

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI

QARSHI DAVLAT UNIVERSITETI
KIMYO KAFEDRASI

Gulova Nilufar SHukrullayevaning

“5440400-Kimyo” ta‘lim yo‘nalishi bo‘yicha
bakalavr darajasini olish uchun

**Dimetiletinilkarbinolning to‘yinmagan karbon kislotalar
bilan reaksiyasini o‘rganish**

mavzusida yozgan

BITIRUV MALAKAVIY ISHI

Ilmiy rahbar:

M.K.Sodiqov

“Himoyaga tavsiya etilsin”

Tabiatshunoslik va geografiya fakulteti

Dekani: _____ dots.B.Xo‘jamqulov

«____» _____ 2012 yil

Qarshi-2012

MUNDARIJA

bet

KIRISH.....	3
 I BOB. ADABIYOTLAR SHARHI	
1.1. Atsetilen va uning hosilalari sintezi.....	6
1.2. Atsetilen spirtlari asosida efirlar sintezi.....	25
 II BOB. TAJRIBA KISM	
2.1. Boshlang'ich moddalar.....	29
2.2. Dimetiletinilkarbinolni Favorskiy va Grinyar-Iotsich usullari asosida olish.....	31
2.3. Dimetiletinilkarbinolni akril kislotasi bilan murakkab efirini olish usuli.....	33
 III BOB. OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI	
3.1. Dimetiletinilkarbinolni olish.....	34
3.1.1. Favorskiy usuli asosida dimetiletinilkarbinolni olish.....	34
3.1.2. Grin'yar-Iotsich usulida dimetiletinilkarbinolni olish.....	37
3.2. Dimetiletinilkarbinolning akril efirini olish.....	38
3.3. Sintez qilingan birikmalarning kvant-kimyoviy xossalari.....	43
3.4. Dimetiletinilkarbinol va uning vinil hosilalari sintezi reaksiyalari mexanizmi.....	48
 XULOSA	 51
 FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.....	 52

KIRISH

Hurmatli prezidentimiz Islom Karimov O'zbekiston Respublikasi Oliy Majlisi Qonunchilik palatasi va Senatining qo'shma majlisida «Mamlakatimizni modernizatsiya qilish va kuchli fuqarolik jamiyati barpo etish ustivor maqsadimizdir» mavzusida fikrlarini bayon etdilar.

Olimy Majlisning qonun ijodkorligi faoliyatida mamlakatimizda iqtisodiy sohada amalga oshirilayotgan tarkibiy o'zgarishlarni, qulay investission muhitini shakllantirish, ishlab chiqarishni modernizatsiya qilish va texnik qayta jihozlash, bank, moliya tizimini rivojlantirishni normativ huquqiy jihatdan ta'minlash masalalari alohida o'rin egalladi.

Iqtisodiy islohotlarni qonuniy jihatdan ta'minlashga yo'naltirilgan bir qator tadbirlar 2009-2012-yillarga mo'ljallangan, jahon moliyaviy-iqtisodiy inqirozining salbiy oqibatlarini imkon qadar kamayishiga qaratilgan inqirozga qarshi choralar dasturini samarali amalga oshirishni huquqiy ta'minlash, dunyodagi sanoqli davlatlar qatorida O'zbekistonga iqtisodiyotning barqaror o'sish sur'atlarini saqlab qolish va aholining real daromadlarini oshirish imkonini beradi.

Uzoq muddatli istiqbolga mo'ljallangan, mamlakatimizning salohiyati, qudrati va iqtisodiyotimizning raqobatdoshligini oshirishda hal qiluvchi ahamiyat kasb etadigan navbatdagi muhim ustuvor yo'nalish-bu asosiy yetakchi sohalarni modernizatsiya qilish, texnik va texnologik yangilash, transport va infrotuzilma kommunikatsiyalarini rivojlantirishga qaratilgan strategik ahamiyatga molik loyihalarni amalga oshirish uchun faol investitsiya siyosatini olib borishdan iborat.

Fuqarolarning o'zini-o'zi boshqarish organlarining jamiyat va davlat qurilishi tizimidagi huquq hamda vakolatlarini kengaytirishga qaratilgan qonunchilikni takomillashtirish masalasi ustuvor yo'nalishga aylanishi zarur [1].

Asosiy vazifamiz-vatanimiz taraqqiyoti va xalqimiz farovonligini yanada yuksaltirishdir.

2010 yilda o'z oldimizga quyayotgan yuksak maqsad, vazifa va rejalar qanday og'ir bo'lmasin, bularning barchasi, avvalo mamlakatimizning taraqqiy topgan davlatlar qatoriga chiqishi yangi qadamdir [2].

Hozirgi vaqtda vinil guruhi tutgan organik birikmalarning xalq xo'jaligida, monomerlar olishda asosiy mahsulotlar ishlab chiqarish muhim ahamiyat kasb etadi. Shu jumladan, aminlar asosida olinadigan vinil birikmalar asosan, maxsus sorbentlar hisoblangan polimerlar olishda, insektitsidlar, pigmentlar, dorivor moddalar va biologik faol birikmalar olish mumkin. Ma'lumki, faol vadorod atomi tutgan organik birikmalarni atsetilen ishtirokida vinillash jarayoni bir muncha qulay va umumiy hisoblanadi. Bunday organik birikmalar qatoriga spirtlar, fenollar, aminlar, karbon kislotalar va boshqalar kirishi mumkin.

Ishning dolzarbligi va ilmiy ahamiyati. Atsetilen uglevodorodlarining olishning asosiy manbalari neft, gazokondensat, yo‘ldosh va tabiiy gazlardir. O‘zbekiston bunday mahalliy, tabiiy boyliklarning zahiralarga boyligi sababli bu soha bo‘yicha kimyo sanoatini yanada rivojlantirishini katta istiqbollari bor. Shuni ham ta’kidlash joizki, Respublikamizda “Navoiy-Azot” sanoat birlashmasida tabiiy gazdan atsetilen olishni, eng zamonaviy texnologik jarayoni o‘zlashtirilgan va har yili 30 ming tonnaga yaqin atsetilen, hamda u asosida akrilonitril, sirka aldegid va kislotasi ishlab chiqarilmoqda.

Atsetilen spirtlari, jumladan atsetilen spirti dimetiletinilkarbinol va uning hosilalari turli sohalarda keng miqyosida qo‘llaniladi. Bunday birikmalar qishloq xo‘jaligida biologik faol modda sifatida, meditsinada og‘riqni qoldiruvchi va tinchlantiruvchi preparat sifatida, kimyo sanoatida, organik sintezda boshlang‘ich modda, kimyoviy va biokimyoviy korroziyaga qarshi ingibitor, radiotexnikada yuqori sifatli erituvchi va yarimo‘tkazgich sifatida hamda boshqa sohalarda foydalaniladi.

Favorskiy va Grin‘yar-Iotsich usullari asosida atsetilen spirtlarini sintez qilish keng tarqalgan.

Hozirgi paytda kimyogarlar ham murakkab hisoblash texnikalarini kimyoviy jarayonlarni o‘rganishga qo‘llash imkoniyatiga ega. Bunday hisoblash texnikalari va turli dasturlarni rivojlanishi ilmiy yangiliklarni yanada rivojlantirishga, kimyoviy jarayonlarni kompyuterda modellashtirish kabilarni olib borishga imkon yaratadi.

Ishda dimetiletinilkarbinolni akril kislotasi bilan eterifikatsiya reaksiyasi o‘rganildi, jarayonlarni olib borishning muqobil sharoiti topildi. Maxsulot unumiga katalizator va erituvchi tabiati hamda miqdori, boshlang‘ich moddalar mol miqdorlari nisbati, reaksiya davomiyligi va harorat ta’siri o‘rganildi. Aromatik atsetilen spirti va ularning vinil hosilalari olinishi ko‘rsatildi.

Sintez qilingan dimetiletinilkarbinol va uning vinil efirlari molekularining fazoviy tuzilishi, molekulalarda zaryadlarning va elektron zichlikning taqsimlanishi o‘rganildi, birikmalarning kvant-kimyoviy kattaliklari STAT dasturining kvant-kimyoviy RMZ yarim empirik usuli yordamida aniqlandi. Atsetilen spirti va uning akril kislota efirlari sintezi jarayonini matematik modellashtirish o‘rganildi.

Favorskiy, Grinyar-Iotsich usullari asosida dimetiletinilkarbinol sintezi va uning akril kislotasi bilan eterifikatsiya reaksiyalari mexanizmlari taklif etildi. Aromatik atsetilen spirtining mikrobiologik faolligi o‘rganildi.

Olingan birikmalarning tuzilishi IQ- va PMR- spektroskopik usullar yordamida isbotlandi.

Ishning maqsadi. Favorskiy va Grinyar-Iotsich usullari asosida mos ravishda atsetilen spirti sintez qilish, uning hosil bo‘lishiga harorat, reaksiya davomiyligi, katalizator tabiati va

boshlang'ich moddalar mol nisbati ta'sirlarini o'rganishdan iborat. Undan tashqari olingan spirtning akril kislotasi bilan eterefikatsiya reaksiyasi natijasida murakkab efiri sintez qilish. Jarayon borishiga boshlang'ich moddalar mol nisbatlari, xarorat, reaksiya davomiyligi va katalizatorlar ta'sirlarini aniqlash. Reaksiyalarning kinetikasini va sintez qilingan birikmalarning hosil bo'lish mexanizmini tadqiq qilish, shuningdek ularni qo'llanish sohalarini izlash.

I BOB. ADABIYOTLAR SHARHI

1.1. Atsetilen va uning hasilari sintezi

Atsetilen uglevodorodlari sintez kilishning turli xil usullari mavjud lekin, bevosita atsetilenni olishning bir nechta asosiy yo'llari bor:

1. Atsetilenni birinchi marta 1836 yilda E.Devi yoritish gazi tarkibida topadi. Taxmin qilinishicha u to'yingan uglevodorodlarning krekingi natijasida xosil buladi.

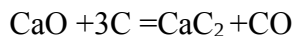
2. 1862 yilda M.Bertlo atsetilenni bevosita vodorod va ko'mirdan oladi. Buning uchun u vodorod gazi muxitida ko'mir elektrodlar orasida elektr yoyi hosil kiladi.



3. Eng axamiyatli usullardan biri atsetilenni CaC_2 dan olish bo'lib, u 1862 yilda F.Vyoller tomonidan yaratilgan. Bunda CaC_2 ga suv ta'sir qilinadi:



O'z navbatida CaC_2 birinchi marta 1839 yilda kuydirilgan oxak bilan ko'mirning aralashmasidan yelektr yoyi ta'sirida olingan, 1862 yilda esa F.Vyoller rux va kalsiyni kotishmasini ko'mir bilan birgalikda kizdirib oladi. 1892 yilda Muassan (Fransiya) va Vilson CaC_2 ni yelektr yoyi pechida kuydirilgan oxak va ko'mir (koks va antratsit aralashmasi) ni birgalikda kizdirib (1900 – 1950 °C) olishgan:



CaC_2 sanoatda asosan shu usul bilan olinadi va maxsulot tarkibida 73,9% CaC_2 va boshqa bir qator begona moddalar (CaO, C, SiO_2, MgO , boshqa metallarning oksidlari, PH_3) bo'ladi. Toza 1 kg CaC_2 dan 0°C va 760 mm simob ustinida nazariy jixatdan 372,3 litr atsetilen xosil bo'lishi kerak. Lekin texnik CaC_2 dan undagi begona moddalarning miqdoriga qarab 230 - 310 l/kg atsetilen olinadi. Reaksiya har xil tipdagi atsetilen generatorlarida olib boriladi. Hosil bo'lgan texnik mahsulotda atsetilening miqdori 95% dan kam bo'lmasligi kerak.

