

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС

ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ

УНИВЕРСИТЕТИ

КИМЁ ФАКУЛЬТЕТИ

Органик кимё кафедраси

ШОДИЕВ АКРАМ АСАДИЛЛАЕВИЧ

**СИРКА КИСЛОТАСИНИНГ БЕНЗИЛ, БУТИЛ ВА
ПРОПИЛ ЭФИРЛАРИНИ ОЛИШ**

МАЛАКАВИЙ БИТИРУВ ИШИ

Кимё бакалаври академик даражасини олиш учун

Илмий раҳбар:

к.ф.н. Холиқов Т.С.

Тошкент-2014

Мундарижа

Кириш	3
СИРКА КИСЛОТАСИ ВА АЛМАШИНГАН СИРКА	
КИСЛОТАЛАРНИНГ ЭФИРЛАРИНИ ОЛИШ	6
ОЛИНГАН НАТИЖАЛАР ВА УЛАРНИНГ МУҲОКАМАСИ	11
Бензилацетат синтези	12
Сирка кислотасининг пропил, бутил ва изоамил спиртлари билан реакциялари	18
Пропилацетат синтези	18
Бутилацетат синтези	21
Изоамилацетат синтези	27
3. ТАЖРИБАЛАР БЎЛИМИ	30
3.1. Дастлабки моддалар	30
3.2. Эритувчиларни тозалаш	31
РЕАГЕНТЛАРНИ ТОЗАЛАШ	31
3.3. Иш методикаси	32
СИРКА КИСЛОТАСИНинг БЕНЗИЛ, ПРОПИЛ, БУТИЛ,	
ИЗОАМИЛ ЭФИРЛАРИНИ ОЛИШ МЕТОДИКАСИ	32
Хулосалар	36
Фойдаланилган адабиётлар рўйхати	37

КИРИШ

Мавзунинг долзарблиги. Сирка кислотасининг бирикмаларини инсонлар қадимдан турли воситаси сифатида ишлатиб келишган. Бунга уларнинг табиатда турли ўсимликларнинг таркибида учраши сабаб бўлган. Сирка кислотасининг ўзи бугунги кунда ҳам турли озиқ овқат воситаларини консервалашда, унинг эфирлари эса ҳид берувчи воситалар сифатида кенг ишлатилади. Масалан сирка кислотасининг изоамил эфири нок эссенцияси сифатида озиқ-овқат воситаларига ҳид берувчи восита сифати кўплаб қўлланилади. Бундан ташқари сирка кислотасининг кўплаб эфирлари парфюмерияда ҳам ишлатилади. Бунга сабаб сирка кислота эфирларининг учувчанлиги ва осон диффузияланишидир.

Сирка кислотасининг кўплаб бирикмаларини синтез қилиш усуллари адабиётларда мавжуд ва улар батафсил ўрганилган. Лекин сирка кислотасининг бензил, бутил ва пропил спиртлари билан Льюис кислоталари катализаторлигидаги этерификация реакциялари тўғрисида маълумотлар келтирилмаган. Ушбу ишдан қўзланган мақсад сирка кислотасининг бензил, бутил ва пропил спиртлари билан Льюис кислоталари катализаторлигидаги этерификация реакциялари ўрганиш. Сирка кислотаси бугунги кунда Ўзбекистонда кўплаб ишлаб чиқарилади. Унинг асосида халқ хўжалиги учун керакли моддалар ишлаб чиқариш амалий жиҳатдан катта аҳамиятга эга. Юқоридагилардан хулоса қилган ҳолда сирка кислотасининг турли ҳосилаларини синтез қилиш усулларини ўрганиш ва уларни такомиллаштириш зарур.

Мазкур ишда сирка кислотасининг пропил, бутил ва бензил эфирларини $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида сирка кислотасини тегишли спиртлар билан этерификация усули билан синтез қилишга бағишланган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Адабиётларда сирка кислотасининг бензил, изоамил, этил ва бошқа кўплаб эфирларини синтез қилишга бағишланган ишлар мавжуд. Бу ишларда асосан эфирлар тегишли спиртларни сирка кислотаси, сирка ангидриди ёки хлорангидриди билан ациллаш реакциялари орқали олинган. Шунингдек кўпчиллик маълумотларда сирка кислотасининг тузлариға тегишли алкилгалогенидлар таъсир эттириб ҳам сирка кислотаси эфирларини олиш мумкинлиги келтирилган.

Адабиёт маълумотларида этерификация реакцияларида турли металлларнинг тузлари катализаторлигидаги этерификация реакциялари ҳам ўрганилган. Масалан титан, палладий ва қалай тузларининг турли эфирларни олишда маълум каталитик хусусият касб этиши тўғрисида маълумотлар мавжуд.

Битирув малакавий ишидан кўзланган асосий мақсад сирка кислотасининг бутил, пропил ва бензил спиртлари билан этерификация реакцияларини $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида ўрганиш мақсад қилиб олинган.

Тадқиқотнинг мақсади.

I. Сирка кислотасининг пропил, бутил ва бензил спиртлари билан реакцияларини $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида ўрганиш.

II. Маҳсулот унумига спирт табиати, кислота миқдори ва вақтнинг таъсирини ўрганиш.

III. Олинган натижаларни таққослаш ва синтез қилинган бирикмаларнинг тузилишини ИҚ-спектроскопия усули ёрдамида тасдиқлаш ва таҳлил қилиш.

Тадқиқот объекти ва предмети. Сирка кислотаси, пропил спирти, бутил спирти, бензил спирти, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Тадқиқот усуллари. Органик кимё усуллари, юпқа қатлам хроматографияси, анализнинг физик (спектраль) ва кимёвий усуллари.

Ҳимоя қилинадиган асосий натижалар:

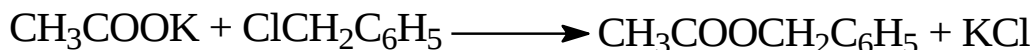
- сирка кислотасининг пропил спирти, бутил спирти ва бензил спирти билан реакцияларини $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида ўрганиш натижалари;
- реакцияларнинг натижаларини таққослаш, реакцияларнинг оптимал шароитларини таклиф этиш, реакциялар боришига ва маҳсулот унумига реагентлар моль нисбатлари таъсирини аниқлаш, олинган эфирларнинг тузилишини ўрганиш натижалари.

Ишнинг илмий янгилиги. Биринчи марта сирка кислотасининг бензил спирти, пропил спирти ва бутил спирти билан реакциялари, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида реакциялари ўрганилди. Реакцияларнинг натижалари таққосланди, реакцияларнинг оптимал шароитлари таклиф этилди, реакциялар боришига ва маҳсулот унумига реагентлар моль нисбатлари таъсири аниқланди, олинган эфирларнинг тузилиши ўрганилди.

Ўтказилган реакциялар боришининг умумий схемалари ва тахминий механизмлари таклиф этилди.

СИРКА КИСЛОТАСИ ВА АЛМАШИНГАН СИРКА КИСЛОТАЛАРНИНГ ЭФИРЛАРИНИ ОЛИШ

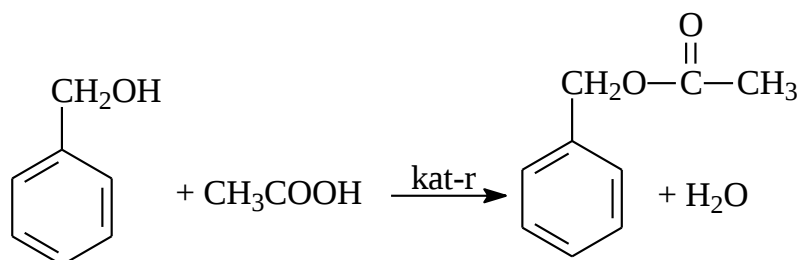
Сирка кислотасининг бензил эфирини калий ацетатнинг бензилхлорид билан триэтиламин иштирокидаги реакцияси асосида олинган [1].



Бунинг учун сувсиз калий ацетатнинг бензилхлорид билан реакциясини 160⁰С да 4 соат давомида олиб борилади.

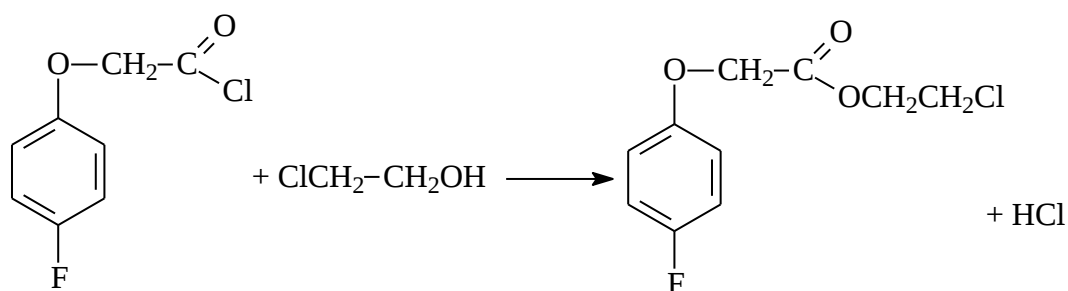
Бензилацетатни бензилхлориднинг ишқорий металллар ацетатлари сувли эритмаси билан реакцияси орқали ҳам олиш мумкин. Бу реакцияда катализатор сифатида Cu(I) тузлари билан тўртламчи аммоний тузлари ишлатилган. Реакция унуми 92-97% ниташкил этган [2].

Бензил спиртининг сирка кислотаси билан газ фазадаги этерификация реакциясидан ҳам бензилацетат олиш мумкин [3].



Ушбу реакцияда катализатор сифатида натрий тутган синтетик цеолитлар ишлатилган. Реакцияда маҳсулот унуми 97%ни ташкил этган.

4-Фторфеноксисирка кислотанинг α-хлорэтил эфирини 4-феноксисирка кислотасининг хлорангидридини α-хлорэтил спирти билан реакциясидан олиш усули келтирилган[4].

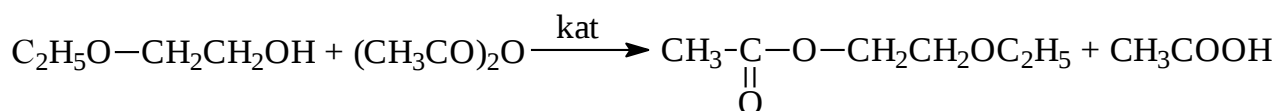


Олинган бирикма бугдой учун гематоцид модда сифатида ишлатилиши мумкин.

