

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS TALIM
VAZIRLIGI**

Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy Universiteti

Kimyo fakulteti "Organik kimyo" kafedrası

ALLABERGENOVA GULBAHOR VELNAZAROVNA

MAVZU: 4-METILFENILXLORATSETAT SINTEZI

MALAKAVIY BITIRUV ISHI

IlmiyrahbarProf: Abdushukurov. A. K

Toskkent-2014

MUNDARIJA

KIRISH.....	3
1.BOB. Adabiyotlar sharxi	
1.1. Aromatik birikmalarni Friedel-Krafts bo'yicha atsillash reaksiyalari.....	3
1.2. Oz miqdordagi katalizatorlar ishtirokida aromatik birikmalarni izomer krezollarni atsillash reaksiyalari.....	22
2. BOB. Tajriba natijalarining muhokamasi	26
2.1. p-Krezolni erituvchilar muhitida xloratsillash	26
2.2. p-Krezolni Shotten-Baumen usulida xloratsillash	29
2.3. p-Krezolni kam miqdordagi katalizatorlar ishtirokida xloratsillash	32
2.4. Reaksiyalardan olingan mahsulotlarning spektral tahlili.....	36
3.BOB. Tajribalar bo'limi	38
3.1. Ishlatilgan reagentlar	38
3.2. Xloratsetilxloridni olish.....	38
3.2.1. Yupka qatlam xromatografiyasini o'tkazish sharoiti	38
3.3. n-Geptan va xloroform erituvchilari muhitida p-krezolni xloratsillash.....	39
3.3. p-Krezolni Shotten-Baumen usulida xloratsillash	41
3.4. p-Krezolni kam miqdordagi MoCl_5 , FeCl_3 , HBF_4 va TAA katalizatorlari ishtirokida xloratsillash.....	41
Xulosalar	45
Adabiyotlarro'yhati	46

KIRISH

Mavzuning dolzarbligi. Aromatik birikmalarni Friedel-Kraftsreaksiyasi bo'yicha alkillash vaatsillashreaksiyalari ahamiyati katta bo'lgan reaksiyalardan hisoblanadi. Chunki bu reaksiya asosida sintez qilingan moddalar turli xil biologik xossalarga ega bo'lib, tibbiyotda dori darmon, xalq xo'jaligida pestitsid, gerbitsid, fungitsid xossasiga ega bo'lgan preparatlar ishlab chiqarishda foydalaniladi. M:fenollar va naftollarni o-atsillash maxsulotlari biologik faol moddalarni sintez qilishda oraliq birikmalar bo'lsa, gidroksiaril ketonlar parfumeriya, metallurgiya va farmatsevtika sanoatida keng qo'llaniladi. Shuningdek benzolni xloratsillash mahsuloti tibbiyotda qon bosimi tushib ketganda, qon bosimini ko'taruvchi "Adrenalin" preparatini tayorlashda ishlatiladi. Shuning uchun aromatik birikmalarni xloratsillash reaksiyasini xloratsillash maxsulotlari va ularning xosilalarini sintez qilishning qulay usullarini topish, ularning biologik xosalarini aniqlash organik kimyoning dolzarb vazifalaridan biridir. Aromatik birikmalarni atsillash reaksiyalari bo'yicha olib borilayotgan ilmiy tadqiqotlar hozirgi kunda organik kimyoning jadal suratlar bilan rivojlanib borayotgan muhim yo'nalishlaridan biri hisoblanadi. Aromatik xalqa tutgan turli funksional guruhlarining va atsillovchi agentlarning kimyoviy tuzilishiga hamda katalizator tabiatiga bog'liqli xolda reaksiya jarayonlarining turli yo'nalish bo'yicha borishi xloratsillash reaksiyalarida ham ko'rinadi, bu esa reaksiyalarni sistematik tarzda o'rganishning nazariy va amaliy tomondan o'ta muhim va dolzarb ekanligini ko'rsatadi.

Ayniqsa aromatik birikmalarning karbonil guruhi tutgan xosilalarini olish va ularning tarkibida faol xlor atomining bo'lishi organik kimyoning nazariy masalalaridan biri bo'lgan nukleofil almashinish reaksiyalarini o'rganishga keng yo'l ochadi. Bu borada O'ZMU kimyo fakulteti qoshidagi organik kimyo kafedrasixodimlari professor A.K. Abdushukurov, X.Y. Yo'ldashov, N.N. Mamatqulov vaboshqalar tomonidan ko'plab ilmiy tadqiqot ishlari olib borilgan va ijobiy natijalarga erishilgan.

Ushbu malakaviy bitiruv ishi kafedrada olib borilayotgan ishlarning davomi bo'lib, p-metilfenilxloratsetat sinteziga bag'ishlandi va bu reaksiyaning qaysi sharoitda qanday yo'nalishda borishi ko'rsatildi.

Olib borilayotgan reaksiyalar va reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalar adabiyotlardagi mavjud bo'lgan malumotlar bilan solishtirildi va yangilik tomonlari ko'rsatildi.

Ishning maqsadi: p-Metilfenilxloratsetat sintezini amalga oshirishhamda jarayon yo'nalishini aniqlash va optimal sharoitini topish.

Ishning vazifalari:

p-Metilfenilxloratsetat sintez qilishning qulay va arzon usullarini ishlab chiqish.

p-Krezolni katalizator ishtirokida va katalizatorsiz sharoitida xloratsillash reaksiyalarini o'rganish.

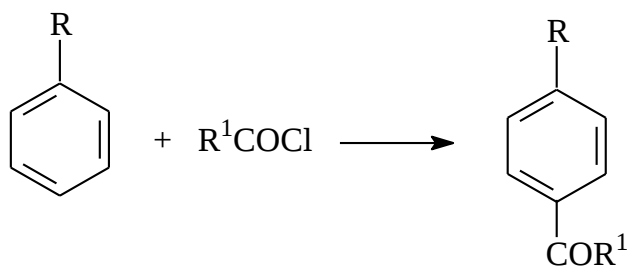
Sintez qilingan organik moddalar tuzulishinikimyoviy va fizik-kimyoviyusullar yordamida aniqlash.

I BOB. ADABIYOTLAR SHARHI

1.1. Aromatik birikmalarni Friedel-Krafts bo'yicha atsillash reaksiyalari

Aromatikbirikmalarni Friedel-Krafts bo'yicha aluminiy xlorid va litiy xloridlar aralashmasi ishtirokida metilensexlorid (CH_2Cl_2) erituvchisida atsetilxloridlar bilan atsillash reaksiyalari o'tkazilgan [1].

Bu usulda toluol, ftorbenzol, difenil efiri va boshqa aromatik birikmalarni atsetilxlorid, benzoilxlorid, p-ftor, p-xlorbenzoilxlorid, fosgen, tereftal kislotasi dixlorangidridi kabi karbon kislotalarning xlorangidridlari bilan atsillanganda reaksiya maxsulotlari yuqori unum (94%) bilan olingan. Reaksiya juda yumshoq sharoitda (-15°C , 1-12 soat) olib borilgan.

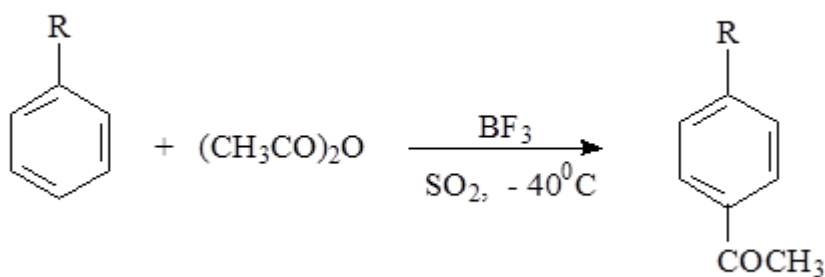


$\text{R}=\text{CH}_3$, F, i $-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$;

$\text{R}^1=\text{CH}_3$, C_6H_5 , i $-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4$, i $-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$;

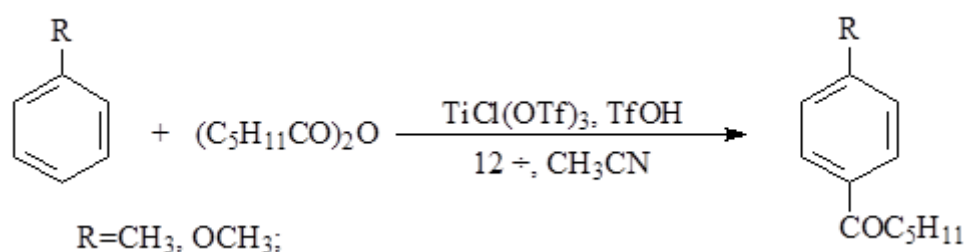
Izobutilbenzolni sirka angidridi bilan atsillash reaksiyasi BF_3 katalizatori ishtirokida, suvsiz SO_2 muhitida -40°C da, so'ngra avtoklavda 22°C da 2 soat davometgan[2]. Ushbu reaksiya uchun turli aromatik birikmalar

(alkilbenzollar naftalinlar, difenilefirlari tioefirlari) olingan.



$\text{R}=\text{alkil}$, PhO , PhS va boshqalar

Friedel – Crafts bo'yicha atsillash reaksiyalarida triftorsirka kislota va uning anhidrididan keng foydalaniladi. Bunda katalizatorsifatida metall tuzlaridan foydalanilmaydi. Titan (IV) monoxlortriftormetilsulfonat $[\text{TiCl}(\text{OTf})_3]$ (1% mol) ning triftormetilsulfokislota (triflat kislota- TfOH) (10% mol) bilan aralashmasi yordamida anizolni kapron kislotasining anhidridi bilan atsillanganda 4-metoksifenilpentiketon 98% unum bilan sintez qilingan [3]. Bu xolda kislota anhidridini faollashtirish sodir bo'ladi va triftorsirka kislota bilan kapron kislotasining faol anhidridlari aralashmasi xosil bo'ladi. U tegishli keton va triftorsirka kislota hosil qilish bilan anizolga tasir etadi. Ayni shu sharoitda toluol atsillanganda 60% unum bilan p-metilfenilpentiketon sintez qilingan:



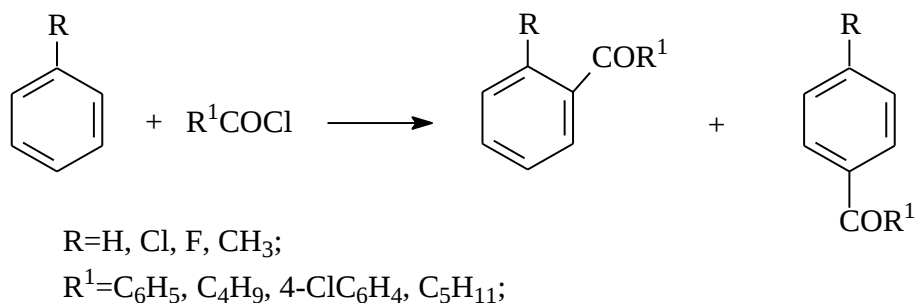
Shunday sharoitda reaksiya maxsulotlarining yuqori unumi anizolni propion kislota anhidridi bilan (90%), benzoil kislota anhidridi bilan (90%), 1,2-dimetoksibenzoil kislota anhidridi bilan (94%), propion anhidridi bilan (89%), benzoil anhidridida (94%), o-kisilolni kapron kislota anhidridi bilan (97%) olindi.

Benzolni gafniy triflat va triflat kislotalar aralashmasi katalizatorligida benzoil kislota anhidridi bilan benzoillanganda 77% unum bilan benzofenon olingan [4]. Agardash reaksiyada atsillovchi agent sifatida benzoil kislota anhidridi o'rnida benzoilxlorid qo'llanilsa, unum 5-10% gacha kamayishi kuzatilgan. Katalizator miqdorini 5% moldan 10% molgacha oshirilganda esa unum 82% gacha ko'tarilgan.

Lekin katalizator miqdorini yanada oshirish reaksiya unumining pasayishiga olib kelgan.

Ortiqcha elektronga ega bo'lgan aromatic birikmalarni katalizatorsiz, karbon kislota triflik anhidridi orqali atsillash reaksiyasi effektiv boradi. Metoksi- yoki alkyl benzollarning sirka yoki benzoy kislota bilan aralashmada yoki nitrometanda xona temperaturasida atsillash reaksiyasi 65-98% unum bilan tegishliketonlarni beradi [5].

Faol va nafaol aromatik birikmalarni kislotalarning anhidridlari va xloranhidridlari bilan atsillashda vismut (III) triflat yaxshi aktivlikni namoyon qiladi[6]. Ushbu usulda benzol, toluol, ftorxlorbenzollar, triflormetoksibenzoillar yuqori unum(60-80%) bilan tegishli ketonlarga aylanadi. Hatto bunday nafaolxolatga keltirilgan aromatik birikmalar ftor va xlorbenzoillarga o'xshab, benzoilxlorid bilan atsillanganda asosan 4-xlor (ftor) benzoifenonlar xosil qiladi. Bunda yuqoritemperatura (benzol uchun 80°C o'rniga 120°C)va reaksiya davom etish vaqtining ortishi (8 soat o'rniga 15 soat) talab etiladi. Bunda benzoilxlorid bilan atsillangan xolatda o-izomer ulushi 15% ga yetadi.



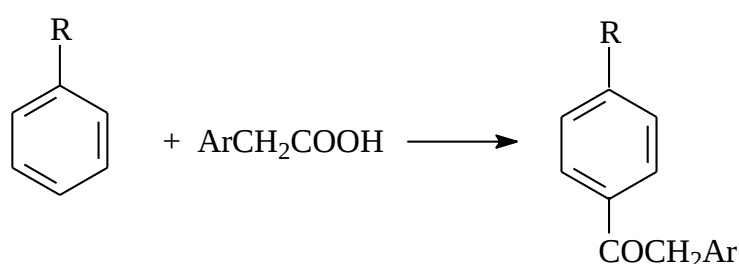
Karbon vatriflik kislotalarning aralash anhidridlari xam aromatik birikmalarni atsillashni katalizlaydi [7]. Reaksiya yengil sharoitda boradi. Bunday metod asosiy reaksiya o'tkazish sharoitida nafaol aromatik birikmalar (benzol, xlorbenzol) uchun ham qo'llanilishi mumkin.

Faol va nafaol arenlarni benzoy kislota bilan triflorsirka kislota va geptaftormoy kislota ishtirokida benzoillash reaksiyasi tadqiq qilingan [8].

M-ksilol 10% mol vismut yoki skandiy katalizatorligida sirka yokitriforsirka kislota bilan atsetillanadi. Vismut triflat bilan atsillash jarayonini katalizlash aren (aromatik birikma) lar uchun ham qo'llaniladi. Atsillash reaksiyasi uchun tegishli ketonlarni yaxshi unum bilan chiqishiga olib keladigan alifatik va aromatik karbon kislotalar olingan. Benzol va xlorbenzol geptoftormoy angidridi va vismut triflat ishtirokida benzoy kislota tasirida 1:17 molyar nisbatlarda atsillanganda 65% unum bilan orto va p-izomerlar aralashmasini beradi.

Shuningdek arenlarni atsillash 85% li fosfor kislota ham o'tkazilishi mumkin.

Masalan, arenlar bilan arilsirka kislota reaksiyasi 50°C da 0.5-3 soat davomida olib borilgan [9].



$R = CH_3, C_2H_5, OCH_3, SCH_3, C_6H_5;$

$Ar = C_6H_5, C_6H_4OCH_3-4$

Yuqorida keltirilgan Friedel-krafts usuli bo'yicha atsillash reaksiyalarida triftorsirka kislota va uning angidridi oraliq atsetiltrifloratsetatlar hosil qiladi va bu ko'p miqdordagi tegishli ketonlarni sintez qilishda foydalaniladi [10].

Friedel-krafts bo'yicha atsillash reaksiyalarida effektiv katalizatorlar sifatida lantanoid triflatlaridan foydalanilgan. Bu usulda almashingan benzollarni lantanoidlar triflatining katalitik miqdori (10% mol) bilan atsillash mumkin.

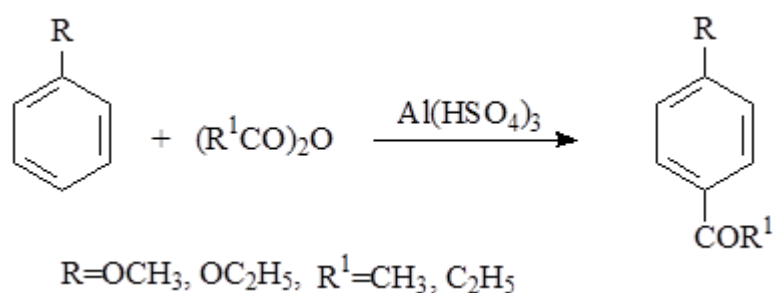
Bunda atsetonitril yoki nitrometanda sirka angidrid bilan atsillash reaksiyasi gomagen sharoitda boradi. Yaxshiroq

natijareaksiyanitrometanda o'tkazilganda erishildi. Uglerod sulfid, metilenxlorid, nitrobenzollardan foydalanish reaksiya mahsulotlari unumining kamayishiga olib keladi [11].

