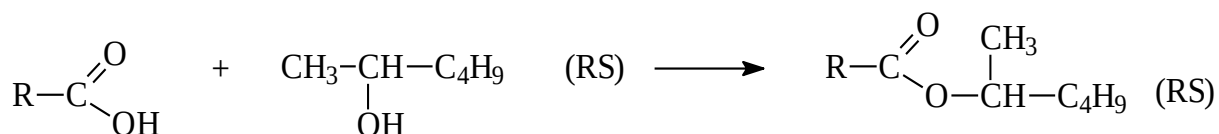
Тетогидропиранил эфирларини индий трийодид катализаторлигида тегишли ацетатларга ўтказиш усули ишлаб чиқилган [36].



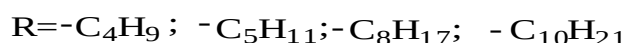
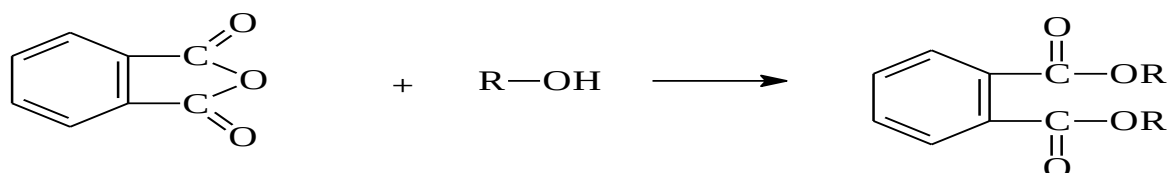
Симметрик дикарбон кислоталарни кучли кислотали ионалмашинувчи смолалар иштирокидаги этерификация реакцияси юқори унум билан тегишли моноэфирлар синтез қилинган. Бу натижалар моноэфирларнинг юқори унум билан ҳосил бўлишини кўрсатади, селективликнинг юқори бўлиши ионалмашинувчи смоланинг юзасида сувли қатламнинг мавжудлиги билан тушунтиришган [37].



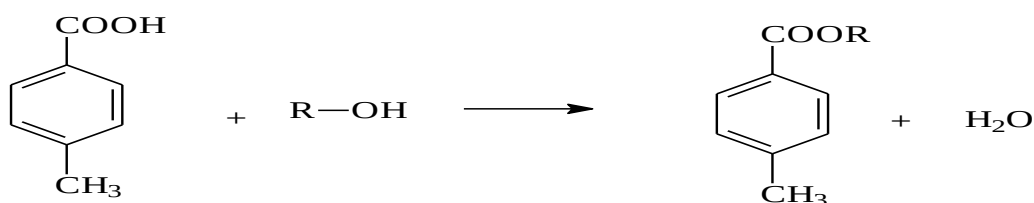
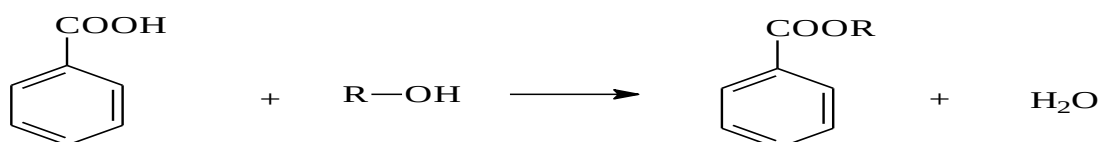
Бир қатор штамларнинг гептанол- 2 ни олеин ва валериан кислота билан этерификация реакциясидаги катализаторли хусусияти ўрганилган. Этерификация реакцияси гексан эритувчисида микроорганизмларнинг бутун тўқималари билан олиб олиб борилган. Реакцияда 20- 25% унум билан маҳсулот олинган[38].



Фтал ангидридининг бутил ва децил спиртлари билан этерификация реакцияси микротўлқинли печда олиб борилган. Бунда 74- 90% унум билан тегишли диэфирлар хосил бўлиши кузатилган[39].

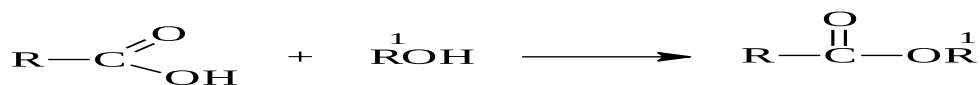


Ароматик кислоталарни этанол ва метанол билан этерификация реакцияси $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ конц H_2SO_4 катализаторлигида олиб борилган. Бунда 88 -98 % унум билан тегишли эфирлар хосил бўлиши кузатилган[40].



Карбон кислоталарнинг спиртлар билан этерификацияси реакциясида 3-окса полифторпентан сульфокислота катализатори иштирокидаги этерификация реакциялари келтирилган. Бунда махсулот унуми қуйидагича: $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$; 84; $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOC}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$; 78;

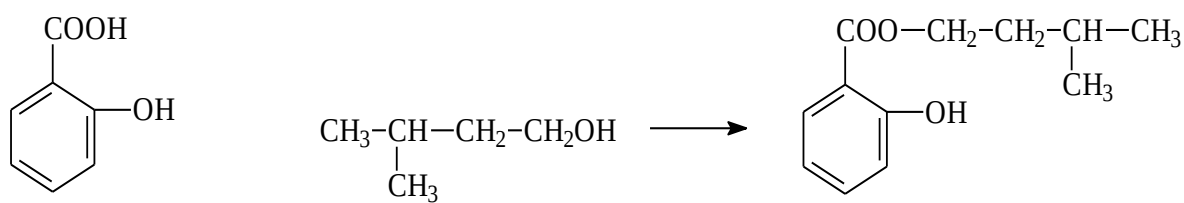
4-ClC[6]H[4]CH[2]COOEt, 71; 4-
ClC[6]H[4]CH[2]COOCH[2]CH[2]Ph, 89; [41].



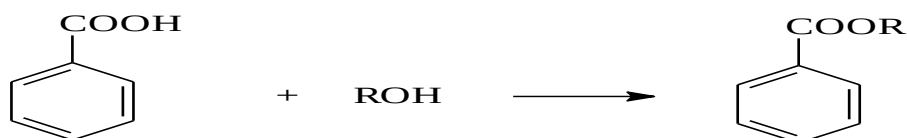
$R = PhCH_2-CH_2$; $4-ClC_6H_4CH_2$

$\overset{1}{R} = C_6H_{13}$; CH_2-CH_2Ph

Салицил кислотасининг изоамил спирти билан этерификация реакцияси микротўлқинли нурланиш шароитида ўрганилган. Микротўлқинли шароитда реакция давомийлигининг деярли икки баровар қисқарганлиги кузатишган[42].



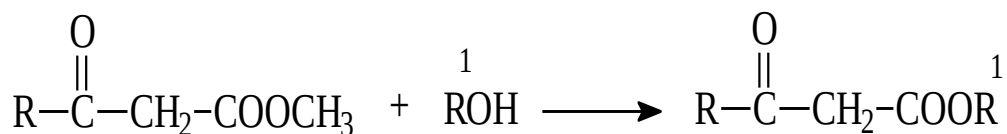
Бензой кислотасининг спиртлар билан реакцияси иттербийнинг бирикмалари катализаторлигида ўрганилган. Бунда диэтиленгликоль билан 66% , этил спирти билан 99%, пропил спирти билан 46%, бутил спирти билан 26% унумга эришилган[43].



$R = -Bu$; $-ip$; $-Et$

β - кетокарбон кислоталарнинг ДМАР катализаторлигидаги переэтерификация реакцияси циклогексан эритувчилигида олиб борилган. Реакциялар юқори молекуляр спиртлар иштирокида олиб борилганда 72 -85% унум билан тегишли эфирлар олинган. Реакцияда дастлабки моддаларнинг стехиометрик нисбаталарда олинishi ҳосил бўлган

маҳсулотни тозалашни осонлаштиради. MeOH реакцион сферадан азеотроп кўринишида хайдаб турилган [44].



β- кетоэфирларни тегишли спиртлар билан Zn кукуни иштирокидаги переэтерификация реакциясидан ҳам юқори унум билан эфирлар синтез қилинган [45].



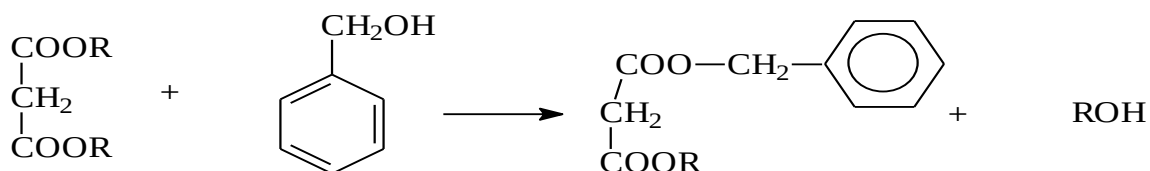
R — Bu (98%); C₆H₁₁ (88%) ;

Силикагель юзасига шимдирилган NaHSO₄ катализаторлигида E+ OAc кўринишдаги алифатик эфирларни туташ бўлмаган алифатик ва ароматик кислоталар билан переэтерификация реакциясидан ҳам эфирлар олиш усули келтирилган [46].



R — C₆H₅CH₂COO -95% ; 4-OH C₆H₅COO -96% ; 2-OH C₆H₅COO -92%

Малон кислота эфирларини термик монобензиллаш реакциялари ўрганилган. Бунинг учун тегишли эфирлар бензил спирти билан переэтерификация қилинган .

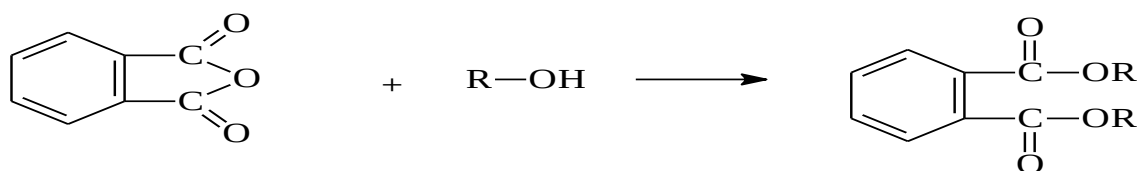


R—Et ; Me

Реакция махсулотининг унуми бошланғич реагентлар нисбати ўзгариши билан ўзгариши кузатилган [47].

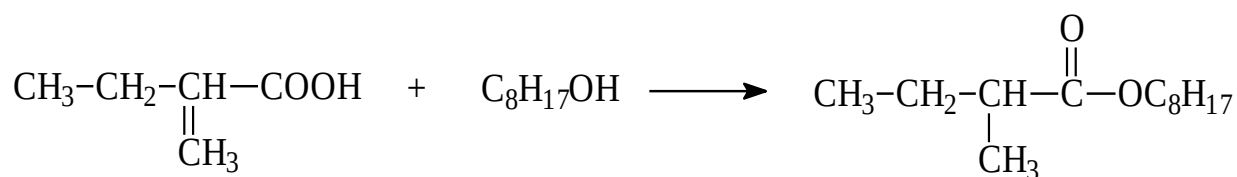
4- трербутилциклогексил ацетатнинг адамантол -1 ва адамантол- 2 билан суюқ фазадаги переэтерификация реакциясининг мувозанати ўрганилган. Реакцияда катализатор сифатида K ва Na алкоголятлари ишлатилган[48].

Иккиламчи спиртларни аминоксилаза билан переэтерификация реакциялари ўрганилагн. Бунда 1- фенил этанол, 1- фенил пропанол 1- (1-нафтил) этанол ва 1-(2- нафтил) этанолларнинг реакция қобиляти липададагиларга нисбатан анча юқори бўлган[49].

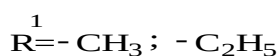
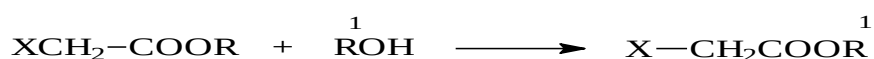


R=—C₄H₉ ; —C₅H₁₁; —C₈H₁₇; —C₁₀H₂₁

Рацемик 2- метил бутан кислотасининг октанол билан иммобилланган липаза катализаторлигидаги реакцияси ўрганилган. Реакция хароратини ва катализаторнинг бошланғич концентрациясини ўзгартириш билан реакция шароитлари оптималлаштирилган[50].



γ- алмашган галоген карбон кислоталар эфирларининг этил ва метил спиртлари билан переэтерификация реакциялари калий карбонат иштирокида ўрганилган. Бунда 51- 96% унум билан тегишли эфирлар олинган. Реагентларнинг, R {3} OH, моль нисбатлари R {1} COOR {2} / R {3} OH, унум R {1} COOR {3} %: ClCH[2]COOEt, I, 10, 48, 88; ClCH[2]COOMe, I, 10, 24, 96; BrCH[2]COOEt, I, 5, 24, 64; Cl[2]CHCOOEt, I, 10, 24, 74; MeCHClCOOEt, I, 10, 48, 60; MeOCH[2]COOMe, I, 10, 48, 51; EtOCH[2]COOEt, I, 10, 48, 46; AcOEt, I, 25, 200, 12; ClCH[2]COOMe, PhCH[2]OH, 5, 46; MeCHClCOOEt, EtOCH[2]CH[2]OH, 5, 38 [51].