Толуолни 200⁰С да 22 атм босимда оксидлаб бензилацетат олиш усули келтирилган [5]. Реакторга 66,5 г толуол, 27,5 г сирка ангидрид ва керакли реактивлар солиб 1 соат давомида олиб борилади.

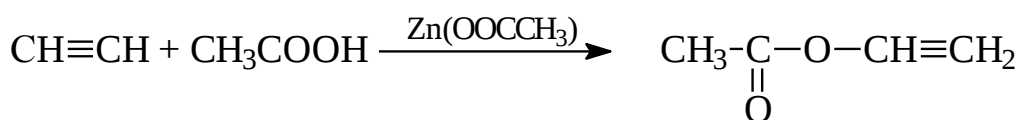
Сирка кислотанинг 2-этокси этил эфирини 2-этокси этанолга сирка ангидридини 130-152⁰С температурада пара-толуолсулфокислота катализаторлигида олиш усули келтирилган. Жараён ректификацион колоннада олиб борилади [6].

Реакция тенгламаси қўйидагича бўлади:



Худди шу эфирни 2-этоксиэтанолнинг (этилцеллозольв) сирка кислотаси билан этерификация реакциясидан ҳам олиш мумкин [7].

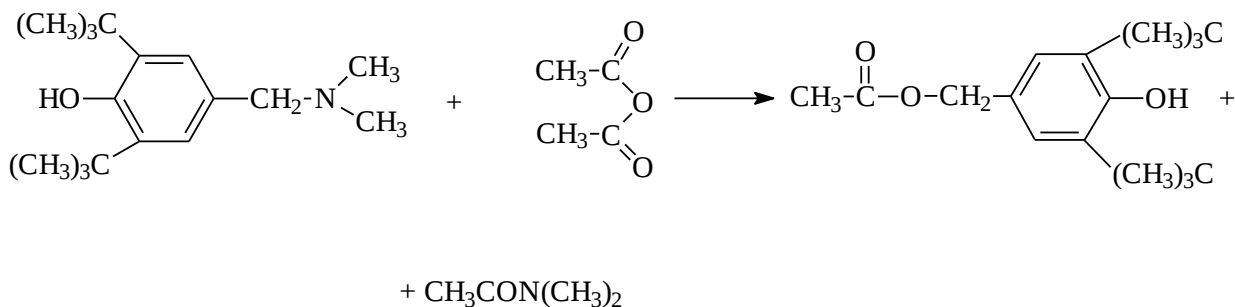
Сирка кислотасини ацетилен билан $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$ катализатори иштирокида виниллаб винилацетат синтез қилиш усули келтирилган [8].



Реакция 170-220⁰Сда махсус наноғовакли материалга шимдирилган катализатор иштирокида олиб борилган.

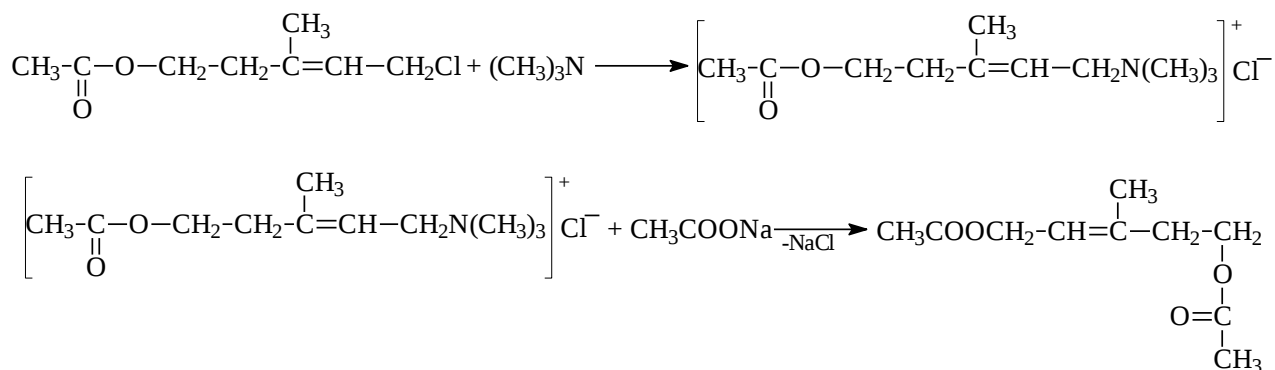
Полимер материалларга қўшимчалар сифатида ишлатиладиган алмашинган фенолларнинг эфирларини синтез қилиш усули келтирилган. Унга кўра 3,5-дитрет.бутил-4-гидроксibenзилацетат олиш учун 3,5-

дитретбутил-4-гидроксibenзилдиметиламинни сирка ангидриди билан 20-25⁰Сда ацилланган [9].



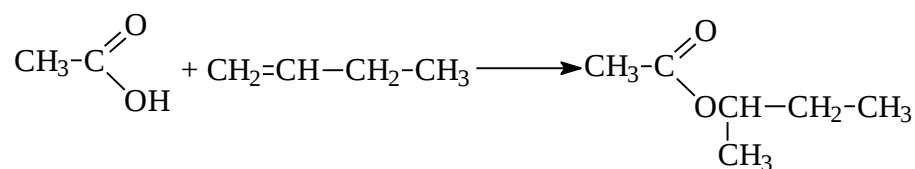
Олинган реакцион аралашма иссиқ сувга қўшилиб 90% унум билан маҳсулот олинган.

Хушбўй моддалар ишлаб чиқаришда кенг қўлланиладиган аллилацетатларни олиш усули келтирилган. Бунинг учун дастлаб аллилгалогенидларнинг учламчи аминлар билан таъсирлашуvidан тўртламчи аммоний тузлари олинган. Бу тузларнинг натрий ацетат билан сирка кислота эритмасидаги реакциясидан тегишли эфирлар синтез қилинган.

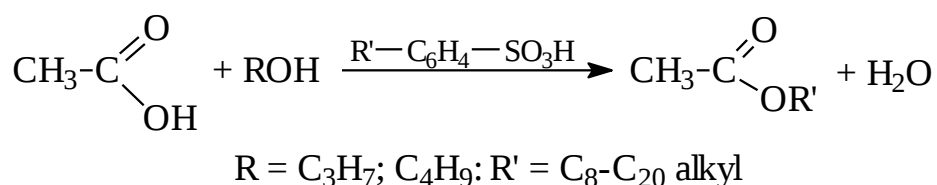


Худди шу усулда геранилацетат, бензилацетат ва бошқа эфирларни ҳам олиш мумкинлиги келтирилган [10].

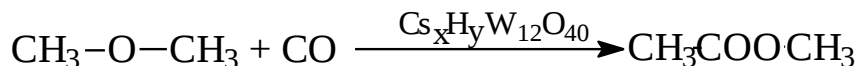
Сирка кислотасини бутан-бутен фракцияси билан пратон (H⁺) формадаги сульфокатионит смоласи катализаторлигида суюқ фазада алкиллаб иккиламчи бутил ацетат олиш усули мавжуд. Реакцияга киришмай қолган ортиқча сульфат кислота этирификацион калоннага юборилиши билан маҳсулот унумини оширишни таъминлаш мумкин [11].



Сирка кислотасининг пропил бутил эфирларини сирка кислотасини тегишли спиртлар билан формуласи $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ таркибли $\text{R}=\text{C}_8$ ёки C_{20} алкил гуруҳи бўлган бензосульфокислоталар катализаторлиги иштирокида олиб борилган. Этерификация жараёни 120°C температура ва ортиқча босимда самарали кетиши аниқланган [12].



Диметил эфирини $200-250^\circ\text{C}$ температура ва юқори босим остида карбониллаш орқали метилацетат олиш усули келтирилган. Катализатор сифатида $\text{Cs}_x\text{H}_y\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ кўринишидаги поликислотанинг сезийли тузи ишлатилган [13].

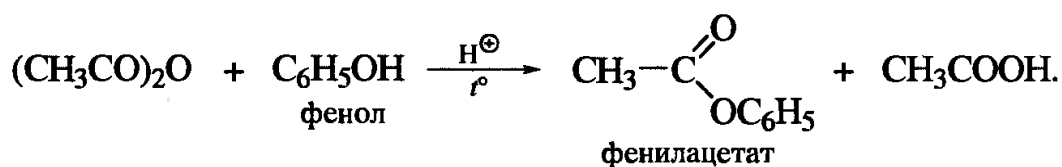


Сирка кислотаси ёки сирка кислота эфирларининг молекуласида 2-4 та углерод атоми тутган спиртлар билан этерификация ёки переэтерификация реакцияси SiO_2 Al_2O_3 таркибли цеолит катализаторлари иштирокида ҳам олиб борилган. Усулнинг афзаллиги ишлатилган катализаторларни минерал кислоталар ёки аммоний тузларининг сувли эритмаси ёрдамида қайта ишлаб $500-550^\circ\text{C}$ да қайта ишлаб регенерация қилиш мумкин [14].

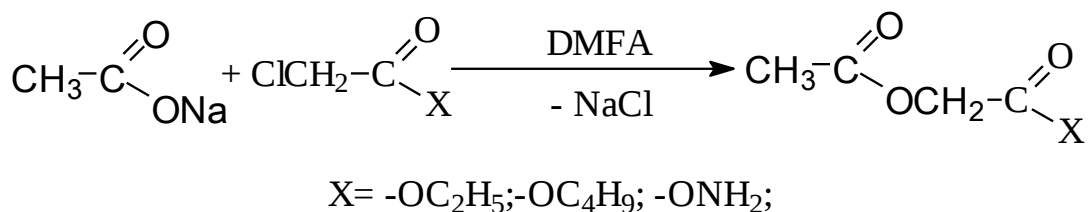
Арил diaзоний тузларининг изопрен билан мис(II) хлорид катализатори иштирокида реакция натижасида сирка кислотанинг арил пентен эфирлари олинган. Бунинг учун дастлаб арил diaзоний ацетатлар қуйидаги усулда синтез қилинган. 0,2 мол анилинга 108гр муз сирка

кислота ва 3,5гр мис(2) хлориддан иборат аралашма қўшилади. Ҳосил бўлган аралашмага тўхтовсиз аралаштириб турган ҳолда натрий нитритнинг 20%ли эритмаси қўшилади. Олинган аралашма 14г изопреннинг мис (II) хлорид гидрати ва 43мл ацетондан иборат аралашмага қўйилади. Реакция температураси бутун реакция давомида - 5° С атрофида бўлиши керак. Олинган маҳсулотнинг назарий унуми 78% ни ташкил этади [15].