Anizol itterbiy triflat (20% mol) ishtirokida sirka anhidrid bilan atsillanganda p-metoksi atsetofenon xosil qiladi.

Benzol almashinganbirikmalarshunga o'xshash sharoitda atsetillanadi. Bunda benzolning o'zi atsetillanmaydi, metiltio va dimetilamino gruppalari esa atsillanadi va yuqori unum bilan ketonlarni hosilqiladi. Metil gruppaga kam effektivlikni namayon qiladi, m-ksilolbo'lgan holda esa 2,4-dimetilatsetofenon unumi hammasi bo'lib 25% nitashkil etadi [12].

Alkoksibenzollarni alifatik kislotalar anhidridlari bilan selektiv p-holatga atsillash reaksiyasi alyuminiy pirosulfat (0,15% mol) ishtirokida olib borildi. Bu reaksiyada 73-85% unum bilan tegishli ketonlar olindi[13].

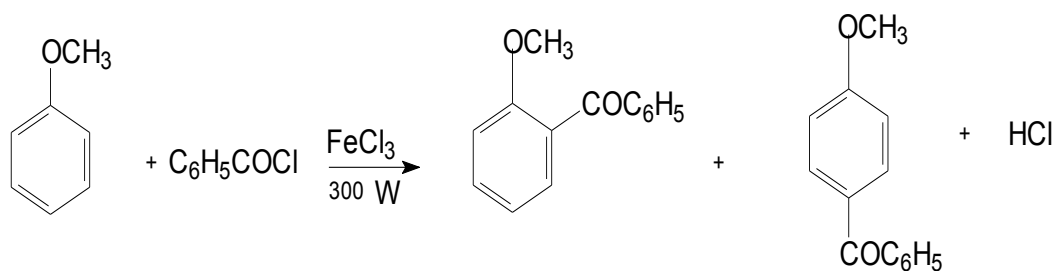


Brompentakarbonilreniy (1) [ReBr(Co)₅] dan Friedel-Krafts reaksiyasi katalizatori sifatida foydalaniladi. Bu katalizator(0.1%mol) ishtirokida toluolni benzoillash 91%unum bilan o-, m-, p-metilbenzofenonlar aralashmasi (izomerlar nisbati 11:4:85)ni beradi. Bu reaksiya atsetilxlorid bilan ham o'tkazilgan va 40-91% unum bilan tegishli arilmetilketonlar olingan [14].

Arenlar atsilxloridlar RCOCl (R=CH₃, C₆H₅, C₆H₅CH₂, o-ClC₆H₄) bilan xona temperaturasida va rux oksid ishtirokida atsetillanganda reaksiya 5-120 minut davom etib, yuqori unum bilan mahsulot olingan [15].

Monoalmashingan benzollarni (aromatik birikmalarni) atsillash faqat benzolhalqasini p-xolati bo'yicha boradi. Elektronodonor o'rinbosarlari bo'lgan arenlarni atsetixloridlar bilan atsillash reaksiyasi sirkoniy oksidi

[16] va sulfatlangan sirkoniy ishtirokida amalga oshirilgan [17]. Masalan: toluolni benzoy angidridi bilan sulfatlangan sirkoniy ishtirokida benzoillash reaksiyasi 92% unum bilan o-, va p-metilbenzofenonlar aralashmasini (o- : p- = 1:2:5) beradi. Anizolni benzoilxlorid bilan FeCl_3 ishtirokida kichik to'liq (mikroto'liq) nurlanish (165°C , 300 W, 1 min) tasirida benzoillanganda 1:17 nisbatda o-, va p-izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi [18].

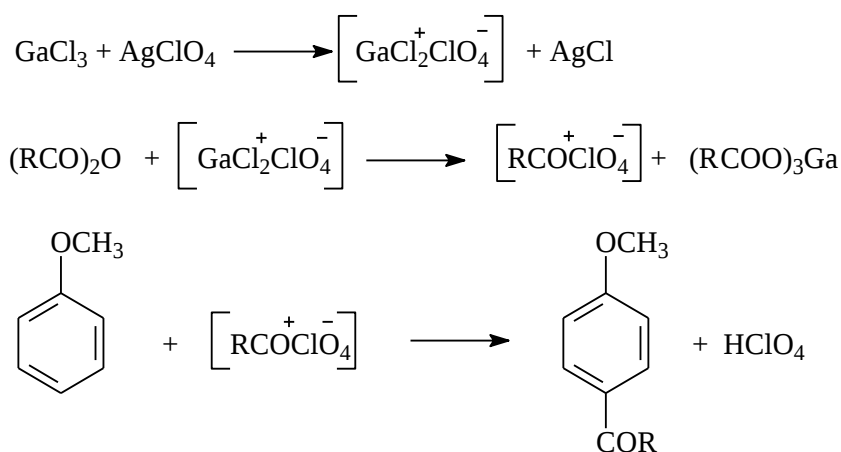


Bu reaksiyadan turli xil faollangan aromatik birikmalarni atsillashda foydalanilgan va bunda unum yuqori bo'lgan.

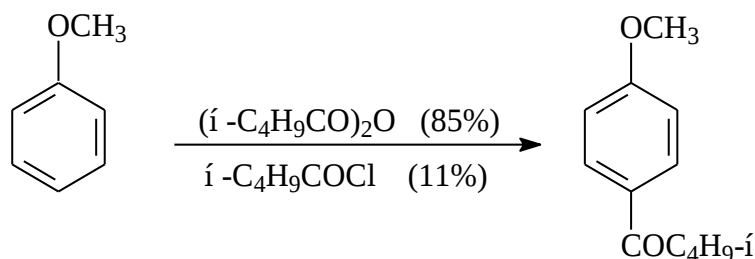
Friedel-Krafts bo'yicha atsillashda ionli suyuqliklardan foydalanilgan. Ushbu holatda alyuminiy xlorid, indiy trixloridga almashinishi mumkin. Natijada suyuq xlorindat (III) ionli suyuqlik hosil bo'ladi [19]. Bunday kompleks trixlorindiy va 1-butil-3-metilimidazol xloriddan sintezlangan va u AlCl_3 ga qaraganda gidrolitik jihatdan barqarordir. Anizolni benzoy angidridi bilan benzoillash reaksiyasi 80°C da ionli suyuqlik InCl_3 da o'tkazilganda; 1:17 nisbatda (80% unum) o-, va p-izomerlar aralashmasi olingan.

Alkilaromatik birikmalar va aromatik oddiy efirlar alifatik va aromatik kislota xlorangidridlari bilan galliy trixloridi (10% mol) ning oltingugurt per-xloratga birikishidan olinadigan katalizatorlar ishtirokida atsillanganda 80-100% unum bilan tegishli ketonlar hosil bo'ladi [20].

Aktiv atsillovchi kompleks hosil bo'lishi quyidagi sxema bo'yicha amalga oshadi.



Surma pentaxlorid (4% mol) va litiy perxloratlardan foydalanganda hamshunga o'xshash natija olindi [21]. Bu yerda shuni takidlash lozimki; kislotalar xlorangidridlariga qaraganda ularning angidridlari yaxshi natija beradi. Masalan valerian kislota angidridi bilan anizolni atsillanganda tegishli ketonni 85% unum bilan olish mumkin. O'z vaqtida valeroilxloriddan foydalanilganda esa 11% unum bilan 4-metoksifenilbutilketon hosil bo'ladi.



Niobiypentaxloridi (1% mol) va kumush perxlorati (3% mol) ning nitrometandagi aralashmasidan foydalanilganda yuqori katalitik aktivlikka erishilgan (unum 91%) [22].

Aktiv va aktiv bo'lmagan arenlarni atsilxlorid bilan atsillash galliy nonaftorbutansulfonat katalizatori ishtirokida erituvchisiz muhitda olib borilgan [23]. Bu yo'l bilan benzol, toluol, xlorbenzol, m-ksilol, dixlorbenzol benzoilxlorid bilan atsillanganda tegishli fenilaril keton 65-95% unum bilan chiqqan; toluol p-metilbenzofenon 95% unum bilan, ftorbenzol atsillanganda 4-ftorbenzofenon 91% unum bilan, xlorbenzol atsillanganda esa 4-xlorbenzofenon 90% unum bilan hosil bo'lgan. Faqat 1,2-dixlorbenzolni

benzoilxlorid bilanatsillanganda 2,3-dixlorbenzofenon 65% unum bilan hosil bo'lgan.

Benzol benzoilxlorid bilan atsillanganda 90% unum bilan benzofenon hosil bo'lgan [24].

Metallbistriflimidlari atsillash reaksiyasida yuqori effektiv katalizator hisoblanadi buning uchun esa yuqori temperatura talab etiladi [25].Ularning ionli suyuqlikdagi samaradorligi yanada ortadi. Toluolni benzoilxlorid bilan benzoillanishi erituvchisiz muhitda 110⁰C da borgan. Marganets, kobalt, nikel va qo'rg'oshin(II) larning triflatlari [M(NTf₂)₂] lantanoidlarning triflatlari yoki bistriflatlari bilan solishtirilganda yuqori unumdorlikka ega ekanligi aniqlangan. (Reaksiya 99% unum bilan 3-6 soat davom etgan).Shu jarayonlar ionli suyuqliklarda olib borilganda reaksiya davomiyligi 0,5-1 soatgacha qisqargan. Dezaktivlangan xlorbenzol benzoilxlorid bilan kobalt bistriflimidni ionli suyuqligida 135⁰C da atsillangan. [26].

Anizolni sirka kislota angidridi bilan ftor saqlaydigan erituvchi Golden 135 yoki xlorbenzolning tetrabis (perftoroktansulfonil) amid gafniy Gf(OTf)₃ aralashmalari bilanatsillanganda 80 % unum bilan 4-metoksiatsetofenon hosil bo'lib selektivlik 100% ni tashkilqilgan. Agar bu jarayonda AlCl₃ dan foydalanib reaksiya yumshoq sharoitda olib borilsa unum faqat 2% ni tashkil qiladi.Katalizator toluol, dimetoksibenzol, mezitilen uchun qo'llanilishi mumkin. Bunda aromatik va alifatik atsilxloridlar hamda kislotaangidridlari 80-90% unum bilan tegishli ketonlarni xosil qiladi [27].

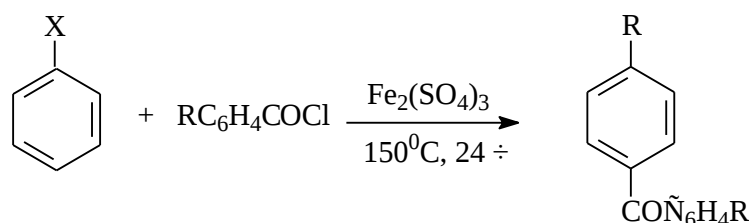
Anizol benzoilxlorid bilan mis triflatining (10% mol) ionli suyuqligi yordamida benzoillanganda, 80⁰C da reagentlarning to'liq konversiyalanishi kuzatilgan. Bu vaqtda o- va p-metoksibenzofenonlarning 1:25 nisbatdagi aralashmasi hosil bo'ladi [28]. Bu reaksiya metoksi arenlar va mezitelinlar bilan olib borilgan.

P-uchlamchi-butil anizolni qaynoqperftor-2-butiltetrogidrofuranbilan ZnCl_2 (10% mol) ishtirokida benzoillash reaksiyasi o'rganilgan. Bunda reaksiya nazariy taxmin qilinganidek 2-xolat bo'yicha borib, 2-benzoil-4-uchlamchi-butilanizol olindi [29].

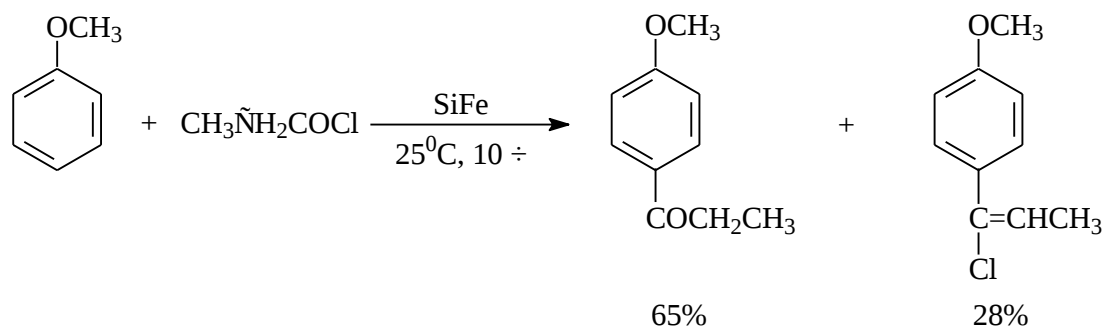
Anizol benzotriflorid bilan 40°C da nanoftorbutilsulfonil amid $\{\text{Yb}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2]_3\}$ ishtirokida reaksiyaga kirishadi. Bunda faqat 4-metoksiatsetofenon xosil bo'ladi [30].

Metilendioksibenzol propion angidridi bilan atsillash suvli xlorid kislotaning katalitik miqdori (20% mol) da amalga oshadi [31]. Reaksiya uyxaroratida siklogeksan yoki dekolin ishtirokida boradi. Bunda piretroid (piretroid-sintetik insektitsid) lar ishlab chiqarishda muhim rol o'ynaydigan 4,5-metilendioksifenilketon hosil bo'ladi. Bu birikma ushbu metodni qo'llagan xolda ishlab chiqarishga qo'yilgan.

Galoid benzollarni p-xolat bo'yicha selektiv benzoillash suvsiz $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ishtirokida amalga oshirildi [32].



Toluol va anizolni propanoilxlorid bilan atsillashda temir-kremniyli (SiFe) katalizatori qo'llanilgan [33].



Ionli suyuqlikda katalizatorlar-vismut (III) triflat yoki vismut (III) oksid ishtirokida aromatik birikmalarni atsilxloridlar bilan atsillash o'rganilgan [34].

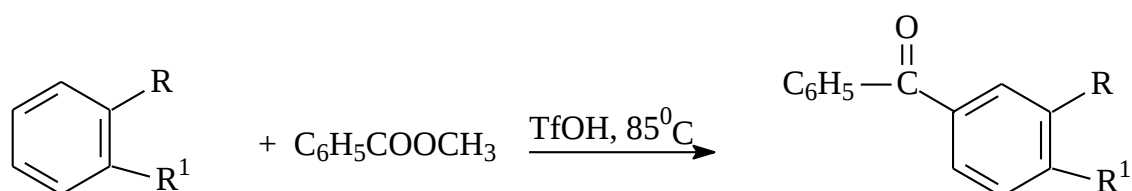
Shu usulda anizol benzoilxlorid bilan reaksiyaga kirishib (vismut (III) triflat, 10% mol) 92% unum bilan izomerlar aralashmasi (o-; va p- = 1:11 nisbatda) ni hosil qiladi. Bunda reaksiya – tugashi uchun 3 soat davomida 110°C da qizdirilishi kerak. Ushbu reaksiyada katalizator o'z vaqtida ionli suyuqlikda eriganda boshlang'ich moddalarning to'liq o'zgarishi 80°C da 4 soatda amalga oshadi.

Anizolni triftormetilbenzolda perftoralkansulfonil ishtirokida sirka angidridi bilan atsillab yuqori aktivlikka erishildi va 80% unum bilan maxsulot olindi. Bunda 97% unum bilan p-izomer hosil bo'ldi.

Grafit ishtirokida arenlarni kislota xlorangidridlari bilan atsillash reaksiyasi hamo'ganilgan [35]. Reaksiya qaynoq benzolda p-toluolsulfokislota ishtirokida boradi.

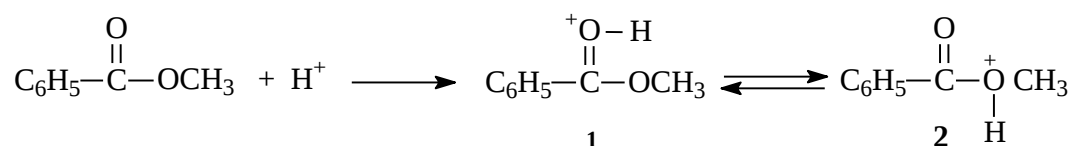
Shuningdek aromatik birikmalarni atsillash uchun karbon kislota efirlaridan hamfoydalanish mumkin [36].