Адабиёт маълумотларининг таҳлилидан кўринадики бугунги кунда микротўлқинли синтез жадаллик билан ривожланиб бормоқда. Бунга асосий мабав микротўлқин иштирокида реакцияларнинг юқори унум билан кетиши реакция давомийлигининг қисқариши шу билан бирга олинган маҳсулот унумининг юқори бўлишидир. Микротўлқинли печларни турли синтезларда қўлланилиш имкониятларининг юқорилиги ҳам микротўлқинли синтезнинг ривожланишига туртки бўлмоқда.

II. ОЛИНГАН НАТИЖАЛАР ВА УЛАРНИНГ МУҲОКАМАСИ

2.1. Микротўлқинли нурланишнинг модда билан таъсирланишнинг асосий тасаввурлари

Микротўлқинли нурланишнинг тўлқин узунлиги диапозони инфрақизил ва радиотўлқинлар орасида 1 дан 1000 см оралиғида (30 ГГц дан 0.03 ГГц гача) ётади. Ошхона ва саноат микротўлқинли печлари 2.45 ГГц частотада ишлашади. Бу частота ҳамма печларда бир хил. Ушбу частота сувни қиздириш учун оптимал ҳисобланади. Сабаби кўпчилик озиқ овқат маҳсулотлари таркибида сувнинг миқдори кўп. Печларнинг барчасида частота ўзгармас. Сабаби радар ва телекоммуникацион системалар билан интерференцияни олдини олиш учун.

Бундан ташқари микротўлқинли қиздириш қўшимча афзалликларга эга. Микротўлқинли қиздиришда идиш деворлари қизимайди. Бунинг натижасида реакция вақти (10-1000 баробар) қисқаради,

- таъсирлашувчи молекулаларнинг йўналтирилган активлантирилиши,

- идиш деворларида қўшимча деструкция жараёнларининг бўлмаслиги,

- хароратнинг эритувчининг қайнаш ҳароратидан ошиши қисқаради ва реакция тугатилганидан сўнг энергиянинг берилиши тўхтайди.

- вақт ва бўшлиқда бир неча жараёнларнинг бирлашиши, масалан бошланғич моддаларнинг эриши ва реакцион аралашмага энергиянинг бевосита олиб ўтилиши.

- микротўлқинли қиздиришни босим остида олиб борилиши бошланғич кам эрувчан бирикмаларни гомоген фазага ўтказиш имконини беради, бу эса ананавий қиздириш усули билан жуда қийин боради ёки иложиси йўқ.

- микротўлқинли қиздириш реакция вақтини қисқартиради ва юқоридаги қийин кетадиган реакцияларни кетишига имконият яратади.

- микротўлқинли қиздиришни босим остида олиб борилиши ҳосил бўлган кам эрувчан моддаларни кристалл шаклда ажратиш имконини беради

-реакцияда иштирок этувчи реагентларнинг ҳайдалиши натижасида мураккаблашган реакцияларни ўтказиш имкониятини беради.

-реакция селективлигини ошириш (базида 100% гача) бу ўз навбатида маҳсулот унумини бир неча ўн баробар ошириб ва реакция маҳсулотларини ажратишни осонлаштиради,

-эритувчи миқдорининг камайиши, кўп ҳолларда эса умуман ишлатмаса ҳам бўлади

-реакцияларни қимматбаҳо катализаторларсиз ўтказиш имконияти, бошқа шароитларда бормайдиган реакцияларни олиб бориш имконияти мавжуд

-энергетик ресурсларнинг тежалиши, реакциянинг асосий параметрларини (босим, ҳарорат, вақт, қувват) назорат қилиш имконияти,

-реакцион аралашмаларни параметрларини (ҳарорат,вақт) ҳисоблаш имконияти,

ишнинг хавфсизлиги, бошқаришдаги осонлик ва автоматлаштирилганлик

Органик синтезда микротўлқинли нурланишнинг ишлатилиши кўпинча органик реакцияларни бир неча ўн баробар тезлаштиради. Маҳсулот унумини оширади, реакцияни керакли йўналиш бўйича йўналтиради. Микротўлқинли нурланиш органик синтезда нормал босимда олиб бориладиган реакцияларда қўлланилишидан ташқари, микротўлқинли нурланиш ўта оладиган материаллардан ясалган автоклавларда юқори босимда ҳам олиб борилади. Бунда биринчи навбатда: микротўлқинли нурланишнинг кўп органик эритувчиларни тез ва самарали қиздириши, иккинчидан реагентлар молекулаларини активлаштириш ва айниқса уларни эркин радикалларга ва ионларгача диссоциациясини келтириб чиқаради. [1].

2.1.1. Бензой кислотасининг эфирларинимикротўлқинли нурланиш шароитидагисинтези

Юқоридаги малумотларга асосланган ҳолда биз бензой кислотасини бензил, изоамил, пропил спиртлари билан реакцияларини микротўлқинли нурланиш шароитида олиб бордик. Тажрибаларни турли вақт оралиғида ҳамда турли қувват оралиғида олиб бордик. Тажриба мобайнида вақтнинг 3 минутдан ошиши реакцион аралашманинг смолаланишига ва спиртнинг учиб кетишига сабаб бўлди. Худди шундай ҳол қувватнинг оширилиши билан ҳам кузатилди. Бунда дақиқанинг сонияларида ёқ смолаланиш ва спиртнинг учиб кетиши кузатилди. Шунинг учун биз микротўлқинли нурланиш шароитидаги тажрибаларни қувват (70-350 Вт оралиғида) ҳамда 1-3 минут оралиғида олиб бордик. Тажрибалар мобайнида 350 Вт ҳамда 3 минут давомида олиб борилган реакцияларда маҳсулот синтезлашга эришдик. Бунда кислота ва спирт нисбатлари 1:2 нисбатда олинди. Эфирни ажратиб олишда реакцион аралашмани сув насосидан фойдаланиб ҳайдадик. Бундан ташқари кислотанинг миқдори спиртнинг миқдorigа нисбатан икки баробар кўп олинди. Хосил бўлган эфиримизнинг миқдори кам бўганлиги сабабли яъни 30%, уни тозалашда совуқ ишқорли эритмаси билан ишлов бердик. Бунга сабаб миқдори кўпроқ бўлга бензой кислотасининг реакцияга киришмаган ортиқча миқдорини туз холига ўтказишдир. Натижада туз органик қатламдан аноорганик сув қатламига ўтди. Органик қатламда эфир, бензол ва қўшимча маҳсулотлар қолди. Эфирнинг қайнаш ҳарорати юқори бўлганлиги сабабли аралашмадан эфирни сув насоси ёрдамида ажратиб олиш қийинчилик туғдирмади. Ўтказилган тажриба натижалари қуйидаги жадвалда умумлаштирилган.

Жадвал 2.1

Бензой кислотаси билан бензил спирти ўртасидаги H_2SO_4 катализатори иштирокидаги микротўлқинли нурланиш шароитидаги реакция натижалари.

Микротўлқинли нурланиш		
Вақт (мин)	Қувват (Вт)	Унум (%)
1	350	23
2	350	31
3	350	36
4	350	30

Жадвал натижаларидан кўриниб турибдики H_2SO_4 иштирокидаги микротўлқинли нурланиш шароитидаги реакция натижаларида 3 минут давомидаги реакция натижасида маҳсулот ҳосил бўлиши кўриниб турибди кўриниб турибди.

Жадвал 2.2

Бензой кислотаси билан изоамил спирти ўртасидаги H_2SO_4 катализатори иштирокидаги микротўлқинли нурланиш шароитидаги реакция натижалари.

Микротўлқинли нурланиш		
Вақт (мин)	Қувват (Вт)	Унум (%)
1	70	25
2	70	27
3	70	35
4	70	30

Жадвал натижаларидан кўриниб турибдики H_2SO_4 иштирокидаги микротўлқинли нурланиш шароитидаги реакция натижаларида 3 минут давомидаги реакция натижасида махсулот унуми юқори бўлиши кўриниб турибди.

Жадвал 2.3

Бензой кислотаси билан пропил спирти ўртасидаги H_2SO_4 катализатори иштирокидаги микротўлқинли нурланиш шароитидаги реакция натижалари.

Микротўлқинли нурланиш		
Вақт (мин)	Қувват (Вт)	Унум (%)
1	70	22
2	70	30
3	70	26
4	70	24

Жадвал натижаларидан кўриниб турибдики H_2SO_4 иштирокидаги микротўлқинли нурланиш шароитидаги реакция натижаларида 2 минут давомидаги реакция натижасида махсулот ҳосил бўлиши кўриниб турибди кўриниб турибди.

Юқорида келтирилган тажриба натижаларидан хулоса қилиш мумкинки, келтирилган тажриба шароитларида бензой кислотасининг бензил, пропил, изоамил эфирини синтез қилиш мумкин бўлар экан.

2.2. Бензой кислотасининг эфирларини $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ катализатори иштирокидаги синтези

Карбон кислоталарнинг этерификация реакцияси 100 йилдан ортиқ вақт давомида ўрганилиб келинмоқда. Бу реакцияларнинг ўрганилиши,

Бертло, Оствальд, Меньшуткин, Гульдберг каби олимларнинг номлари билан боғлиқ [52]. Этерификация ва переэтерификация реакциялари органик ишлаб чиқаришда кенг ўрин тутди. Ушбу реакциялар асосида кўплаб саноат учун фойдали бўлган бирикмалар эритувчилар - хушбўй моддалар, пластификаторлар ва полимер бирикмалар ишлаб чиқаришда кенг ишлатилади.

Одатда этерификация реакцияларини тезлаштириш учун катализатор сифатида арзон ва фаоллиги юқори бўлган кучли протон кислоталар ишлатилади. Лекин, шу билан бирга уларнинг маълум камчиликлари ҳам мавжуд, айниқса бу катализаторларнинг фаоллиги кучли бўлгани сабабли селективлиги паст бўлиб, кўплаб қўшимча реакцияларнинг кетишига ҳам сабаб бўлади, бундан ташқари реакция охирида катализаторларни нейтраллаш учун қўшимча реактивлар талаб этилади. Бу эса ушбу реакциялар учун янги самарали катализаторлар излаш учун туртки бўлди.

Адабиётларда этерификация ва переэтерификация реакциялари учун самарали катализаторлар сифатида титан асосида олинган мураккаб бирикмаларнинг қўлланилиши келтирилган [53]. Айниқса ушбу катализаторлар диоктилфталат, полимер толалар олишда кенг ишлатиладиган полиэтилентерефталатлар олишда айниқса кенг қўлланилади [54]. Лекин катализаторлик хоссаларини намоён этувчи алкоксититан(IV) бирикмаларини синтез қилиш анча қийин. Шу сабабли бензой кислота эфирларини олишнинг нисбатан содда усулларини ишлаб чиқиш, этерификация ва переэтерификация реакциялари учун арзон ва республикамизда мавжуд катализаторларни топиш муҳим аҳамият касб этади.

Бензой кислота эфирлари парфюмерияда қўлланилади. Буларнинг ичида бензой кислотасининг молекуласида 4-6 та С атоми тутган спиртлар билан ҳосил қилган эфирлари айниқса кўп ишлатилади.

Саноатда бензой кислота эфирлари асосан бензой кислотасининг спиртлар билан кислотали шароитдаги реакцияси асосида олинади.

Маълумки, этерификация реакциялари эфирлар олишнинг самарали усулларида бири бўлса ҳам бу жараён маълум даражада қайтардир. Шу сабабли биз ўз ишимизда бензой кислотасининг тегишли спиртлар билан микротўлқинли нурланиш шароитида, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ва H_2SO_4 катализаторлари иштирокидаги этерификация реакциялари билан олиш шароитларини ўрганишга бағишладик.

Маълумки, кўплаб нуклеофил алмашилиш реакцияларида апротон эритувчилар ишлатилади.. Шу сабабли биз тажрибаларда бензол эритувчисидан фойдаланишга қарор қилдик.

2.2.1. Бензой кислотасининг бензил эфирининг синтези

Юқорида таъкидланганидек этерификация реакцияларини тезлаштириш учун катализатор сифатида арзон ва фаоллиги юқори бўлган кучли протон кислоталар ишлатилади. Лекин, шу билан бирга уларнинг маълум камчилликлари ҳам мавжуд, айниқса бу катализаторларнинг фаоллиги кучли бўлгани сабабли селективлиги паст бўлиб, кўплаб қўшимча реакцияларнинг кетишига ҳам сабаб бўлади.

- Маълумки этерификация реакцияларида Льюис кислоталарини ҳам қўллаш мумкин. Бензой кислотасининг спиртлар билан реакцияларини турли катализаторлар иштирокида ўргандик. Бунинг учун катализаторлар сифатида биз учун топилиши осон бўлган $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ва H_2SO_4 катализаторлари иштирокидаги этерификация реакцияларини ўргандик. Бензой кислотаси билан бензил спирти ўртасидаги реакция $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида олиб борилди. Эритувчи сифатида бензол ишлатилди. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида олиб борилган тажрибаларда 1 моль бензой кислотасига 2 моль бензил спирти, 10^{-4} моль $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ олиб 0.1 моль бензол иштирокида тажрибалар олиб бордик.