Баъзи адабиётларда сирка кислота эфирларини олишнинг энг қулай усули сифатида спиртларнинг сирка ангидриди билан реакцияси келтирилган. Масалан, фенолни сирка ангидриди билан кислотали шароитда ациллаб фенилацетат олиш усули келтирилган [16].



Органик кимё кафедрасида бажарилган битирув ишида сирка кислотасининг хлорсирка кислота этил-, бутил эфирлари ҳамда амиди билан реакциялари ўрганилган [17].



Адабиётлар шарҳидан кўринадикки сирка кислота эфирларини олиш учун сирка кислота тузлари, сирка ангидрийдан фойдаланилган, шунингдек ушбу маълумотларда сирка кислотасини тегишли спиртлар билан кислоталар ёки кислотали катализаторлар иштирокидаги этерификация реакциясидан фойдаланилган. Лекин ушбу адабиётларда сирка кислота эфирларини Льюис кислоталари катализаторлигидаги этерификация реакциялари тўғрисида маълумотлар келтирилмаган.

ОЛИНГАН НАТИЖАЛАР ВА УЛАРНИНГ МУҲОКАМАСИ

Одатда 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, 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 ёки переэтерификация реакцияларини SiO_2 Al_2O_3 таркибли цеолит катализаторлари, E(OR)_n ($\text{E} - \text{Ti, Zr, Nb, Ta, V, Sb, As}$) тузилишли элементорганик бирикмалар иштирокидаги катализаторлар, шунингдек палладий метали иштирокидаги катализаторлар иштирокида олиб борилганлиги ҳақида ҳам маълумотлар келтирилган [14,18,19].

Ўзбекистон Миллий университети органик кимё кафедрасида бензой кислотасининг этил- ва метил- эфирларини саноат чиқиндисидан тўғридан-тўғри этерификация тегишли спиртлар билан концентрланган сульфат кислота билан этерификация қилиш ва олинган эфирларни $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида бензил спирти билан переэтерификация реакциялари ўрганилган ва юқори унум билан бензилбензоат олиш мумкинлиги кўрсатилган [19-20].

Кафедрада бажарилган магистрлик ишида фтал ангидридининг пропил, бутил ва бензил эфирлари билан этерификация реакцияси ўрганилган ва тегишли эфирларнинг ҳосил бўлиши кўрсатилган [21].

Юқорида таъкидлаб ўтилганидек сирка кислотасининг эфирлари асосан сирка кислотаси ва унинг ҳосилаларини тегишли спиртлар билан алкиллаш орқали олинади. Бу усуллардан маълум қисмини сирка

кислотасини спиртлар билан сульфат кислота иштирокидаги этерификация реакциялари ташкил этади. Адабиёт маълумотлари ҳамда кафедрада бажарилган ишларни таҳлил қилиш натижасида биз сирка кислотасининг этерификация реакцияларини кўпчиллик реакцияларда катализатор сифатида ишлатиладиган $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ иштирокида ўрганишни ўз олдимизга мақсад қилиб олдик.

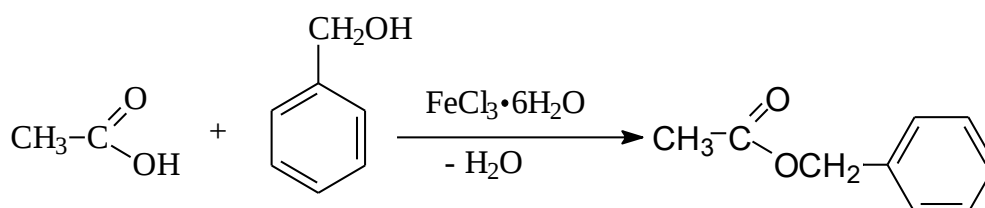
Бу катализаторнинг қулай тарафларидан бири реакцияларда жуда кам миқдорда ишлатилиши, қўлланилишининг қулайлиги ва арзонлигидир.

БЕНЗИЛАЦЕТАТ СИНТЕЗИ

Сирка кислотасининг бензил эфери ёқимли ҳидга эга бўлган рангсиз суюқлик. Одатда бензилацетат сирка кислотасини бензил спирти, сирка ангидриди ёки сирка кислота хлорангидриди билан реакциясидан олинади. Шунингдек бензилацетатни сирка кислота тузларига бензилхлорид таъсир эттириб ҳам олиш мумкин.

Сирка кислотасининг бензил спирти билан этерификация реакцияси концентрланган сульфат кислота иштирокида жуда осон кетсада реакцияда кўзланган маҳсулот билан бир қаторда қўшимча маҳсулотлар ҳам ҳосил бўлади. Буни бензил спиртининг кучли кислотали муҳитда смолаланиши билан ҳам тушунтириш мумкин. Шу сабабли олинadиган маҳсулот унути паст бўлади.

Биз сирка кислотасининг бензил спирти билан реакцияларини $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида турли хил вақт давомида ўргандик.



Реакциялар Дин-Старк сув йиғгичи билан жиҳозланган системада олиб борилди. Реакция сирка кислота: бензил спирти: катализатор

1:1,5:10⁻⁴ моль нисбатларда бензол эритувчиси шароитида 1-5 соат давомида олиб борилди. Реакция ҳарорати 70-72⁰С атрафида ушлаб турилди, чунки ушбу шароитда бензолнинг сув билан ҳосил қилган азеотроп аралашмаси ажралади.

Олинган натижалар қуйидаги жадвалда умумлаштирилган

2.1. жадвал

Сирка кислотасининг бензил спирти билан реакцияси маҳсулоти унумига реакция давомийлигининг таъсири

Реагентларнинг моль нисбатлари бензил спирти: сирка кислота: FeCl ₃ •6H ₂ O.	Реакциянинг давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %
1:1,5:10 ⁻⁴	1	53
1:1,5:10 ⁻⁴	2	66
1:1,5:10 ⁻⁴	3	79
1:1,5:10 ⁻⁴	4	87
1:1,5:10 ⁻⁴	5	88

Аввалги ишларда кузатилганидек реакция давомийлигининг ошиши билан маҳсулот унумининг ошиши ҳам кузатилади. Реакциялар асосан 4 соат давомида охиригача бориши кузатилди. Буни Дин-Старк асбобига йиғилаётган сув миқдорининг камайиши ёки умуман тўхташидан ҳам билиб олиш мумкин.

Ҳосил бўлган реакцион аралашмадан бензол ҳайдаб олинди ва қолдиқ сув насосида дефлегматорли колбада ҳайдаб ажратилди. Бунда 205⁰Сда ортикча бензил спирти, 212-214⁰Сда бензилацетат ҳайдаб

ажратилди. Ажратилган бирикма ёқимли ҳидга эга бўлган рангсиз суюқлик.

Юқоридаги тажрибада бензил спиртининг ортиқча олинishi кўзланган маҳсулотни ажратишда қийинчилик келтириб чиқариши мумкин. Чунки кўриниб турибдики бензил спиртининг қайнаш температураси анча юқори ва эфирнинг қайнаш температурасига яқин. Шу сабабли реакцияда сирка кислотасини ортиқча олиш бу қийинчиликни бартараф этиш имконини беради. Чунки ортиқча сирка кислотасини маҳсулотдан ишқор билан ювиш орқали осон ажратиш мумкин. Кейинги тажрибаларда биз сирка кислотасининг миқдорини бензил спиртига нисбатан 1,5 баравар кўпроқ олдик. Олдинги тажрибалардаги билан бир хил шароитда олиб борилган тажрибаларда маҳсулот унумининг деярли бир хил бўлиши кузатилди (88% унум 4 соатда).

Ушбу тажрибаларда сирка кислота миқдорининг ўзгариши маҳсулот унумига таъсирини ўрганиш мақсадида биз кейинги тажрибаларда сирка кислота миқдори ортишининг маҳсулот унумига таъсирини ўргандик.

2.2. жадвал

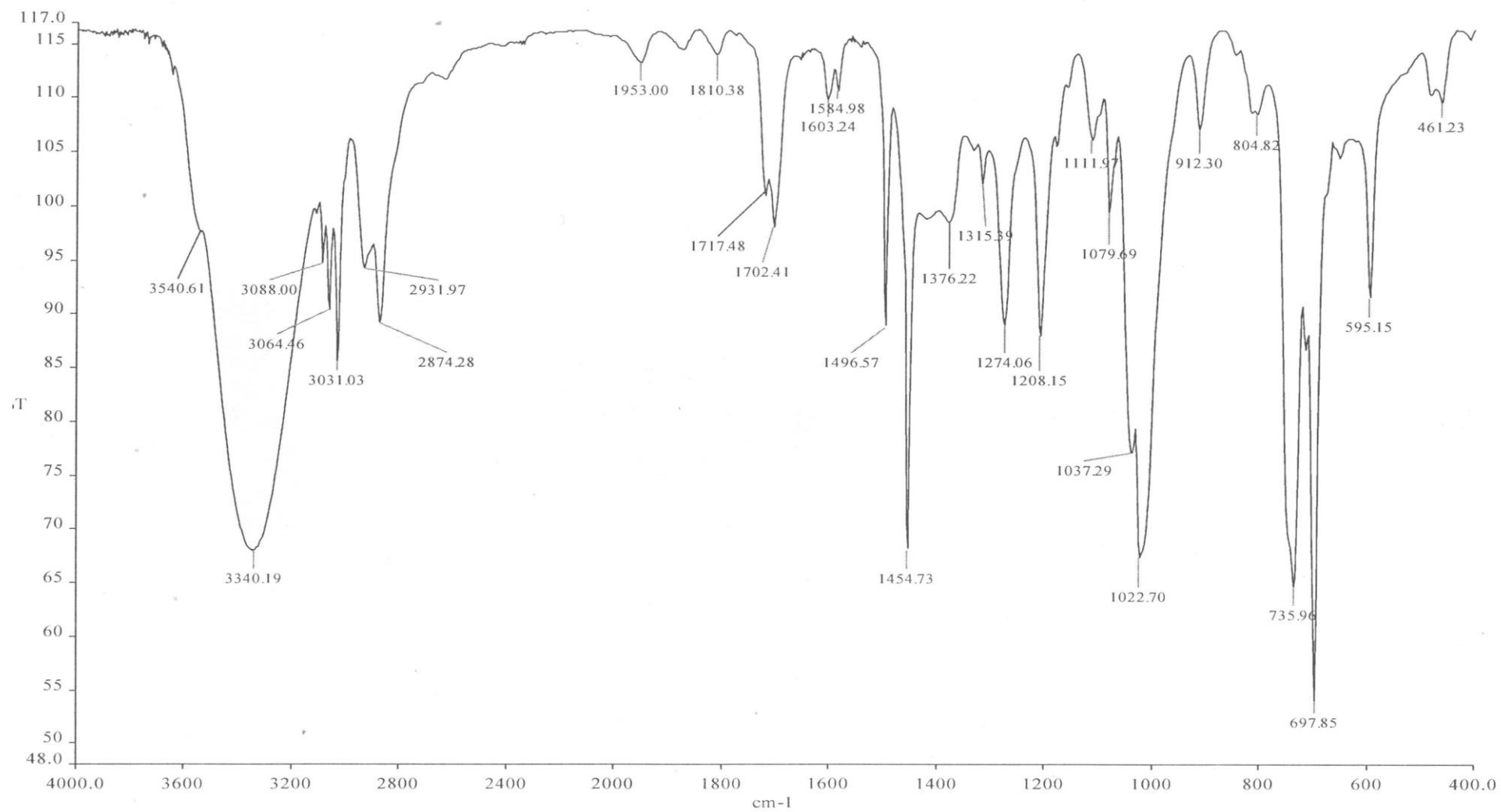
Сирка кислотасининг бензил спирти билан реакцияси маҳсулоти унумига сирка кислота миқдорининг таъсири.