Benzol, xlor-, ftorbenzollar, toluol, anizol, o-ksilol, nitrobenzol va triftorbenzollarni metilbenzoat bilan atsillash, 75% unum bilan benzofenon, 78% unum bilan p-xlorbenzofenon, 85% unum bilan p-ftorbenzofenon, p-metil-, metoksibenzofenonlartegishlich 70 va 93% unum bilan, 3,4 dimetil-, m-nitro- va tri-ftormetilbenzofenonlarni 76, 82, 84% unum bilan hosil qiladi. Bunda o'rinbosarlarning ariyentatsiya imkonuyatlari qattiy saqlanadi. Olingan malumotlar shuniko'rsatadiki, birinchi tur o'rinbosarlari (Cl, F, CH₃, OCH₃) reaksiyani p-xolatga yo'naltiradi, nitro va triftormetil gruppalar bo'lsa m-holatda almashinish ketadi.

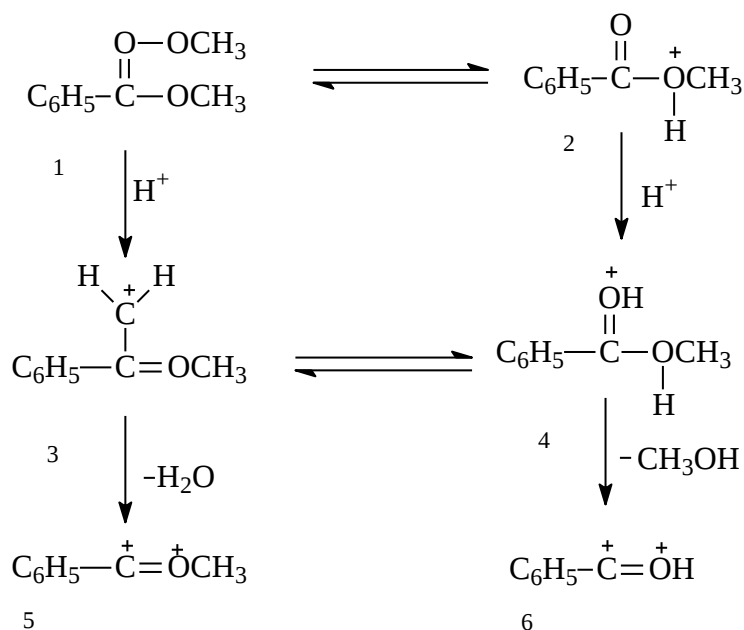


Shuniaytishkerakkiyuqoridagireaksiyadametilbenzoato'rnigabenzoykislota dan foydalanish hech qanday natja bermaydi.

Reaksiya mexanizmining boshlang'ich bosqichida karbonil guruhi kislorodi protonlashadi.

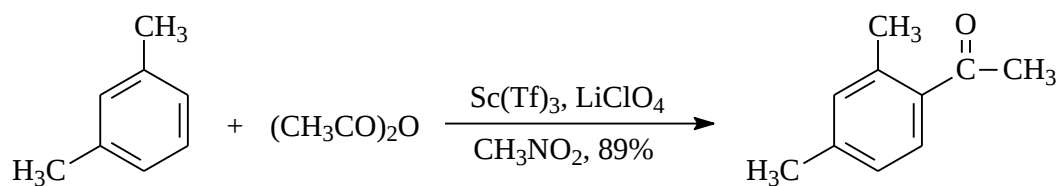


Hosil bo'lgan kation (1) aksoniy kationi (2) bilan muvozanat holatida bo'ladi.



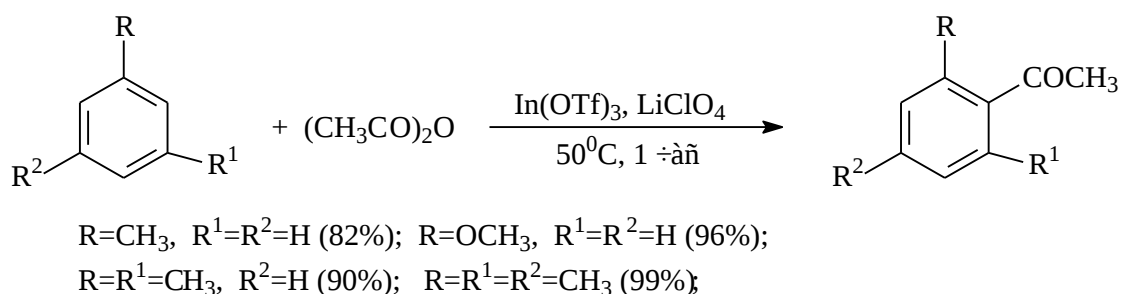
Shuningdek monokation 1 va dikation 5,6 samarali atsillovchi ion hisoblanadiva yuqorida ko'rsatilgan aromatik birikmalar bilan yengil tasirlashib, yuqori unum bilan tegishli fenilarilketon hosil bo'lishiga olib keladi.

m-Ksilol skandiy triflati (20% mol) hamda LiClO₄ ishtirokida 2.4-dimetilatsetofenon hosil qilib atsillanadi [37].

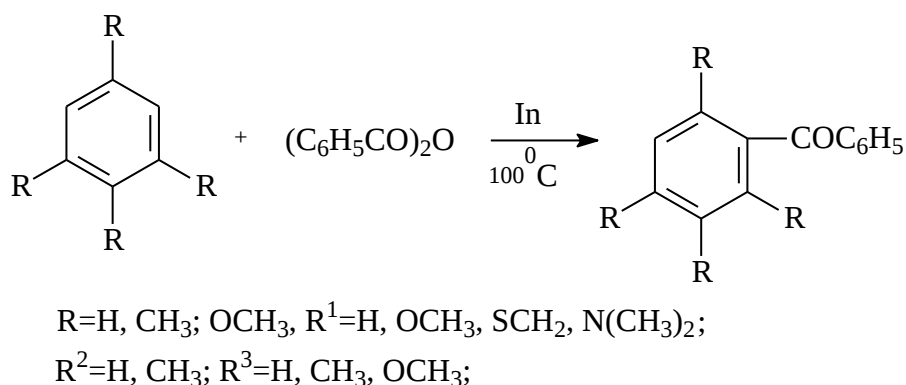


m-Ksilol yoki xlorbenzolni arilmoy kislotasi bilan atsillash reaksiyasi vismut (III) bis triflati ishtirokida 180⁰C da yuqori unum bilan boradi [38].

Anizolni sirka angidridi bilan atsillash reaksiyasi AgClO_4 va atsetonitrilalashmasida 50°C da indiy (III) triflati (1% mol) ishtirokida olib borilganda 82% unum bilan p-metoksiatsetofenon hosil qiladi[39]. Ushbu reaksiyani nitrometanda ko'p miqdordagi (25% dan 100% gacha) LiClO_4 ishtirokida olib borilsa butun mahsulotning katta unumdachiqishiga olib keladi (96%). Bu reaksiya quyidagi arenlar bilan yengil boradi



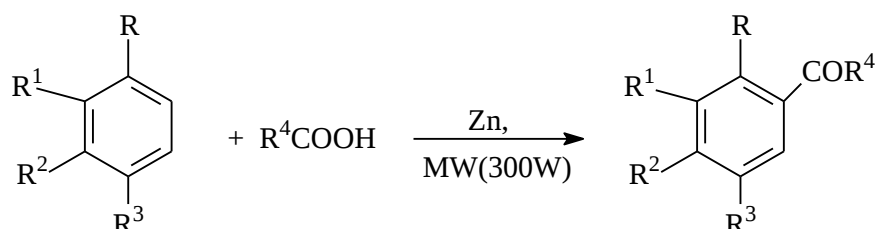
Friedel Krafts bo'yicha atsillashda bilamizki metallarning (indiy, rux, temir,) aktivlik qatori topilgan. Shu katalizatorlar ishtirokida har-xil aromatik birikmalarni benzoilxlorid bilan atsillash mumkin [40]. Masalan:indiy katalizatori ishtirokida elektronadonor o'rinbosarlari bo'lgan aromatik birikmalarni benzoillash tegishli benzofenonlarni xosil qiladi. Bunda xosil bo'lgan ketonlar unumi yuqori bo'ladi.



Olingan natijalar arenlarning faolligi quyidagi qator bo'yicha kamayishini ko'rsatadi: dimetilaminobenzol > 1,3,5-trimetoksibenzol > metiltiobenzol, 1,3-di-metoksibenzol > mezitilen > m-ksilol > toluol.

Aromatik birikmalarni Friedel Krafts bo'yicha atsillashda poroshok holdagi ruhdan foydalanish aromatik ketonlarni yuqori unum bilan chiqishiga olib

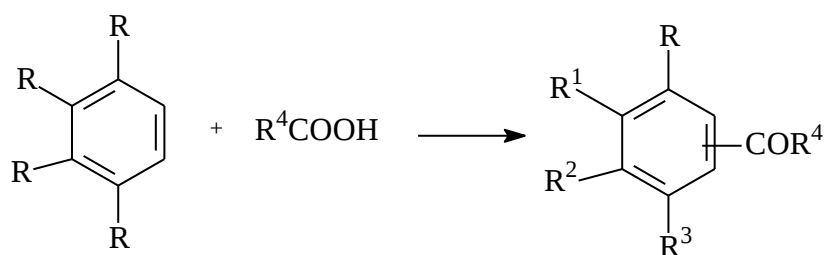
keladi [41]. Faollanga va nafaol aromatik birikmalarni atsillash va benzoillash reaksiyasini erituvchi ishtirokisiz mikrotolqinli pechda 30 sekund davomida 300 W daamalga oshirish mumkin. Arenlarning ko'pchiligi shu usulda har-xil xlorangidridlar (masalan: atsetilxlorid yoki benzoilxlorid) bilan atsillangan:



$\text{R}=\text{H}, \text{OH}, \text{NO}_2, \text{NH}_2$; $\text{R}^1=\text{H}, \text{OH}, \text{NO}_2$;
 $\text{R}^2=\text{H}, \text{OH}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{NH}_2$; $\text{R}^1+\text{R}^2=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$,
 $\text{R}^3=\text{H}, \text{NH}_2$; $\text{R}^4=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$;

Bunday yumshoq sharoitda xatto nitrobenzol, xlorbenzol kabi past nukleofilikka ega arenlar bilan ham elektrofil almashinish reaksiyasi ketadi.

Karbon kislotalar bilan yo'naltirilgan atsillash reaksiyasi skandiy bistriflimidlari [42], itterbiy (III) bistriflimidlari [43], va yevropiy [44], vismut (III) bistriflimidlari [25] kabi bis (triflormetilsulfonil) amidlar yoki metall triflatlari ishtirokida amalga oshirilgan Reaksiya erituvchisiz muhitda 180-250⁰C da kavsharlangan trubkada ketadi.

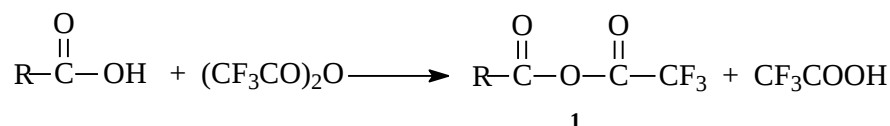


$\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$;
 $\text{R}^1=\text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R}^2=\text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R}^3=\text{H}, \text{CH}_3$;
 $\text{R}^4= -\text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_9\text{H}_{19}$.

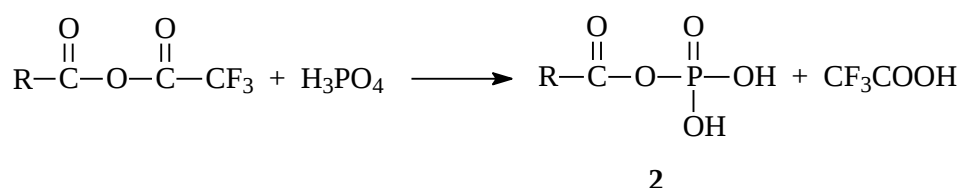
Fridel-Krafts bo'yicha atsillashda katalizator sifatida o'rta kislotalar aktivligini oshiradigan fosfat kislotadan foydalanish mumkin [45]. Bunda

triftorsirkaangidrid fosfat kislota bilan reaksiyaga kirishib, tegishli kuchli atsillovchi agenthisoblangan atsiblisni (triftoratsetilfosfat) (4) xosil qiladi.

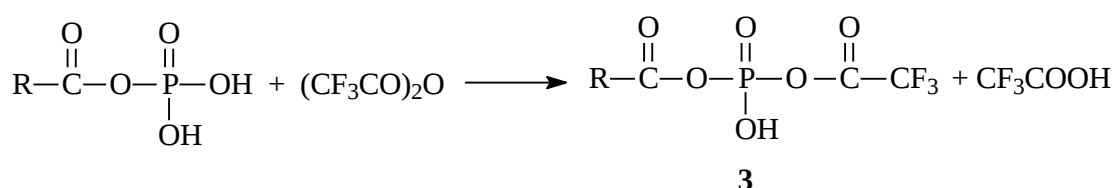
Bu jarayonning birinchi bosqichida karbon kislota va triftorsirka anidrididan aralash anidrid hosil bo'ladi (1):



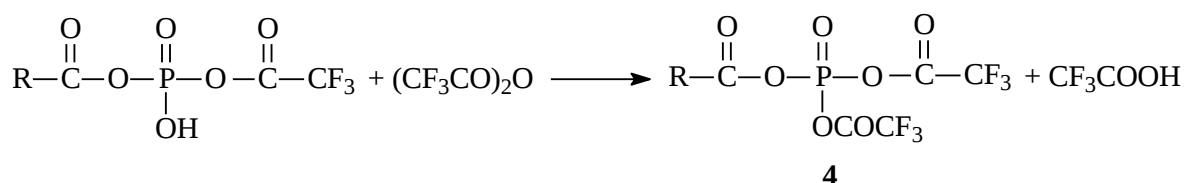
Ularfosfat kislota bilan reaksiyaga kirishib atsetilfosfat kislota hosil qiladi (2):



2-reaksiya mahsulotining yana bittatriftorsirka anidridi bilan tasirlashishidan atsiltriftoratsetilfosfat kislota hosil bo'ladi (3):



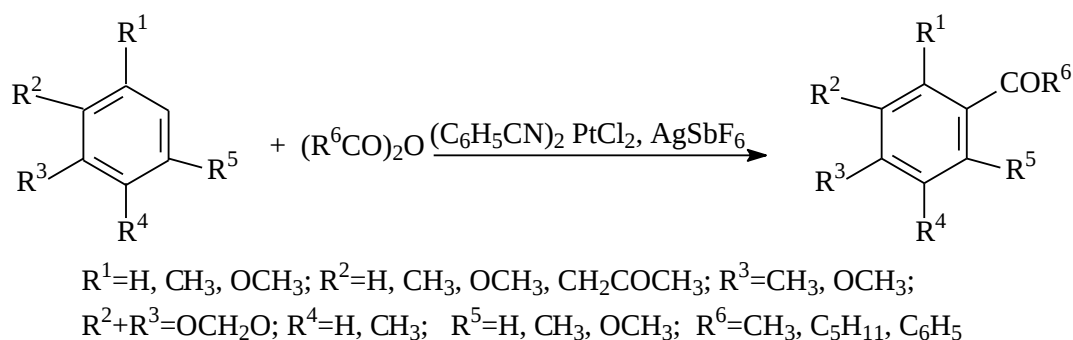
3-maxsulotning triftorsirka kislotal bilan tasirlashishi (4) ni hosil bo'lishiga olibkeladi:



4-ning kuchli atsillovchi xususiyati reaksiyaning juda yengil sharoitda (10⁰C da)borishi bilan aniqlanadi.

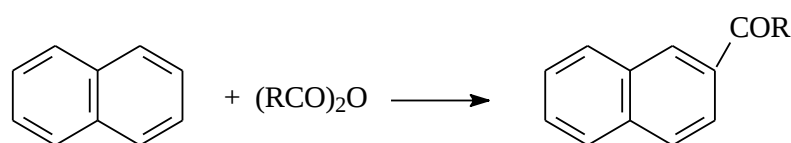
Aromatik birikmalarni Friedel-Krafts bo'yicha atsillashda katalizator sifatida platina va kumush tuzlarining surma bilan hosil qilgan kompleksidan ham foydalanilgan [46]:

Anizol, meztiten, pentametilbenzol, metilendioksibenzollarni sirka, benzoy, valerian angidridlari bilan dixlorbis (benzonitril) platina (II) geksaforsurmat kumush aralashmasi ishtirokida atsillanganda 65-77% unum bilan tegishli ketonlar olindi:



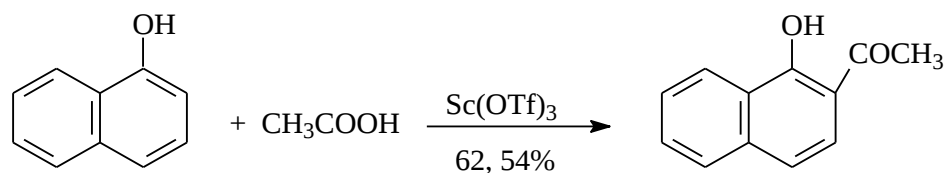
Shunu takidlash lozimki, o'rtacha va kuchli nukleofil arenlarni atsillashda katalizatorlar juda yaxshi samara beradi. Hatto beshta metil guruhi bo'lgan pentametilbenzolni ham sirka angidridi bilan katalizatorlar ishtirokida atsillab, 70% unum bilan 2,3,4,5,6-pentametilatsetofenon hosil qilish mumkin.