Тажрибалар реакцион аралашмани қайнатиш билан турли вақт давомида олиб борилди. Бошланғич реакция учун олинган реагентлар ва реакция маҳсулотларининг қайнаш хароратларида фарқ юқори бўлгани учун реакция натижасида ҳосил бўлган бензилбензоат сув насосида хайдаш орқали ажратиб олинди. Хайдаш жараёнида биринчи қайнаш харорати энг паст бўлган (80°C) бензол ажралди. Ундан сўнгбензил спирти хайдалди. Унинг қайнаш харорати (205°C). Бензилбензоатнинг қайнаш харорати юқори бўлганлиги учун($323\text{-}324$) энг охирида ажралди.

Ўтказилган тажриба натижалари қуйидаги жадвалда умумлаштирилган.

Жадвал 2.4

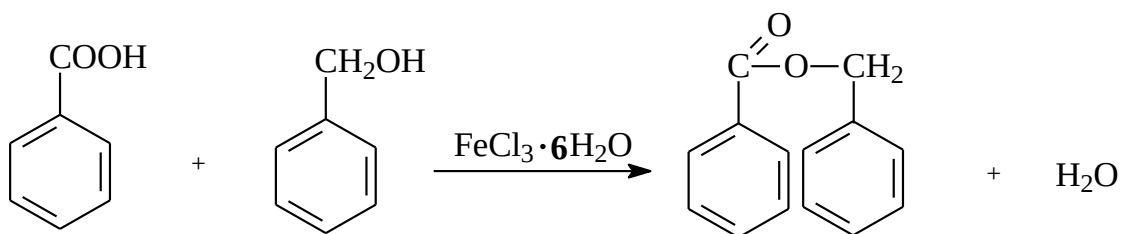
Бензой кислотаси билан бензил спирти ўртасидаги $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокидаги реакция натижалари.

Реагентларнинг моль нисбатлари БК:БС: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Реакциянинг давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %
1:2: 10^{-4}	1	30
1:2: 10^{-4}	2	35
1:2: 10^{-4}	3	52
1:2: 10^{-4}	4	74
1:2: 10^{-4}	5	76
1:2: 10^{-4}	6	78
1:2: 10^{-4}	7	74

Жадвал натижаларидан кўриниб турибдики $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ иштирокидаги реакция натижаларида вақт ортиши билан маҳсулот унуми ортиши юқори бўлиши кўриниб турибди.

Ушбу тажрибаларда бензой кислотасининг бензил спирти билан реакцияси натижаларига $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализаторининг таъсирини ўрганиш учун юқоридаги моль нисбатларда олинган реагентлар миқдорида вақт ўзгариши билан маҳсулот унумининг ўзгаришини ўргандик.

Бензой кислотасини бензил спирт билан реакцияларини қуйидаги реакция билан ифодалаш мумкин:



2.2.2 Бензой кислотасининг изоамил эфирининг синтези

Бензой кислотаси билан изоамил спирти ўртасидаги реакция $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида олиб борилди. Эритувчи сифатида бензол ишлатилди. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида олиб борилган тажрибаларда 1 моль бензой кислотасига 2 моль изоамил спирти, 10^{-4} моль $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ олиб 0.1 моль бензол иштирокида тажрибалар олиб бордик. Тажрибалар реакция аралашмани қайнатиш билан турли вақт давомида олиб борилди. Бошланғич реакция учун олинган реагентлар ва реакция маҳсулотларининг қайнаш ҳароратларида фарқ юқори бўлгани учун реакция натижасида ҳосил бўлган изоамилбензоат сув насосида хайдаш орқали ажратиб олинди. Хайдаш жараёнида биринчи қайнаш ҳарорати энг паст бўлган (80°C) бензол ажралди. Ундан сўнг изоамил спирти хайдалди. Унинг қайнаш ҳарорати (130.5°C). Изоамилбензоатнинг қайнаш ҳарорати юқори

бўлганлиги учун(323-324) энг охирида ажралди. Бундан ташқари реакцияни бошланғич реагентларнинг нисбатини ўзгартириб ҳам реакцияларни олиб бордик. Бунда кислотанинг миқдори спиртнинг миқдорига нисбатан икки баробар кўп олинди. Реакция охирига етганидан сўнг реакцион аралашма ишқорли сув билан ишлов берилди. Ишқор сифатида калий гидроксидидан фойдаланилди. Бунга сабаб миқдори юқорироқ олинган бензой кислотасининг реакцияга киришмаган ортиқча миқдорини туз холига ўтказиш учун. Натижада туз органик қатламдан анорганик сув қатламига ўтди. Органик қатламда эфир, бензол ва қўшимча маҳсулотлар қолди. Эфирнинг қайнаш харорати юқори бўлганлиги сабабли аралашмадан эфирни сув насоси ёрдамида ажратиб олиш қийинчилик туғдирмади.

Ўтказилган тажриба натижалари қуйидаги жадвалда умумлаштирилган.

Жадвал2.5

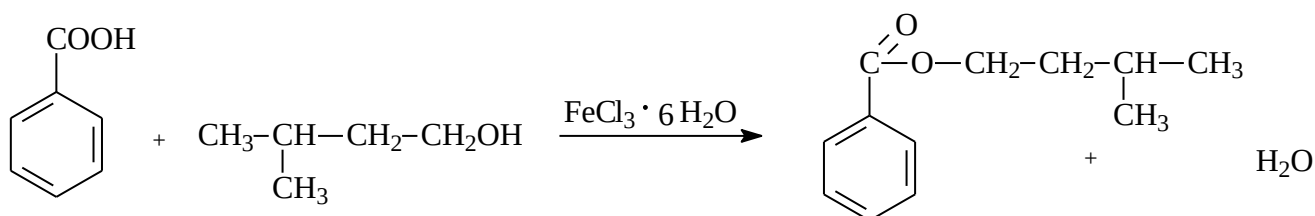
Бензой кислотаси билан изоамил спирти ўртасидаги $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокидаги реакция натижалари.

Реагентларнинг моль нисбатлари БК:изоамил спирти: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Реакциянинг давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %
1:2:10 ⁻⁴	1	27
1:2: 10 ⁻⁴	2	34
1:2: 10 ⁻⁴	3	51
1:2: 10 ⁻⁴	4	68
1:2: 10 ⁻⁴	5	70

1:2: 10^{-4}	6	72
1:2: 10^{-4}	7	70

Ушбу тажрибаларда ҳам бензой кислотасининг изоамил спирти билан реакцияси натижаларига $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализаторининг таъсирини ўрганиш учун юқоридаги моль нисбатларда олинган реагентлар миқдорида вақт ўзгариши билан маҳсулот унумининг ўзгаришини ўргандик.

Бензой кислотасини изоамил спирт билан реакцияларини қуйидаги реакция билан ифодалаш мумкин:



2.2.3 Бензой кислотасининг пропил эфирининг синтези

Бензой кислотаси билан пропил спирти ўртасидаги реакция $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида олиб борилди. Реакцияда бензой кислота ва пропил спирти ишлатилди. Эритувчи сифатида бензол ишлатилди. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида олиб борилган тажрибаларда 1 моль бензой кислотасига 2 моль пропил спирти, 10^{-4} моль $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ олиб 0.1 моль бензол иштирокида тажрибалар олиб бордик. Тажрибалар реакция аралашмани қайнатиш билан турли вақт давомида олиб борилди. Бошланғич реакция учун олинган реагентлар ва реакция маҳсулотларининг қайнаш ҳароратларида фарқ юқори бўлгани учун реакция натижасида ҳосил бўлган пропилбензоат сув насосида ҳайдаш орқали ажратиб олинди. Ҳайдаш жараёнида биринчи қайнаш ҳарорати энг паст

бўлган (80°C) бензол ажралди. Ундан сўнгпропил спирти хайдалди. Унинг қайнаш ҳарорати (97°C).Пропилбензоатнинг қайнаш ҳарорати юқори бўлганлиги учун(231.2) энг охирида ажралди. Бундан ташқари реакцияни бошланғич реагентларнинг нисбатини ўзгартириб ҳам реакцияларни олиб бордик. Бунда кислотанинг миқдори спиртнинг миқдорига нисбатан икки баробар кўп олинди. Реакция охирига етганидан сўнг реакцион аралашма ишқорли сув билан ишлов берилди. Ишқор сифатида калий гидроксидидан фойдаланилди. Бунга сабаб миқдори юқорироқ олинган бензой кислотасининг реакцияга киришмаган ортиқча миқдорини туз холига ўтказиш учун. Натижада туз органик қатламдан анорганик сув қатламига ўтди. Органик қатламда эфир, бензол ва қўшимча маҳсулотлар қолди. Эфирнинг қайнаш ҳарорати юқори бўлганлиги сабабли аралашмадан эфирни сув насоси ёрдамида ажратиб олиш қийинчилик туғдирмади.

- Ўтказилган тажриба натижалари қуйидаги жадвалда умумлаштирилган.

Жадвал2.6

Бензой кислотаси билан пропил спирти ўртасидаги $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокидаги реакция натижалари.

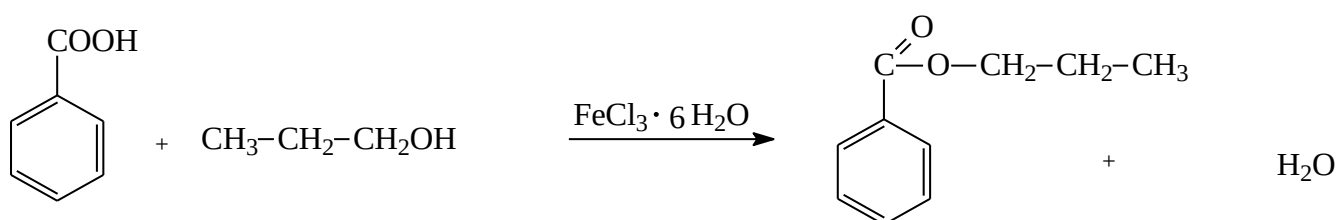
Реагентларнинг моль нисбатлари БК.пропил спирти: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Реакциянинг давомийлиги, соат	Реакция ҳарорати, $^{\circ}\text{C}$	Маҳсулот унуми, %
$1:2:10^{-4}$	1	78	25
$1:2:10^{-4}$	2	78	33
$1:2:10^{-4}$	3	78	48

1:2:10- ⁴	4	78	65
1:2:10- ⁴	5	78	74
1:2:10- ⁴	6	78	73

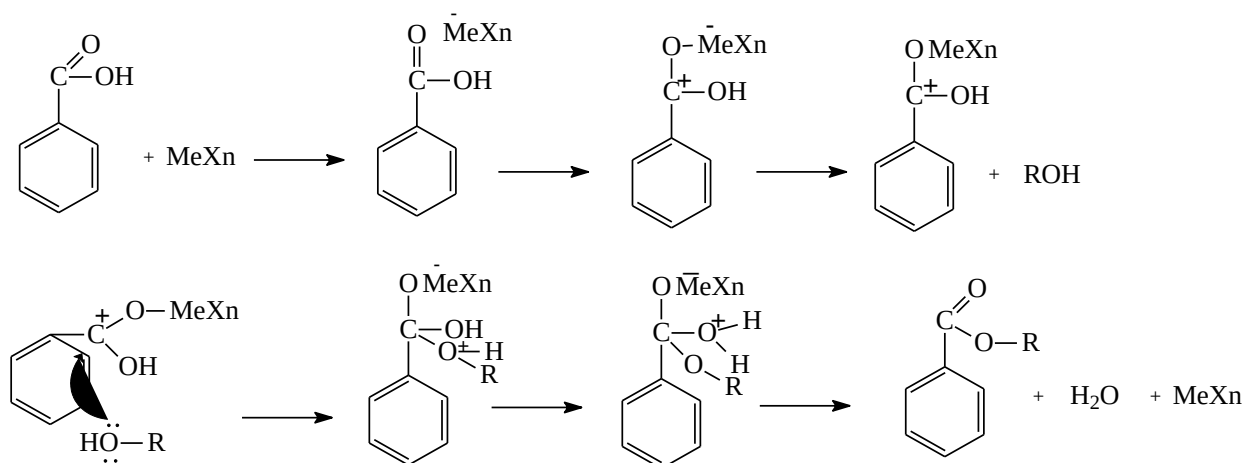
Жадвал натижаларидан кўриниб турибдики $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ иштирокидаги реакция натижаларида вақт ортиши билан маҳсулот унуми ортиши юқори бўллиши кўриниб турибди. Бироқ этерификация реакциялари қайтар жараён бўлганлиги сабабли вақтнинг 6 соатдан ортиши маҳсулот унумининг камайишига олиб келди.