Реагентларнинг моль нисбатлари бензил спирти: сирка кислота: $\text{FeCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$.	Реакциянинг давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %
$1:1:10^{-4}$	4	71
$1:1,25:10^{-4}$	4	77
$1:1,5:10^{-4}$	4	87
$1:2:10^{-4}$	4	88

1:3:10 ⁻⁴	4	88
----------------------	---	----

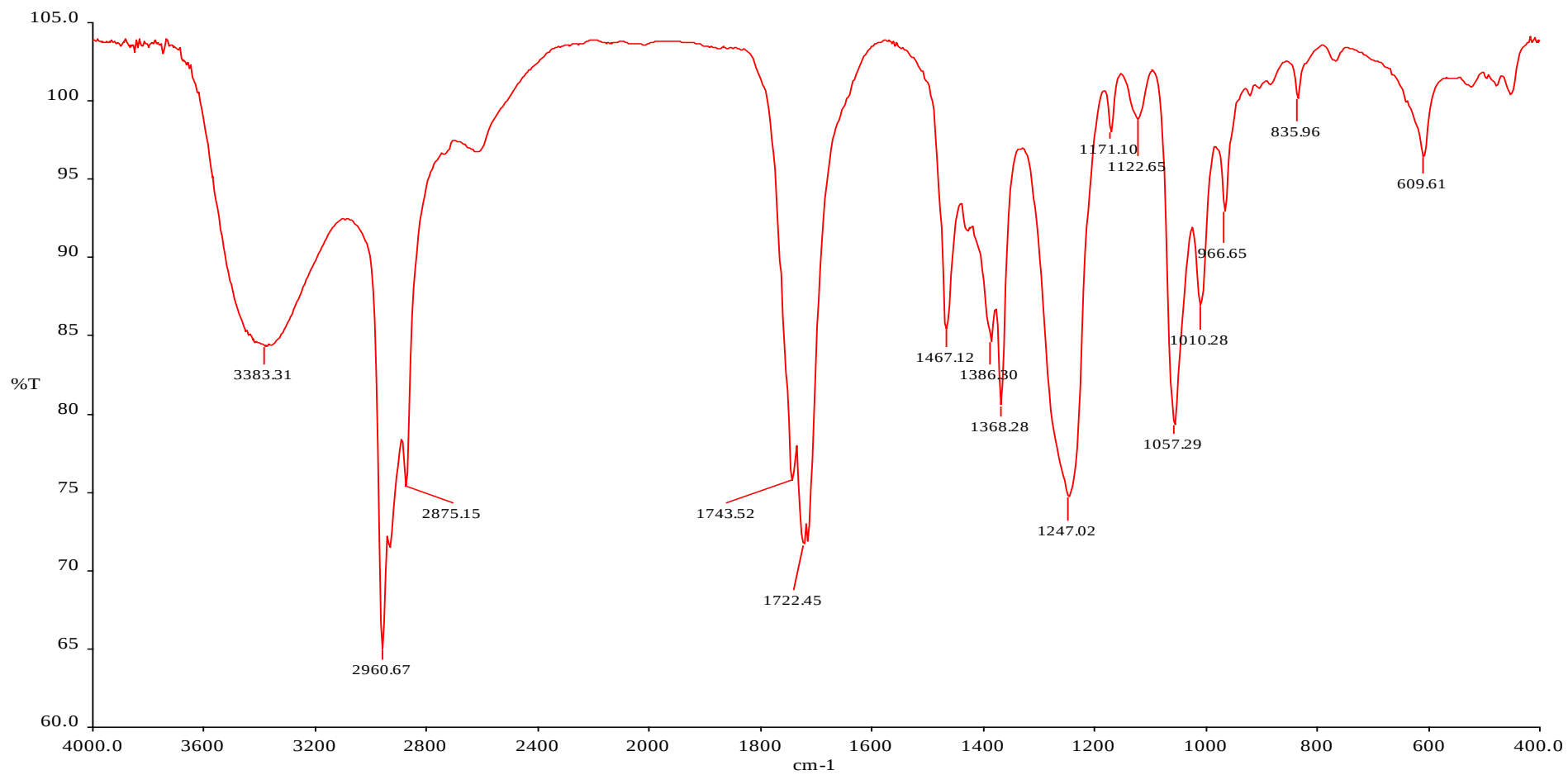
Тажриба натижаларидан кўринадикки сирка кислота миқдорининг ортиши маҳсулот унумининг ортишига сезиларли таъсир кўрсатади. Буни бензил спиртининг ортиқча сирка кислота иштирокида деярли тўлиқ реакцияга киришиши билан тушунтириш мумкин. Ҳақиқатдан ҳам реакция аралашмадан эфирни ажратиш пайтида бензил спиртининг ажралмаслиги унинг тўлиқ конверсияга учрашини асослайди.

Ўтказилган тажриба натижалари кўрсатиб турибдики, сирка кислотаси юқоридаги шароитда бензил спирти билан $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида реакцияга киришишиб бензилацетатни ҳосил қилади. Реакциянинг оптимал шароити сифатида реагентларнинг моль нисбатлари - бензил спирти: сирка кислота : катализатор 1:1,5:10⁻⁴ бўлганда 4 соат давомида олиб борилган тажрибаларни таклиф этиш мумкин. Кузатиш натижалари ва адабиёт маълумотлари шуни кўрсатдики ушбу тажрибалар устида илмий изланишлар олиб бориш ва катализатор таркибини ўзгартириш билан маҳсулот унумини ва реакция шароитларини яхшилаш мумкин бўлади.



Benzil spirit

Бензил спиртининг ИҚ спектри



Бензилацетатнинг ИҚ-спектри

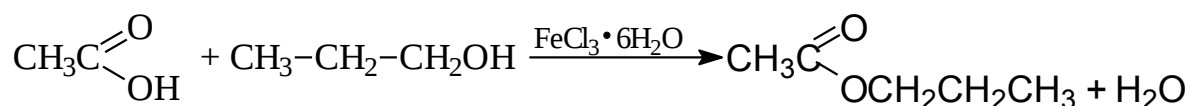
СИРКА КИСЛОТАСИНИНГ ПРОПИЛ, БУТИЛ ВА ИЗОАМИЛ СПИРТЛАРИ БИЛАН РЕАКЦИЯЛАРИ

Бензил спирти ароматик спирт бўлганлиги учун унинг этерификация реакцияларидаги реакция қобиляти нуклеофил агент сифатида алифатик спиртларга нисбатан паст бўлиши мумкин. Бундан ташқари спиртларнинг $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида этерификация реакциясига киришиш қобилятини солиштириш мақсадида биз, сирка кислотасининг пропил, бутил ва изоамил спиртлари билан реакцияларини ҳам ўргандик. Сирка кислотасининг ушбу эфирлари ҳам парфюмерия ва бошқа соҳаларда кенг ишлатилади. Айниқса изоамил ацетат нок эссенсияси сифатида маълум бўлиб, у озиқ овқат маҳсулотларига ҳид берувчи восита сифатида ишлатилади.

Сирка кислотасининг ушбу спиртлар билан реакциялари минерал кислоталар иштирокида кенг ўрганилган.

ПРОПИЛАЦЕТАТ СИНТЕЗИ

Сирка кислотасининг пропил спирти билан реакциялари дастлаб $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида юқоридаги тажрибалардаги сингари вақт ўзгариши билан олиб борилди. Ўтказилган тажрибалар шуни кўрсатдики реакцияни олиб боришдаги умумий қонуниятлар реакция натижасида ўзгармади, яъни вақт ошиши билан маҳсулот унумининг ошиб бориши кузатилди.



Олиб борилган тажриба натижалари қуйидаги жадвалда умумлаштирилган. Тажрибалар бензил спирти билан олиб борилган тажрибалар билан бир хил шароитида олиб борилди.

Сирка кислотасининг пропил спирти билан реакцияси маҳсулоти унумига
реакция давомийлигининг таъсири

Реагентларнинг моль нисбатлари пропил спирти: сирка кислота: $\text{FeCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$.	Реакциянинг давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %
$1:1,5:10^{-4}$	1	60
$1:1,5:10^{-4}$	2	71
$1:1,5:10^{-4}$	3	77
$1:1,5:10^{-4}$	4	78
$1:1,5:10^{-4}$	5	76

Пропил спирти билан олиб борилган тажрибалар натижасида аввалги реакциядан фарқ қилиб 3 соат давомида олиб борилган тажрибалар натижасида препаратив унумга эриши мумкинлиги аниқланди. Бунга асосий сабаб пропил спиртининг бензил спиртига нисбатан этерификация реакцияларига яхши киришиши билан тушунтирилиши мумкин.