Benzol, toluol, izobutilbenzol va naftalin trixlorindiy ishtirokida benzoilxlorid bilan benzoillanganda yuqori (81-96%) unum bilan tegishli ketonlarni hosil qiladi. Shuni takidlash lozimki, naftalin ko'proq miqdordagi angidridlar bilan xlorangidridlarga qaraganda ko'proq miqdorda 2-atsil naftalinlarni hosil qiladi [47].



Metoksi va metiltioarenlarni nitrometanda skandiy triflati ishtirokida (20% mol) alifatik va aromatik angidridlar yoki atsilxloridlar bilan atsillanganda 79-99% unum bilan tegishli ketonlarni hosil qiladi [48], bundan tashqari katalizator regeneratsiyalangan bo'ladi va undan qayta foydalanish mumkin. Shuningdek bu katalizatorlar aromatik uglevodorodlarni karbon kislotalar bilan gomogenatsillashda ham ishlatiladi. Sirka kislotani ortiqcha

miqdorda olinganda α -naftolning elektrofil atsillanish natijasida β -atsetil- α -нафтол maxsuloti hosil bo'lishi bilan boradi [49].



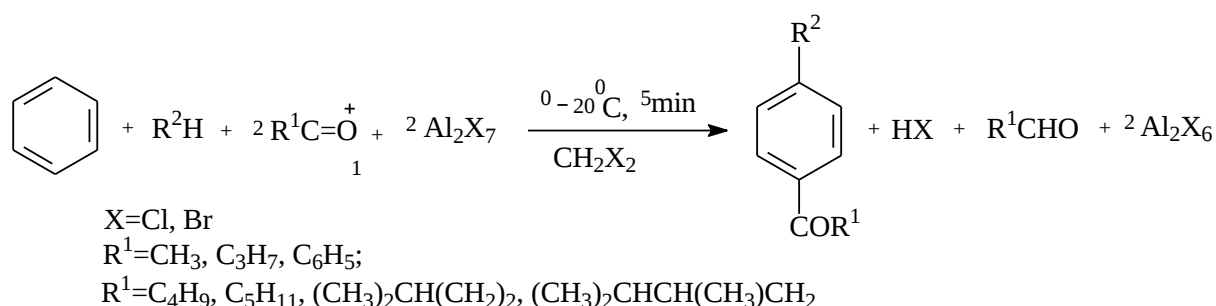
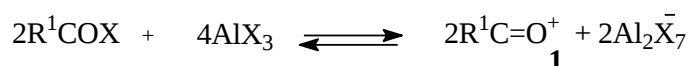
Iontonoid triflatlari LiClO_4 bilan birgalikda atsillash reaksiyalarini katalizlaydi [50]. Ular orasida birmuncha yuqori samaradorlikni gafniy triflati namoyon qiladi (masalan: mezitilenni atsillashda). Xatto bu usulda fazoviy qarshiligi bo'lgan kislota (benzoy, izomoy, trimetilsirka) angidridlari yuqori unum (83-99%) bilan ketonlarni hosil qiladi.

2-Metoksi naftalin surma triflati (5% mol) va LiClO_4 lar ishtirokida sirkaangidrid bilan atsillanadi [51]. Agarda shu reaksiya xona temperaturasida nitrometanda yoki 50°C da atsetonitril yoki metilenxloridda o'tkazilganida faqat 1-atsetil-2-metoksinaftalin hosil bo'lgan bo'lar edi. O'z vaqtida uni nitrometanda LiClO_4 bilan o'tkazilishi reaksiya yo'nalishini keskin o'zgartiradi. Bunda 93% unum bilan 6-atsetil-2-metoksinaftalin xosil bo'ladi.

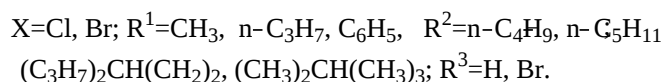
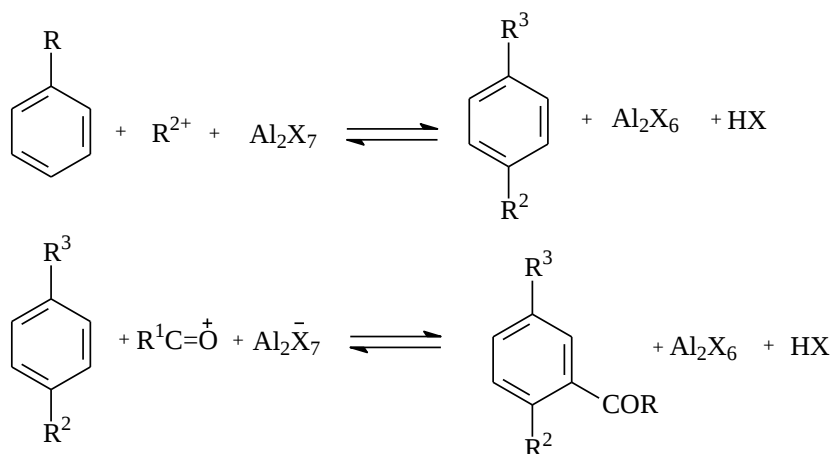
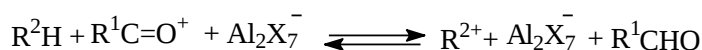
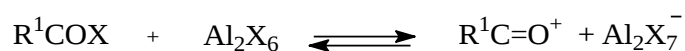
2-Metoksinaftalinn benzoillash reaksiyasitermodinamik jihatdan turg'un bo'lgan 6-benzoil-2-metoksinaftalinda ionli suyuqlik (1-metil-3-etilimidazol-atsiliy ioni) ishtirokida olib borilganda izomerlanmaydigan 1-benzoil naftalinni ionli suyuqlikda alyuminiy xlorid ishtirokida atsetilxloridi bilan reaksiyasidan 98:2 (1-izomer:2-izomer) nisbat bilan termodinamik beqaror 1-atsetilnaftalinni hosil qiladi [52]. Bundan tashqari atsillovchi ion erkin atsil ioni holida ham bo'lishi mumkin. Bunday ion bilan nitrobenzolni atsillaganda asosan 2-atsetilnaftalin hosil bo'ladi.

Aromatik birikmalarni bir vaqtda alyuminiy galogenid ishtirokida atsilgalogenidi va alkanlar bilan alkillash va atsillash reaksiyasini olib borish mumkin. Reaksiyaning birinchi bosqichida atsilgalogenidi va alyuminiy galogenididan bir xil tipdagi yuqori elektrofil hosilalar hosil bo'ladi. Ular

to'yingan uglevodorodlardan hosil bo'lgan karboniy ioni bilan oson tasirlashadi va yana benzol, brombenzollar uchun effektiv alkilatsillovchi agentlar sifatida ishlatilishi mumkin. Bunda reaksiyada 1,4-holatlar qatnashadi va p-alkilaromatik ketonlar hosilbo'ladi. Aytish lozimki, bu reaksiya faqat benzol va brombenzollar uchun qo'llanilishi mumkin. Atsillanuvchi agent sifatida esa atsetilxlorid yoki propionilxlorid ishlatiladi [53]:



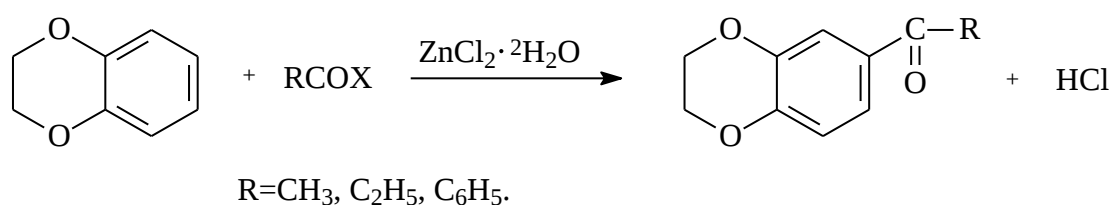
Mualliflarning fikricha reaksiya quyidagi mexanizm bilan boradi;



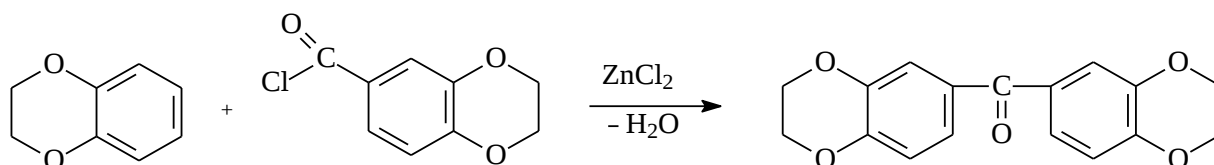
Oz miqdordagi katalizatorlar ishtirokida aromatik birikmalarni izomer krezollarni xloratsillash reaksiyalari

Oz miqdordagi katalizatorlar ishtirokida aromatik birikmalar, fenollar va izomer krezollarni atsillash reaksiyalari ko'p miqdordagi alyuminiy xlorid katalizatori ishtirokida 2-metoksinaftalinni benzoilxloridi bilan benzoillanganida 63:25:12 nisbatda 1-, 6-, 8-benzoil-2-metoksinaftalin aralashmasini beradi [54]. Katalizator sifatida iridiy trixloriddan foydalanib 2-metoksi naftalinni benzoillanganda yuqori selektivlik aniqlandi. Bunda 58% unum bilan 1-benzoil-2-metoksinaftalin hosil bo'ldi. Temperaturaniko'tarish, reaksiya yo'nalishini o'zgartirib, 84% selektivlik bilan 8-benzoil-2-metoksinaftalin hosil bo'lishiga olib keladi. Ushbu reaksiyalar FeCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 lar ishtirokida ham o'rganilgan bo'lib, barcha holatlarda ham asosiy mahsulot sifatida 1-benzoil-2-metoksinaftalinolingan. Xulosa qilib shuni aytish kerakki, 6- va 8-benzoilxloridlarni 1-benzoilnaftalinni termik izomerlanishidan olish mumkin.

Ahmedov K.N. boshqa mualliflar bilan birgalikda oz miqdordagi katalizatorlar ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ va $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ishtirokida benzo 1-4-dioksanni karbon kislota xlorangidridlari bilan atsillash reaksiyalarini olib bordilar va yuqori unum bilan 6-atsilbenzo-1,4-dioksanlar sintez qilindi [55,56].



Shu mualliflartomonidan o'rganilgan Fridel- Krefts bo'yicha benzo-1,4-dioksanlarni 6-benzo-1,4-dioksanilkarbon kislota xlorangidridi bilan atsillash ham 6-holat bo'yicha boradi [57].

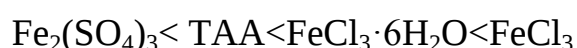


Fenolni xloratsetillash reaksiyasi kam miqdordagi FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TAA (temir atsetilatsetonati) va $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ katalizatorlari ishtirokida reagentlarning harxil nisbatlarida va turli temperaturalarda o'rganildi [58,59]. Reaksiya $118-120^\circ\text{C}$ va $120-150^\circ\text{C}$ larda FeCl_3 ishtirokida reagentlarning nisbati fenol:xloratsetilxlorid: FeCl_3 1:1:5 10^{-3} bo'lganda eng yuqori 85% unum bilan, 23% fenilxloratsetat (FXA) va 77% 4-gidroksofenarsilxlorid (4-GFAX) mahsulotlari ajratib olindi. Shu reaksiyada katalizator sifatida $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ishlatilganda esa unum biroz pastroq bo'lib 78% (30% FXA va 70% 4-GFAX) ni tashkil etdi.

Fenolni xloratsillash reaksiyalari TAA, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ lar ishtirokida olib borilganda fenol:xloratsetilxlorid:katalizator nisbatlari tegishli 1:1:2.2 10^{-3} va 1:1:2.8 10^{-3} gacha bo'lganda reaksiyaning unumi nisbatan yuqori (83%, 72%) bo'ldi.

Xloratsillash reaksiyalarida fenol: xloratsetilxloridlarning nisbati 3:1 bo'lganda barcha katalizatorlar bilan ham reaksiya unumining pasayishi aniqlandi.

Fenolni xloratsetillash reaksiyalarida barcha katalizatorlar uchun yuqori unum olish sharoitlari topildi va reaksiyaning unumiga ko'ra katalizatorlar faolligi qatori aniqlandi:



Shu mualliflar izomer krezollarni xloratsillash reaksiyasini ham kam miqdordagi FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, TAA, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ katalizatorlari ishtirokida olib borishdi. Barcha katalizatorlar bilan reaksiya quyidagi yo'nalish bo'yicha bordi.

O-krezolni FeCl_3 katalizatorligida reagentlarning 1:1:1,5 10^{-3} nisbatida $130-140^\circ\text{C}$ 2 soat davomida xloratsillash reaksiyasi olib borilganda mahsulot (o-tolilxloratsetat, 2-gidroksi-3-metilfenilxloratsetat va 4-gidroksi-3-metilfenil xloratsetatlar) unumi 81%, reaksiya o-krezol miqdorini oshirib, 2:1:1,5 10^{-3} nisbatda

olib borilganda esa mahsulot unumi kamayib 77% ni tashkil etdi [60].

O-Krezolni xloratsillash reaksiyasining unumi o-krezol: xloratsetilxlorid:katalizator 1:1:1,8·10⁻³ nisbatida FeCl₃·6H₂O bilan 75% ni, ZnCl₂ bilan 73% ni, Fe₂(SO₄)₃ bilan 60% ni, TAA bilan 44% ni tashkil etdi. Reaksiya O-krezol:xloratsetilxloridning 2:1 nisbatida barcha katalizatorlar ishtirokida olib borilganda ham C-atsil mahsulotining unumi kamayib O-atsil mahsulotlarining unumi sezilarli ortishini qildi.

m-Krezolni xloratsillash reaksiyasi ham huddi shu katalizatorlar bilan reagentlarning turli nisbatlarida 120-160⁰C oralig'ida olib borildi [61]. Reaksiya unumi 61-95% ni tashkil etdi. Reaksiyada o-atsillash reaksiysi borib m-tolilxloratsetat va C-atsillash reaksiyasi borib, 2-gidroksi-4-metilfenatsilxlorid bilan 4-gidroksi-2-metilfenatsilxloridlar hosil bo'ldi.

Reaksiyada m-krezol miqdorini ko'payishi bilan m-tolilxloratsetat hosil

bo'lishi ortgan bo'lsa, temperatura ko'tarilishi bilan 2-gidroksi-4-metilfenatsil-

xlorid miqdori oshib, 4-gidroksi-2-metilfenatsilxlorid miqdorining kamayishiga olib borildi. TAA katalizatori ishtirokida reaksiya yuqori temperaturada borib 2-gidroksi-4-metilfenatsilxlorid miqdori yuqori (79%) unumini tashkil etdi.

Shunday qilib, keltirilgan adabiyotlar sharhi asosida quyidagilarni xulosa qilish mumkin. Hozirgi kunda preparativ organik kimyoning hususan, Friedel-Krafts reaksiyasining rivojlanishi katalitik metodologiyadan foydalanishni talab etadi. Xolbuki bu reaksiyaning ko'rinib turgan yo'nalishi katalizator sifatida Lyuis kislotalarining ekvivalent miqdoridan foydalanishdir, lekin Lyuisning alyuminiy xlorid kabi haqiqiy kuchli kislotalari ketondan hosil bo'lgan karbonil guruhi bilan katalizatorni qaytmas qilib zaharlaydigan komplekslar hosil qiladi. Reaksiya mahsulotini ajratib olish uchun gidroliz yo'li bilan bu komplekslarni qayta ishlash katalizatorni isrof bo'lishi va korrozionalovchi mahsulotning ko'p miqdorida

olinishiga olib keladi. Shuning uchun Lyuisning kislotalaridan bo'lgan temir xlorid yoki ruh xloridi kabi kislotalar shuningdek metalmaslarni (masalan temir va yod) katalitik miqdori ishtirokida Fridel-Krafts bo'yicha atsillash birmuncha afzal hisoblanadi. Bu metod bilan alkillash va atsillash reaksiyalarini olib borganda keton va Lyuis kislotalaridan hosil bo'lgan kompleksni parchalanishi va katalizatorning qaytarilishini taminlash uchun yuqori temperatura talab etiladi.