Юқорида келтирилган тажриба натижаларидан хулоса қилиш мумкинки, келтирилган тажриба шароитларида бензой кислотасининг бензил, пропил, изоамил эфирини синтез қилиш мумкин бўлар экан.

Бензой кислотасинипропил спирт билан реакцияларини қуйидаги реакция билан ифодалаш мумкин:



Маълумки $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Льюис кислотаси ҳисобланади ва бензой кислотаси молекуласидаги кислород атомига осон координацияланади, бунинг натижасида карбоксил гуруҳидаги углерод атомида электрон танқислиги юзага келиши натижасида спирт кислородининг ҳужуми осон боради. Юқоридаги фикрларга асосланган ҳолда реакция механизмини қуйидагича схематик тасвирлаш мумкин.



2.3. Бензой кислотасинингэфирларини H_2SO_4 катализатори иштирокидагисинтези

2.3.1 Бензой кислотасининг бензил эфирининг синтези

Этерификация реакцияларини тезлаштириш учун катализатор сифатида ва фаоллиги юқори бўлган кучли протон кислоталар ишлатилади. Лекин, бу катализаторларнинг фаоллиги кучли бўлгани сабабли селективлиги паст бўлиб, кўплаб қўшимча реакцияларнинг кетишига ҳам сабаб бўлади.

Бензой кислотасининг спиртлар билан реакцияларини H_2SO_4 катализаторлари иштирокидаги этерификация реакцияларида ўргандик. Бензой кислотаси билан бензил спирти ўртасидаги реакция H_2SO_4 катализатори иштирокида олиб борилди. Эритувчи сифатида бензол ишлатилди. H_2SO_4 катализатори иштирокида олиб борилган тажрибаларда 1 моль бензой кислотасига 2 моль бензил спирти, 0.03 моль H_2SO_4 олиб 0.1 моль бензол иштирокида тажрибалар олиб бордик. Тажрибалар реакцион аралашмани қайнатиш билан турли вақт давомида олиб борилди. Бошланғич реакция учун олинган реагентлар ва реакция маҳсулотларининг қайнаш хароратларида фарқ юқори бўлгани учун реакция натижасида ҳосил бўлган бензилбензоат сув насосида ҳайдаш орқали ажратиб олинди. Ҳайдаш жараёнида биринчи қайнаш харорати энг паст бўлган (80°C) бензол ажралди.

Ундан сўнгбензил спирти хайдалди. Унинг қайнаш харорати (205°C). Бензилбензоатнинг қайнаш харорати юқори бўлганлиги учун($323-324$) энг охирида ажралди.

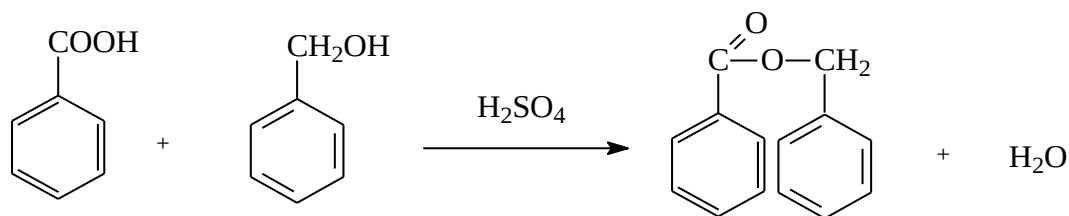
Жадвал 2.7

Бензой кислотаси билан бензил спирти ўртасидаги H_2SO_4 катализатори иштирокидаги реакция натижалари.

Реагентларнинг моль нисбатлари БК:БС: H_2SO_4	Реакциянинг давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %
1:2: $3 \cdot 10^{-2}$	1	30
1:2: $3 \cdot 10^{-2}$	2	40
1:2: $3 \cdot 10^{-2}$	3	74
1:2: $3 \cdot 10^{-2}$	4	68

- Жадвал натижаларидан кўриниб турибдики H_2SO_4 иштирокидаги реакция натижаларида вақт ортиши билан маҳсулот унуми ортиши юқори бўлиши кўриниб турибди.
- Бироқ этерификация реакциялари қайтар жараён бўлганлиги сабабли вақтнинг 3 соатдан ортиши маҳсулот унумининг камайишига олиб келди.
-
- Ушбу тажрибаларда бензой кислотасининг бензил спирти билан реакцияси натижаларига H_2SO_4 катализаторининг таъсирини ўрганиш учун юқоридаги моль нисбатларда олинган реагентлар миқдорида вақт ўзгариши билан маҳсулот унумининг ўзгаришини ўргандик.

- Бензой кислотасини бензил спирт билан реакцияларини қуйидаги реакция билан ифодалаш мумкин:



2.3.2 Бензой кислотасининг изоамил эфирининг синтези

Бензой кислотаси билан изоамил спирти ўртасидаги реакция H_2SO_4 катализатори иштирокида олиб борилди. Эритувчи сифатида бензол ишлатилди. H_2SO_4 катализатори иштирокида олиб борилган тажрибаларда 1 моль бензой кислотасига 2 моль изоамил спирти, 0.03 моль H_2SO_4 олиб 0.1 моль бензол иштирокида тажрибалар олиб бордик. Тажрибалар реакция аралашмани қайнатиш билан турли вақт давомида олиб борилди. Бошланғич реакция учун олинган реагентлар ва реакция маҳсулотларининг қайнаш ҳароратларида фарқ юқори бўлгани учун реакция натижасида ҳосил бўлган изоамилбензоат сув насосида ҳайдаш орқали ажратиб олинди. Ҳайдаш жараёнида биринчи қайнаш ҳарорати энг паст бўлган (80°C) бензол ажралди. Ундан сўнг изоамил спирти ҳайдалди. Унинг қайнаш ҳарорати (130.5°C). Изоамилбензоатнинг қайнаш ҳарорати юқори бўлганлиги учун ($323-324$) энг охирида ажралди. Бундан ташқари реакцияни бошланғич реагентларнинг нисбатини ўзгартириб ҳам реакцияларни олиб бордик. Бунда кислотанинг миқдори спиртнинг миқдорига нисбатан икки баробар кўп олинди. Реакция охирига етганидан сўнг реакция аралашма ишқорли сув билан ишлов берилди. Ишқор сифатида калий гидроксидидан фойдаланилди. Бунга сабаб миқдори юқорироқ олинган бензой кислотасининг реакцияга киришмаган ортиқча миқдорини туз холига ўтказиш учун. Натижада туз органик

қатламдан аноорганик сув қатламига ўтди. Органик қатламда эфир, бензол ва қўшимча маҳсулотлар қолди. Эфирнинг қайнаш ҳарорати юқори бўлганлиги сабабли аралашмадан эфирни сув насоси ёрдамида ажратиб олиш қийинчилик туғдирмади.

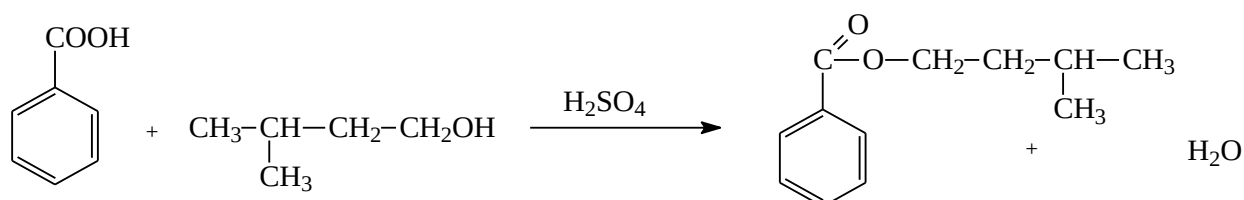
Жадвал 2.8

Бензой кислотаси билан изоамил спирти ўртасидаги H_2SO_4 катализатори иштирокидаги реакция натижалари.

Реагентларнинг моль нисбатлари БК:изоамил спирти: H_2SO_4	Реакциянинг давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %
1:2:3 $\cdot 10^{-2}$	1	27
1:2:3 $\cdot 10^{-2}$	2	37
1:2: 3 $\cdot 10^{-2}$	3	68
1:2: 3 $\cdot 10^{-2}$	4	65

Ушбу тажрибаларда ҳам бензой кислотасининг изоамил спирти билан реакцияси натижаларига H_2SO_4 катализаторининг таъсирини ўрганиш учун юқоридаги моль нисбатларда олинган реагентлар миқдорида вақт ўзгариши билан маҳсулот унумининг ўзгаришини ўргандик.

Бензой кислотасини изоамил спирт билан реакцияларини қуйидаги реакция билан ифодалаш мумкин:



2.3.3 Бензой кислотасининг пропил эфирининг синтези

Бензой кислотаси билан пропил спирти ўртасидаги реакция H_2SO_4 катализатори иштирокида олиб борилди. Реакцияда бензой кислота ва пропил спирти ишлатилди. Эритувчи сифатида бензол ишлатилди. H_2SO_4 катализатори иштирокида олиб борилган тажрибаларда 1 моль бензой кислотасига 2 моль пропил спирти, 0.03 моль H_2SO_4 олиб 0.1 моль бензол иштирокида тажрибалар олиб бордик. Тажрибалар реакция аралашмани қайнатиш билан турли вақт давомида олиб борилди. Бошланғич реакция учун олинган реагентлар ва реакция маҳсулотларининг қайнаш ҳароратларида фарқ юқори бўлгани учун реакция натижасида ҳосил бўлган пропилбензоат сув насосида ҳайдаш орқали ажратиб олинди. Ҳайдаш жараёнида биринчи қайнаш ҳарорати энг паст бўлган (80°C) бензол ажралди. Ундан сўнг пропил спирти ҳайдалди. Унинг қайнаш ҳарорати (97°C). Пропилбензоатнинг қайнаш ҳарорати юқори бўлганлиги учун (231.2) энг охирида ажралди. Бундан ташқари реакцияни бошланғич реагентларнинг нисбатини ўзгартириб ҳам реакцияларни олиб бордик. Бунда кислотанинг миқдори спиртнинг миқдorigа нисбатан икки баробар кўп олинди. Реакция охирига етганидан сўнг реакция аралашма ишқорли сув билан ишлов берилди. Ишқор сифатида калий гидроксидидан фойдаланилди. Бунга сабаб миқдори юқорироқ олинган бензой кислотасининг реакцияга киришмаган ортиқча миқдорини туз холига ўтказиш учун. Натижада туз органик қатламдан анорганик сув қатламига ўтди. Органик қатламда эфир, бензол ва қўшимча маҳсулотлар қолди. Эфирнинг қайнаш ҳарорати юқори бўлганлиги сабабли аралашмадан эфирни сув насоси ёрдамида ажратиб олиш қийинчилик туғдирмади.

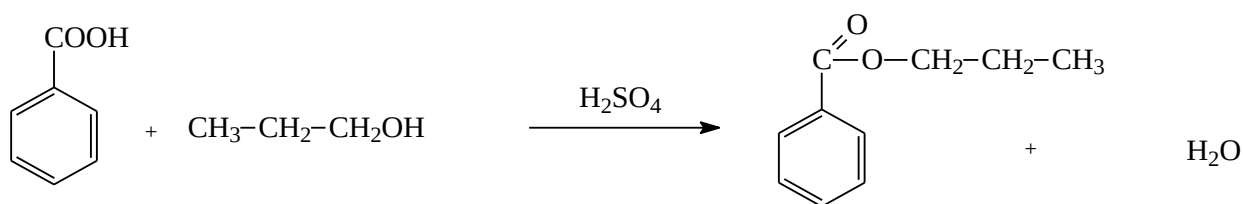
Жадвал 2.9

Бензой кислотаси билан пропил спирти ўртасидаги H_2SO_4 катализатори иштирокидаги реакция натижалари.

Реагентларнинг моль нисбатлари БК:пропил спирти: H_2SO_4	Реакциянинг давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %
$1:2:3 \cdot 10^{-2}$	1	29
$1:2:3 \cdot 10^{-2}$	2	38
$1:2:3 \cdot 10^{-2}$	3	70
$1:2:3 \cdot 10^{-2}$	4	66

Жадвал натижаларидан кўришиб турибдики H_2SO_4 иштирокидаги реакция натижаларида вақт ортиши билан маҳсулот унуми ортиши юқори бўлиши кўришиб турибди.