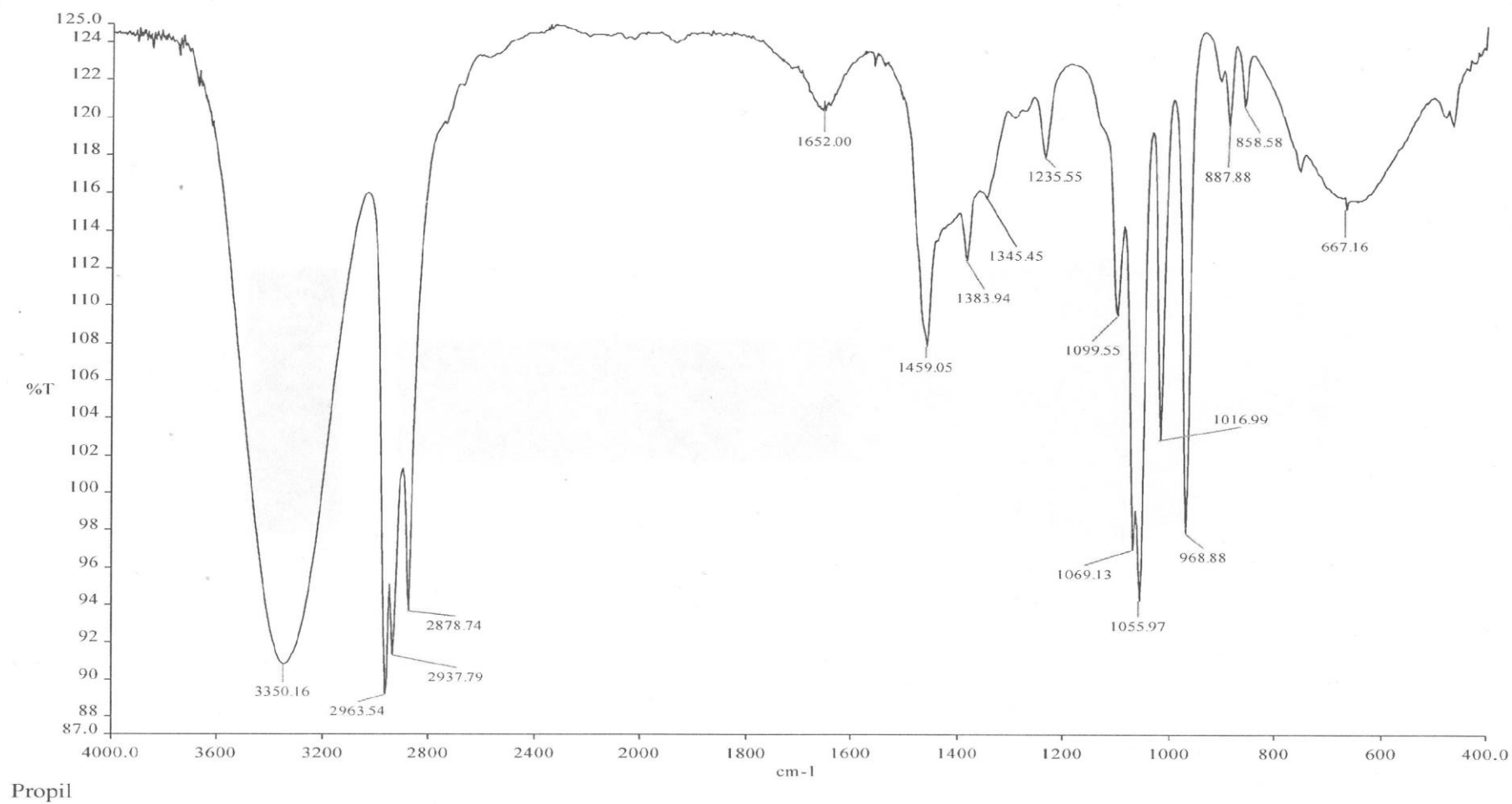
Реакция маҳсулотининг унумига сирка кислота миқдорининг таъсирини ўрганиш тажрибаларининг натижалари қуйидаги жадвалда келтирилган.

2.4-жадвал

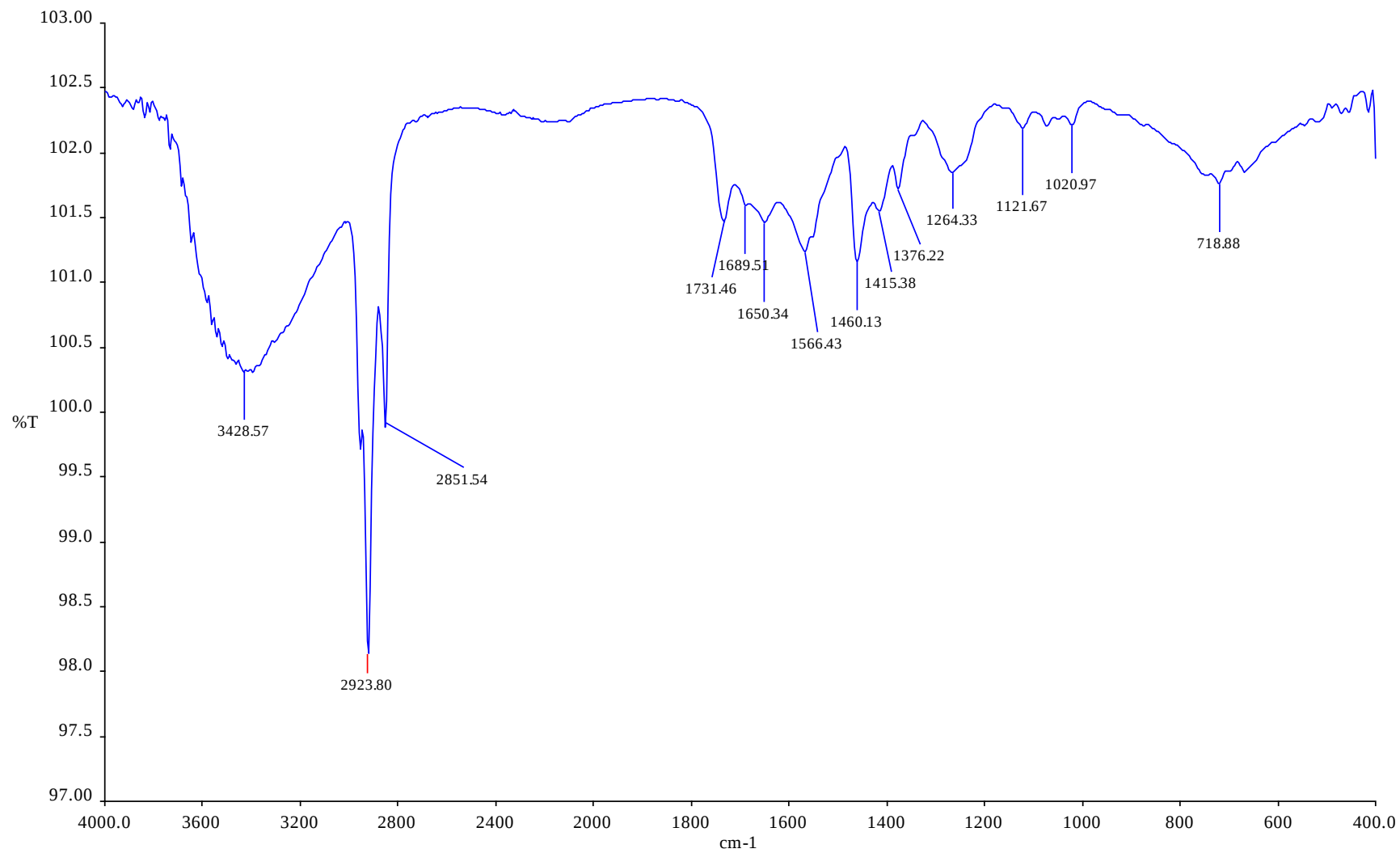
Сирка кислотасининг пропиол спирти билан реакцияси махсулоти унумига
сирка кислота миқдори таъсири

Реагентларнинг моль нисбатлари пропиол спирти: сирка кислота: $\text{FeCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$.	Реакциянинг давомийлиги, соат	Махсулот унуми, %
$1:1:10^{-4}$	4	55
$1:1,25:10^{-4}$	4	63
$1:1,5:10^{-4}$	4	78
$1:2:10^{-4}$	4	79
$1:3:10^{-4}$	4	78

Сирка кислота миқдорини ошириш натижасида олинган натижаларда ҳам кислота миқдорини спиртга нисбатан 1,5 баравар ортиқча олиш билан керакли натижага эришиш мумкинлиги аниқланди. Сирка кислота миқдорини янада ошириш махсулот унумининг сезиларли ошишига олиб келмади.



Пропил спиртининг ИҚ-спектри



Пропилацетатнинг ИҚ-спектри

БУТИЛАЦЕТАТ СИНТЕЗИ

Кейинги тажрибаларда бутил спиртининг сирка кислота билан этерификация реакцияларини $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида ўргандик. Маҳсулот унумига реакция давомийлигининг таъсири қуйидаги жадвалда келтирилган.

2.5-жадвал

Сирка кислотасининг бутил спирти билан реакцияси маҳсулоти унумига реакция давомийлигининг таъсири

Реагентларнинг моль нисбатлари бутил спирти: сирка кислота: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	Реакциянинг давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %
$1:1,5:10^{-4}$	1	60
$1:1,5:10^{-4}$	2	68
$1:1,5:10^{-4}$	3	74
$1:1,5:10^{-4}$	4	76
$1:1,5:10^{-4}$	5	76

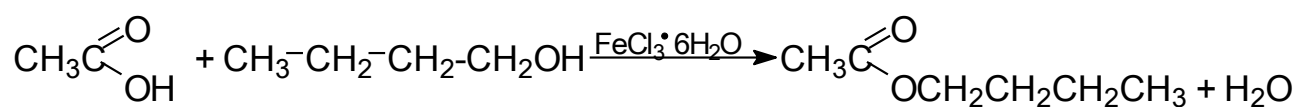
Ушбу тажрибалар бутил спиртининг пропил спиртига нисбатан ҳам реакцияга киришиш қобилиятининг бироз юқори бўлишини кўрсатди. Лекин вақт ошиши билан маҳсулот унумининг кескин ўзгариши кузатилмади.