2. BOB. TAJRIBA NATIJALARINING MUHOKAMASI

O'zbekiston Milliy universiteti olimlari atsillash reaksiyasini olib borishningqulay va osonusullarinitopish uchun ko'plab ilmiy tadqiqot ishlarini olib borishdi. Ular reaksiya mahsulotlari unumini oshirish uchun reagentlarning har-xil nisbatlarida, har xil sharoitlarda reaksiya o'tkazganlar.Reaksiyalarda katalizator sifatidametallar va ularning turli xil tuzlarini kam miqdorda ishlatilishini tadqiq qildilar.Bu usuldareaksiyaning oson borishiga, unumning yuqori bo'lishiga erishildi.

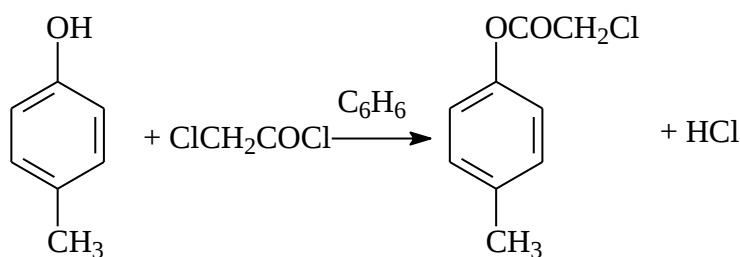
Atsillanuvchi agentsifatida bir va ko'p xalqali aromatik uglevodorodlar, fenollar, aminobirikmalar, galoidbenzollar va geterosiklik birikmalar ishlatilsa, atsillovchi agent sifatida alifatik va aromatik kislotalarninggaloidangidridlari,angidridlari, alifatik va aromatik kislotalar ishlatilgan.

2. 1. p-Krezolni erituvchilar muhitida xloratsillash

Adabiyot malumotlaridan malumki p-krezolni xloratsillash reaksiyalari kam o'rganilgan. Jumladan kimyo fakulteti organik kimyo kafedrasixodimlari professor A.K. Abdushukurov va N.N. Mamatqulovlar tomonidanp-krezolni xloratsetillash reaksiyasimalum darajadao'rganilgan [62].

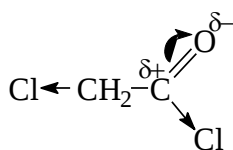
Ular (0.1 mol)p-krezol, (0.1mol)xloratsetilxlorid va absolyut benzolaralashmalarini 140-150 °C da 17 soat davomida qizdirishdi. Reaksiya HCl ajralishiningto'xtashi bilan tugatilib,hosil bo'lgan maxsulot suyultirilgan NaOH eritmasibilan yuvildi va benzol bilan ekstraksiya qilindi. Benzolli eritma CaCl_2 da quritilib,filtrlandiva haydash orqali, 90% unum bilanp-metilfenilxloratsetat ajratibolindi.Max:T.qayn. 145-150°C.

Reksiyafaqato-atsil maxsulotining xosil bo'lishi bilan quyidagi yo'nalish bo'yicha borishi aniqlandi.



Ko'rinib turibdiki mualliflar tomonidan o'tkazilgan p -krezolni xloratsetillash reaksiyasida ko'p vaqt va ortiqcha energiya sarflangan.

Bu reaksiyalarni ortiqcha energiya sarf qilmasdan kam vaqt ichida yuqori unum bilan mahsulot olish maqsadida p-krezolning xloratsetillash reaksiyasini n-geptan va xloroform erituvchilari muhitida olib bordik. Atsillovchi agentsifatida xlorosirka kislotasining xlorangidridini tanladik. Chunki xloratsetilxloridagi galogen manfiy induksion effektga ega bo'lganligi uchun karbonil guruxidagi uglerod atomi yuqori faollikka ega bo'ladi:



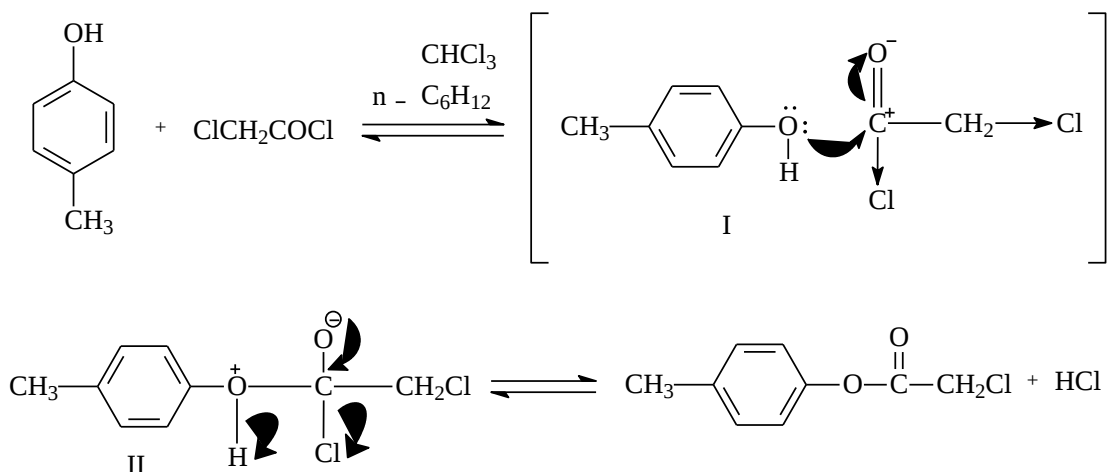
bu esa elektrofil almashinish reaksiyasining borishiga qulaylik yaratadi.

Dastlab ekvimolekulyar miqdorda (1:1 nisbatda) olingan p-krezol va xloratsetilxlorid reaksiyasi n-geptan erituvchisi muhitida olib borildi. Reaksiya 100- 150°C da 10 soat davom etdi. Bunda reaksiya mahsulotining unumi 78% ni tashkil etdi.

Keyingi reaksiya dastlabki reagentlar p-krezol : xloratsetilxloridlarning 1:1 nisbatida xloroform erituvchisi muhitida olib borildi. Reaksiya 80 - 100 °C da 11 soat davom etib 90% unum bilan mahsulot ajratib olindi.

Erituvchilar n-geptan va xloroform muhitida olib borilgan bu ikkala reaksiya mahsulotlari yuqori qatlam xromatografiyasi (YUKX) bo'yicha analiz qilinganda silufol plastinkada yagona bitta dog' borligi ko'rindi. Ularning tanlangan erituvchilar (20:1 nisbatda xloroform va metanol) sistemasida taxsimlanish koeffitsienti (R_f) $R_f=0.8$ ga teng. Olingan mahsulotlar IK spektri

bo'yicha analiz qilinganda ikkala reaksiyadan ham yagona mahsulot p-metilfenilxloratsetat sintez qilinganligi tasdiqlandi. Demak p-krezolni xloratsillash reaksiyasi n-geptan va xloroform eritmasi muhitida olib borilganda o-atsillash reaksiyasi yaxshi borib p-metilfenilxloratsetat unumi yuqori bo'ladi va xosil bo'lish sxema quyidagicha tasvirlash mumkin:



p-Krezol va xloratsetilxloridlarning reaksiyasi vaqtida xloratsetilxlorid molekulasida elektron zichlik elektromanfiy kislorod tomon siljigan bo'ladi va kislorod qisman manfiy zaryadga ega bo'ladi. Elektromanfiy xlor atominig -J tasiriva kislorod atomlarining tasiri natijasida uglerod atomida musbat zaryad qiymati ortadi. p-Krezol molekulasidagi gidroksil guruhi kislorod atomidagi taqsimlanmagan juft elektronlarikarbonil guruhida musbat zaryadlangan uglerod atomiga xujum qilib, I kompleksni hosil qiladi. Reaksiya davomida kislorod va uglerod o'rtasida valent bog'i hosil bo'lib, II kompleks hosil bo'ladi va undan vodorod xlorid bilanreaksiya maxsuloti ajralib chiqadi.

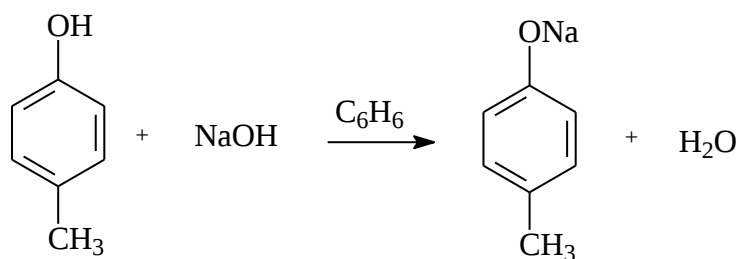
Malumki, aromatik birikmalarni aproton katalizatorlar ishtirokida galoid alkillar yoki atsilgalogenidlar bilan alkillash va atsillash reaksiyalari ionli mexanizmda boradigan reaksiya bo'lib, bu reaksiyalar qutbli erituvchilarda yaxshiboradi. Yuqoridagi reaksiya katalizator ishtirokisiz borganligi sababli atsilliy kationi (ion juftlardagi) hosil bo'lmaydi. Shuning uchun bu

reaksiya xloratsetilxlorid molekulasida karbonil guruhida nukleofil almashinish tarzida boradi va p-krezol bilan xloratsetilxloridning n-heptan va xloroform eritmasidagi reaksiyasida efir maxsuloti hosil bo'ladi. Nukleofil reagent vazifasini esa p-krezol molekulasidagi kislorod atomi bajaradi.

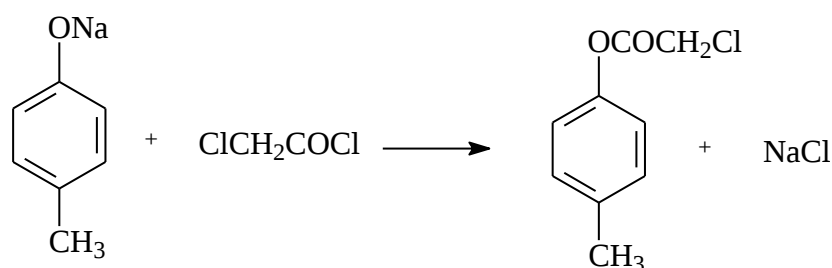
2. 2. P-Krezolni Shotten- Bauman usulida xloratsillash

Malumki fenollardan murakkab efirlar olishning samarali usuli Shotten-Bauman usuli bo'lib, bunda atsillovchi agent sifatida benzoilxloriddan foydalanib reaksiya ishqoriy muhitda olib boriladi [63].

Biz hamp-metilfenilxloratsetilefirini sintez qilishning eng samarali usuli sifatida Shotten-Bauman usulini tanladik. Buning uchun dastlabki reagentlar p-krezol: NaOH: xloratsetilxloridlarni 1:1:1 nisbatidan foydalanib abs. benzolda 2 ta bosqichda reaksiya olibborildi. Reaksiyaning birinchi bosqichda abs. benzol eritmasida p-krezol bilan ishqor reaksiyaga kirishib natriy krezalyat tuzini hosil qildi:

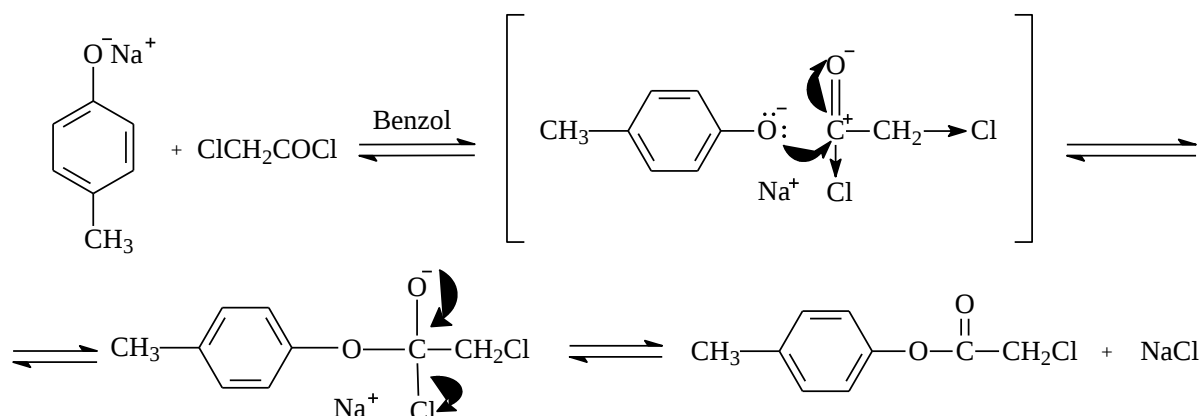


Ikkinchi bosqichda natriy krezalyat bilan xloratsetilxlorid reaksiyasi sovuq suv hammomida 10 minut (natriy krezalyatga xloratsetilxloridni tomchilatib qo'shish tugaguncha) davomida olib borildi.



Reaksiya tugagandan keyin ekstraksiya usulida mahsulot ajratibolindi va YUKX bo'yicha analiz qilinganda silufol plastinkada bitta dog' ko'rindi RF=0,8. Bu esa 98% unum bilan p-metil-fenil-xloratsetat hosil bo'lganini ko'rsatadi.

Ko'rinib turibdiki ushbureaksiya p-metilfenilxloratsetat sintez qilishningeng samarali usulidir. Bu reaksiyada yuqori unum bilan faqat o-atsil mahsulotihosil bo'lishini quyidagi sxema orqali tasvirlash mumkin.



Birinchi bosqichda hosil qilingan natriy krezalyat tuzi va xloratsetilxloridlarning reaksiysi shiddatli tarzda issiqlik chiqishi bilan tez sodir bo'ladi. Sababiatsillovchi agent xloratsetilxlorid molekulasidagi elektron zichlik elektromanfiy kislorod tomon siljigan bo'ladi va kislorod atomi qisman manfiy uglerod atomi esa qisman musbat zaryadga ega bo'ladi. Bundan tashqari elektromanfiy xlor atomlarining -J tasiri natijasida karbonil guruxidagi uglerod atomining musbat zaryad qiymati yanada ortadi. Natriy krezalyat molekulasi krezalyat anioni va Na kationidan iborat bo'ladi. Shu sabablireaksiya manfiy zaryadlangan krezalyatmolekulasi 1-bo'lib nukleofil reagent sifatida musbat zaryadlangan uglerod atomigahujum qilishi bilan sodir bo'ladi. Reaksiya davomidakislorod va uglerod o'rtasida valent bog' hosil bo'lib, undan natriy xlorid bilan reaksiya mahsuloti ajralib chiqadi.

Ushbu reaksiya uchun taklif qilingan O-atsillash sxemasi boshqa isomer, krezollar, fenil galagenidlari va izomer metoksifenollarning

xloratsetilxlorid bilan abs. benzol eritmasida Shotten-Bauman usulida olib boriladigan reaksiyalarigaham qo'llash mumkin.

Xulosa o'rnida shuni aytish mumkinki usbu usul p-krezol bilan efir mahsuloti sintez qilishning eng samarador usuli bo'lib, reaksiyaga hech qanday qo'shimcha energiya sarf qilmasdan qisqa vaqt ichida yuqori unum bilan mahsulot ajratib olish mumkin.

Jadval -1

p-Metilfenolni O-xloratsetillash:

№	Reaksiya o'tkazish sharoiti	Reagentlarning mollar nisbati p-krezol:XAX	Reaksiya temperaturasi, °C	Reaksiya vaqti, soat	Reaksiya unumi
1	Erituvchi xloroform muhitida	1:1	60-70 ⁰ C	11	90%
2	Erituvchi n-heptan muhitida	1:1	100-120 ⁰ C	10	78%
3	Shotten-Bauman usulida	1:1	5-10 ⁰ C	0.167	98%

Jadvaldagimalumotlarasosidayanashunixulosaqilishmumkinkidastlabkireagentlarning 1:1 nisbatidareaksiyaunumierituvchilarmuhitidahamShotten-Baumanusulidahamyuqoribo'ladi. Xolbuki adabiyot malumotlariga qaraganda esa dastlabki reagentlarning 2:1 nisbatida barcha reaksiya usullaridaham reaksiya unumining kamayishi kuzatilgan. Sababi bu jarayonda reaksiyaga kirishmay qolgan ortiqcha miqdorda olingan dastlabki reagent hosil bo'lgan maxsulot bilan polimerizatsiyaga uchrab reaksiya unumini pasayishigaolib keladi.