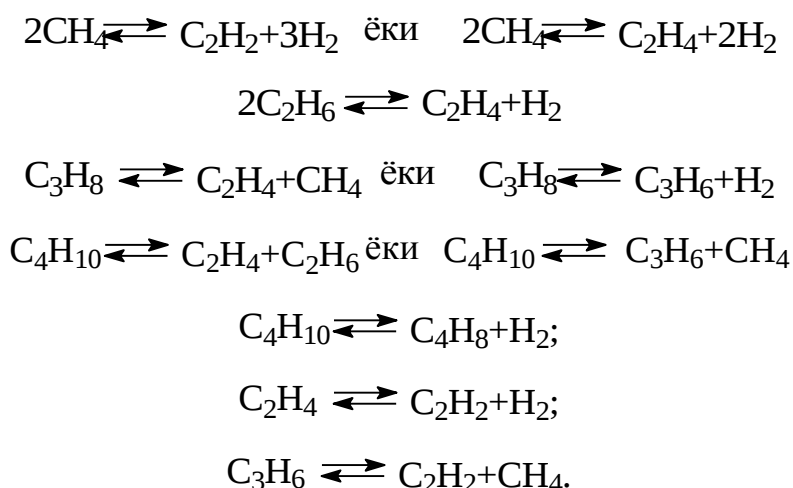
Texnik atsetilenni tarkibida bir qancha begona moddalar bo'lib, ular atsetilenni kimyoviy qayta ishlash jarayoniga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Bunday moddalar asosan: $PH_3, NH_3, SiH_4, CH_4, AsH_3, H_2, O_2, N_2, CO, CO_2$ etilen va yuqori molekulali atsetilen uglevodorlardan iborat. Atsetilenni ulardan tozalash quyidagi tartibda olib boriladi.

Suv bilan yuviladi (ammiakdan tozalash), natriy gipoxloridni suvli eritmasi bilan ishlanadi (PH_3, H_2S ba AsH_3 larni oksidlash), ishqor eritmasi bilan yuviladi (ba'zi oz miqdordagi kislotalarni neytrallash) va sulfat kislota yoki silikagel bilan quritiladi. CaC_2 dan atsetilen olishning asosiy kamchiligi CaC_2 ishlab chiqarishga va hosil bo'lgan atsetilenni tozalashga ko'p energiyani sarf bo'lishidir.

4. Uglevodorodlarni pirozil qilib atsetilen olish. Piroliz jarayonini asosiy mohiyati harorati ta'sirida yuqori molekulyar uglevodorodlardan kichik molekulyarlarni, shu jumladan to'yinmagan uglevodorodlarni (olefinlar, diyenlar, atsetilen birikmalar) hosil bo'lishidir. Uglevodorodlardan ushbu usul bilan atsetilen olish 1955-60 yillarda AQShda sanoatga joriy qilingan va birinchi marta propandan atsetilen olish (Vulf jarayoni) yo'lga qo'yilgan.

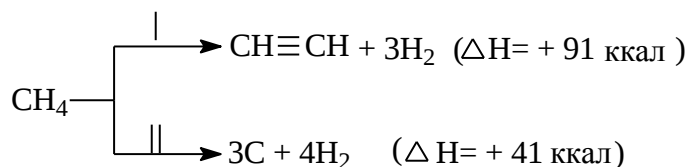
Piroliz jarayoni 1 atm.gacha yaqin bosimda, 1000°C dan yuqori haroratda va 0.0005-0.02 sek. Tezlikda olib boriladi. Shu vaqt davomida boshlang'ich uglevodorodlar qizdiriladi, reaksiya olib boriladi. Va hosil bo'lgan mahsulotlar 200°C gacha sovutiladi. Bundan atsetilen sintezi bir qator ketma-ket va yonma – yon ketadigan qaytar reaksiyalardan iborat. Termodinamik hisoblashlarni ko'rsatishicha harorat oshishi bilan atsetilennning barqarorligi to'yingan va qo'shbog' ushlagan uglevodorodlarga nisbatan oshib boradi.

Boshlang'ich uglevodorodlar aralashmasidan gaz fazasida atsetilen hosil bo'lishida qo'yidagi reaksiyalar ketishi mumkin:



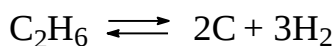
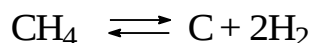
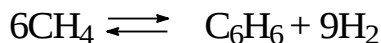
Bu reaksiyalarning hammasi muhit xajmining oshishi bilan boradi. Shu sababli bosimning pasayishi (umumiy bosimni yoki komponentlarning parsial bosimini kamaytirish yoki suyultirgichlar qo'shish yo'li bilan) uglevodorodlarning pirolizlanishiga, oraliq mahsulotlarni va atsetilenni hosil bo'lishiga qulaylik yaratadi. Shuni ham ta'kidlash joizki gaz holidagi parafin uglevodorodlar ichida metan termik pirolizga ancha mustahkam. Uni parchalash uchun 91 kkal/mol issiqlik zarur bo'lsa, etan va propan uchun bu kattalik 78 va 61.9 kkal/molga teng. Shu sababli metandan atsetilen olish energetik jihatdan uncha foydali emasday tuyuladi. Lekin O'zbekistonni tabiiy gaz zahiralarga boyligi, uning asosiy qismini (985gacha) esa metan tashkil qilishi va shuning uchun bunday gazlardan (metanni ajratmasdan) to'g'ridan – to'g'ri termik sintezlarda foydalanish mumkinligi sababli metandan atsetilen olish boshqa uglevodorodlardan olishga qaraganda iqtisodiy jihatdan ancha ustunliklarga ega.

Metanni termik parchalanishi, asosan, ikki yo'nalishda ketadi

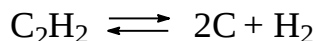


Bunda 1000-2000⁰C da (II) reaksiyani ketish ehtimolligi yuqori. Lekin (I) reaksiya nisbatan katta tezlik bilan borligidan 1500-1600⁰C da ko'p miqdorda atsetilen hosil bo'ladi. Masalan, harorat 227⁰C dan 1527⁰C gacha ko'tarilganda metanni atsetilenga aylanishi tezlashib 0 dan 99,66% gacha yetadi. 2727⁰C gacha esa ushbu jarayon deyarli o'zgarmaydi. 0.1-1.0 atm.gacha bo'lgan bosim 1327⁰C gacha metanni atsetilenga aylanishiga kuchli ta'sir qiladi va undan yuqori haroratlarda esa aksincha bu sezilmaydi. Yuqorida keltirilgan haroratlarda metanning atsetilenga aylanishi 0.1 atm. bosimda 1 atm.ga qaraganda har doim yuqori. Masalan, 1527⁰C da 0.1 atm.bosimda aylanish darajasi 99.66%, 1atm.da esa 96.54%. Bunda tashqari uglevodorodlarning molekulasiz kattalashgan sari ularning pirolizlanishi ham osonlashdi. Masalan, hosil bo'lgan mahsulot tarkibida 25% atsetilen bo'lishiga etan pirolizlanganda 629⁰C da, metandan esa 1124⁰C da erishiladi.

Yuqorida keltirilganlardan tashqari metanni pirolizlanishida yana bir qator qo'shimcha reaksiyalarni ketishligi aniqlangan



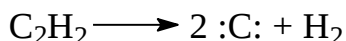
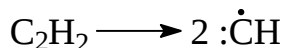
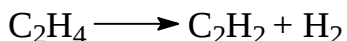
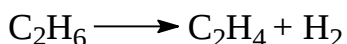
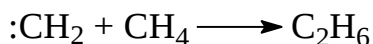
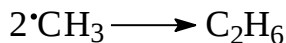
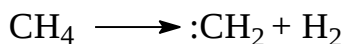
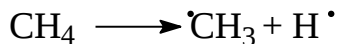
Hosil bo'lgan atsetilen ham yuqori haroratda parchalanadi.



Bu jarayon o'zgarmas hajmda borganidan unga bosim ta'sir qilmaydi.

Uglevodorodlar pirolizining mexanizmi. Piroliz ancha murakkab va ko'p bosqichli jarayon bo'lib, unda bir qator molekulyar va radikal – zanjir reaksiyalar ketadi. Ko'pchilik olimlarning fikricha piroliz nisbatan past haroratlarda (400-700⁰C) olib borilganda, asosan radikal – zanjir mexanizm bilan boradi va molekulyar reaksiyalar uning hosilasi holida bo'ladi. Bunda uglevodorodlar konversiyasining oshishi bilan monomolekulyar reaksiyalar tezlik konstantlarining kamayishi jarayonning radikal-zanjirli mexanizm bilan ketishini ko'rsatadi. Chunki reaksiya zanjiri reaksiya mahsulotlar ta'sirida uziladi. Undan tashqari jarayonda hosil bo'ladigan mahsulotlarning tarkibi va unumi haroratga, bosimga va uglevodorodning pirolizlanish darajasiga bog'liqligi ham reaksiyalarni radikal mexanizm bilan borishini isbotlaydi. Yuqori haroratlarda (1300-1500⁰C) esa zanjir reaksiyalar sekinlashib molekulyar

parchalanish kuchayadi. Lekin 900-1000⁰C da kondensatsiya mahsulotlarini va ko‘mirni (koksni) hosil bo‘lishi radikallar io‘tirokida ketadi. 1500-1700⁰C da esa metandan molekulyar reaksiyalar ketganligi sababli vodorod, ko‘mir va atsetilen hosil bo‘ladi:



va hakoza

Metanni termik parchalanish mahsulotlar orasida CH_3 , $:\text{CH}_2$, $\cdot\text{CH}$, $:\text{C}:$ va H^* kabi erkin radikallarning borligi isbotlangan. Bundan hosil bo‘lgan ko‘mirning dastlabki vaqtlarda nihoyatda portlovchanligi ham uni ma’lum muddatgacha erkin radikal holida bo‘lishidan deb taxmin qilinadi. Metanni piroliz qilib atsetilen olish 1 – tartibli reaksiyadir.

Uglevodorodlarni elektrokrekinglab atsetilen olish. Gaz holdagi uglevodorodlardan elektr toki o‘tkazilganda harorat oshadi va natijada gaz molekulasi radikallarga parchalanadi. Ularning rekobinatsiyasi natijasida atsetilen, uning gomologlari, etilen, vodorod va ko‘mir hosil bo‘ladi. elektr tokining bunday ta’sirini birinchi marta 1860 yilda fransuz olimi Bertlo aniqlagan. Lekin bu jarayondan foydalanish 30 yillarga kelib amalga oshirildi.