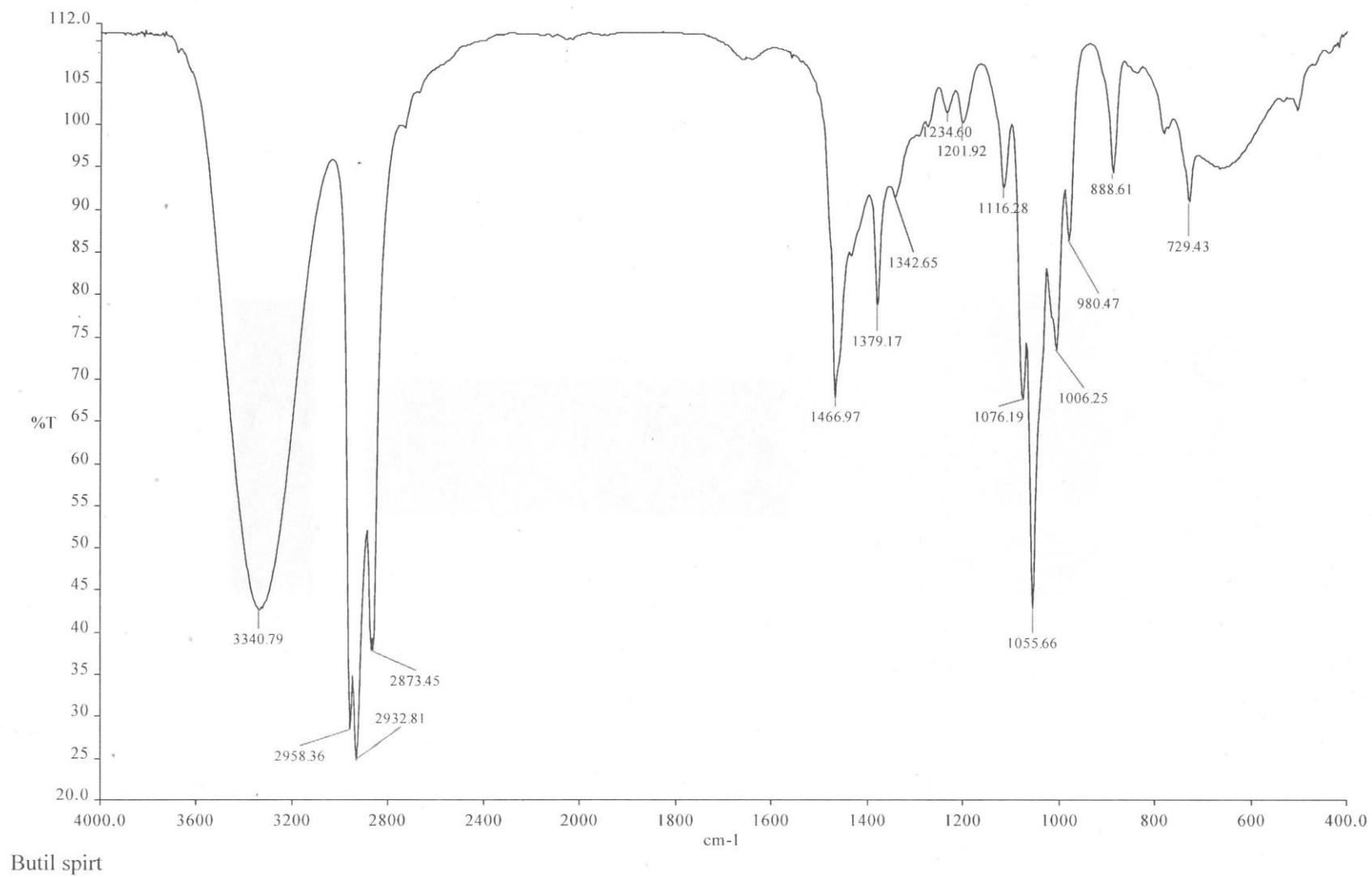
Сирка кислотаси миқдорини оширилганда ҳам ҳосил бўладиган эфир унуми пропил спиртидагига яқинлиги кўринди. Тажриба натижалари қуйидаги жадвалда умумлаштирилган.

Сирка кислотасининг бутил спирти билан реакцияси маҳсулоти унумига
сирка кислота миқдори таъсири

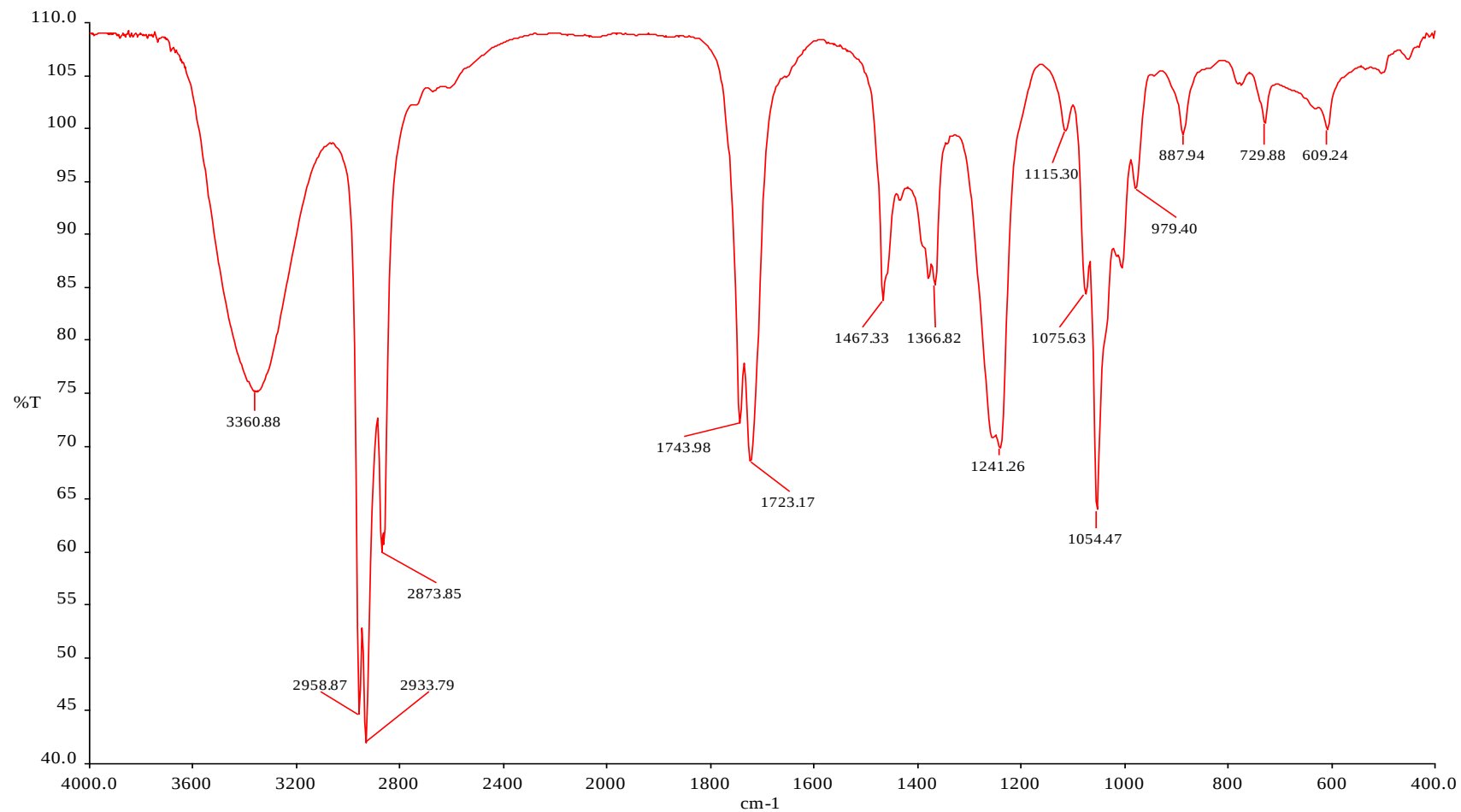
Реагентларнинг моль нисбатлари бутил спирти: сирка кислота: $\text{FeCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$.	Реакциянинг давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %
$1:1:10^{-4}$	4	65
$1:1,25:10^{-4}$	4	71
$1:1,5:10^{-4}$	4	76
$1:2:10^{-4}$	4	78
$1:3:10^{-4}$	4	77

Тажриба натижалари кўрсатадики сирка кислота миқдори ошиши билан маҳсулот унуми дасталки тажрибаларда сезиларли ошади сирка кислота миқдорини янада ошириш маҳсулот унумини кескин оширмайди





Бутил спиртининг ИҚ-спектри



Бутилацетатнинг ИҚ спектри

ИЗОАМИЛАЦЕТАТ СИНТЕЗИ

Алифатик спиртларда молекуляр масса ортиши билан реакция унумининг ошиши камайиши ёки бир хиллиги пропил ва бутил спиртининг реакцияларида кузатилди. Бунга спиртнинг молекуляр массаси ошишининг таъсирини ўрганиш учун биз изоамил спиртининг сирка кислотаси билан реакцияларини ўргандик.