2. 3. p-Krezolni kam miqdordagi katalizatorlar ishtirokidaxloratsillash

P-Krezolni xloratsillash reaksiyasi kam miqdordagi FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnCl_2 va TAA katalizatorlari ishtirokida olib borilgan [64-65]. Xususan $3 \cdot 10^{-3}$ mol nisbatdagi FeCl_3 katalizatori ishtirokida p-krezol:xloratsetilxlorid; 1:1 nisbatida 160-200⁰C temperaturada olib borilganda mahsulot unumining eng yuqori bo'lishi (90%), 2:1 nisbatida esa 86% ni tashkil etishi aniqlandi. Xuddishunday nisbatlarda $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizatori ishtirokida reaksiya olib borilganda reaksiya unumi 86% dan 83% gacha kamayadi. Shu reaksiya ZnCl_2 , TAA va $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ katalizatorlari bilan olib borilganda reaksiya temperaturasi oshgan sari $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ va TAA larda mahsulot unumining oshib borishi kuzatildi. Reagentlarning 2:1:3 10^{-3} nisbatida esa reaksiya unumi kamayib, eng kam (53%) bo'lishi aniqlandi.

Yuqoridagi reaksiya mahsulotlari gaz suyuqlik xromatografiyasi (GSX) bo'yicha analiz qilinib barcha katalizatorlar bilan ham quyidagi moddalar p-tolilxloratsetat va 2-gidroksi-5-metilfenatsilxloridlar hosil bo'lganligi aniqlandi. FeCl_3 katalizatori ishtirokida p-krezol: xloratsetilxlorid 1:1:3 10^{-3} nisbatida o'tkazilgan reaksiya mahsuloti GSX bo'yicha analiz qilinganda o-atsil mahsuloti-p-tolilxloratsetat-81%, c-atsil mahsuloti- 2-gidroksi-5-metilfenatsilxlorid-17% unum bilan hosil bo'lishi aniqlandi.

Bu ishda ham p-krezolni xloratsillash reaksiyasini chuqurroq o'rganish maqsadida katalitik miqdordagi katalizatorlar FeCl_3 , TAA va yangi katalizatorlar MoCl_5 hamda super kislota HBF_4 lar ishtirokida erituvchi ishtirokisiz yuqori temperaturada reaksiya olib bordik.

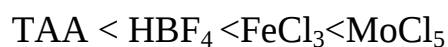
p-Krezolni xloratsillash reaksiyasi FeCl_3 katalizatori ishtirokida reagentlar p-krezol: xloratsetilxlorid: FeCl_3 1:1:1 10^{-4} nisbatlarida 180-200⁰C da 1-soat davomida reaksiya olib borilganda mahsulot unumi 89%- ni tashkil etdi. Xuddi shu reaksiyani MoCl_5 katalizatorligida olib borilganda esa mahsulot unumi biroz pastroq 89%- ni tashkil etishi kuzatildi.

p-Krezolni xloratsillash reaksiyasi TAA va HBF_4 lar bilan reagentlar nisbati yuqoridagidek $1:1:1 \cdot 10^{-4}$ bo'lganda reaksiyaning unumi tegishli 77% va 79% larni tashkil etdi.

p-Krezolni kam miqdordagi katalizatorlar ishtirokida olib borilgan xloratsillash maxsulotining tarkibini aniqlash maqsadida uning yupqa qatlam xromatografiyasi (YUKX) o'rganildi. Bunda tanlangan erituvchilar CHCl_3 : CH_3OH sistemasining 20:1 xajmiy nisbatida FeCl_3 , HBF_4 va TAA lar ishtirokidagi reaksiya mahsulotlari analiz qilinganda silufol plastinkasida tiniq bitta dog' ko'rindi.

Ularning erituvchilar sistemasidagi taxsimlanish koeffisienti (R_f) 0,31 ga teng. Xuddi shu erituvchilar sistemasida MoCl_5 dagi reaksiya mahsulotida esa ikkita dog' borligi ko'rindi $R_{f1}=0,8$ $R_{f2}=0,31$.

Barcha katalizatorlar ishtirokida olingan reaksiya mahsulotlari IQ spektri orqali analiz qilinib, MoCl_5 dan tashqari barcha katalizatorlarda yuqori unumbilan faqat c-atsil mahsuloti 2-gidroksi-4-metilfenatsilxlorid chiqqanligi tasdiqlangan bo'lsa, MoCl_5 da esa 75% unum bilan c-atsil mahsuloti 2-gidroksi-4-metilfenatsilxlorid va 25% unum bilan o-atsil mahsuloti p-metilfenilxloratsetat xosil bo'lganligi tasdiqlandi. Reaksiyalarda mahsulot unumiga ko'ra katalizatorlar faolligini quyidagicha ifodalash mumkin.

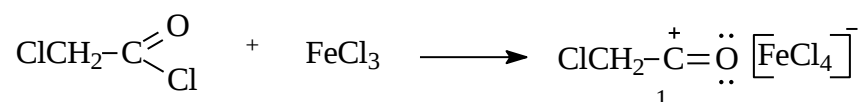


**4-metilfenolni kam miqdordagi katalizatorlar ishtirokida erituvchisiz
(XAX bilan) xloratsillash**

№	Reagentlarning mollar nisbati p-krezol:XAX	Reaksiya vaqti, soat	Reaksiya temperatu rasi, °C	Reaksiya unumi, %	KX bo`yicha mahsulot tarkibi, %	
					p-TXA	2-G-5- MFX
1	FeCl ₃ 1:1:1·10 ⁻³	1	180-200°C	81	0	100
2	MoCl ₅ 1:1:1·10 ⁻³	1 ¹⁵	180-200°C	89	25	75
3	HBF ₄ 1:1:1·10 ⁻³	24	18-20°C	79	0	100
4	TAA 1:1:1·10 ⁻³	1 ³⁰	180-200°C	77	0	100

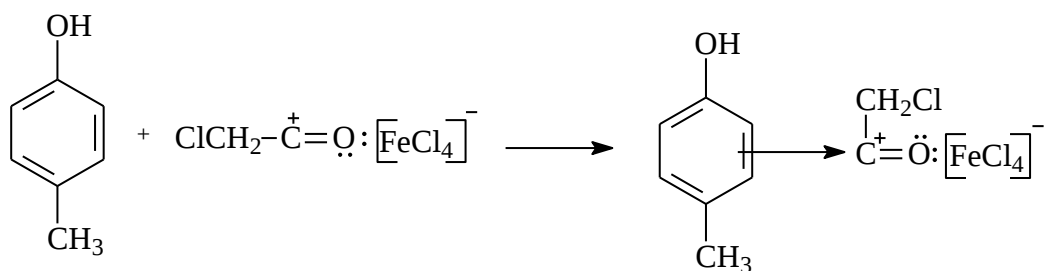
Ko`rinib turibdiki bureaksiyalardac-atsil mahsulotining unumi yuqoribo`lib, uni FeCl₃ misolida quyidagi reaksiya mexanizmi orqali ifodalash mumkin [66].

Reaksiya atsillovchi agent xloratsetilxloridning katalizator bilan donor-akseptor tasirlashib kompleks hosil qilishidan boshlanadi (1). Natijada karbonil guruhidagi uglerod atomining musbat zaryad qiymati oshadi.

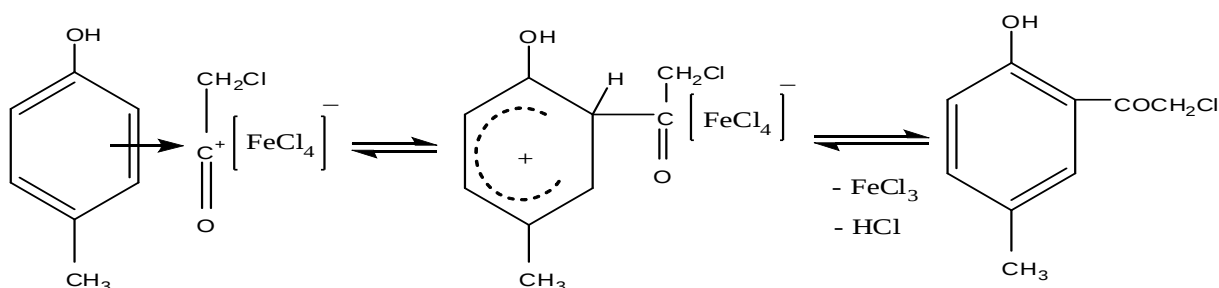


Bu kompleks halqadagi π- elektronlar bilan tasirlashib π-ko`mpleks yoki ZKK hosil qiladi (2), bunda halqadagi π-elektronlar donor, katalizatorning

hosilqilgan kompleksi esa akseptorlik vazifasini bajaradi. (Katalizatorning faolligi hamuning akseptorlik xususiyatiga bog'liq).



p-Krezol xalqasida elektron zichlikyuqori bo'lib, elektrofil almashinish reaksiyasiga oson kirashadi. Sababi xalqada ikkita kuchli elektronodonor o'rinbosarlari mavjud bo'lib, ular xalqaning elektron zichligini oshiradi va p-krezolning elektrofil almashinish reaksiyasiga kirishish qobiliyatini ham oshiradi. Ayniqsa OH guruhining yo'naltiruvchanlik qobiliyati CH₃ guruhiga nisbatan yuqoriroq bo'lganligi sababli elektron zichlik p-krezol molekulasida OH guruhiga nisbatan o-holatda yuqoriroq bo'ladi va atsilliy ion imanashu O-holati bilan tasirlashib sigma kompleks hosil qiladi. Keyin



Xulosa o'rnida shuni aytish mumkinki xloratsillash reaksiyalarini HBF₄ va TAA kabi aktivligi kamroq lekin tanlovchanligi yuqori bo'lgan katalizatorlar ishtirokida olib borish orqali individual mahsulot ajratib olish mumkin. Masalan: HBF₄ katalizatori ishtirokidagi reaksiyga xona haroratida borganligi sababli hech qanday energiya sarf qilmasdan yuqori unum bilan individual modda 2-gidroksi-4-metil-fenatsilxlorid sintez qilindi.

Lyuising alyuminiy xloridi kabi kuchli kislotalari va boshqa katalizatorlarning ko'p miqdorda ishlatilishi reaksiya natijasida xosil bo'lgan

keton bilan qarorlikompleks hosil bo'lishiga olib keladi va bu kompleksni ko'p miqdordagi suv bilan ekzotermik parchalash orqali keton ajratib olinadi. Bu jarayonda ko'pmiqdorda suv sarf bo'ladi. Bu esa oqava suvlarning ifloslanishiga va ekologikmuhitning buzulishiga olib keladi.

2.4. p-Krezolni xloratsillash reaksiyasida olingan moddalarning spektral tahlili

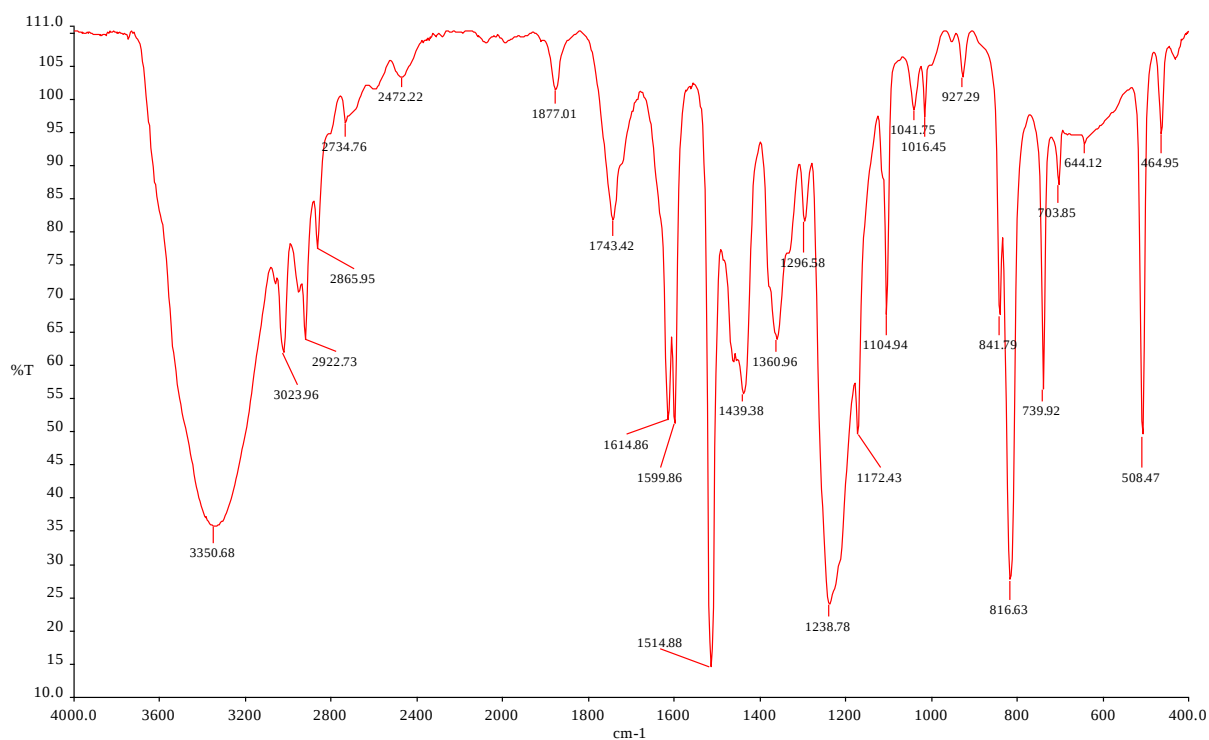
P-Krezolni xloratsetilxloridi bilan atsillash orqali 2-xil modda sintez qilindi. Bu moddalarning tuzulishi IQ spektri yordamida tasdiqlandi. IQ spektrlari UR-20 yoki Philips firmasining PYE uncam SP 3-080 belgili (markali) asboblari da vazelin moyida va kristall moddalar KBr bilan tabletka holida olindi. Sintez qilingan p-metilfenilxloratsetat hamda 2-gidroksi-4-metilfenilxloratsetatlarning IQ- spektrlari ularning tuzilishini tasdiqlaydi.

Olingan barcha moddalarda benzol halqasi bo'lganligi tufayli aromatik sistemadagi C-H bog'ining valent tebranishi ($\nu_{C-H \text{ arom.}}$) $2900-3100 \text{ sm}^{-1}$ kuchsiz sohada, C = C bog'ining valent tebranishi $1500-1600 \text{ sm}^{-1}$ o'rta sohada va C-H bog'ining deformatsion tebranishi ($\delta_{C-H \text{ arom.}}$) $900-700 \text{ sm}^{-1}$ kuchsiz sohada nur yutilishi kuzatildi. $1500-1600 \text{ sm}^{-1}$ o'tish sohasida esa aromatik halqa skeletining tebranishida yutilish chiziqlari paydo bo'ladi.

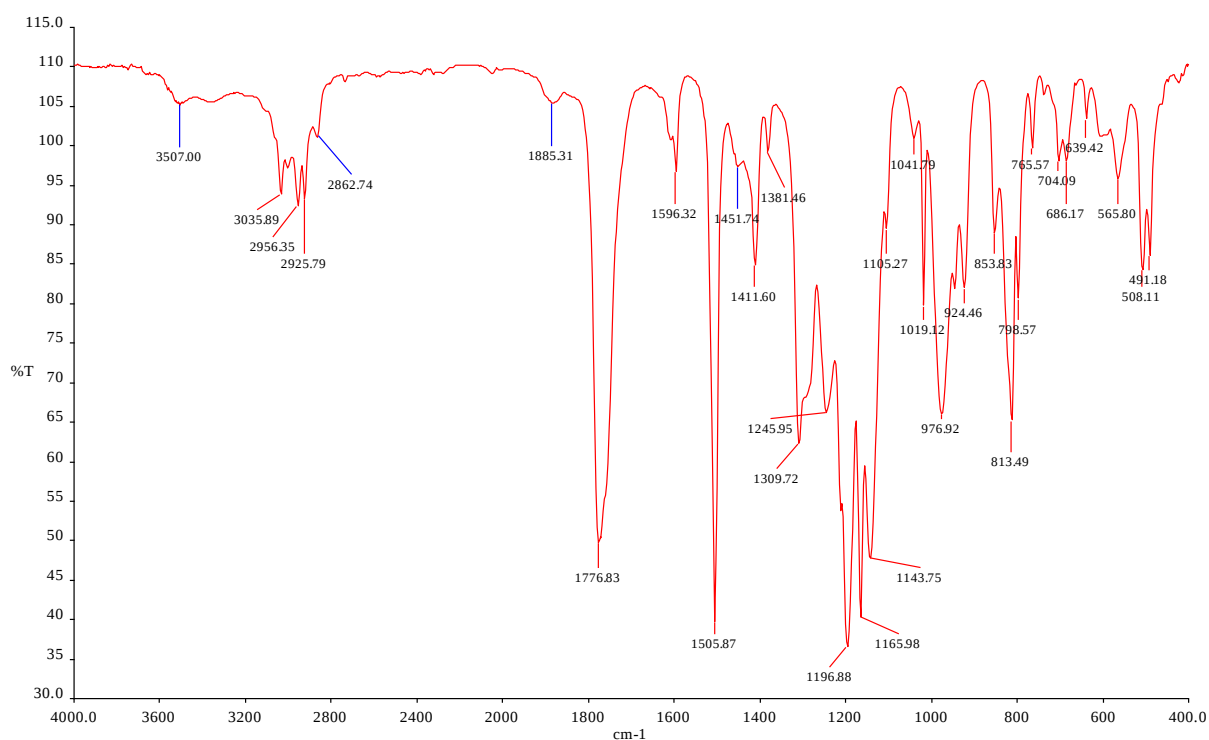
Sintez qilingan moddalarning karbonil guruhini valent tebranishi ($\nu_{C=O}$) $1790-1720 \text{ sm}^{-1}$ intensivligi juda kuchli sohada nur yutilish chiziqlarini yaqqol ko'rish mumkin. Efir bog'ining valent tebranishlari (ν_{C-O-C}) $1240-1190 \text{ sm}^{-1}$, intensivligi o'rta sohada yutilish chizig'i hosil qiladi. Aromatik halqadagi ikkita yonma-yon joylashgan CH guruhleri (1,4 – almashinishlar) $1125-1090 \text{ sm}^{-1}$ kuchsiz sohada tebranish chizig'i beradi.