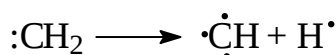
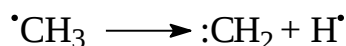
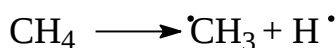
Elektrokrekingning eng zamonaviy usuli elektr yoyini qo‘llashdir. Elektr yoyi ikkita metall yoki ko‘mir elektrodlar orasida hosil qilinadi. U orqali muqobil bosimda (100 – 760 mm simob ustuni), 1500-1600⁰C va $0.5 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-3}$ sek. Vaqtda uglevodorod gazi o‘tkaziladi.

Bunda metanning umumiy konversiyasi 55,5% bo‘lib, unda 42% i atsetilenga aylanadi. Elektr yoyi beradigan issiqlikning 31 % i metanni atsetilenga va 6,3% i qo‘shimcha moddalar hosil bo‘lishiga sarflanadi, 60% ga yaqin issiqlik esa metanni muqobil haroratga yetkazishga ketadi.

Umuman uglevodorodlarning elektr yoyi ta’siriga chidamliligi qo‘yidagi qator bo‘yicha kamayadi: aromatik uglevodorodlar naftenlar alkanlar alkenlar bitsikloalkinlar. Undan

tashqarim har xil gomologik qatorda uglevodorodlar molekulyar massasining oshishi bilan ularning elektr yoyi muhitning harorat oshishi bilan ham kuzatiladi.

Metanning elektrokrekingi kinetikasini va mexanizmini o'rganish (28-36 mm simob ustuni, 1600°C) shuni ko'rsatadiki bunda asosiy mahsulotlar atsetilen, etilen va vodoroddir. Bunda tashqari oz miqdorda etan, atsetilen gomologlari, polimer moddalar va ko'mir ham hosil bo'ladi. Metan, atsetilen, etan va etilenlar aralashmalarini elektrokrekinglash shuni ko'rsatdiki, bunda atsetilenning asosiy qismi bevosita metandan hosil bo'lishi jarayonga ijobiy ta'sir qiladi, chunki bunda atsetilenni parchalanish kamayadi. Yuqorida keltirilganlar va elektrokreking mahsulotlarini spektroskopiya usuli bilan tekshirishnatijalariga asoslanib metanda atsetilenni hosil bo'lish mexanizmi qo'yidagicha taklif qilingan.

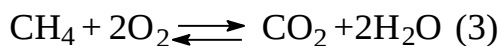
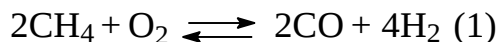


Bunda atsetilen metin radikali ($\cdot\text{CH}$) ni dimerlanishidan va atomlar uglerodni metilen radikali ($\cdot\text{CH}_2$) ga birikishdan hosil bo'ladi.

Hozirgi vaqtda atsetilenni bevosita tabiiy gazdan elektrokreking qilib olish keng qo'llanilmoqda (Navoiyazot I.B). tabiiy gazni hajmiy tarkibi 92,3% metan, 1,4% etan, 0,5% propan, 0,4% butan va 5,4% azotdan iborat bo'lganda kreking gazda 14,5% atsetilen hosil bo'ladi.va vodorodning miqdori esa 63,46% ga yetadi. Bunda 83,7% metan reatsiyaga kirishadi. Ulardan tashqari gaz holdagi mahsulotlar aralashmasida oz miqdorda qo'yidagi birikmalar ham uchraydi. (%) metilatsetilen (0,4), diatsetilen (0,6), vinilatsetilen (0,1), dimetilatsetilen (0,01) metivinilatsetilen (0,04), etelin (0,9), propilen (0,02), butilen (0,02), benzol (0,3), toluol (0,02) va SO (0,6). Tabiiy gazning umumiy konversiyasi 46% ga yetadi. Va uning 44% ga yaqini atsetilenning hosil bo'lishiga sarflanadi. Ishlatilgan tabiiy gazning og'irligiga nisbatan 9,4% ko'mir hosil bo'ladi. Jarayonda hosil bo'lgan ko'p miqdordagi vodorod ammiak olishda foydalaniladi. Suyuq uglevodorodlarni, masalan, kerosinni elektrokrekinglash metanga qaraganda oson ketadi (1200-1500°C), kreking gazda 29-32% atsetilan va uning gomologlari bo'ladi.

6. Uglevodorodlarni oksidlanish – piroliz qilib atsetilen olish. Bu usul ko'pchilik rivojlangan mamlakatlarda keng qo'llanilmoqda. U uglevodorodlarni kislorod muhitida to'layonmasligiga asoslangan. Bunda hosil bo'ladigan issiqlik uglevodoroddan atsetilen olinishiga

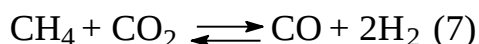
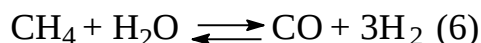
sarflanadi. Umuman, masalan, metanni kislorod bilan reaksiyasi, ularning aralashmasini tarkibiga va jarayonning sharoitiga qarab dastlab bir qancha yoʻnalishlarda ketishi mumkin.



va qisman



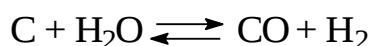
Masalan, boshlangʻich aralashmada 35-40% O_2 boʻlganda va 1127°C da hosil boʻlgan gaz, asosan CO va H_2 dan iborat boʻladi. Undan yuqori haroratda asosan (2) reaksiya sodir boʻladi. Demak, dastlab metanning bir qismi 25% O_2 da toʻla yonadi, yaʼni (3) reaksiya amalga oshadi, harorat $800-900^\circ\text{C}$ ga yetganda esa qolgan metan (75%) hosil boʻlgan CO_2 va suv bugʻi bilan reaksiyaga kirishadi:



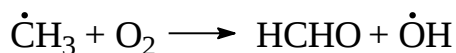
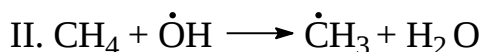
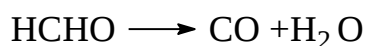
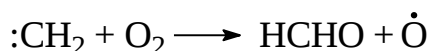
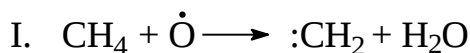
(6) va (7) reaksiyalarning tezligi juda katta. Harorat $1300-1450^\circ\text{C}$ ga yetganda oksidlanish – piroliz sharoitida metan parchalanadi:

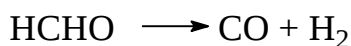


Hosil boʻlgan uglerod suv bugʻi bilan qisman reaksiyaga kirishadi:



Metanni oksidlanish – pirolizi ham radikal – zanjirli mexanizm bilan boradi, lekin u termik pirolizdan ancha farq qiladi va asosan ikki yoʻnalishda sodir boʻladi:





Jarayonning umumiy holda kuyidagicha ifodalash mumkin:



Yonmay qolgan metan esa yonish jarayonida va yuqoridagi reaksiyalarda ajralib chiqqan issiqlik ta'sirida termik krekingga uchraydi.



Bunda harorat 1850°C gacha ko'tariladi, keyin esa deyarli o'zgarmay qoladi.

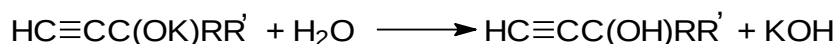
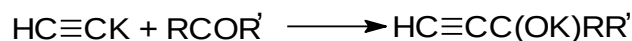
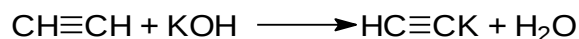
Jarayon davomida hosil bo'lgan atsetilenning 5% ga yaqini parchalanadi. Bunda 1027 - 1477°C oralig'ida reaksiya ikki xil: gomogen va geterogen tarzda ketadi. Geterogen holatda C va H₂, gomogenda esa diatsetilen, vinilatsetilen, metilatsetilen, butadiyen-1.3 va propadiyen hosil bo'ladi. Atsetilenni oksidlanish – piroliz qilib olishda metandan tashqari, neftni qayta ishlashda hosil bo'ladigan yoki koks gazidan ajratib olinadigan gazlar aralashmasi (metan, etan va etilen) ham ishlatilishi mumkin. Bunda uglevodorodlarni atsetilenga aylanish darajasi o'sadi, jarayon harorati pasayadi (1050°C), natijada vodorodni unumi kamayadi va u o'z navbatida qo'shimcha moddalarning hosil bo'lishini kamaytiradi. Ushbu jarayonga bosim ham ta'sir qiladi. Reaksiya past bosimda (0,2 – 0,6 atm) yoki yuqoriroq bosimda (1 – 5 atm) olib boriladi.

Oksidlanish – piroliz hosil bo'ladigan mahsulotlarni hajmi ortishi bilan borganligi uchun termodinamik hisoblashlarga qaraganda past bosimda olib borish qulay. Lekin bunda yonishdagi issiqlik kam bo'lganligidan amalda jarayon uncha samarali bo'lmaydi va ko'mir ham ko'proq miqdorda hosil bo'ladi. Masalan, 1020 -1300°C da va 0,24 – 0,33 atm. bosimda piroliz mahsulotida atsetilenning miqdori 2,2 – 4,8% oralig'ida bo'ladi. Yuqoriroq bosimda esa atsetilen unumi sezilarli oshadi, chunki yonish harorati ko'tariladi (1327 – 1600 °C) .lekin , masalan, 1 – 6 atm. oralig'ida bosim oshishi bilan atsetilenning miqdori 8,0 % dan 5,5 % gacha kamayadi, chunki uning parchalanishi kuchayadi. Bu holatni oldini olish uchun sintez – gazni chiqib ketish tezligi oshiriladi. hozirgi vaqtda sanoatda tabiiy gazni oksidlanish – pirolizi undagi metan bilan kislorod mollarining nisbati 0,6 : 0,6 4 – 5 atm. bosim ,sintez gazni reaktordan o'tish tezligi 0,003 sek va 1500°C da olib boriladi va natijada 8 – 8,5 % atsetilen hosil bo'ladi.

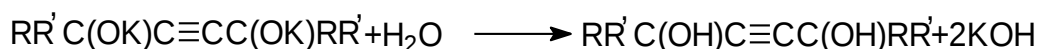
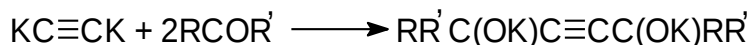
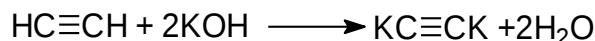
Hozirgi paytda atsetilen spirtlari olish va ularning xossalarini o'rganishga bag'ishlangan ko'plab ilmiy manba'lar mavjud.

Atsetilen spirti sintezining bir qancha usullari bo'lib, ulardan keng tarqalgani Favorskiy usulidir. Bunda ishqoriy sharoitda atsetilen va karbonil guruhli moddalar ta'sirlashuvi efir eritmasida olib boriladi.