2.7 жадвал

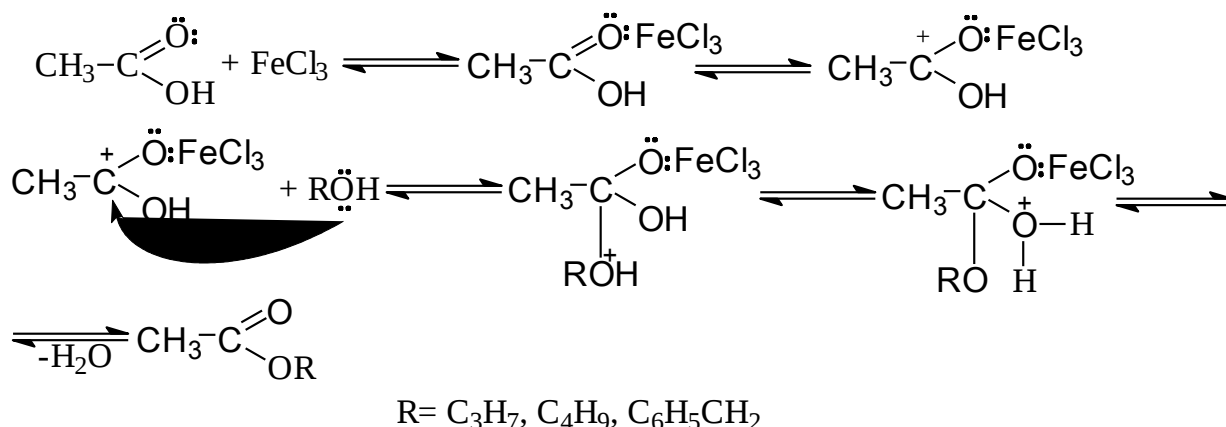
Сирка кислотасининг изоамил спирти билан реакцияси маҳсулоти унумига реакция давомийлигининг таъсири

Реагентларнинг моль нисбатлари изоамил спирти: сирка кислота: $\text{FeCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$.	Реакциянинг давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %
$1:1,5:10^{-4}$	1	38
$1:1,5:10^{-4}$	2	44
$1:1,5:10^{-4}$	3	57
$1:1,5:10^{-4}$	4	68
$1:1,5:10^{-4}$	5	69

Тажрибалардан хулоса қилиш мумкинки ушбу спиртларнинг сирка кислотаси билан реакциясини $\text{FeCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида олиб бориш мумкин ва ушбу реакцияларда ижобий натижаларга эришиш мумкин.

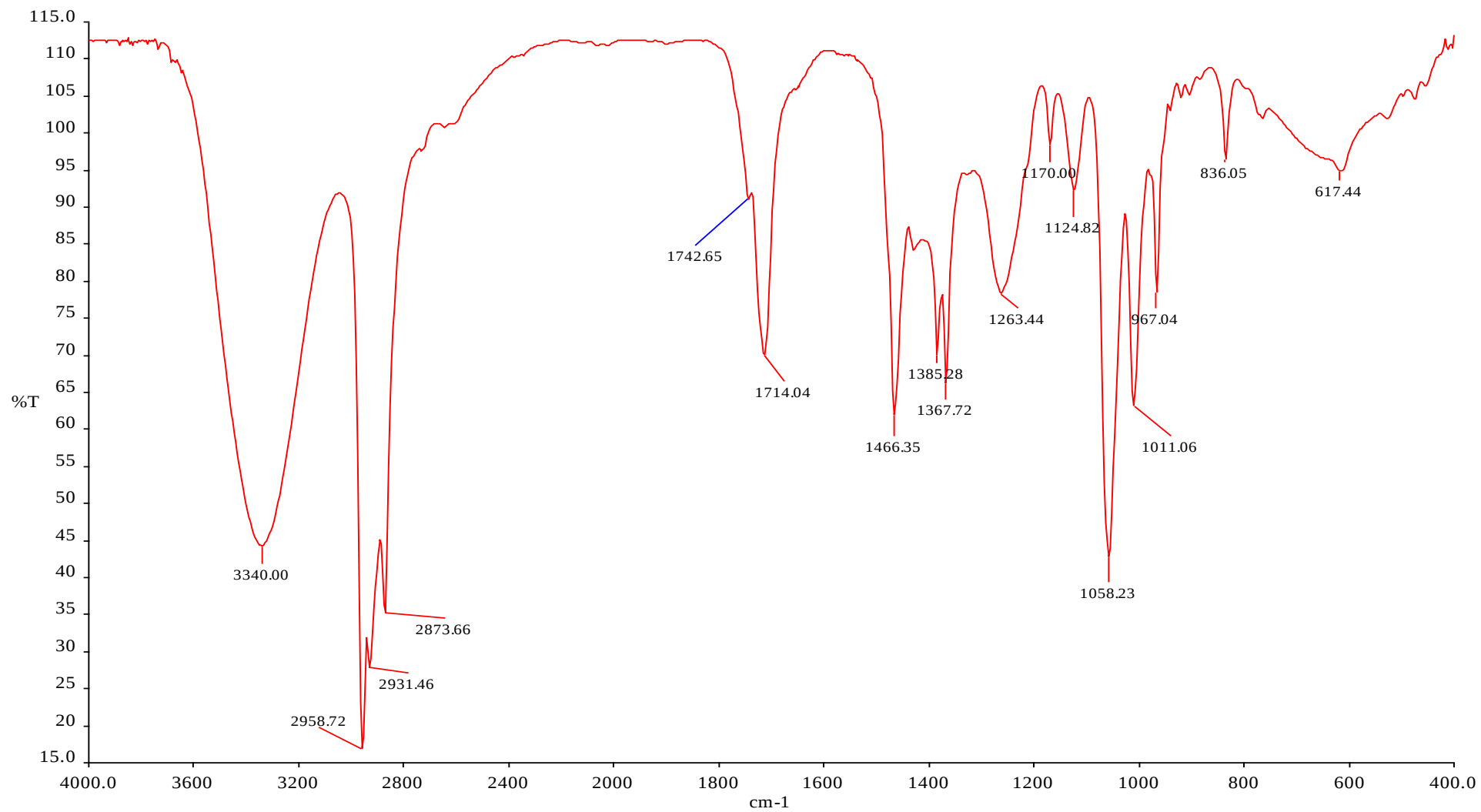
Реакцияда Fe^{+3} катионининг сирка кислота молекуласи билан протон каби комплекс ҳосил қилиши билан тушунтириш мумкин.

Реакциянинг умумий механизмини қуйидаги схема ёрдамида тасвирлаш мумкин.



Схемадан кўринадики реакцияга киришаётган спирт молекуласидаги кислород атомининг нуклеофиллиги реакциянинг охирги босқичида катта аҳамият касб этади. Минерал кислоталар иштирокидаги катализдан фарқ қилиб FeCl₃•6H₂O иштирокида сув ажралиб чиқиши натижасида алкен ҳосил бўлиши кузатилмайди.

Тажриба натижаларини таққослаганда реакция маҳсулотининг унуми бензил спиртида бошқа спиртлардагига нисбатан юқори бўлиши, алифатик спиртларда эса молекуляр массанинг ортиб бориши билан унумнинг камайиши кузатилди. Буни спирт молекуляр массасининг ошиши билан сирка кислотага нисбатан спирт молекуласининг катализатор билан осон комплекс ҳосил қилиши билан тушунтириш мумкин.



Изоамилацетатнинг ИҚ-спектри

3. ТАЖРИБАЛАР БЎЛИМИ

3.1. Дастлабки моддалар

1. Сульфат кислота, конц. $d = 1,84 \text{ г/см}^3$, конц. «К.Т.».
2. 1.Бензол (абс). қайн. т. 79°C ; $n_D^{20} = 1,5008$. Адабиёт бўйича [24]: қайн. т. 80°C ; $n_D^{20} = 1,5011$.
3. 2.Бензол, ҳайдаб тозалаб ишлатилди. $T_K = 79^{\circ}\text{C}$ $n_D^{20} = 1,5008$ [24].
4. Этил спирти $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, қайн. т. 78°C ; $n_D^{20} = 1,3590$ Адабиёт [24] бўйича қайн. т. $78,5^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1,3611$
5. Сирка кислота CH_3COOH қайн.т. 118°C ; $n_D^{20} = 1,3711$ Адабиёт [24] бўйича қайн. т. $117,8^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1,3715$.
6. Бутил спирти $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ қайн.т. $117,4^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1,3993$
7. Бензил спирти т. $204\text{-}205^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1,5390$. Адабиёт бўйича [24]: қайн. т. $205,4^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1,5396$
8. Пропил спирти ҳайдаб тозалаб ишлатилди қайн.т. $97\text{-}98^{\circ}\text{C}$; Адабиёт бўйича [24]: қайн. т. $97,4^{\circ}\text{C}$;
9. Бутил спирти ҳайдаб тозалаб ишлатилди қайн.т. $97\text{-}98^{\circ}\text{C}$; Адабиёт бўйича [24]: қайн. т. $97,4^{\circ}\text{C}$;
10. Изоамил спирти ҳайдаб тозалаб ишлатилди қайн.т. $97\text{-}98^{\circ}\text{C}$; Адабиёт бўйича [24]: қайн. т. $97,4^{\circ}\text{C}$;
11. Этил спирти. $T_K = 78^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1,3590$
12. Кристалл сода- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ «К.Т.»
13. Натрий гидрокарбонат, NaHCO_3 «К.Т.»

Синтез қилинган моддаларнинг ИҚ-спектри SPECORD-75IR ва Avator 360 маркали спектрофотометрларда $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ соҳа оралиғида олинди.

3.2. ЭРИТУВЧИЛАРНИ ТОЗАЛАШ

Бензолни тозалаш

Бензолда ортиқча миқдорда (0,02%) тиофен ва бошқа аралашмалар бўлади. Бензолдаги тиофенни (қайнаш температураси 84°C) ҳфйдаш 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.

РЕАГЕНТЛАРНИ ТОЗАЛАШ

Бензил спиртни тозалаш.

Туби юмалоқ колбага 100мл тозаланадиган бензилспиртни солиб, колбанинг ён найчасига пастга қия қилиб совутгични улаб, юқори ҳароратда яъни $203-208^{\circ}\text{C}$ бошқа аралашмалардан тозалаш мақсадида ҳайдаб олдим.

Тоза бензилспирт рангсиз, суюқ модда бўлиб, қайнаш температураси адабиётлар бўйича $205,4^{\circ}\text{C}$ (760 мм. сим. уст) ни ташкил этади.

Пропил спиртни тозалаш.

Туби юмалоқ колбага 100 мл тозаланадиган пропил спиртини солиб, колбанинг ён найчасига пастга қия қилиб совутгични улаб, юқори ҳароратда яъни $97-98^{\circ}\text{C}$ да бошқа аралашмалардан тозалаш мақсадида ҳайдаб олдим.

Тоза пропил спирт рангсиз, суюқ модда бўлиб, қайнаш температураси адабиётлар бўйича $97,4^{\circ}\text{C}$ (760мм.сим.уст) ни ташкил этади.

Бутил спиртни тозалаш.

Туби юмалоқ колбага 100 мл тозаланадиган бутанолни солиб, колбанинг ён найчасига пастга қия қилиб совутгични улаб, юқори хароратда яъни 116-120 °С бошқа аралашмалардан тозалаш мақсадида ҳайдаб олдим.