Aromatik halqadagi C - C bog'ining valent tebranishi $1490-1480 \text{ sm}^{-1}$ intensiv sohada yutilish chizig'i kuzatiladi. Metilen guruhidagi C-H bog'ining deformatsion tebranishi (δ_{C-H}) $1480-1490 \text{ sm}^{-1}$ intensiv sohada nur yutilishi kuzatiladi. Monoxloralmashgan alkil- va arilgalogenidlarda C-Cl bog'ining valent

tebranishlari 800-600 cm^{-1} sohada intensivligi oʻrtacha yutilish chizigʻi hosil qiladi.



2-Gidroksi-5-metilfenatsilxlorid



p-Metilfenilxloratsetat

3. BOB. TAJRIBALAR BO'LIMI

3.1. Ishlatilgan reagentlar

1. Benzoilxlorid – xaydab tozalandi. T.qayn. 192-194 °C, adab. bo'yicha 194°C [93].
2. Monoxlorsirkakislota – xaydab tozalandi. T.qayn. 186-194 °C, adab. bo'yicha 189°C [93].
3. p-Krezol-xaydab tozalandi. T.qayn. 200-202 °C, adab. boyicha 202-205°C [93].
4. Xloroform – xaydab tozalandi. T.qayn. 59-61°C, adab. bo'yicha 61°C [93].
5. Metanol – xaydab tozalandi. T.qayn. 64°C, adab. bo'yicha 64.5°C [93].
6. Benzol – xaydab tozalandi. T.qayn. 78-80°C, adab. bo'yicha 80 °C [93].
7. n – Geptan xaydab tozalandi. T.qayn. 90°C, adab. bo'yicha 90.4°C [93].
8. Suvsiz temir (III) xlorid – “yorlig'i toza” – FeCl₃.
9. Temiratsetilatsetonat (TAA) – adabiyotlardagi usul bo'yicha atsetilatsetongatemirgidrosulfat tasir ettirib sintez qilindi.
10. Suvsiz molibden (V) xlorid – “yorlig'i toza” – MoCl₅.
11. Super kislota (HBF₄) – vodorod ftoridga bor (III) ftorid tasir ettirib olindi.

3.2. Xloratsetilxloridni olish

Xloratsetilxloridni sintez qilish uchun monoxlorsirka kislotasi va benzoilxloridning 1:2 nisbatdagiralaralashmasi 180 – 200 °C gacha qizdirildi va xosil bo'lgan xloratsetilxlorid xaydash yo'li bilan ajratib olindi. T.qayn. 106°C.

3.2.1. Yupqa qatlam xromatografiyasini o'tkazish sharoiti:

Kerakli reaktivlar: xloroform – metanol 20:1 nisbatda

Jixozlar: Silufol plastinkasi, yod kamerasi, stakan

Silufol plastinkasiga start chiziladi va tekshirilayotgan moddaning eritmasi kappilyar orqali tomiziladi. So'ngra xloroform - metanol

20:1 nisbatda olingan stakandagi erituvchilarga solinadi, stakaning usti yopiladi. Erituvchilar plastinkaning yuqori qismiga - finishga yetganda olinadi va quritiladi. 5 - 10 daqiqaga yodkamasiga dog'larni ochiltirish uchun qo'yiladi. Tekshirilayotgan komponentlarni xromatogrammada identifikatsiya qilish uchun moddalarning qo'llanilgan erituvchilar sistemasidagi taqsimlanish koeffisienti R_f dan foydalaniladi. R_f quyidagicha hisoblanadi: Startdan dog' markazigacha bo'lgan masofa (x), start chizig'idan finish chizig'igacha bo'lgan masofa (y). Aniqlangan R_f ning qiymati qaysi moddaga to'g'ri kelishi toza moddalar uchun tuzilgan jadvalga solishtirilib ko'riladi.

3.3. p-Krezolni erituvchilar muxitida xloratsetillash

reaksiyasining umumiy usuli

Hajmi 100 ml bo'lgan qaytar sovutgich va termometr o'rnatilgan tubi yumaloq kolbagamalum mol nisbatlarda o'lchab olingan p-krezol tanlangan erituvchiva xloratsetilxloridni solib, aralashmani 200-210°C gacha qizdirish bilan reaksiya olib borildi. Qizdirish vaqtida reaksiya aralashmaning rangi och sariq rangga o'tdi. Reaksiya borayotganini HCl chiqishi bilan tekshirib turildi. Reaksiya tugaganini esa HCl chiqishi to'xtashi orqali aniqlandi. Xosil bo'lgan maxsulot erituvchisini haydash yo'li bilan ajratib olindi.

3.3.1.p-Krezolni n-geptan erituvchisi muxitida

xloratsetillash

Reaksiya uchun olingan reagentlar:

p-krezol : xloratsetilxlorid,

1:1 nisbatda

1- Tajriba

2.16 gr(0.02 mol) p-krezol, 2.26 gr (0.02 mol) xloratsetilxlorid va 10 ml n-geptan erituvchilari aralashmasi kolbaga solinib, 10-soat davomida geptanning qaynash temperaturasi qizdirildi. Vodorod xlorid gazi chiqishi tugagandan so'ng reaksiya aralashmasi erituvchini haydash orqali 2.58 gr(78% unum bilan) maxsulot ajratib olindi. Maxsulotni yupqa qatlam xromatografiya tekshirildi. Silufol qag'ozda 1 ta dog' paydo bo'ldi $R_f=0.8$. YUKX ning ko'rsatgichi bo'yicha quyidagimodda chiqqan: 1. p-metil fenil xloratsetat.

3.3.2.p-Krezolni xloroform erituvchisi muxitida

xloratsetillash

2-Tajriba

Reaksiya uchun olingan reagentlar:

p-krezol : xloratsetil xlorid,

1:1 nisbatda

2.16 gr (0.02 mol) p-krezol, 2.26 gr(0.02 mol) xloratsetilxlorid va 10 ml xloroform erituvchisi kolbagasolnib, aralashmani 11-soat davomida xloroformning qaynash temperaturasi qizdirildi. HCl chiqishi tugagandan so'ng reaksiya aralashmaning erituvchisini haydash orqali 3.11 gr 90% unum

bilan maxsulot ajratib olindi. Maxsulotni yupqa qatlam xromatografiyasi tekshirildi. Silufolqag'ozda 1ta dog' paydo bo'ldi $R_f=0.8$. YUKX ning ko'rsatgichi bo'yicha quyidagi modda chiqqan: p- Metil fenil xloratsetat.

3.3.3.p-Krezolni Shotten Baumen usulida

xloratsetillash

Tajriba-3

Reaksiya uchun olingan reagentlar:

p-krezol-2.16gr (0,02mol)

xloratsetilxlorid-2.26 gr (0.02 mol)

NaOH-0,8 gr (0.02 mol)

Reagentlarning mollar nisbati: p-krezol: XAX: NaOH-1:1:1 200 ml li toza shisha stakancha olib, unga ekvimolekulyar miqdorlarda o'lchab olingan p-krezol, NaOH va erituvchi sifatida tanlangan benzol erituvchilarini solib, tuz xosil bo'lguncha 5-minut davomida shisha tayoqcha yordamida aralashtirib turildi. Xosil bo'lgan tuzga sovuq suv xammomida shisha tayoqcha bilan aralashtirib turgan xolatda xloratsetilxlorid tomchilatib qo'shildi. Reaksiya reaksiya natijasida NaCl ajralishi bilan bordi. Ekstraksiya usulida 3.65 gr (98% unum bilan) maxsulot ajratib olindi. Maxsulot yupqa qatlam xromatografiyasida tekshirilganda silufol qag'ozda 1 ta dog' chiqdi $R_F=0.8$. YUKX ning ko'rsatgichi bo'yicha quyidagi modda chiqqanligi aniqlandi: p-metil fenil xloratsetat.

3.4.p-Krezolni kam miqdordagi katalizatorlar

ishtirokida xloratsetillash reaksiyasining

umumiy usuli

Hajmi 100 ml bo'lgan qaytar sovutgich va termometr o'rnatilgan tubi yumaloq kolbaga malum mol nisbatlarda o'lchab olingan p-krezol tanlangan

katalizator vaxloratsetilxloridni solib, aralashmani qaynatish bilan reaksiya olib borildi. Qizdirish vaqtida reaksion aralashmaning rangi katalizator rangiga qarab o'zgardi. Reaksiya borayotganini HCl chiqishidan tekshirib turildi. Reaksiya tugaganini esa HCl chiqishi to'xtashi orqali aniqlandi. Xosil bo'lgan mahsulotni ekstraktsiya usulida ajratib olindi.

Ekstraksiya usuli

Kerakli reaktivlar: ajratgich voronka, shishastakancha va shlefli kolba

Ishning borishi: Reaksiya o'tkazilgan ko'lbada maxsulot erituvchisiga nisbatan ikki barobar ko'p miqdordagi distillangan suv bilan yuviladi. Bunda eritma ikki qism anorganik va organik qismga ajraladi. Anorganik qismgacha erib o'tadi, organik qismda maxsulot yigiladi. Bu ikkala qism ajratgich voronka orqali ajratiladi. Maxsulot tarkibidagi ortiqcha suv qurutuvchi Na_2SO_4 bilan 2-3 soat mobaynida quritiladi va filtr qog'oz orqali filtrlanib tarkibidagi tuz ajratiladi. Maxsulot xaydash orqali ajratib olinadi.

3.4.1. p-Krezolni kam miqdordagi MoCl_5 katalizatori

ishtirokida xloratsetillish

1-Tajriba

Reaksiya uchun olingan reagentlar:

p-krezol : XAX : MoCl_5

5,4 gr (0,05 mol) p-krezol, 5,65 gr (0,05 mol) xloratsetilxlorid, kammiqdordagi katalizator kolbaga solindi, aralashmani 1,3-soat davomida 200°C gacha qizdirildi. 1,5-soatdan keyin HCl chiqishi tugadi. Reaksion aralashmadan ekstraktsiya usulida 16,4 gr 89% unum bilan maxsulot ajratib olindi. Maxsulotni yupqa qatlam xromatografiyasi tekshirildi. Silufol qog'ozda 2 ta dog'paydo bo'ldi. $R_{f1}=0.8$ $R_{f2}=0.31$ YUKX ning ko'rsatgichi bo'yicha quyidagi modda chiqqan: 1. p-Metil fenil xloratsetat 25%, 2. 2-gidrokso 5-metil fenil xloratsetat 75%.

3.4.2 p-Krezolni kam miqdordagi FeCl₃ katalizatori

ishtirokida xloratsetillash

2-tajriba

Reaksiya uchun olingan reagentlar:

p-krezol 10.8 gr (0.1 mol)

xloratsetilxlorid 11.3gr (0.1 mol)

FeCl₃ 0.01625 gr ($1 \cdot 10^{-4}$ mol)

Reagentlarning mollar nisbati: p-krezol:XAX:FeCl₃-1:1:1 10^{-3} p-krezol, xloratsetilxloridva FeCl₃ aralashmasi bir soat 100-150°C qizdirildi.BirsoatdaHCl chiqishi tugadi. Maxsulot ekstraksiya usulida ajratib olindi. Uning unumi 16.5gr (81%) ni tashkil etdi.Olingan maxsulotning yupqa qatlam xromatografiyasi tekshirilganda silufol qog'ozda 1 ta dog' chiqdi Rf=0,31.YUKX ning ko'rsatgichi bo'yicha quyidagi modda chiqqanligi aniqlandi:2-gidroksi -5-metilfenatsilxlorid.

3.4.3. p-Krezolni kam miqdordagi TAA katalizatori

ishtirokida xloratsetillish

3-tajriba

Reaksiya uchun olingan reagentlar:

p-krezol 10.8 gr (0.1 mol)

xloratsetilxlorid 11.3gr (0.1 mol)

TAA gr ($1 \cdot 10^{-4}$ mol)

Reagentlarning mollar nisbati: p-krezol:XAX:TAA- 1:1:1 10^{-4} p-Krezol, xloratsetilxlorid va TAAaralashmasi 2.5 soat 100-120°C da qizdirildi. 2.5soatdan keyin HClchiqishi tugadi.Maxsulot ekstraksiya usulida ajratib olindi. Uning unumi 14.2 gr(77%)ni tashkil etdi.Olingan maxsulotning yupqa

qatlam xromatografiyasitekshirilganda silufol qog'ozda 1ta dog' chiqdi $R_f=0,31$. YUKX ning ko'rsatgishi bo'yicha quyidagi modda chiqqanligi aniqlandi:2-gidroksi -5-metilfenatsilxlorid.

3.4.5. p-Krezolni kam miqdordagi HBF_4 katalizatori

ishtirokida xloratsetilish

4-tajriba

Reaksiya uchun olingan reagentlar:

p-krezol 10.8 gr (0.1 mol)

xloratsetilxlorid 11.3gr (0.1 mol)

HBF_4 gr (0.0001 mol)

Reagentlarning mollar nisbati: p-krezol:XAX: HBF_4 -1:1:0.0001p-krezol, xloratsetilxlorid va HBF_4 lar aralashmasini tubi dumaloq kolbaga solib xonaxaroratida reakriya o'tkazildi.Reaksiya borayotgani HCl chiqishidan tekshirib turildi. Reaksiya 24soat davom etdi. Maxsulot ekstraksiya usulida ajratib olindi.Uning unumi 14.72 gr bilan 79% nitashkil etdi.Olingan maxsulotning yupqa qatlam xromatografiyasi tekshirilganda silufol qog'ozda 1 ta dog' chiqdi $R_f=0,31$. YUKX ning ko'rsatgichi bo'yicha quyidagi modda chiqqanligi aniqlandi: 2-gidroksi -5-metilfenatsilxlorid.