Бензой кислотасини пропил спирт билан реакцияларини қуйидаги реакция билан ифодалаш мумкин:

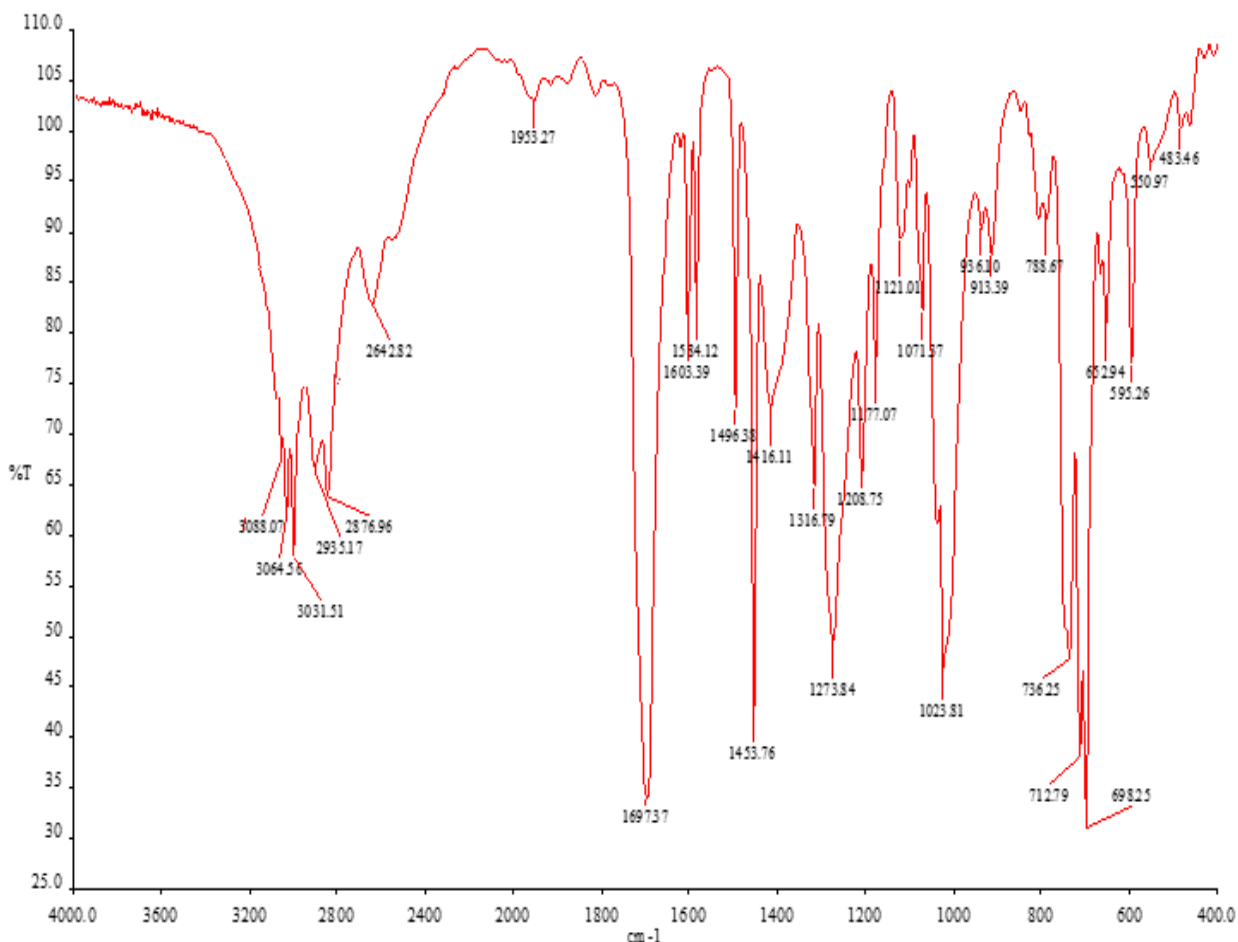


Юқорида келтирилган тажриба натижаларидан хулоса қилиш мумкинки, келтирилган тажриба шароитларида бензой кислотасининг бензил, пропил, изоамил эфирини синтез қилиш мумкин бўлар экан.

Олинган моддаларнинг тозалик даражалари ва тузилишлари ИҚ спектроскопияси усули ЮССХ усули ва ГХ усули асосида аниқланди.

2.4.Олинган бирикмаларнинг физик – кимёвий тадқиқот натижаларининг таҳлили

Синтез қилинган моддаларнинг ИҚ-спектри Перкин-Элмер фирмасининг суяқ ёки мойсимон бирикмаларнинг ИҚ-спектрлари калий бромид таблеткаларида олинди.



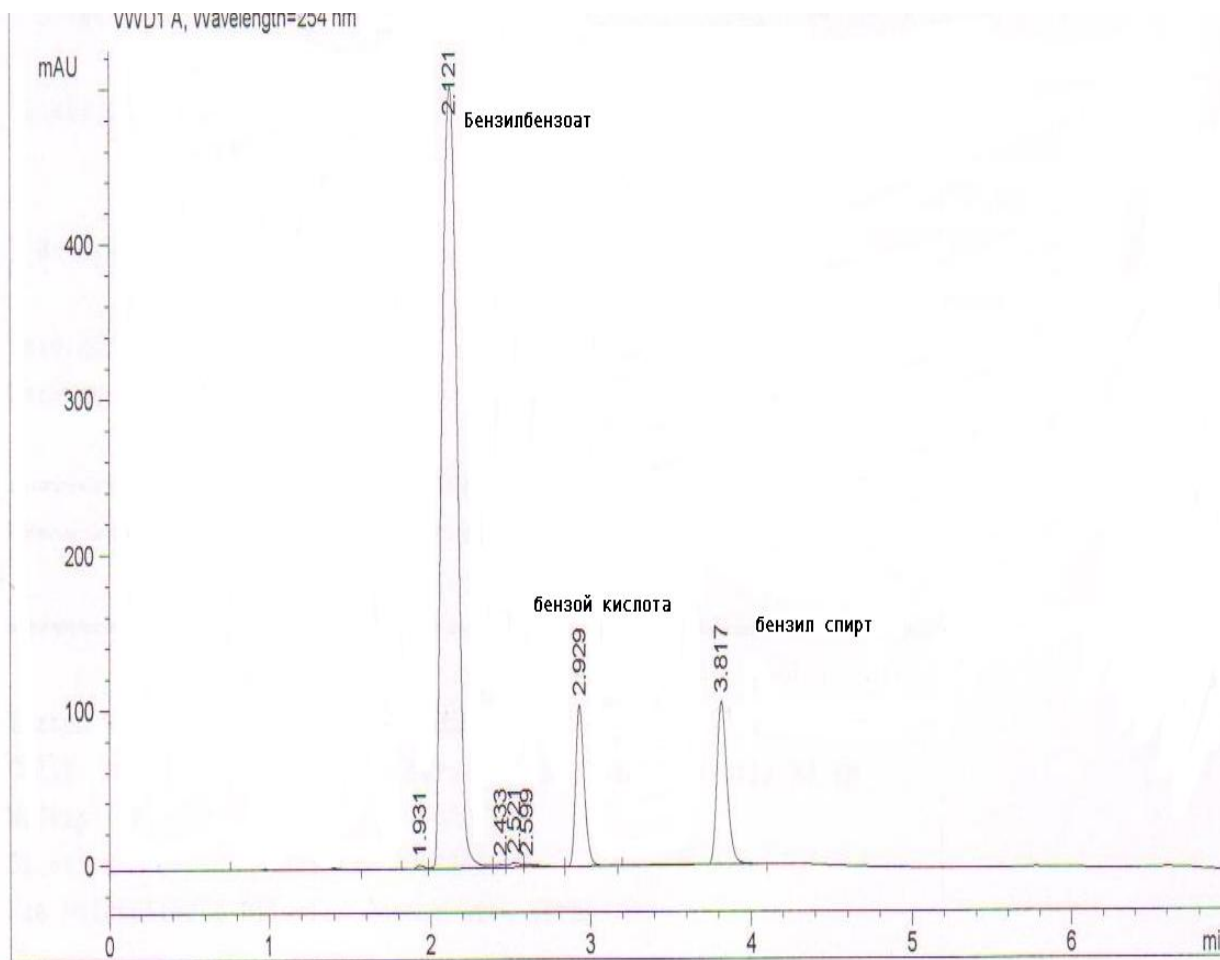
Бензилбензоат: ИҚ-спектри

Бензилбензоат: ИҚ-спектрида 712.29 cm^{-1} соҳада ароматик халқадаги CН-гуруҳининг валент тебранишлари кузатилади. 1453.76 cm^{-1} соҳада ароматик халқадаги C=C боғининг валент тебранишлари кузатилади. ИҚ спектроскопиянинг функционал гуруҳлар тебранишлари соҳасида $1700\text{--}1697\text{ cm}^{-1}$ да мураккаб эфир боғининг C=O гуруҳининг валент тебранишлари намоён бўлади. 1273 cm^{-1} соҳада бензой кислотасининг мураккаб эфирларига тегишли кучли тебраниш частоталари кузатилади. $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ соҳада гидроксил гуруҳларига тегишли бўлган тебраниш частоталарининг

йуқолиши, синтез жараёнида, мураккаб эфир хосил бўлганлигидан далолат беради.

Олинган модданинг тозалик даражасини билиш учун олдин реакция аралашмани ЮССХ усули асосида текшириб кўришга қарор қилинди.

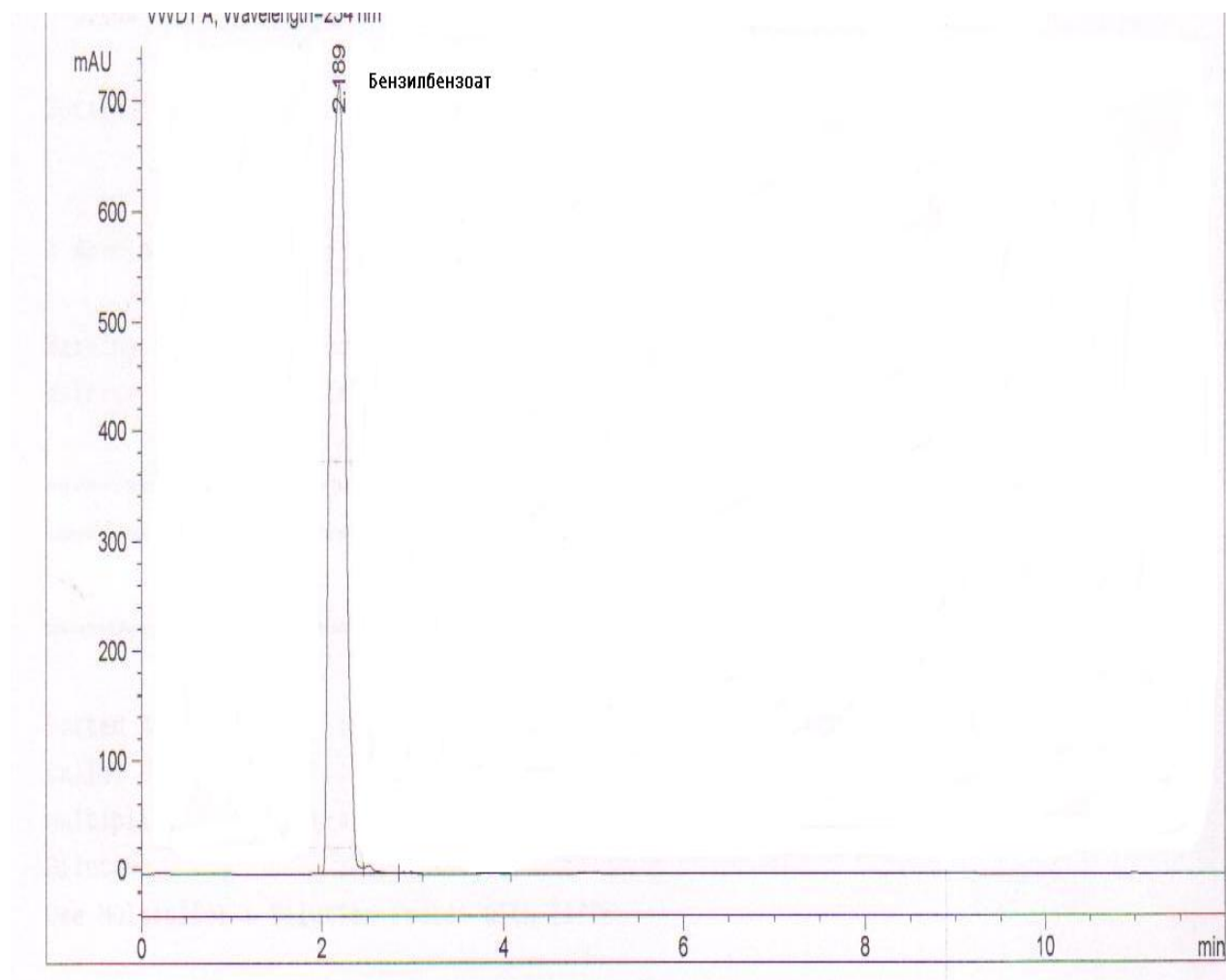
Қуйида хроматограммада реакция аралашманинг хроматограммаси келтирилган.



Ундан кейин вакуумда хайдаб тозаланган махсулот олдин ЮКХ усулида текширилганда бита доғ хосил бўлганлиги аниқланди ва уни ЮССХ усули асосида текшириб кўришга қарор қилинди. Қуйидаги расмда унинг хроматограммаси келтирилган ва унда битта асосий бирикма ушланиш вақти 2,189 мин тенг бўлиб чиқиши аниқланди.