Favorskiy usuli bo'yicha atsetilen spirti olish kaliy atsetilenid hosil bo'lishi bilan amalga oshadi [1].



Bu yerda quyidagicha qo'shimcha reaksiya ham ketishi mumkin.



Bu metod bo'yicha aldegidlardan ikkilamchi, ketonlardan uchlamchi spirtlar hosil bo'ladi. Atsetilen bilan karbonil birikmalarning kondensatsiyasida kam miqdorda to'yinmagan aldegidlar hosil bo'ladi.

Misol uchun [2] ishda sirka aldegidi bilan atsetilenning tret-butyl efir ishtirokidagi kondensatsiyasida $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CHO}$ modda sintez qilingan, undan tashqari izomer forma $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ ham hosil bo'ladi. Sintez qilingan modda polimerlanib $[-\text{H}_2\text{CCH}(\text{CH}_2\text{CHO})-]_n$ ko'rinishidagi mahsulotga ham o'tadi.

Favorskiy reaksiyasi absolyut efirda olib boriladi. Biroq boshqa erituvchilar ham qo'llanilishi mumkin [3, 4]. Masalan alkilsulfoksid, tetragidrofuran va uning hosilalari, dimetilformamid, monoalmashingan tetragidropiran, glikollarning atsetal va dialkil efirlari ishlatilganda mahsulot unumini ma'lum darajaga oshiradi.

O'rganilgan barcha ishlar ishqor ishtirokida, asosan KOH bilan amalga oshirilgan.

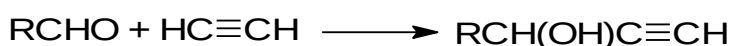
Atsetilen va uning hosilalariga KOH ishtirokida aldegid va ketonlar ta'sir ettirilib atsetilen spirtlari olishda erituvchi sifatida (dimetil-, dietil-, metiletil-, tetrametil-) sulfoksid hosilalari ishlatilgan. Atsetilen spirtlari hosil bo'lishiga qo'llanilgan ishqor ham ta'sir qiladi.

Masalan KOH o'rniga NaOH ishlatilsa mahsulot unumi 71 dan 47% gacha kamayadi.

Ishqor (KOH) ishtirokidagi atsetilen spirtlari sintezida muhit sifatida tetragidrofuran yoki uning hosilalari ishlatilsa atsetilen spirti unumi 85-95% gacha oshadi.

Undan tashqari bu erituvchilar ishqor eritmasidan suvni tortib oladi.

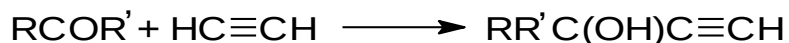
Ish davomida atsetilenning dimetilformaamid, dimetilformamid +dietil efir, tetragidrofuran va tetragidrofuran+dietil efir muhitida RCHO bilan birikishi asosida atsetilen spirti olinishi quyida ifodalangan.



bunda; R=-H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -izo-C₃H₇ yoki C₆H₅.

Reaksiya kukun holdagi KOH ning suvsiz organik erituvchidagi eritmasida olib borilgan.

RR'C(OH)-C≡CH ko'rinishdagi birikmani olish uchun atsetilen va mos ravishdagi karbonil birikmaning reaksiyasi 4-metilentetragidrofurandagi KOH eritmasida olib boriladi [3].



bunda R = -C₃H₇, -izo-C₃H₇, -C₆H₅, -(CH₃)₂C=CH(CH₃)₂ yoki -CH₃/CHCH₃-(CH₂)_{3/2} :
R'=-H yoki -CH₃; R+R'=-alkilen.

Glikollarning atsetal va dialkil efirlari muhitida atsetilen bilan karbonil birikmalarning kondensatsiyasidan 90% unum bilan atsetilen spirtlari sintez qilingan [4]. Bunda foydalanilgan atsetal glikol efirining qaynash harorati 150⁰C dan yuqori, ko'pincha atsetaldigidrobutilatsetal (qaynash harorati 187⁰C) ishlatiladi.

Shuni ham aytib o'tish kerakki aldegidlarning tarmoqlangan zanjirga egaligi atsetilen spirtlarining unumini pasaytiradi. Agar tarmoqlanish α-holatda bo'lsa unumga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Misol uchun etilgeksonal atsetilen bilan kondensatsiyalanib 4-etiloktin-1-ol-3 hosil qilishi unumi 60% bo'lib, bunday holatda 2-etilgeksen-2-oldan 4-etilokten-4-in-1-ol-3 ning hosil bo'lishi unumi 70% ni tashkil etadi.

Yuqoridagi ishda atsetilenning alifatik, alitsiklik, geterotsiklik, aromatik ketonlar bilan KOH ishtirokidagi kondensatsiyasida bosim ortishi jarayon tezligi va atsetilen spirtlarining unumini oshiradi.

Bunday holat atsetilenning alifatik aldegidlar bilan birikib ikkilamchi atsetilen spirtlari hosil qilishida ham kuzatiladi. Izo-C₃H₇CHO ishlatilganda mahsulot unumini 72% gacha oshiradi. Bu vaqtda reaksiya aralashmaga ozgina alifatik spirt (etanol yoki n-butanol) qo'shilishi atsetilen spirti hosil bo'lishini yanada oshiradi. Bu holat jarayonda kaliy ionlarining o'tkazuvchanligi roli bilan izohlanadi.

Quyidagi ishda [5] aldegid va ketonlarning atsetilen va uning хосилалари bilan (odatda yuqori bosim, 0+10⁰C harorat oralig'ida) kondensatsiyasida KOH bilan birgalikda maydalangan CaC₂ yoki Na (KOH bilan) ishlatib ko'rilgan.

Atsetilen spirtlari [6] atsetilen uglevodorodlari RC≡CH (R=-H, yoki C₁-C₁₀ gacha bo'lgan alkil) bilan karbonil birikmalari R'COR'' (R=-H, -alkil, -aril; R''=-alkil, -aril, bu yerda R' va R'' lar sikloalkil hosil qilishi mumkin) orasidagi reaksiyada yuqori unum bilan hosil bo'ladi.

Atsetilen spirtlarining katalizator ishtirokidagi organik erituvchilarda boradigan atsetilen uglevodorodlari RC≡CH (R=-H yoki uglevodorod radikali) bilan aldegid (yoki keton) lar reaksiyasidan olinish usuli keng o'rganilgan [7].

Bu ishda [8] $RCH(OH)C\equiv CR'$ ($R=-\text{alkil}$, $-\text{aril}$; $R'=-H$, $-\text{uglevodorod radikali}$) tipidagi atsetilen spirtlari aldegidlar bilan atsetilen (yoki monoalmashingan atsetilen) ning suyuq ammiak bosimi ostida birikishi o'rganilgan.

Reaksiyani olib borish uchun katalizator sifatida ishqoriy va ishqoriy-yer metallari, ularning amidlari, gidridlari, alkogolyatlari, shuningdek atsetilen hosil qiluvchi bir qator birikmalar ishlatiladi [9].

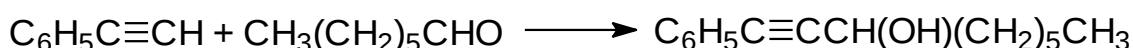
A.I. Nogaydeli va boshqalar [10] tomonidan keton va aldegidlar asosida yuqori unum bilan atsetilen spirtlari olish o'rganilgan. Unda qayd qilinishicha atsetaldegid katalizator ($NaOH$) ishtirokida $110-115^{\circ}C$ va bug' fazada to'laligicha paraldegidga aylanadi, o'z navbatida $222-230^{\circ}C$ da $18-20\%$ unum bilan metil-etil karbinol hosil qiladi. Shuningdek moy aldegididan yuqoridagi katalizator ishtirokida 24% unum bilan propiletinilkarbinol hosil bo'ladi. Ushbu tadqiqotda Favorskiy reaksiyasida KOH o'rniga ancha arzon narhdagi $NaOH$ ishlatilishi mumkinligi ko'rsatilgan. Bu yo'nalishda N.A. Kamarova, M.F. Shostyakovskiy va O.T. Yarash ishlari [11] ham diqqatga sazovor bo'lib, unda atsetilen va keton (aldegid) larning reaksiyasini metall holdagi Na ishtirokida efirda olib borildi, natijada ikkilamchi va uchlamchi atsetilen spirtlari sintez qilinadi.

Ba'zi atsetilen spirtlari aldegid yoki ketonlarning atsetilen (yoki uning hosilalari $HC\equiv C-$, $MC\equiv C-$ bu yerda M - metall) bilan yoki oksialkillash reaksiyalari bilan olinadi [12].

Enanmol va atsetilen KOH ishtirokida 35% unum bilan ionin-1-ol-3 hosil qilishi ko'rsatilgan [13]. Bu ishda $HC\equiv CCH_2Br$ ga katalizator $HgCl_2$ ishtirokida magniy ta'sir ettirilib $HC\equiv CCH_2MgBr$ hosil qilinadi. U aldegid va ketonlarga ta'sir ettirilib $HC\equiv CCH_2CH(OH)R$ yoki $HC\equiv CCH_2CH(OH)RR'$ tipidagi atsetilen spirtlari hosil qilinadi. Mahsulot unumi 60% ni tashkil etadi.

Grinyar reaksiyasi bo'yicha $HC\equiv CMBr$ TGF muhitida karbonil birikmalariga ta'sir ettirilib atsetilen spirtlari olinadi [14, 15], unum 85% gacha bo'ladi. Masalan bu usul bilan 1-(tiyenil-2)-butin-2-ol-1 va 1-(furil-2)-butin-2-ol-1 sintez qilingan.

Alohida ishlarda [16, 17] monotsiklik va aromatik atsetilen spirtlari sintez qilish usullari o'rganilgan. Bunda enantol va fenilatsetilendan 75% unum bilan aromatik atsetilen spirtlari sintez qilingan.



Mahsulot spirt, efir, benzolda eriydigan suvda esa erimaydigan sarg'ish rangli suyuqlik.

Shuningdek $RC\equiv CC(O)H$ bilan $(R_2)Zn$ ning ta'sirlashuvida difenil-(1-metilpirrolidin-2-il) metanol katalizatorligida o'rganilgan.

Atsetilen spirtlarining W-oksialkinni alkillab ham olish mumkin [18].

Reaksiya galloidalkil bilan katalizator LiNH_2 ishtirokida suyuq ammiakda olib boriladi. Bunda birlamchi va ikkilamchi atsetilen spirtlari oson, yuqori unum bilan hosil bo'lib, uchlamchi atsetilen spirtlari juda kam hosil bo'ladi. Bu ishda 30°C haroratda NaBH_4 bilan geksin-1-on-3 ning qaytarilishi o'rganilgan. Natijada geksil-1-ol-3 yetarlicha yuqori unum bilan olingan.

Ketonlarni qaytarib, ya'ni butin-1-on-2, geksin-1-on-3, 4-metilpentin-1-on-3 va oktin-3-on-2 larga 3-o-benzil-1,2-o-siklogeksalidin- α -D-glyukofuranoza kompleksi ta'sir ettirilib atsetilen spirtlari olingan [19-20].