Тоза бутил спирт рангсиз, суюқ модда бўлиб, қайнаш температураси адабиётлар бўйича 118⁰С (760 мм. сим. уст) ни ташкил этади.

Изоамил спиртни тозалаш.

Туби юмалоқ колбага 100 мл тозаланадиган изоамил спиртини солиб, колбанинг ён найчасига пастга қия қилиб совутгични улаб, юқори хароратда яъни 129-132⁰С да бошқа аралашмалардан тозалаш мақсадида ҳайдаб олдим.

Тоза и-амил спирт рангсиз, суюқ модда бўлиб, қайнаш температураси адабиётлар бўйича 130.5⁰С (760мм.сим.уст) ни ташкил этади.

3.3. ИШ МЕТОДИКАСИ

СИРКА КИСЛОТАСИНИНГ БЕНЗИЛ, ПРОПИЛ, БУТИЛ, ИЗОАМИЛ ЭФИРЛАРИНИ ОЛИШ МЕТОДИКАСИ

Тескари совуткичга уланган, ҳажми 100 мл бўлган туби юмалоқ колбага сирка кислотасидан 8,6 мл(0,15 моль), 10,3 мл (0,1 моль) бензил спирти ва 20 мл (0,2моль) бензол ҳамда катализатор сифатида FeCl₃•6H₂O дан 0,02705 гр (10⁻⁴ моль) солдик ва реакция натижасида ажралиб чиқадиган сув катализаторни фаоллигини пасайтирмаслик учун колбага Дин-Старк сув йиғгичи ўрнатиб, унга бензол солдик натижада ажралиб чиққан сувнинг зичлиги бензол зичлигидан катта бўлганлиги сабабли идиш тубига йиғила боради. Реакцияни сув ажралиши тўхтагунча давом эттирдик. Реакцияни қайнаш температурасида 72-74⁰С атрофларида 5 соат давомида

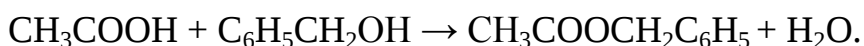
олиб бордик ва тухтатдик. Реакция аралашмаси совугандан кийин ортиқча сирка кислотадан, спиртдан ва эритувчидан тозалаш учун дастлаб унга сув қўшиб экстракция қилиш учун аралаштирдик, аралашма ёғсимон ва сувлик қисмга ажралди ва ёғсимон қисмни ажратиб олдик. Ёғсимон қисмдаги эфирни тўлиқ ажратиб олиш учун еса вакуумли сув насосида ҳайдаб тозалаб олиш учун тайёрланди ва вакуумли сув насосда дастлаб бензол, сўнгра реакцияга киришмай қолган бензил спиртини ҳайдаб олинди.

Худди шу тартиб асосида пропил, бутил ва изо-амил спиртларини сирка кислотаси иштирокида тегишли эфирларини синтез қилишга эришдик.

Бензилацетат олиш

1-тажриба

Реакция тенгламаси қуйидагича:



Реакцияга олинди:

Сирка кислота	9 гр (8,6 мл)	(0,15 моль)
Бензил спирт	10,8 гр (10,3 мл)	(0,1 моль)
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,02705 гр	(10^{-4} моль)
Бензол	15,6гр(20 мл)	(0,2моль)

Моддаларнинг моль нисбатлари:

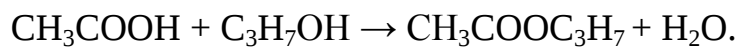


Бензилацетат унуми 13,05 гр (87%).

Пропилацетат олиш

1-тажриба

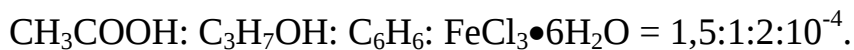
Реакция тенгламаси қуйидагича:



Реакцияга олинди:

Сирка кислота	9 гр (8,6 мл)	(0,15 моль)
Пропил спирт	6 гр (7,5 мл)	(0,1 моль)
$\text{FeCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$	0,2705 гр	(10^{-4} моль)
Бензол	15,6 гр (20 мл)	(0, 2моль)

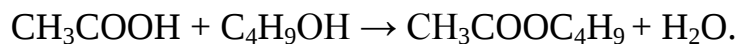
Моддаларнинг моль нисбатлари:



Пропилацетат унуми 7,86 гр (77%).

Бутилацетат олиш

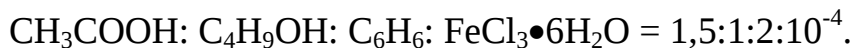
1-тажриба



Реакцияга олинди:

Сирка кислота	9 гр (8,6 мл)	(0,15 моль)
Бутил спирт	7,4 гр (9,15 мл)	(0,1 моль)
$\text{FeCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$	0,2705 гр	(10^{-4} моль)
Бензол	15,6 гр (20 мл)	(0, 2моль)

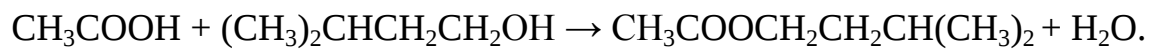
Моддаларнинг моль нисбатлари:



Бутилацетат унуми 8,82 гр (76%).

Изоамилацетат олиш

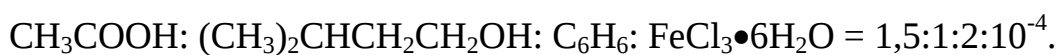
1-тажриба



Реакцияга олинди:

Сирка кислота	9 гр (8,6 мл)	(0,15 моль)
Изоамил спирт	10,8 гр (10,3 мл)	(0,1 моль)
$\text{FeCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$	0,2705 гр	(10^{-4} моль)
Бензол	15,6 гр (20 мл)	(0, 2моль)

Моддаларнинг моль нисбатлари:



Изоамилацетат унуми 10,2 гр (68 %).

ХУЛОСАЛАР

1. Сирка кислотасининг бензил, пропил, бутил ва изоамил спиртлари билан реакцияси $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида ўрганилди.

2. Маҳсулот унумига реакция давомийлиги, ва кислота миқдорининг таъсири ўрганилди.

3. Олинган натижаларни таққосланди ва бензил спирти билан олиб борилган тажрибаларда унумнинг юқори бўлиши кўрсатилди.

4. Алифатик спиртларда молекуляр масса ортиши билан эфир унумининг пасайиши аниқланди Синтез қилинган бирикмаларнинг тузилишини ИҚ-спектроскопия усули ёрдамида тасдиқланди ва таҳлил қилинди.

Олинган натижалар асосида 2 та маъруза тезиси чоп этилди. Бензил ацетат олиш натижаси билан VI Республика инновацион технологиялар ва лойиҳалар кўргазмасида қатнашилди.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

1. Патент СССР.857108. Способ получения бензилацетата.// Макин С.М. и др. 1981 г.
2. Патент СССР. 1616895. Способ получения бензилацетата.// Морлян Н.М. и др./1990 г.
3. Патент Р.Ф. 2059606. Способ получения бензилацетата.// Шахтактинский Т.Н. и др. /1996 г.
4. Патент СССР 1632962. //α-Хлорэтиловый эфир 4-фторуксусной кислоты в качестве гаметоцида для пшеницы./ Федин. М.А. и др. 1991 г.
5. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: “Химия”, 1968 г. С 285.
6. Патент 2027699 Российской Федерации Способ получения 2-этоксиэтилового эфира уксусной кислоты //Сучков Ю.П.,Истомин Л.В.Староверов Д.В. 1995г.
7. Патент РФ. 2062266.// Способ получения 2-этоксиэтилацетата./Кульчицкая Татьяна Юрьевна, Мозжухина Татьяна Николаевна и др.1987 г.
8. Патент РФ. 2464089. Катализатор и способ получения винилацетата из уксусной кислоты и ацетилен. // Зотов Р.А. и др. 2001 г.
9. Патент РФ. 2017717. Способ получения 3,5-дитретбутил-4-гидроксibenзилацетата.// Чугунов Ю.В. и др. 1994 г.
10. Патент СССР. 1587041. Способ получения аллиловых эфиров.// Казарян П.И. и др. 1990 г.
11. Патент 2176239 Российской Федерации Способ получения вторбутилацетата// Ланге С.А.,Пуринг М.Н.,Сайфетдинова Р.В. 2001г.

12. Патент 2045513 Российской Федерации // Способ получения сложных эфиров //Энтони Джозеф Папа[US],Дэвид Роберт Брайант[US] 1995г.
13. Патент Российской Федерации. 2170724.// Способ получения метилацетата и катализатор для его осуществления.// Волкова Г.Г.,Егорова Л.С.,Пиндюрина Л.Е.,Юрьева Т.М. 2001г.
14. Патент Российской Федерации 2098403 // Способ получения сложных эфиров уксусной кислоты // Ланге Самоил Абрамович,Фоменко Валентина Николаевна 1998 г.
15. Патент Российской Федерации. 186431 Способ получения арилпентеновых эфиров уксусной кислоты //В. Т. Бурмистров, М. Я. Романкевич 1996г.
16. Травень В.Ф. Органическая химия.//Учебник для ВУЗов. М.: “Академкнига” 2004 г. Т. 2. С-239.
17. Қўлдошев Б.Н. Натрий ацетатнинг монохлорацетамид ва монохлорэтилацетат билан реакцияларини ўрганиш./ Малакавий битирув иши. Тошкент 2013.
- 18 М.И. Силинг, Т.Н. Ларичева. Соединения титана как катализаторы реакций этерификации и переэтерификации.//Успехи химии. 65.(3) 1996 г. С.279-304.
19. 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.
20. Пат. Узбекистан. IAP 02923. Способ получения бензилбензоата./Таджимухамедов Х.С., Ахмедов Х.С., Холиков Т.С., Ражабова Х.А //Uz Бюлл№6, 2005.

21. Пат. Узбекистан. IAP 03108. Способ получения эфиров бензойной кислоты./Таджимухамедов Х.С., Ахмедов Х.С., Холиков Т.С.//Uz Бюлл№4, 31.08. 2006.
22. Сапаров А.А. Фтал кислотасининг дипропил, дибутил, дибензил эфирларининг синтези. Магистрлик диссертацияси. Тошкент 2012 йил.
24. Справочник. Свойства органических соединений.// Под ред. А.А. Потехина. -Л.: Химия, 1984 г..