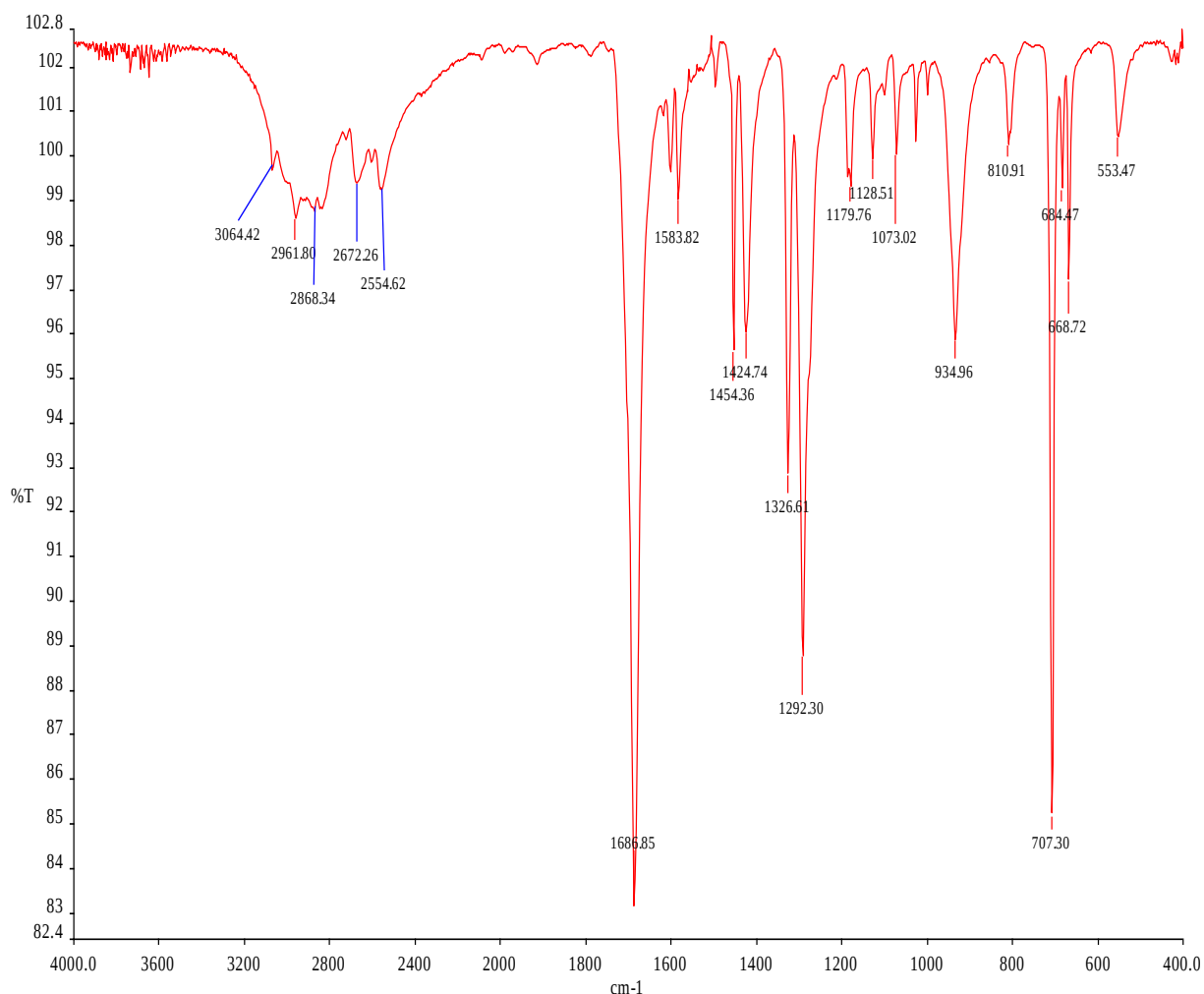
ЮССХ усули Agilent-1200 хроматографида Eclipse XDB C18 колонкасида, заррачалар катталиги 5мкм, колонка диаметри ва узунлиги

4.6x250мл да олиб борилди. Оқим тезлиги 1мл/мин, эритувчилар системаси ацетонитрил: фосфорли буфер система (35:65), модданинг концентрацияси 1мг/мл, модданинг хажми 5мкл, анализ вақти 12 мин, 254нм тўлқин узунлигида ўлчанди.



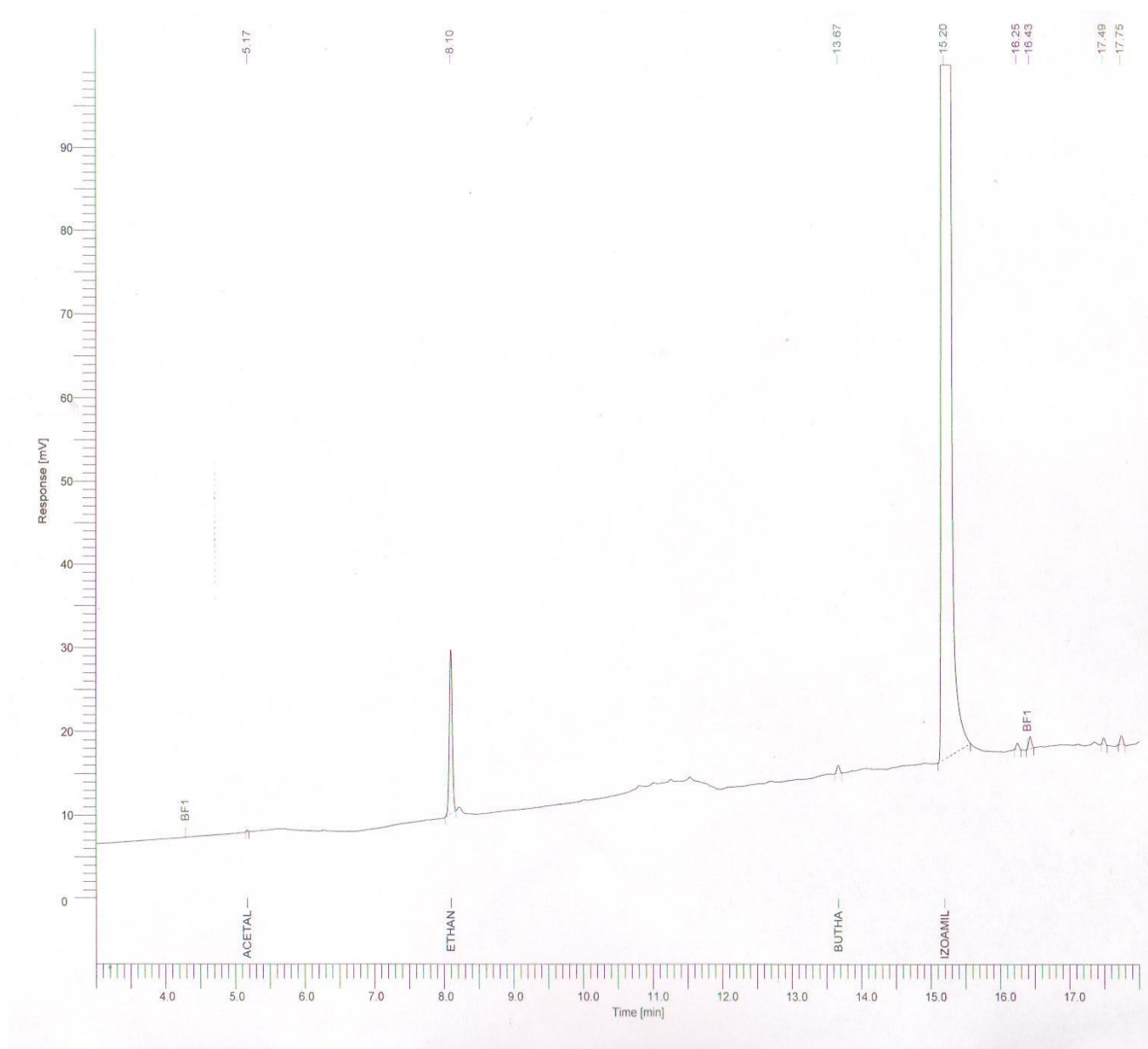
Изоамилбензоат: ИҚ-спектрида 707.30 см^{-1} соҳада ароматик халқадаги СН-гурухининг валент тебранишларига тегишли бўлган кучли тебраниш частоталари кузатилади, 1454.36 см^{-1} соҳада ароматик халқадаги $\text{C}=\text{C}$ боғининг валент тебранишларига тегишли бўлган ўртача тебраниш частоталари кузатилади. Функционал гурухлар тебраниш соҳаси булган $1690\text{--}1686.85\text{ см}^{-1}$ соҳада мураккаб эфир боғининг $\text{C}=\text{O}$ гуруҳига тегишли кучли тебраниш частоталари кузатилади. $1275\text{--}1273\text{ см}^{-1}$ соҳада бензой

кислотасининг мураккаб эфир боғига тегишли кучли тебраниш частоталари кузатилади. Куйида изоамилбензоатнинг ИҚ спектри келтирилган.

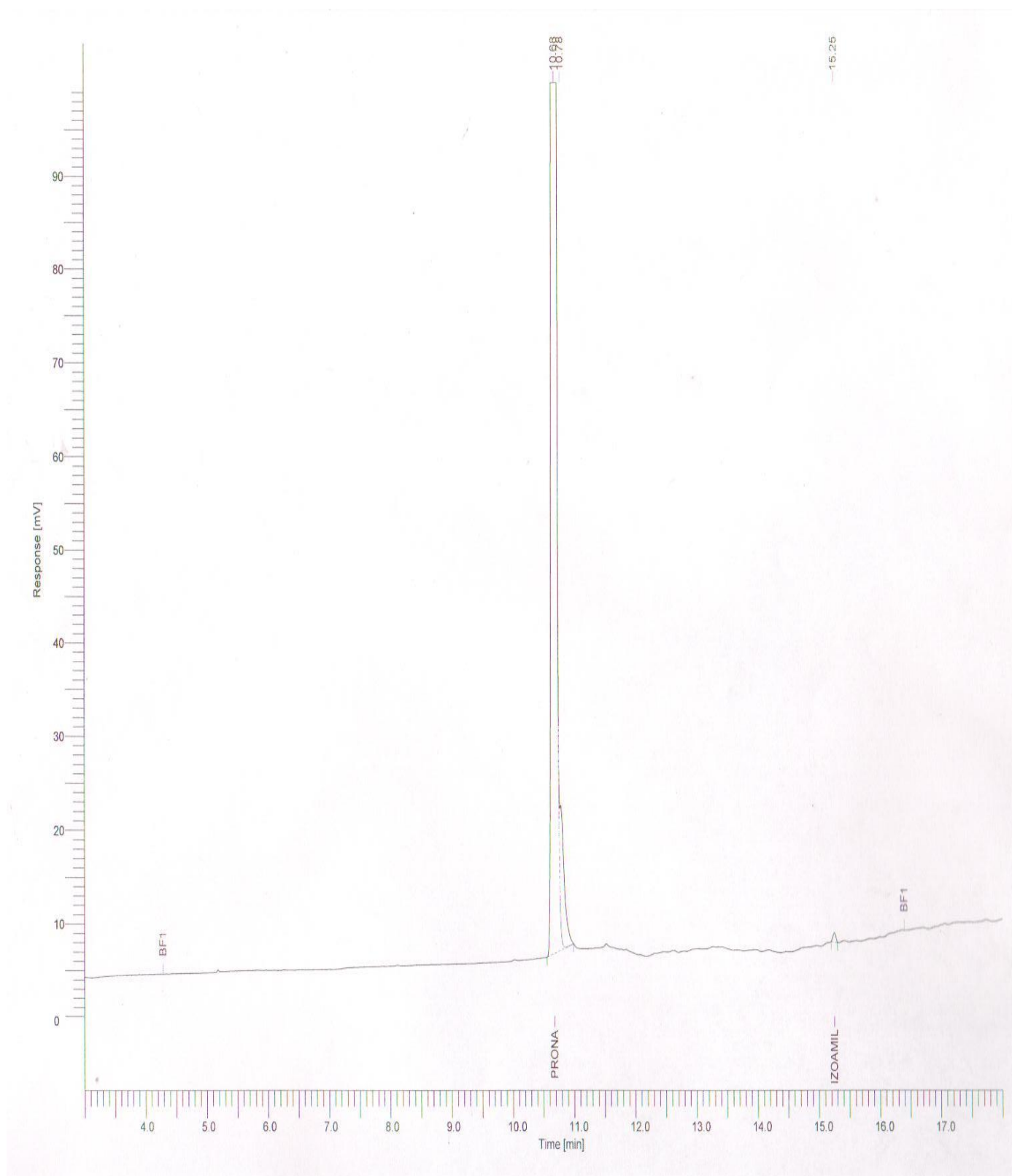


ИҚ спектрнинг 2961.80 cm^{-1} ва 2868.34 cm^{-1} соҳаларда CH_3 -гурухининг симметрик ва ассиметрик валент тебранишлари кузатилди. ИҚ спектрнинг 3600-3200 cm^{-1} соҳасида гидроксил гурухларига тегишли бўлган валент тебраниш частоталарининг йуқолиши, синтез жараёнида, мураккаб эфир хосил бўлганлигидан далолат беради.