Li atsetilenidning kamfora va izokamfanonga ta'siri natijasida 2-endo-etinil-1,7,7-trimetilbitsiklo heptan-2-ol va 2-ekzo-etinil-5,5,6-trimetilbitsiklo heptan-2-ol hosil bo'oladi [21].

Quyidagi ishda [22] diatsetilen uglevodorodlariga 2-aminoetilamidning ta'sir reaksiyasi o'rganilgan. Shunga o'xshash oksiran va ketonga atsetilenid litiy 1,3-diyeen biriktirilib α - va β -diatsetilen spirtlari sintez qilingan.

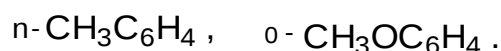
RMgX TGF kompleksi bilan 2-metil-4-xlorbut-3-in-2-ol ning o'zaro ta'sirlashuvi aromatik uglevodorodlarda olib borilgan [23]. Bu yerda arilmagniygalogenid hosil qilish uchun anizol ishlatilishi kerak.

2-metil-4-xlorbutin-3-ol-2 ni sintez qilish uchun 2-metilbutinolni ikki fazali benzol-suv sistemasida gipoxlorlanadi.

Arilmagniygalogenidning 2-metil-4-xlorbut-3-in-2-ol bilan birikishi uglevodorodlar va TGF muhitida boradigan geterogen jarayon bo'lib, Vyurs reaksiyasiga asoslangan.

Fenilmagniybromiddan mos ravishda spirt olinishi benzolda olib borilsa 18%, toluolda 35%, TGF da olib borilganda esa 60-67% mahsulot hosil bo'ladi.

Reaksiya tenglamasi quyida keltirilgan:



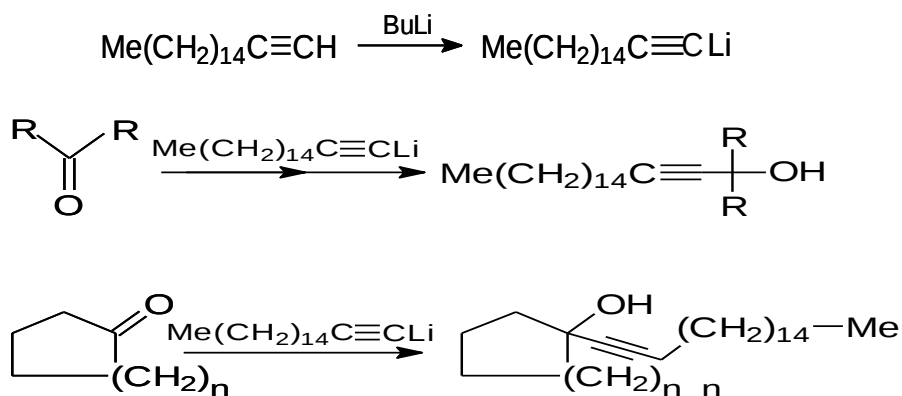
Bu ishda [24] atsetilendan 1-geksin va butillitiiy olinib, ularning R-S(+)-karbonlar bilan spetsifik birikishidan litiy(1-etinil- yoki 1-geksinil)-2-metil-5-izoprpinil-2-siklogeksin-1-oksidi sintez qilinadi. Olingan litiy alkogolyati gidroliz qilinib optik faol uchlamchi terpin spirtlari hosil qilinadi. U tarkibida atsetilen va n-metil fragmentini tutadi. Fosfat kislotasining geksametiltrihamidi ishtirokida metilyodid ta'sir ettirilsa oddiy efir ham hosil bo'ladi. 5-

izopropinil-2-metil-1-metoksi-1-etinilsiklogeksen-2 butillitiy va viniltrisilanga ta'sirlashtirilsa optik faol bo'lgan dixlorkremniy tutuvchi atsetilen birikmalari hosil bo'ladi.

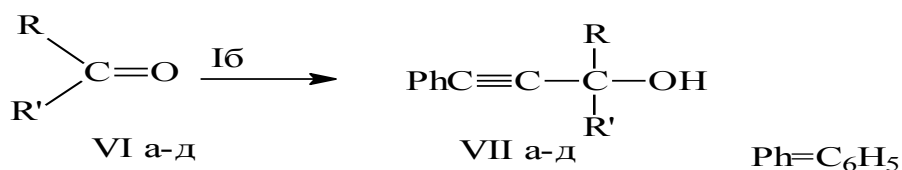
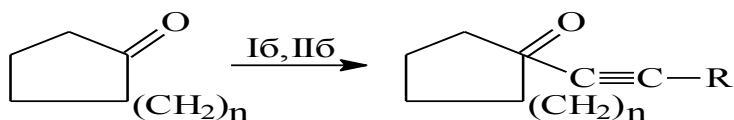
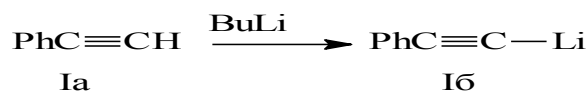
Quyidagi ishda [25] 1-oktin, fenilatsetilen va butillitiydan litiyatsetilenidlari olinib, ularning kamfora va izokamfora bilan reaksiyasidan 2-ekzo-(1-oktinil- yoki 2-fenil-1-etinil)-2-endolitiyoksi-5,5,6-trimetilbitsiklo [2.2.1] heptan va 2-endo-(1-oktinil- yoki 2-fenil-1-etinil)-2-ekzolitiyoksi-1,7,7-trimetilbitsiklo [2.2.1] heptan sintezi stereospetsifik holda amalga oshirilgan. Olingan litiyalkogolyati gidroliz qilinganda ekzo- va endo- atsetilen fragmenti tutadigan kamfora, izokamforalar hosil bo'ladi. Agar fosfat kislotaning geksometiltrihamidi ishtirokida metil-, etil-, butil- yodidlari ta'sir ettirilsa oddiy efirlar, benzoil xlorid ta'sir ettirilganda esa dialmashigan benzoy kislota efiri hosil bo'ladi.

Quyidagi ishda 1-oktinillitiy va 1-oktadetsinillitiyga turli ketonlar biriktirilib atsetilen spirtlari olinishi qayd etilgan.

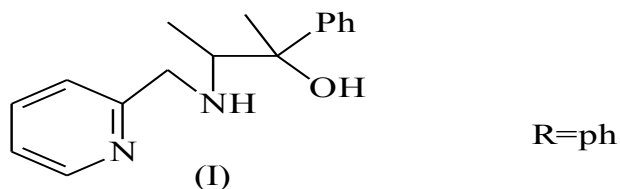
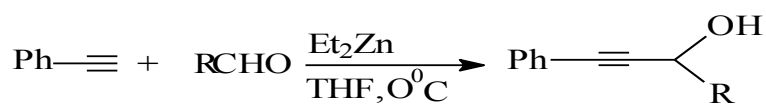
Quyidagi ishda [26] uchlamchi spirtlari sintezi amalga oshirilgan. Unda 1-oktaditsin butillitiy bilan reaksiyaga kirishib 1-oktadetsinillitiy hosil qiladi. U esa alifatik, aromatik, alitsiklik va terpensifat ketonlarga birikadi.



Ushbu ishda esa [27] uglevodorod zanjirida alitsiklik yoki fenil qoldiqlari tutgan, $\text{C}\equiv\text{C}$ bog'iga nisbatan β – holatda gidroksil guruhi bo'lgan uchlamchi spirtlar va diollarning olinishi o'rganilgan. Reaksiya olib borish uchun fenilatsetilen (I a) va 2- metilbutin-3-ol-2 (IIa) ga mos ravishda bir yoki ikki mol butillitiy ta'sir ettirib fenilatsetilenid litiy (I b) yoki 2-litiyoksi-2-metilbutin-3-4-illitiy (II b) hosil qilingan. Ular esa alitsiklik (III a-2), aromatik (Va-d) ketonlar bilan ta'sirlashib uchlamchi atsetilen spirtlari (IV a-2, VII a-d) ni 63-88 % unum bilan hosil qiladi:

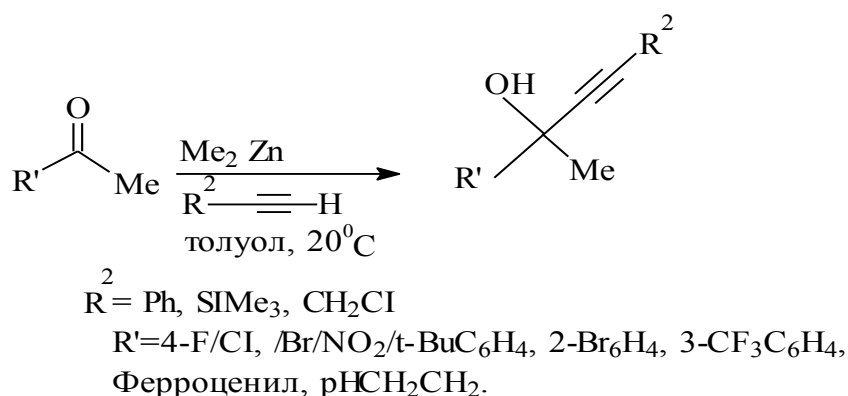


Quyidagi ishda [28] monoalmashingan atsetilen birikmasiga etilsink va tetragidrofuran ishtirokida aldegidlarni ta'sir ettirib ikkilamchi atsetilen spirtlari olingan. Reaksiya 00 S haroratda olib borilgan. Bu yerda bifunksional ligand (I) mos ravishdagi aminospirtlarga nisbatan oraliq modda alkinilsinkka aldegidlarning birikishini tezlashtiradi.



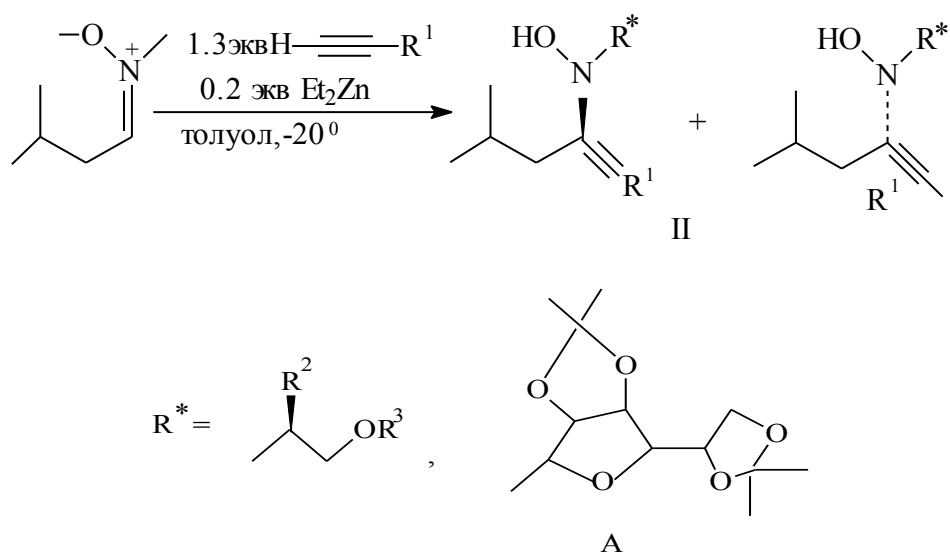
Atsetilen spirti unumi 81-98 % gacha boradi.