X U L O S A

1. p-Krezolni xloratsetillash reaksiyasi katalizatorsiz faqat geptan va xloroform eritmalaridahamda Shotten-Baumen usulida olib borilganda faqat bitta mahsulot – p-metilfenilxloratsetat hosil bo‘lishi aniqlandi.
2. p-Krezolni MoCl_5 ishtirokida xloratsetilxlorid bilan reaksiyasini olib borilganda 2-gidroksi-4-metilfenatsilxlorid, hosil bo‘ladi. Bu mahsulot bilan bir qatorda p-metilfenilxloratsetat ham hosil bo‘lar ekan.
3. p-Krezolni FeCl_3 , TAA, HBF_4 katalizatorlari ishtirokida xloratsetilxlorid bilan reaksiyalari olib borilganda faqat C-atsil mahsuloti 2-gidroksi-4-metilfenatsilxlorid, hosil bo‘ladi. Reaksiya natijasida faqat bitta modda – 2 - gidroksi – 4 – metilfenatsilxlorid hosil bo‘lganligi yupqa qatlam xromatografiyasi orqali aniqlandi.
4. Reaksiyalarda O-atsil mahsulotlarni sintez qilishning eng samarali usuli Shotten-Bauman usuli ekanligi tasdiqlandi.
5. p-Krezolni Lyuis kislotalari ishtirokida xloratsetillash reaksiyasilari mahsulotlarining yupqa qatlam xromatogafiyasi o‘rganildi. Hosil bo‘lgan mahsulotlar kolonkali xromatografiya yordamida ajratildi.
6. Ajratib olingan moddalar tozalandi va ularning IQ- spektrlari olindi va tahlil qilindi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati

1. U.S. Patent 5.068.447 (USA). Friedel-Crafts preparation of aromatic ketones with an inorganic salt controlling agent. / Gors H.C., Horner P.J., Jansons V. // -1991.
2. EP Patent 488.638 (Germany). BF_3 catalyzed acylation of aromatic compounds. / Lindley C.R. // -1992.
3. Izumi J., Mukaiyama T. The catalytic Friedel-Crafts acylation reaction of aromatic compounds with carboxylic anhydrides using combined catalysts system of titanium (IV) chloride tris(trifluoromethanesulfonate) and trifluoromethanesulfonic acid // **Chem Lett.** 1996. -P. 739-740.
4. Kobayashi S., Iwamoto S. Catalytic Friedel-Crafts acylation of benzene, chlorobenzene and fluorobenzene using a novel catalyst system, hafnium triflate and trifluoromethanesulfonic acid // *Tetrahedron Lett.* -London-New-York, 1998. -V.39, -P. 4697-4700.
5. Khodaei M.M., Alizadeh A., Nazari E. Tf_2O as a rapid and efficient promoter for the dehydrative Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds with carboxylic acids // *Tetrahedron Lett.* -London-New-York, 2007. -V. 48, -P. 4199-4202.
6. Olah G.A., Farooq O., Farnia S.M.F., Olah J.A. Boron, aluminum and gallium tris(trifluoromethanesulfonate) (triflate): effective new Friedel-Crafts catalysts // **J.Am.Chem.Soc.** 1988. -V.110, -P. 2560-2565.
7. Desmurs J.R., Labrouillere M., Le Roux C., Gaspard H., Laporterie A., Dubac J. Surprising catalytic activity of bismuth (III) triflate in the Friedel-Crafts acylation reaction // *Tetrahedron Lett.* -London-New-York, 1997. -V.38, -P. 8871-8874.
8. Effenberger F., Eberhard J.K., Maier A.H. The first unequivocal evidence of the reacting electrophile in aromatic acylation reactions // **J.Am.Chem.Soc.** 1996. -V. 118, -P. 12572-12579.
9. Matsushita Y.I., Sugamoto K., Matsui T. The Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds with carboxylic acids by the combined use of perfluoroalkanoic anhydride and bismuth or scandium triflate // *Tetrahedron Lett.* -London-New-York, 2004. -V.45, -P. 4723-4727.
10. Veeramani V.R., Pal M., Yeleswarapu K.R. A high speed parallel synthesis of 1,2-diaryl-1-ethanones via a clean-chemistry C-C bond formation reaction // *Tetrahedron.* -London-New-York, 2003. -V. 59, -P. 3283-3290.
11. WO Patent 52.075. (USA). Manufacture of polyketones using carboxylic acid anhydride/ phosphoric acid catalysts. / Goldfinger M.B. // -2000.
12. Kobayashi S. Rare earth metal trifluoromethanesulfonates as watertolerant Lewis acid catalysts in organic synthesis // *Synlett.* -New York, 1994. -P. 689-701.

- 13.Kawada A., Mitamura S., Kobayashi S. Lanthanide trifluoromethanesulfonates as reusable catalysts: catalytic Friedel-Crafts acylation // J. Chem. Soc. Chem. Communications. - London, 1993. - P. 1157-1158.
- 14.Salehi P., Khodaei M.M., Zolfigol M.A., Sirouszadeh S. Catalytic Friedel-Crafts acylation of alkoxybenzenes mediated by aluminum hydrogensulfate in solution and solvent-free conditions // Bull. Chem. Soc. Jpn. -Japan, 2003. -V. 76, -P. 1863-1864.
- 15.Kusama H., Narasaka K. Friedel-Crafts acylation of arenas catalyzed by bromopentacarbonylrhenium (I) // Bull. Chem. Soc. Jpn. -Japan, 1995. -V. 68, -P. 2379-2383.
- 16.Sarvari M.H., Sharghi H. Reactions on a solid surface: a simple, economical and efficient Friedel-Crafts acylation reaction over zinc oxide (ZnO) as a new catalyst // J. Org. Chem. -Washington, 2004. -V. 69. -P. 6953-6956.
- 17.Patil M.L., Jnaneshwara G.K., Sabde D.P., Dongare M.K., Sudalai A., Deshpande V.H. Regiospecific acylations of aromatics and selective reductions of azobenzenes over hydrated zirconia // Tetrahedron Lett. - London-New-York, 1997. -V.38, -P. 2137-2140.
- 18.Arata K., Nakamura H., Shouji M. Friedel-Crafts acylation of toluene catalyzed by solid superacids // *Appl.Catal. A:Gen.* 2000. 197: -P. 213-219.
- 19.Laporte C., Marquie J., Laporterie A., Desmurs J.R., Dubac J. Reactions d'acylation sous irradiation micro-onde. II. Acylation d'ethers aromatiques // Comp. Rend. Acad. Sci. -London, 1999, -P. 455-465.
- 20.Earle M.J., Hakala U., Hardacre C., Karkkainen J., McAuley B.J., Rooney D.W., Seddon K.R., Thompson J.M., Wahala K. Chloroindate (III) ionic liquids: recyclable media for Friedel-Crafts acylation reactions // Chem. Commun. - London, 2005. -P. 903-905.
- 21.Harada T., Ohno T., Kobayashi S., Mukaiyama T. The catalytic Friedel-Crafts acylation reactions and the catalytic Beckmann rearrangement promoted by gallium(III) or an antimony(V) cationic species // Synthesis. -New-York, 1991. - P. 1216-1220.
- 22.Mukaiyama T., Suzuki K., Han J.S., Kobayashi S. A novel catalyst system, antimony(V) chloride-lithium perchlorate ($\text{SbCl}_5\text{-LiClO}_4$) in the Friedel-Crafts acylation reactions // Chem. Lett. 1992. -P. 435-438.
- 23.Aria S., Sudo Y., Nishida A. Niobium pentachloride-silver perchlorate as an efficient catalyst in the Friedel-Crafts acylation and Sakurai-Hosomi reaction of acetals // Tetrahedron. -London-New-York, 2005. -V. 61, -P. 4639-4642.
- 24.Matsuo J.-I., Odashima K., Kobayashi S. Gallium nonofluorobutanesulfonate as an efficient catalyst in Friedel-Crafts acylation // Synlett. -New York, 2000. -P. 403-405.
- 25.Ishihara K., Hiraiwa Y., Yamamoto H. Homogeneous debenzylolation using extremely active catalysts: tris(triflyl)methane, scandium(III) tris(triflyl)methide and copper(II) tris(triflyl)methide // Synlett. -New York, 2000. -P. 80-82.

26. Earle M.J., Hakala U., McAuley B.J., Nieuwenhuyzen M., Ramani A., Seddon K.R. Metal bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide complexes: highly efficient Friedel-Crafts acylation catalysts // *Chem. Commun.* - London, 2004. - P. 1368-1369.
27. Hao X., Yoshida A., Nishikido J. Hf[N(SO₂C₈F₁₇)₂]₄-catalyzed Friedel-Crafts acylation in a fluorous biphasic system // *Tetrahedron Lett.* -London-New-York, 2005. -V. 46, -P. 2697-2700.
28. Ross J., Xiao J. Friedel-Crafts acylation reactions using metal triflates in ionic liquid // *Green Chem.*, -London, 2002. -V.4, -P. 129-133.
29. Nakano H., Kitazume T. Friedel-Crafts reaction in fluorous fluids // *Green Chem.*, -London, 1999. -No. 1. -P. 179-181.
30. Nishikido J., Nakajima H., Saeki T., Ishii A., Mikami K. Lanthanide perfluoroalkylsulfonylamide catalysts for fluorous phase organic synthesis // *Synlett.* -New York, 1998. -P. 1347-1348.
31. U.S. Patent 6.342.613 (USA). Process for the synthesis of 5-(alpha-hydroxyalkyl) benzo[1,3]dioxols. / Borzatta B., Brancaloni D. // -2002.
32. Borate H.B., Gaikwad A.G., Maujan S.R., Sawargave S.P., Kalal K.M. One-step preparation of α -chlorostyrenes // *Tetrahedron Lett.* -London-New-York, 2007. -V.48, -P. 4869-4872.
33. Zayed F., Greiner L., Schulz P.S., Lapkin A., Leitner W. Continuous catalytic Friedel-Crafts acylation in the biphasic medium of an ionic liquid and supercritical carbon dioxide // *Chem. Commun.* 2008. -P. 79-81.
34. Gmouh S., Yang H., Vaultier M. Activation of bismuth(III) derivatives in ionic liquids: novel and recyclable catalytic systems for Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds // *Org. Lett.* 2003. -V. 5, -P. 2219-2222.
35. Barrett A.G.M., Bouloc N., Braddock D.C., Chadwick D., Hendersin D.A. Highly active ytterbium(III) methide complex for truly catalytic Friedel-Crafts acylation reactions // *Synlett.* -New York, 2002. -P. 1653-1656.
36. Sarvari M. H., Sharghi H. Solvent-free catalytic Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds with carboxylic acids by using a novel heterogeneous catalyst system: p-toluenesulfonic acid/graphite // *Helv. Chim. Acta.* 2005. 88: -P. 2282-2287.
37. Hwang J.P., Prakash G.K.S., Olah G.A. Trifluoromethanesulfonic acid catalyzed novel Friedel-Crafts acylation of aromatics with methyl benzoate // *Tetrahedron.* -London-New-York, 2000. -V. 56, -P. 7199-7203.
38. Kawada A., Mitamura S., Kobayashi S. Ln(OTf)₃-LiClO₄ as reusable catalyst system for Friedel-Crafts acylation // *Chem Commun.* -1996. -P. 183-184.
39. Cui D.M., Kawamura M., Shimada S., Hayashi T., Tanaka M. Synthesis of 1-tetralones by intramolecular Friedel-Crafts reaction of 4-arylbutyric acids using Lewis acid catalysts // *Tetrahedron Lett.* -London-New-York, 2003. -V. 44, -P. 4007-4010.
40. Chapman C.J., Frost C.G., Hartley J.P., Whittle A.J. Efficient aromatic and heteroatom acylations using catalytic indium complexes with lithium

- perchlorate // *Tetrahedron Lett.* -London-New-York, 2001. -V.42, -P. 773-775.
- 41.Jang D.O., Moon K.S., Cho D.H., Kim J.G. Highly selective catalytic Friedel-Crafts acylation and sulfonylation of activated aromatic compounds using indium metal // *Tetrahedron Lett.* -London-New-York, 2006. -V. 47, -P. 6063-6066.
 - 42.Kawamura M., Cuiy D.M., Shimada S. Friedel-Crafts acylation reaction using carboxylic acids as acylating agents // *Tetrahedron.* -London-New-York, 2006. -V. 62, -P. 9201-9209.
 - 43.Ishihara K., Kubota M., Yamamoto H. A new scandium complex as an extremely active acylation catalyst // *Synlett.* -New York, 1996. -P. 265-266.
 - 44.Mikami K., Kotera O., Motoyama Y., Tanaka M. Synthesis, structure and high catalytic activity in the Diels-Alder reaction of ytterbium (III) and yttrium(III) bis(trifluoromethanesulfonyl)amide complexes // *Inorg. Chem. Commun.* 1998. -V. 1, -P. 10-11.
 - 45.Bhatt A., May I., Volkovich V.A., Collison D., Helliwell M., Polovov I.B., Lewin R.G. Structural characterization of a lanthanum bistriflimide complex $\text{La}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ and an investigation of La, Sm, and Eu electrochemistry in a room-temperature ionic liquid $[\text{Me}_3\text{NnBu}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ // *Inorg. Chem.* 2005. -V. 44, -P. 4934-4940.
 - 46.Smyth T.P., Corby B.W. Toward a clean alternative to Friedal-Crafts acylation: in situ formation, observation, and reaction of an acyl bis(trifluoroacetyl)phosphate and related structures // *J. Org. Chem.* -Washington, 1998. -V. 63. -P. 8946-8951.
 - 47.Fürstner A., Voigtländer D., Schrader W., Giebel D., Reetz M.T. A “hard/soft” mismatch enables catalytic Friedal-Crafts acylations // *Org. Lett.* 2001. 3: -P. 417-420.
 - 48.Adams C.J., Earle M.J., Roberts G., Seddon K.R. Friedel-Crafts reactions in room temperature ionic liquids // *Chem. Commun.* 1998. -P. 2097-2098.
 - 49.Kawada A., Mitamura S., Kobayashi S. Scandium trifluoromethanesulfonate: a novel catalyst for Fridel-Crafts acylation // *Synlett.* -New York, 1994. -P. 545-546.
 - 50.Nagarajan R. Perumal P.T. InCl_3 and $\text{In}(\text{OTf})_3$ catalyzed reactions: synthesis of 3-acetyl indoles, bis-indolylmethane and indolylquinoline derivatives // *Tetrahedron.* -London-New-York, 2002. -V. 58, -P. 1229-1232.
 - 51.Hachiya I., Moriwaki M., Kobayashi S. Hafnium (IV) trifluoromethanesulfonate, an efficient catalyst for the Friedel-Crafts acylation and alkylation reactions // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* -1995 –V 68: -P. 2053-2060.
 - 52.Kobayashi S., Komoto I. Remarkable effect of lithium salts in Friedel-Crafts acylation of 2-methoxynaphthalene catalyzed by metal triflates // *Tetrahedron* 2000. -V. 56: -P. 6453-6465.
 - 53.Akhrem J., Orlinkov A., Volpin M., Direct alkylacylation of arenes and cycloalkanes in the presence of aprotic superacids // *J. Chem. Soc.* -London-New York, 1993. -P. 257

54. Pivsa-Art S., Okuro K., Miura M., Murata S., Nomura M. Acylation of 2-methoxynaphthalene with acyl chlorides in the presence of a catalytic amount of Lewis acid // J. Chem.Soc., Perkin Trans. 1994. -V. 1, -P. 1703-1707.
55. Ахмедов К.Н., Бердикулов А.Х. Ацилирование бензодиоксана–1,4-хлорангидридами // Тезисы докладов научной конференции, посвященной 75-летию ТашГУ. –Ташкент, 1995. -С. 3.
56. Бердикулов А.Х., Ахмедов К.Н. Ацилирование бензодиоксана–1,4-хлорангидридами ароматических кислот в присутствии малых количеств катализаторов // Хим. природ.соедин. -Ташкент, 1998. Спец. вып. -С. 88-89.
57. Бердикулов А.Х. Изучение реакции алкилирования и ацилирования бензо–1,4–диоксана: Дисс. канд. хим. наук. –Ташкент. 2000. –110 с.
58. Абдушукуров А.К., Маматкулов Н.Н. Хлорацетилирование фенола в присутствии малых количеств катализаторов // Химия природн. соедин. 1998 Спецвыпуск. С.60-61.
59. Abdushukurov A.K., Qobilova Sh., Mamatkulov N.N., Abdukarimova Z.T. Fenolasosidafenatsixloridlarni sintez qilish FFToshDU 75 yilligigabagishlangan “Kimyoviy reaktivlarni sintez va ularni ishlab chiqarish” ilmiy amaliy konf. Tez. To’p. (25-26). –Toshkent, 1995. –b. 26.
60. Маматкулов. Н.Н., Абдушукуров. А.К., Хлораацетилирование о-крезолов в присутствии малых количеств катализаторов // Химия природн. соедин. 1999 Спецвыпуск. С. 74-75.
61. Абдушукуров А.К., Маматкулов Н.Н. Хлорацетилирование о-крезола в присутствии малых количеств катализаторов // Международная конф. по проблеме органического синтеза, экологии и биотехнологии: Тез: Докл. 4-6 июнь. 2001. г. Луга.
62. Маматкулов. Н.Н., Абдушукуров. А.К., Хидиров Ш., Рахманова С. Получение и перегруппировка *n*-толилового эфира хлоруксусной кислоты. Ж. Орг. Хим. 2001 г. Т.37, в. 11. С.1738-1739.
63. Ахмедов К.Н., Йўлдошев Х.Й. Органик кимё усуллари. 1 қисм. Тошкент 1998. 240 б.
64. Маматкулов. Н.Н., Абдушукуров. А.К., Хлораацетилирование о-крезолов в присутствии малых количеств катализаторов // Химия. природн.соедин. 1997 Спецвыпуск. С. 60-61.
65. Mamatqulov N.N., Abdushukurov A.K. p-Krezolnixlorat setilash va 4-metilfenilxlorat setilashning qaytaguruhlaniشىni o’rganish // Talabalarning ilmiy amaliy konf. qisqa bayonlari to’plami. 25-26 may 1995-yil. Toshkent, 1995. b.46.

66. Аҳмедов Қ.Н., Йўлдошев Х.Й. Органик кимё усуллари. 2 қисм. Тошкент 2003. 251 б.