Тозалаб олинган бирикмани ГХ усули асосида текширилди.

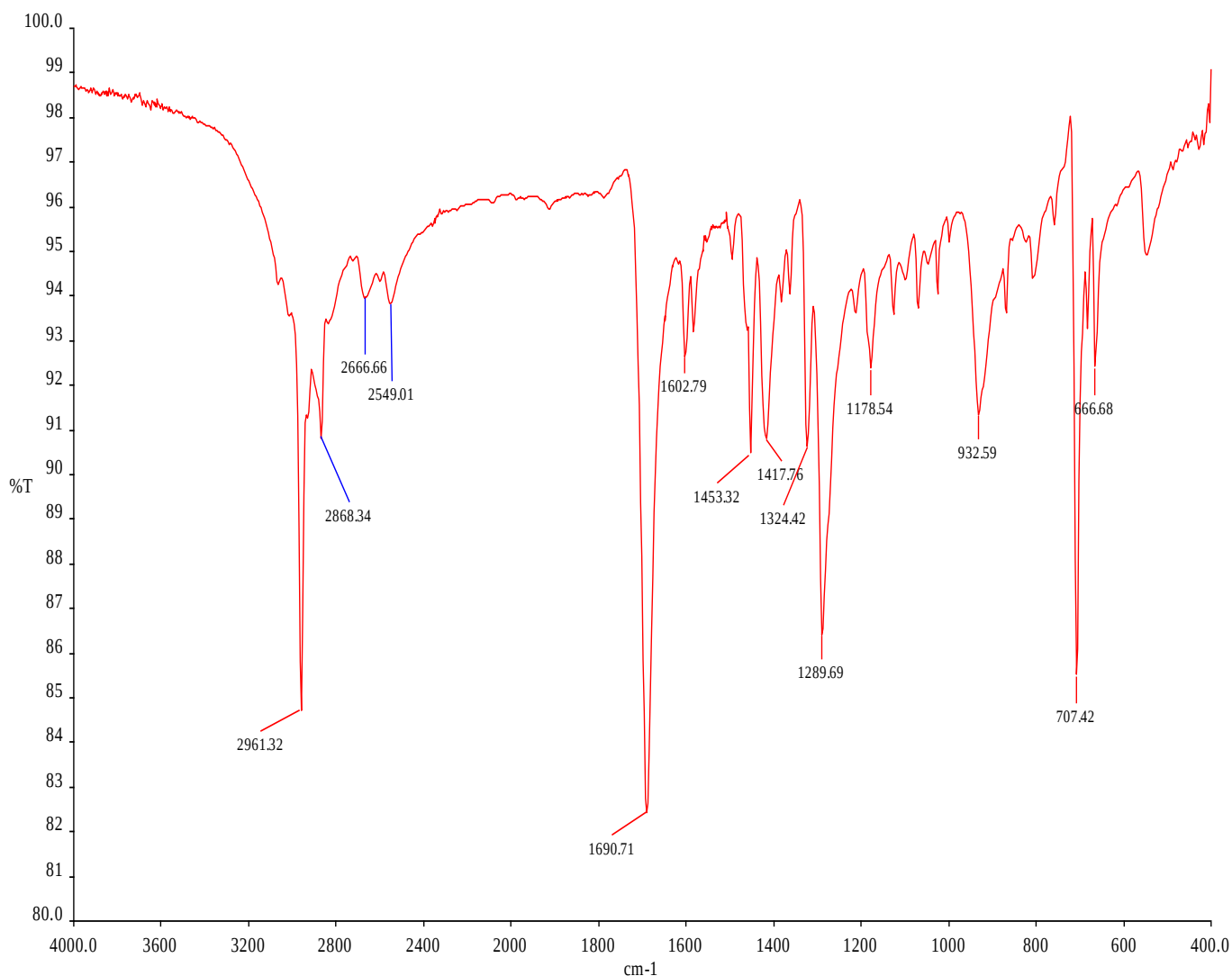


Хроматограммадан кўриниб турибдики олинган бирикма тоза модда бўлиб фақат эритувчиси сифатида қисман спирт қолдиги аниқланди.



Хроматограммадан кўриниб турибдики олинган бирикма тоза модда эканлиги аниқланди.

Кейинги расмда пропилбензоатнинг ИҚ спектри келтирилган.



Пропилбензоат: ИҚ-спектрида ҳам 707.42 см^{-1} соҳада ароматик халқадаги СН-гурuhlарининг валент тебранишларига тегишли бўлган кучли тебраниш частоталари кузатилади. 1453.32 см^{-1} соҳада ароматик халқадаги С=С боғининг валент тебранишларига тегишли бўлган ўртача тебраниш частоталари кузатилади. Функционал гурухлар тебраниш соҳаси бўлган $1692\text{--}1689\text{ см}^{-1}$ соҳада мураккаб эфир боғининг С=О гуруҳига тегишли кучли тебраниш частоталари кузатилади. $1290\text{--}1288\text{ см}^{-1}$ соҳада бензой кислотасининг мураккаб эфир боғига тегишли кучли тебраниш частоталари кузатилади. ИҚ спектрнинг 2961.80 см^{-1} ва 2868.34 см^{-1} соҳаларда CH_3 -

гуруҳининг симметрик ва ассиметрик валент тебранишлари кузатилди. ИҚ спектрнинг $3600-3200\text{см}^{-1}$ соҳасида гидроксил гуруҳларига тегишли бўлган валент тебраниш частоталарининг йуқолиши, синтез жараёнида, пропилбензоат мураккаб эфири ҳосил бўлганлигидан далолат беради.

Газ хроматографиясини олиб бориш шароитлари

Олинган бирикмаларни идентификация қилиш учун газ хроматографияси усулидан фойдаланилди. Бунинг учун Perkin Elmer фирмасининг Clarus 400 русумли газ хроматография асбобидан фойдаланилди. Хроматографияда оловли ионлаштриш детектори (ПВД-пламенно-ионизационный детектор) дан фойдаланилди. Водород гази оқими тезлиги H_2 - 45мл/ мин, сиқилган ҳаво оқим тезлиги 450мл/мин, инжектор ҳаво оқими бўлиниш тезлиги Split 60 мл/ мин, Колонка капиллярли - Elit-Wax. узунлиги 60м. ички диаметри. 0.32мм. Эритувчи сифатида гександан фойдаланилди. Инжектор ҳарорати- 200°C , колонка ҳарорати 80°C , детектор ҳарорати- 250°C ва анализ вақти-20 мин.

Ш.ТАЖРИБАЛАР БЎЛИМИ

3.1. Ишлатилган моддалар

1. Бензол (абс). қайн. т. 79°C ; $n_D^{20}=1,5008$. Адабиёт бўйича [55]: қайн. т. 80°C ; $n_D^{20}=1,5011$.
2. Ўювчи калий «К.Т.»
3. Бензил спирти қайн. т. $204-205^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20}=1,5390$. Адабиёт бўйича [55]: қайн. т. $205,4^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20}=1,5396$
4. Ацетон , ҳайдаб тозалаб ишлатилади. $T_K=56,24^{\circ}\text{C}$ [55].
5. Изоамил спирт, ҳайдаб тозалаб ишлатилади. $T_K=130,5^{\circ}\text{C}$
 $p=0,8129$ [55].
6. Пропил спирт, ҳайдаб тозалаб ишлатилади. $T_K=97^{\circ}\text{C}$ $p=0,80$ [55].
7. Кристалл сода- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ «К.Т.»
8. Натрий гидрокарбонат, NaHCO_3 «К.Т.»
9. Этил спирти $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, қайн. т. 78°C ; $n_D^{20}=1,3590$ Адабиёт [55] бўйича қайн. т. $78,5^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20}=1,3611$

3.2. Эритувчиларни тозалаш

Бензолни тозалаш

Бензолда ортиқча миқдорда (0,02%) тиофен ва бошқа аралашмалар бўлади. Бензолдаги тиофенни (қайнаш температураси 84°C) ҳайдаш йўли билан йўқотиб бўлмайди. Тиофендан тозалаш учун 1л бензол 100-1580 мл сульфат кислота билан реакция бермагунча чайқатилади. Кислотали қисми ажратилгандан сўнг бензол аввал сув билан сўнгра 10% ли сода эритмаси ва яна сув билан ювиб калций хлорид билан қуритилади. Тоза бензол 80°C да ҳайдаб олинади[56]

Ацетонни тозалаш

Техник ацетон таркибида метанол ва сув бўлади. Уни тозалаш учун 100 мл колбага 70 мл тозаланадиган ацетон солиб $56-57^{\circ}\text{C}$ ҳайдалади.

Ацетон $56,2^{\circ}\text{C}$ да ҳайдалади [55].

3.3. Ўтказилган тажрибалар методикалари

Бензил спиртини ҳайдаш

Туби юмалоқ колбага 100мл тозаланадиган бензил спирти солиб, колбанинг ён найчасига пастга қия қилиб совутгични улаб, юқори ҳароратда яъни 203°C да бошқа аралашмалардан тозалаш мақсадида ҳайдаб олдим.

Тоза бензил спирти рангсиз, суюқ модда бўлиб, қайнаш температураси адабиётлар бўйича 205°C (760 мм. сим. уст) ни ташкил этади.

Изоамил спиртини ҳайдаш.

Туби юмалоқ колбага 100мл тозаланадиган изоамил спиртини солиб, колбанинг ён найчасига пастга қия қилиб совутгични улаб, 129.5°C да бошқа аралашмалардан тозалаш мақсадида ҳайдаб олдим.

Тоза пропил спирти рангсиз суюқлик бўлиб, қайнаш температураси адабиёт бўйича 130.5°C (760 мм. сим. уст.) ни ташкил этади.

Пропил спиртини ҳайдаш.

Туби юмалоқ колбага 100мл тозаланадиган пропи́л спиртини солиб, колбанинг ён найчасига пастга қия қилиб совутгични улаб, 95⁰С да бошқа аралашмалардан тозалаш мақсадида ҳайдаб олдим.

Тоза пропи́л спирти рангсиз суюқлик бўлиб, қайнаш температураси адабиёт бўйича 97⁰С (760 мм. сим. уст.) ни ташкил этади.

Бензой кислотани қайта кристалллаш.

Ҳажми 200 мл бўлган конуссимон колбага 10 г бензой кислотасини солиб устига 100 мл су қуйилади ва бензой кислота тўлиқ эриб кетгунича қиздирилади. Эритма аста секинлик билан совутилади. Эритма тўлиқ совуганидан кейин бензой кислота кристаллари филтрлаб ажратиб олинади.

3.4. Микротўлқинли нурланиш шароитида олиб борилган тажрибалар методикалари

Ҳажми 5 мл бўлган туби юмалоқ колбага 0,01 моль бензой кислотаси, 0,02 мол бензил спирти, 0.5 мл катализатор солиб реакцияни 350 Вт хамда 3 минут давомида олиб бордик.. Реакция тугагач реакцион аралашма сув билан аралаштирилди ва органик қатлам йиғиб олинди. Органик қатлам қуритилди ва ҳайдаб ажратилди. Эфир сув насосида ҳайдаб тозаланди.

Итажриба

Реакцияга олинди .

Бензой кислота -1.22 г 0,01 моль

Бензил спирти - 2.3 мл 0,02 моль

H₂SO₄- 0.5мл 0.009 моль

Реакция катализатор иштирокида 350 Вт хамда 3 минут давомида олиб борилди. Маҳсулот унуми 30%.

3.5. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализаторлари иштирокида олиб борилган тажрибалар методикалари

Дин-Старк сув йиғгичи ва тескари совуткич билан жиҳозланган ҳажми 100 мл бўлган туби юмалоқ колбага 0,03 моль бензой кислотаси, 0,05 мол бензил спирти, 10^{-4} моль катализатор ва 10 мл бензол солиб қайнатдик. Сув йиғилишининг боришига қараб реакция турли хил вақт давомида олиб борилди. Реакция тугагач реакцияон аралашма сув билан аралаштирилди ва органик қатлам йиғиб олинди. Органик қатлам қуритилди ва ҳайдаб ажратилди. Эфир сув насосида ҳайдаб тозаланди.

Тажриба

Реакцияга олинди .

Бензой кислота-3.66 г 0,03 моль

Бензил спирти -5мл 0,05 моль

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,03 г 0,0001 моль

Аралашма 10 мл бензол иштирокида 5 соат давомида қайнатилди.

Маҳсулот унуми 74%.

3.6. H_2SO_4 катализаторлари иштирокида олиб борилган тажрибалар методикалари

Дин-Старк сув йиғгичи ва тескари совуткич билан жиҳозланган ҳажми 100 мл бўлган туби юмалоқ колбага 0,03 моль бензой кислотаси, 0,05 мол бензил спирти, 0,03 моль H_2SO_4 катализатор ва 10 мл бензол солиб қайнатдик. Сув йиғилишининг боришига қараб реакция турли хил вақт давомида олиб борилди. Реакция тугагач реакцияон аралашма сув билан аралаштирилди ва органик қатлам йиғиб олинди. Органик қатлам қуритилди ва ҳайдаб ажратилди. Эфир сув насосида ҳайдаб тозаланди.