Atsetilen spirtlari olishga bag'ishlangan sintez jarayonida [29] ketonlarga metilsink katalizatori ishtirokida monoalmashingan atsetilen uglevodorodlari ta'sir ettirilgan. Reaksiya toluol eritmasida 20°C da olib borilganda 40-89 % gacha atsetilen spirtlari sintez qilingan.



Ayrim ishlarda atsetilen spirtlaridan tashqari tarkibida gidroksil guruhi va atsetilen bog'i tutgan azotli birikmalar ham sintez qilingan [30].

Buning uchun birikma (I) etilsink ishtirokida monoalmashingan alkin bilan ta'sirlashtirilgan. Tajriba 20°C da toluol eritmasida olib borilgan, (II) birikmaning unumi 57-96 % gacha bo'lib, uning fazoviy izomerlari 95:5 nisbatda xosil bo'ladi.



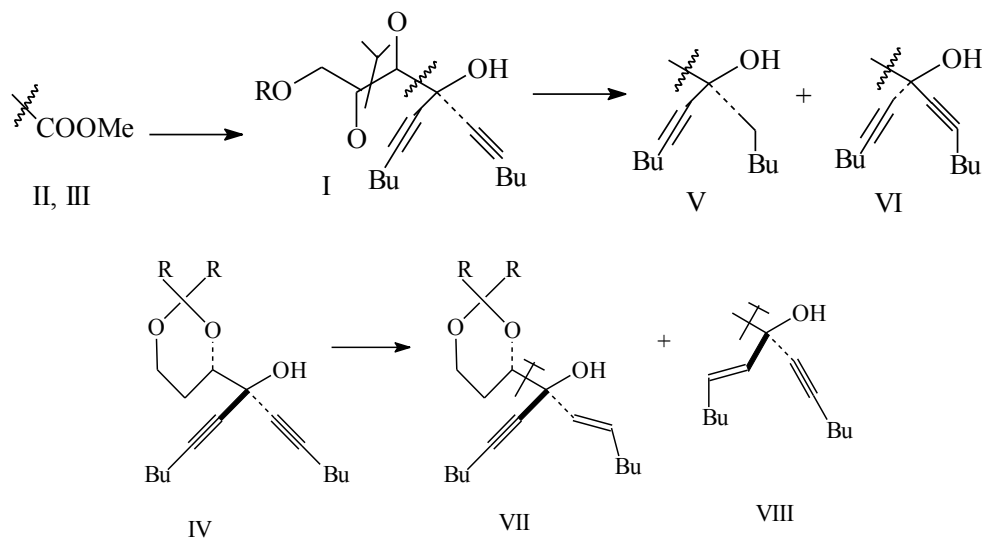
Jarayonda atsetilen spirti (I a,b bu yerda a R=t-BuPh₂Si, b R=MeOCH₂) sintez qilingan. Buning uchun (II R=H) ga DMFA dagi t-BuPh₂SiCl imidazol yoki MeOCH₂Cl/(i-p₂)NE_t ning CH₂Cl₂ dagi eritmasi bilan ishlov berilib 89% unum bilan efir hosil qilingan.

Reaksiya BuC≡CH bilan BuLi ishtirokida TGF da olib borilsa unum 91-93% bo'ladi. (S)-HOCH₂CH₂CH(OH)COOMe ning CH₂=C(OMe)Me bilan kondensatsiyasi atsetonda n-toluolsulfonat, piridin ishtirokida yoki Ph₂C(OMe)₂ benzolda TsOH ishtirokida bo'lsa atsetal unumi 74-84% bo'ladi, hammasi o'z holida, keyin BuC≡CH/EtMgBr bilan TGF da ta'sirlashib (IV a,b bu yerda a R=Me, b R=Ph) olinadi, unumi 92% va 79% ga yetadi [31].

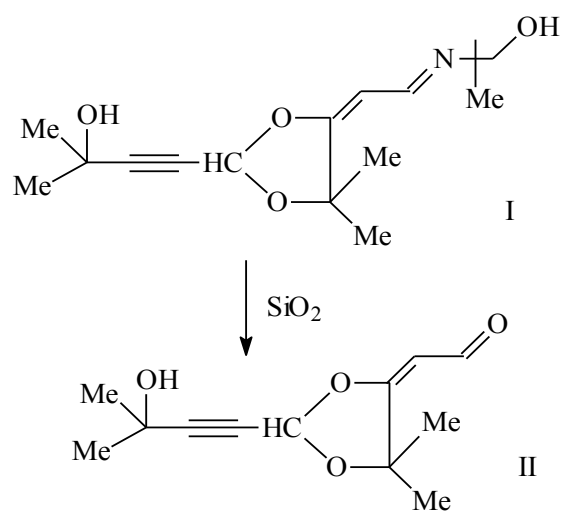
Bunda I a, b da bitta atsetal guruhining qaytarilish imkoniyati qo'shni orta- holatdagiga nisbatan yuqoridir. I a ni qaytarish LiAlH_4 bilan TGF da $-70^\circ \rightarrow 0^\circ\text{C}$ haroratda 1 soat davomida olib borilganda (V a) va epi-(VI a) moddalar hosil bo'ladi. Ularning miqdori 95:5 nisbatda bo'lib, umumiy unum 94% ni tashkil etadi. BuLi va DiBAL-H aralashmasi (A) qo'llanilganda 5 soatdan keyin 84% unum bilan faqat Va hosil bo'ladi.

Shunga o'xshash I b ni qaytarish jarayonida LiAlH_4 va A aralashmadan foydalanilganda (V b) bilan (VI b) ning aralashmasi hosil bo'ladi. Mahsulot 92:8 nisbatda bo'lib unumi 92% gacha chiqadi. Bunda LiAlH_4 ishtirokida 0°C da (VII a) va epi-(VIII a) moddalar 55:45 nisbatda hosil bo'lib unum 87% ni tashkil qiladi.

A-aralashmadan foydalanilganda esa 0°C haroratda 18 soat davomida mahsulot tarkibi 73:27 ko'rinishga o'tadi. IV b moddani qaytarish jarayoni fazoviy jihatdan qiyin hisoblanadi, biroq ish $-78^\circ \rightarrow 0^\circ\text{C}$ va TGF muhitida LiAlH_4 ishtirokida olib borilganda 87% unum bilan faqat VII b hosil bo'ladi. IV b moddani NaH va KH ishtirokida qaytarilganda past unum bilan (VII b) + (VIII b) moddalar 44:56 nisbatda hosil bo'ladi.



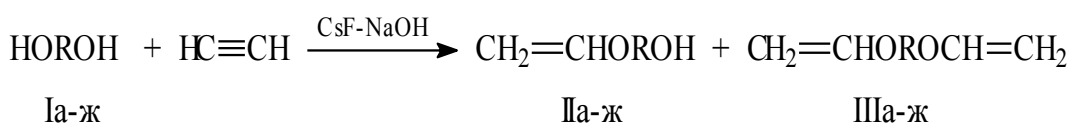
4-Gidroksi-4-metil-2-pentinal bilan 2-amino-2-metilpropan-1-ol ning CHCl_3 dagi reaksiyasi 25°C da olib borilganda kutilgan azoizometan $\text{MeC}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{NC}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ yoki uning ichki molekulyar sikllanishi mahsuloti 1,3-oksazolidin emas, balki 1,3-dioksalan shosilasi (I) 70% unum bilan hosil bo'lishi aniqlangan [32]. Olingan aralashma SiO_2 orqali kolonkali xromatogramma qilinganda (-gidroksialdegidning ($\text{M}_2\text{SONS}(\text{SSON})$) dimeri dioksalan (II) ajratib olingan. Dioksalan (II) ning tuzilishi IK- va YAMR-spektrlari bilan o'rganilgan. Reaksiya katalitik miqdordagi (5 mol) 2-amino-2-metilpropan-1-ol, 2-aminopiridin yoki trietilamin ta'sirida oson boradi, ayniqsa 2-aminopiridin mahsulot unumni oshirishda yuqori natija bergan. [33, 34]



1.2. Atsetilen spirtlari asosida efirlar sintezi

Spirtlarning vinil efirlari polimerlar kimyosi, organik sintez va boshqa ko'pgina soxalarda ishlatish mumkin bo'lgan qimmatli maxsulot xisoblanadi. Ilmiy tadqiqot obyekti xisoblangan bir necha funksional guruhga ega bunday birikmalarning olinishi va qo'llanilish soxalarini o'rganish ilm-fan, shuningdek sanoat uchun xam muxim ahamiyatga egadir. Bu soxada ko'plab izlanishlar olib borilgan.

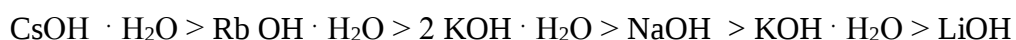
Quyidagi ishda gidroksil guruhlari orasida ikkitadan yettitagacha uglerod atomi joylashgan diollarni CsF-NaOH katalitik sistemasi ishtirokida vinillab, 60-85 % unum bilan mono- va divinil efirlari sintez qilingan.



R = (CH₂)₂ (a), CH(CH₃)CH(CH₃) (б), (CH₂)₃ (B), CH(CH₃)(CH₂)₂ (r),
(CH₂)₄ (д), CH(CH₃)(CH₂)₂CH(CH₃) (с), (CH₂)₇ (ж).

Vinillash sharoitlari- reaksiya harorati (136-158⁰ C), davom etish vaqti (1,5-3 soat), katalitik sistema konsentratsiyasi CsF-NaOH (har bir moda uchun 5/5-10/10 mol %) reaksiya unumi, I va II mahsulotlar nisbatiga ta'sir qiladi. Masalan, butan- 1,4-diolga kaliy gidroksid katalizatorligida atsetilen biriktirilganda [35] selektivlik yuqori bo'lib, qo'shimcha reaksiyalar borishi keskin kamayadi.

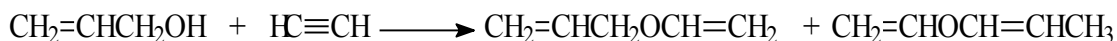
Ushbu ishda [36] spirtlarni vinillash uchun yuqori asosli CsF-NaOH va CsF-MOH-DMCO (M=Li, Na) katalitik sistemasidan foydalanilgan. Misol uchun [37, 38] heptanol-1ni vinillash jarayoni yuqori va atmosfera bosimida ishqoriy metallar gidroksidlari ishtirokida olib borilgan. Katalizatorning faolligi quyidagi tartibda kamayib borishi aniqlangan:



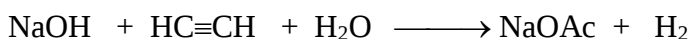
KOH va (2KOH·H₂O, KOH· H₂O larning katalitik faolligi solishtirilganda barcha holatlarda [39, 40] suv miqdori diollarni vinillash jarayonini qiyinlashtirishini tasdiqlaydi. Spirtlarni vinillash jarayonida ishqoriy metallarning suvsiz gidroksidlari qo'llab ko'rilganda CsOH samara berganligi aniqlangan. Biroq rubidiy va seziy gidroksidlarini suvsizlantirish juda qiyin. Odatda suv bilan ozeotrop hosil qiladigan oktan, toluol kabi erituvchilar bilan qaynatib suv chiqarib yuboriladi. Keltirilgan ishda CsF-MOH (M=Li, Na) katalitik sistemasidan foydalanilgan, agar suvsiz CsON qo'llanilsa natriy va kaliy gidroksidlariga nisbatan yuqori unum beradi.