Тажриба

Реакцияга олинди .

Бензой кислота -3.66 г 0,03 моль

Бензил спирти -5 мл 0,05 моль

H_2SO_4 0,03 г 0,0001 моль

Аралашма 10 мл бензол иштирокида 2 соат давомида қайнатилди.

Маҳсулот унуми 74%.

Хулосалар

1. Бензой кислотасининг бензил, изоамил, пропил спирти билан реакциялари микротўлқинли нурланиш шароитида ўрганилди ва реакциялар натижасида бензой кислотаси эфирлари биринчи бор синтез қилинди.
2. Биринчи марта бензой кислотасининг бензил, изоамил, пропил спирти билан реакцияларини $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида ўрганилди ва тегишли эфирлар ҳосил бўлиши кўрсатилди.
3. Бензой кислотасининг бензил, изоамил, пропил спирти билан реакциялари H_2SO_4 катализатори иштирокида ўрганилди ва реакциялар натижасида бензой кислотаси эфирлари синтез қилинди.
4. Реакцияларнинг натижаларини таққослаб, катализаторлар иштирокидаги тажрибаларда $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ иштирокида ўтказилган реакцияларда нисбатан унум юқори бўлиши аниқланди.
5. Олинган моддаларнинг тузилиши ва тозалик даражалари физик-тадқиқот усулларида ИҚ спектроскопия, ЮССХ усули ва ГХ усуллари асосида аниқланди.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. Николай Горобец «Применение микроволнового излучения в органическом синтезе» Стр (1,2,3.4.5) (nic)(@ univ.kharkov.ua)
2. Giguere R.J., Namen A.M.M., Lopes B. O., Arepally A., Ramos D. E./ /Tetr.lett.-1987.-V.28.-P.6553.
3. Gedye R. N., Smith F. E., Westway K. C., Ali H., Baldisera I., Laberge I., Rausell J. // Tetr. let.-1986.-V.27.-P.279.
4. Giguere R.J., Bray T. L., Duncan S. M. et al. //Tetr. let.-1986.-V.27,N 41.-P.4945.
5. Mingos D. M. P., Baghurst D. R. // Chem. Soc. Rev.-1991.-N20.-P.1.
6. Abramovitch R.A.// Org. prep. proc. Int.-1991.-V.23,№6.-P.683.
7. Whittaker A G., Mingos D. M. P. // J. Microwave Power Electromagn. Energy.-1994.-V.29, № 4.-P.195.
8. Majetich G., Hics R./ / J. Microwave Power Electromagn. Energy.-1995.-V. 30, N1.-P.27.
9. Strauss C. R., Triamor R.W.// Austral. J. Chem.-1995.-№48.-P.1665.
10. Lindstrom P., Tierney J., Wathey B., Westman J.// Tetrahedron.-2001.-V.57.-P.9225
- 11.Целинский И. В., Астратьев А.А., Брыков А.С., / / ЖОХ.-1966.-Т.66, вып.10-С.1699
- 12.Аверьянов Денис Николаевич Автореферат «Интенсификация реакций этерификации и полиэтерификации дикарбоновых кислот одно- и двухатомными спиртами микроволновым излучением» Стр (4,5,7,8,9) Казань – 2009
13. Gedye R. N., Smith F.E., Westway K. C./ /CAN. J. Chem.-1988.-№66.-P.17.

14.Рахманкулов С.И., Зорин В.В., Шавшукова С.Ю., Латыпова Ф.Н. Применение микроволнового излучения в реакциях этерификации. Перспективные методы и продукты малотоннажной химии. ./ / Мат. Междун. науч. хим.конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». Вып.5-Уфа: Изд-во « Реактив»,2001.-С.36.

15. Масленников С. И., Шахова Ф. А., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л. ./ Тез. докл. X Всерос. Конф. По химическим реактивам « Химические реактивы, реагенты и продукты малотоннажной химии».-Уфа: Изд-во « Реактив»,1997.-С.181.

16. Pollington S. D., Bond G., Moves R.B. // J. Org. Chem.-1991.-V.56.-P.1313.

17. Tse M. Y., Depew M.C., Wan J. K.S./ /Chem. Abstr.-1990.-113.-210911a.

18. Ranu B. C., Dutta P., Sarkar A. / /Synth Commun.-2000.-V.-192000.-V.30.-P.4167.

19. Gongalo P., Roussel C., Melot J.M., Verbel J./ / J. Chem. Soc.-Perkin Trans.-1999.-N2.-P.2111.

20. Moghaddam F. M., Ghaffarzadeh M., Abdi-Oskoui S.H./ / J. Chem. Res. (S).-1999.-P.570.

21.Ельцов А.В., Мартынова В.П., Соколова Н.Б., Дмитриева Н.М., Брыков А.С., ./ / ЖОХ.-1994.-Т. 64, вып. 9.-С.1581.

22. Gutierres E., Loupy A., Bram G., Ruiz-Hitzky E. / / Tetr. let.-1989.-V.30,№ 8.-P.945.

23. Хрусталёв Дмитрий Петрович Автореферат «Синтез и модификация промышленно востребованных азотсодержащихгетероциклических соединений в условиях микроволнового облучения» Стр (8,9,10)Караганда, 2010

24.Kumar Mitra Alok, De Aparna, Karchaudhuri Nilay.” Microwave enhanced esterification of альфа,бета-unsaturated acids”. Indian J. Chem. B N 4, 2000, т.39, стр.311-312

25.ПатСША 3769325. Oxidation of alfa aryl alcohols// Genton Donalds M./ РЖХим. – Москва, 1974. -20Н172П.

26.Blum V., Shvo Y. Catalitically reactive ruthenium intermediates in the homogenous oxidation of alcohols to esters// Israel J Chem -1984 -№2 (24)- P.144-148.

27.Нагашимо Хидео, Сато Коджи. Катализируемое палладием окисление спиртов с помощью четыреххлористого углерода, с образованием 4,4,4-трихлоркетонов аллильных спиртов с помощью четыреххлористого углерода или бромтрихлорметана и превращение галоидгидринов в кетоны.// Tetrahedron,- Oxford 1985. -№23 (41).- С-5645-5651/ РЖ Хим.- Москва, 1986.- 13Ж90.

28.Пат. России. 2128162. Способ получения бензилбензоата.// Казымов А.В., Скрыбнева Т.Н., Валеева А.М. и др. 1999 г. <http://www.sibpatent.ru/patent>

29.Пат. США 4206310.. Process for the preparation of esters.// Mukayama T., Usui M. 1978.: РЖХим. –Москва, 1978 7Ж96

30.Huth.Andreus, Beets Sese Schuman Jugrid. Carbonilation in benzylalcohols. A new and easy method for the preparation of aromatic benzylesters.// Tetrahedron. - Oxford -1987 -6 (43) -P.1071-1074./ РЖХим.- Москва, 1987- 20Ж 259.

31.Ito Keiichiro, Moedu Yosihro, Toki Hicoshi. Ruthenium-catalyzed oxidative transformation of alcohols and aldehydes to ester and laktons// J.Org.Chem.- Easton, Pennsylvania, 1987-19 (52).-P. 4319-4327/ РЖХим. - Москва, 1988 -5Ж199.

32. Prusa Zbynek, Malik Milos, Krupica Josef. Способы получения сложных эфиров фталевой кислоты. Опубли. 01.08.87. М.К.Н. С 07 С 69/80 Р.Ж.Хим. 18-71П.

33. Свирский К.С., Степанова Е.М. Соединения палладия в синтезе сложных эфиров // Материалы VII Республиканской студенческой научно-практической конференции «Научное и экологическое обеспечение современных технологий». - Уфа. -2010.-С. 115.

34. Свирский К.С., Кунакова Р.В., Докичев В.А., Зайнуллин Р.А. Катализируемая PdCl_2 этерификация карбоновых кислот и переэтерификация сложных эфиров // Башкирский химический журнал. - 2010. - Т. 17. - №2. - С. 162-164.

35. Юркова Людмила Леонидовна Автореферат «Сульфатированные и фторированные оксиды металлов III и IV групп как твердые суперкислотные катализаторы в органическом синтезе» Стр (18,19,20,21) Черноголовка 2013

36. Ranu Brindaban C., Hajra Alakananda. "Indium triiodide catalysed one-step conversion of tetrahydropyranyl ethers to acetates with high selectivity." J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 N 4, 2001, стр.355-357

37. Nishiguchi Takeshi, Ishii Yasuhiro, Fujisaki Shizuo." Селективная моноэтерификация дикарбоновых кислот, катализируемая ионообменными смолами". J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 N 20, 1999, стр.3023-3027

38. Мубараков А. И., Абдрафикова Д. Г., Петухова Н. И., Зорин В. В. "Этерификация гептанола-2 органическими кислотами". Реактив-2001, 2001, стр.58-59

39. Fan Xingjun, Yuan Keguo, Hao Caili, Li Nan, Tan Ganzu, Yu Xianda. "Esterification by microwave irradiation on activated carbon". Org. Prep. and Proced. Int. N 3, 2000, т.32, стр.287-290

40. Xu Qi-hai, Liu Wan-yi, Chen Bao-hua, Ma Yong-xiang. "An improved method for the esterification of aromatic acids with ethanol and methanol". *Synth. Commun.* N 14, 2001, т.31, стр.2113-2117
41. Li Gui-Long, Zhao Gang. "Этерификация, катализируемая 3-оксаполифторпентансульфокислотой, и ацилирование по Фриделю-Крафтсу, промотированное ее Cu(II)-солью". *Youji huaxue* N 4, 2003, т.23, стр.375-379
42. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н. "Применение микроволнового излучения в реакциях этерификации". *Перспективные процессы и продукты малотоннажной химии*, 2001, стр.36-42
43. Wang Li-Qiong, Zhang Zheng-Bo, Li Xiao-Yong, Nie Jin. "Этерификации бензойной кислоты спиртами над Yb[N(SO[2]CF[3])[2]][3]". *Yingyong huaxue* N 3, 2003, т.20, стр.219-222
44. Christoffers Jens, Onal Necla. Azeotropic transesterification of бета-keto esters. "Eur. J. Org. Chem. N 8, 2000, стр.1633-1635"
45. Bandgar B. P., Sadavarte V. S., Uppalla L. S. Zn mediated transesterification of бета-ketoesters. "J. Chem. Res. Synop. N 1, 2001, стр.16-17"
46. Das Biswanath, Venkataiah Bollu. Selective transesterification of aliphatic acids in the presence of aromatic acids using silica gel supported NaHSO[4] catalyst. "Synthesis N 12, 2000, стр.1671-1672".
47. Silva Ana Luisa, Covarrubias-Zuniga Adrian, Maldonado Luis Angel. "Simple and practical syntheses of dibenzyl, benzyl ethyl and benzyl methyl malonates". *Org. Prep. and Proced. Int.* N 3, 2000, т.32, стр.272-275
48. Шабанова А. В. "Исследование равновесия реакции переэтерификации 4-трет-бутилциклогексилацетата адамантанолами". 9 Международная научная конференция "Химия и технология каркасных соединений", 2001, стр.25-26
49. Bakker M., Spruijt A. S., Van Rantwijk F., Sheldon R. A. "Highly enantioselective aminoacylase-catalyzed transesterification of secondary alcohols". *Tetrahedron Asymmetry* N 8, 2000, т.11, стр.1801-1808

50. Garcia R., Renedo A., Martinez M., Aracil J.” Enzymatic synthesis of n-octyl (+)-2-methylbutanoate ester from racemic (±)-2-methylbutanoic acid by immobilized lipase: optimization by statistical analysis”.Enzyme and Microb. Technol. N 1, 2002, т.30, стр.110-115
51. Janczewski Dominik, Synoradzki Ludwik, Wlostowski Marek. “Transesterification of альфа-substituted esters mediated by potassium carbonate”. Synlett N 3, 2003, стр.420-422
52. М.И. Силинг, Т.Н. Ларичева. Соединения титана как катализаторы реакций этерификации и переэтерификации.//Успехи химии. 65.(3) 1996 г. С.279-304.
53. Е.Г. Максименко, В.И. Крилович, А.И. Куценко Катализаторы процесса производства сложноэфирных пластификаторов поливинилхлорида. НИИТЭХИМ. Москва 1981 г. С. 126.
54. Р.С. Барштейн, И.А. Сорокина, В.Г. Горбунова. В кн. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т.17. (сер. Итоги науки и техники). Изд-во ВИНТИ. Москва 1982 С.190.
55. Справочник. Свойства органических соединений.// Под ред. А.А. Потехина. -Л.: Химия, 1984 г., 44.
56. Пат. 5534652 США, МПК² С 07 С67/08/ Jones Lenard G; Exxon chemical Patents пс-№ 324544;Заявл. 18010.94; Оpubл. 9.7.96;НПК 560/98. Получение пластифицирующих сложных эфиров из остаточного фталевого ангидрида. Р.Ж.1999.1Н188П.