Allilvinil efirlarini simob birikmalari ishtirokidagi pervinillash reaksiyalari orqali [41] yoki diallilatsetallarni kislotali sharoitda parchalab olish mumkin. Odatda ular allil-2-brometil efirini degidrobromlash orqali olinadi. Allil spirtini avtoklavda 12-17 atm. bosimda, 90-95^o C

haroratda 30 % li litiy allilat ishtirokida atsetilen bilan vinillagan. Bunda allil vinil efiri 71 % unum bilan olingan.. Bu yo‘nalishdagi tadqiqotlar yuqori asosli muhitda allil spirtini atsetilen bilan va shuningdek vinilxlorid bilan tug‘ridan-tug‘ri vinillab, vinil-1-propenil efirlari olishning yangi, qulay usuli ochilishiga olib keldi [42]. Allil spirtiga MOH + ДMCO (M= Na,K) sistemasida litiy allilat ishtirokida atsetilen ta’sir ettirilib, allilvinil va vinil-1-propenil efirlari aralashmasi 85-90 % unum bilan hosil qilingan.



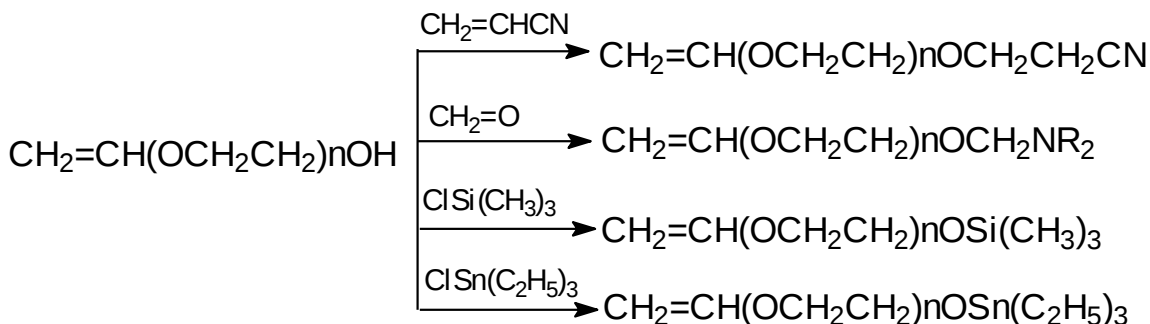
Hosil bo‘lgan allilvinil efiri asos ta’sirida izomerlanishga uchraydi. Ta’kidlanganidek, KON ni NaON ga aralashtirilganda umumiy hosil bo‘lgan 90 % aralashma tarkibining 80 % ini allil efiri tashkil etdi. Bu jarayonda ishda NaOH+ ДMCO sistemasida uzoq vaqt davomida ishlaydi.



Izomerlanish jarayoni vinillash reaksiyasiga xalaqit qiladi va uning, tezligini pasaytiradi. Reaksiyaning davom etish vaqtini uzaytirish uchun NaOH- NaOAc-DMSO katalitik sistemasidan foydalanilganda, reaksiya 1,5 barovar uzoq vaqt davom etdi, lekin selektivlik oshib, efir unumi 86-100 % gacha bo‘ladi. Harorat 80°C dan pasaytirilganda mahsulot unumi kamayishi kuzatiladi. Katalitik sistema effektiv bo‘lishi uchun NaOH allil spirtiga nisbatan ekvimol miqdorda, NaOAc esa 20-50 mol% olinishi kerak. Tajribada allil spirti miqdorini oshirish esa vinil efiri unumini oshirmasdan, izomerlanish jarayonini kuchaytiradi. Bunda allil spirti miqdori DMSOga nisbatan 30 marta kam olinib, suyultirilishi tavsiya qilinadi. Keltirilgan barcha misollarda mahsulot 72-90 % gacha unum bilan hosil bo‘lgan. Allil spirti vinilxlorid bilan ham vinillanadi. Bu izomerlarning tarkibi qo‘llanilgan ishkor tabiatiga va katalitik sistema, haroratiga bog‘lik. Allil vinil efiri NaOH+ДMCO sistemasida va xona haroratida hech qanday o‘garishsiz qoladi. Agar sistema KOH+DMSO ga almashtirilsa, 1 soat davomida 5 % gacha izomer vinil-1-propen efiri hosil bo‘ladi. Sistemaga NaOH qo‘shilsa harorat 60°C ga chiqqanda allilvinil efirining izomerlanishi sezilarli oshgan. Ishqor miqdori va harorat ortganda vinillash tezligi, izomerlanish tezligi ortib vinil-1-propenil efiri hosil bo‘ladi [43]. KOH+DMSO sistemasida 80-100°C haroratda, atmosfera bosimida atsetilen bilan oson vinillanadi va izomerlanadi. Bunda mahsulotning asosiy tarkibi (95 % gacha) vinil-1-propenil efiri hisoblanadi. Bu prototron izomerlanish yuqori selektivligi bilan xarakterlanadi. Selektiv holatda efir sintez qilish uchun allil spirtiga nisbatan KOH miqdori ikki marta ko‘p bo‘lishi kerak. KOH miqdori kam bo‘lsa, allil vinil efiri aralashmasi hosil bo‘ladi. 10 atm. bosim va 80°C da 30% li litiy allilat katalizator sifatida ishlatilganda teng miqdorda izomerlar aralashmasi hosil bo‘ladi. Bunday allil efiri olinishida prototrop izomerlanishni va reaksiyaning yuqori unumini saqlab qolish muhim ahamiyatga ega. Bunda allilvinil va vinil-1-propenil efirlari hosil bo‘ladi. Izomerlar tarkibiga qo‘llanilgan katalizator miqdori va tabiati ta’sir

qiladi [44]. Reaksiyada litiy gidroksid qo'llanilsa jarayon passiv ketgan. KOH qo'llanilganda faqat vinil-1-propenil efiri hosil bo'ladi, agar natriy gidroksid qo'llanilsa allilvinil efiri bilan aralashgan holda hosil bo'lgan.

Ushbu ishda [45] yangi vinilefirlari olish, shuningdek turli funksional guruhlar reaksiya qobiliyatining ta'sirini o'rganish uchun bu guruhga ega birikmalar glikollarining monovinilefirlariga turli hil birikmalar ta'sir ettirilgan. Natijada yangi funksional guruhlarga ega bo'lgan vinil efirlari sintez qilingan.



Etinilvinil efirlari– rangsiz, xidi tez tarqaladigan suyuqlik bo'lib, o'zida yuqori reaksiya qobiliyatga ega bo'lgan uch bog'dagi vodorodni tutadi. Ular yuqori sindirish ko'rsatkichi va (1,5-1,6) molekulyar ekzaltatsiyaga egaligi bilan xarakterlanadi. Uni tez parchalanganligi uchun xona haroratida uzoq saqlab bo'lmaydi. Biroq barqarorlik etinilvinilbutil efiridan etinilvinil-β – dekanil efiriga tomon oshadi. Neytral erituvchida erigan holda 4-5 °C haroratda saqlanganda o'zgarish sezilarsiz darajada bo'ladi va uzoq saqlash imkonini beradi.

Atsetilen spirtlarining vinil efirlari Favorskiy-Shostakovskiy usulida sintez qilinadi [46]. Atsetilen asosida Favorskiy-Shostakovskiy reaksiyasi bo'yicha aromatik va alifatik kator vinil efirlari, shuningdek atsetofenon, flouren, korbazol, antrotsenning vinil birikmalari sintez qilingan [47].

Ko'pchilik ishlarda vinil efirlari sintezi atsetilen asosida olib borilgan. Vinil efirlarini tarkibida vinil guruhi tutgan akril, metakril kabi to'yinmagan kislotalar bilan ham sintez qilish mumkin. Vinil efirlari olishning qulay, samarali va iqtisodiy jihatdan arzon bo'lgan usullarini yaratish, shuningdek, sanoat uchun zarur polimer materiallar ishlab chiqarish, biologik faol moddalar, tibbiy surkov vositalari, yangi organik birikmalar sintez qilish va boshqa soxalarning ilmiy amaliy ahamiyati juda katta [48-52].

II BOB. TAJRIBA KISM

2.1. Boshlang'ich moddalar

Bitiruv malakaviy ishni bajarishda quyidagi boshlang'ich reagentlardan foydalanildi:

Xloroform- CHCl_3 foydalanishdan oldin konsentrlangan H_2SO_4 bilan tozalanadi, CaCl_2 bilan kuritilgandan keyin atm bosim ostida xaydaladi. $T_{\text{qayn}}=61^\circ\text{C}$, $d_4^{20}=1.4882/\text{cm}^3$, $n_D^{20}=1.4455$.

Dietil efir- $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, rangsiz suyuqlik, 24 soat davomida CaCl_2 yordamida quritilgach, haydab olindi va qaytadan efir natriy metali biln quritildi. $T_{\text{qayn}}=34^\circ\text{C}$, $d_4^{20}=0.7125 \text{ g/cm}^3$, $n_D^{20}=1.3518$.

Xlorid kislota- HCl 35% eritmasi.

Atseton- CH_3COCH_3 rangsiz suyuqlik, ishlatishdan oldin haydab olinadi va kalsiy xloridi bilan quritiladi. $T_{\text{qayn}}=56,24^\circ\text{C}$, $d_4^{20}=0.79082/\text{cm}^3$, $n_D^{20}=1.3588$.

Atsetilen- $\text{CH}\equiv\text{CH}$ CaC_2 dan olingan yeki "Navoyi zavodda" ishlab chikarilgan ishlatilishdan oldin tri etanol amin, konsentrlangan sulfat kislota eritmalaridan o'tkazib tozalanadi va P_2O_5 yordamida kuritiladi.

Sulfat kislota- H_2SO_4 rangsiz moysimon suyuqlik. $T_{\text{qayn}}=279,6^\circ\text{C}$, $d_4^{20}=1.83052/\text{cm}^3$, $n_D^{20}=1.429$.

Kaliy gidroksid – a.u.k.t. markali. Reaksiya o'tkazish uchun kukun holida ishlatildi.

Metil spirti- Avval kalsiy oksid bilan kiyin Mg metali bilan quritildi, quyidagi konstantalarga ega: $T_{\text{кай}}=64-65^\circ\text{C}$, $d_4^{20}=0.78692/\text{cm}^3$, $n_D^{20}=1.3206 \text{ g/cm}^3$.

Etil spirti-kukun xolidagi magniy bilan quritildi. Ishlatishdan oldin haydaldi, $T_{\text{qay}}=77-78^\circ\text{C}$.

Etil bromid- H_2SO_4 ishtirokida etil spirt va KBr dan sintez qilindi, $T_{\text{qay}}=36-38^\circ\text{C}$.

Magniy- ishlatishdan oldin kukun holdagi metall 120°C da 2 soat davomida qizdirildi.

Akril kislota- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, $M=72,02$, gidroksinon bilan barqaror qilingan. Ishlatishdan oldin diflegmatorli Klayzen kolbasida haydaladi. Tozalangan akril kislotasi quyidagi konstantalarga ega: $T_{\text{qay}}=141-142^\circ\text{C}$, $d_4^{20}=1.05112/\text{cm}^3$, $n_D^{20}=1.4224$.

Benzol- $M=78$, keraklicha miqdordagi kalsiy xlor bilan quritildi va haydaldi. 10 soat davomida natriy metali bo'lakchalari solib quyildi va ishlatishga tayyorlandi $T_{\text{qay}}=80^\circ\text{C}$, $d_4^{20}=0.87902/\text{cm}^3$, $n_D^{20}=1.50112$.

Kaliy karbonat- K_2CO_3 oq kukunsimon modda, ishlatishdan oldin quritildi.

2.2. Dimetiletinilkarbinolni Favorskiy va Grinyar-Iotsich usullari asosida olish

Dimetiletinilkarbinolni Favorskiy usulida olish. 500 ml hajmdagi uch ogʻizli kolbaga mexanik aralashtirgich, qaytarma sovutkich, tomizgich voronka oʻrnatib, 200 ml absolyut efir solindi va aralashtirib turgan holda 5,6 g (0,1 mol) KOH kukuni qoʻshildi. Unga muzli hammomda $-5-0^{\circ}\text{C}$ gacha sovitildi. Kolbaga tomizgich voronka orqali yangi haydalgan 2,24 l (0,1 mol) atsetilen 2 soat davomida aralashtirib turilgan holda oʻtkaziladi. Keyin esa 5,8 g (0,1 mol) atseton 25 ml dietil efiriga aralashtirilib yana 2 soat davomida tomizildi. Reaksiya massa 4 soat aralashtirildi, bir kecha qoldirildi. Unga 65 ml muzli suv solib aralashtirildi va yuqori efirli qavat ajratkichli voronka bilan ajratib olindi. Pastki suvli qavat 3 marta ekstraktsiya qilindi, efirli qism potash bilan bir sutka quritildi, erituvchi haydab olindi, qolgan qism vakkumda haydaladi. 11,8 g (74,1%) atsetilen spirti olindi. $T_{\text{кайн}}=103-104^{\circ}\text{C}$. $d_4^{20}=1,9320\text{ g/cm}^3$, $n_D^{20}=1,4560$.

Dimetiletinilkarbinolni Grinyar-Iotsich usulida olish.

Grinyar reaktivi olish. Uch ogʻizli kolbaga qaytarma sovutkich, tomizgichli voronka oʻrnatib, ichiga 150 ml absolyut dietil efir va 12 g (0,5 mol) kukun xolidagi magniy metali solib aralashtirildi. Tomizgich voronka orqali 36,5 g etilbromid va unga teng miqdordagi dietil efir aralashmasi tomizildi. Reaksiya boshlangandan keyin 40-50 minut oʻtgach efir kuchli qaynadi va aralashma loyqalandi. Etil bromid sovitilgandan keyin tomizgich voronkadan shunday tezlikda tomizildiki, bunda efirning sekin qaynashi kuzatildi. Reaksiya uchun olingan etilbromid tomizib boʻlingach, aralashma yana 30 minut aralashtirildi.

Dimetiletinilkarbinol olish. Dimetiletinilkarbinol olishda mexanik aralashtirgich, tomizgich voronka va termometrli toʻrt ogʻizli kolbaga 0,41 mol etilbromiddan tayyorlangan Grinyar reaktivi eritmasi solindi va 11,2 l (0,5 mol) atsetilen 2 soat davomida aralashtirib turgan holda $-5-0^{\circ}\text{C}$ da oʻtkaziladi. 2 soat davomida 36,7 ml (0,5 mol) atsetonning teng miqdordagi absolyut efirli eritmasi doimiy aralashtirib turilgan holda tomizildi, aralashtirish yana 4 soat davom ettirildi.

Reaksiya toʻxtatilgach aralashma 50 g muzli suv bilan gidroliz qilindi va suyultirilgan xlorid kislotadan choʻkma erib ketguncha qoʻshildi. Efir qism ajratib olingach suvli qism yana ikki marta efir bilan ekstraktsiya qilindi, ajratib olingan efirli qism quritildi.

Natriy sulfat bilan quritilgan efir xaydaldi, qolgan qism fraksiyalarga ajratildi. 91,2 g (78,6%) dimetiletinilkarbinol ajratib olindi. $T_{\text{qayn}}=103-104^{\circ}\text{C}$. $d_4^{20}=1,9320\text{ g/cm}^3$, $n_D^{20}=1,4560$.

2.3. Dimetiletinilkarbinolni akril kislota bilan murakkab efirini olish usuli

Dimetiletinilkarbinolning akril kislota bilan reaksiyasi. dimetiletinilkarbinolning akril efirini olish uchun 500 ml hajmli uch og'izli kolbaga, mexanik aralashtirgich, tomizgich voronka, pastki qismiga lovushka o'rnatilgan qaytarma sovutkich o'rnatib, 77,5 ml (66,4 g) absolyut benzol va aralashtirib turgan holda 17 ml (18 g, 0,25 mol) akril kislota, 0,2 ml konsentrlangan sulfat kislota qo'shildi. Keyin esa 10 minut aralashtirilgach, 21 ml (40 g, 0,25 mol) dimetiletinilkarbinol qo'shildi va aralashtirish 5 soat davom ettirildi. Hosil bo'lgan aralashma kaliy karbonat bilan quritildi. Erituvchi haydab olindi, qoldiq vakkumda haydaldi va 41,2 bilan dimetiletinilkarbinolning akril efiri sintez qilindi. $T_{qay}=118-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (50 mm s.u.), $d_4^{20}=0,9105\text{ g/cm}^3$, $n_D^{20}=1,4628$.

III BOB. OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI

3.1. Atsetilen spirti dimetiletinilkarbinolni olish

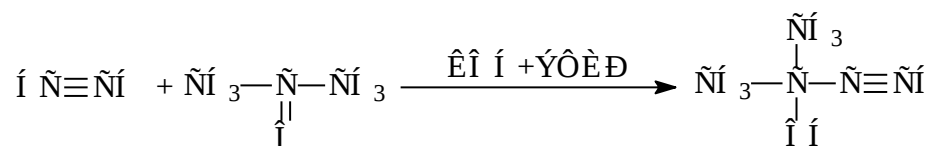
Atsetilen spirtlari va ularning hosilalari amaliy jihatdan muhim ahamiyatga ega. Bunday birikmalardan yuqori selektiv erituvchilar, biologik faol moddalar, avia benzinlarning past xaroratga bardoshlilikini oshiruvchi prisatkalar, polimerlar olishda monomerlar hamda metallarning biokorroziyasiga qarshi ingibitorlar sifatida foydalanish mumkin [53,63]. Atsetilen uglevodorodi- Atsetilenning molekulasida uchbogʻ va uchbogʻ yonida harakatchan vodorod borligi uning muhim xususiyatlaridandir, shuningdek uning molekulasida ikkita π bogʻ borligi tufayli qutblanishga moyildir, bu esa uning elektrofil birikish reaksiyalariga kirishish xususiyatini oshiradi.

Ushbu bitiruv ishida atsetilenning harakatchan vodorodi hisobiga ketadigan reaksiyasi asosida atsetilen spirti va ular asosida molekulasida vinil guruh saqlagan yangi vinil birikmalar sintez qilish jarayonlari oʻrganilgan.

3.1.1.Favorskiy usuli asosida dimetiletinilkarbinolni olish

Atsetilen spirti dimetiletinilkarbinolni sintez qilish uchun boshlangʻich mahsulot fenilatsetilen katalizatorlar kukunlangan LiOH, NaOH va KOH hamda erituvchi dietil efir ishtirokida atseton bilan oʻzaro tasiri natijasida mos ravishdagi aromatik atsetilan spirti dimetiletinilkarbinol sintez qilindi.

Jarayon uchun reaksiya sxemasi quyidagicha tanlandi.



Dimetiletinilkarbinolning unumiga reaksiya davomiyligi, harorat, katalizatorlar tabiati hamda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning mol miqdorlari taʼsirlari oʻrganildi (1-jadval).

1-Jadval

Dimetiletinilkarbinolning sintezi katalizator va reaksiya davomiyligi taʼsiri (harorat -5 -0°C)

Катализатор	Реакция давомийлиги, соат	Диметилэтинилкарбинол унуми, %
LiOH	4	17,0
	5	26,0
	6	34,0
	8	39,4
	9	39,5
	10	33,4

NaOH	4	25,5
	5	35,0
	6	41,1
	8	48,6
	9	49,0
	10	37,5
KOH	4	46,4
	5	57,9
	6	69,5
	8	74,1
	9	75,8
	10	61,8

Olingan natijalar shuni ko'rsatdiki, katalizatorlar tabiati va reaksiya davomiyligi mahsulot unumiga sezilarli darajada ta'sir etadi. Keltirilgan katalizatorlar (LiOH, NaOH, KOH) orasida KOH qo'llanilgan barcha holatlarda mahsulot unumining nisbatan yuqori bo'lishi kuzatildi. Masalan, reaksiya davomiyligi 5 soatda katalizator sifatida LiOH qo'llanilganda mahsulot unumi 26,0% ni tashkil etgan bo'lsa NaOH ishtirokida esa unum nisbatan ortadi va 35,0% tashkil etdi. Eng yuqori unum (57,9%) bilan esa KOH katalizatorligida kuzatildi. Bunga sabab KOH ning foydalanilgan katalizatorlarga nisbatan asosiligi yuqori ekanligidir. Shuningdek reaksiya davomiyligining (4 dan 8 soatgacha) ortib borishi bilan dimetiletinilkarbinolning unumi keskin ravishda ortishi, kuzatildi. LiOH katalizatorligida 17,0 dan 39,4 % gacha NaOH da esa 25,5 dan 48,6% gacha ortishi kuzatildi. Nisbatan faol katalizator sifatida KOH dan foydalanilgan jarayonlarda esa unumdorlik 46,4 dan 74,1% gacha ortdi. Reaksiya davomiyligining yanada oshirilishi mahsulot unumiga salbiy ta'sir ko'rsatda. 10 soatda mahsulot unumi LiOH da 33,4 NaOH da 37,5 KOH da esa 61,8% ni tashkil etdi

Atsetilen spirti hosil bo'lish unumiga boshlang'ich moddalar mol nisbatining ta'siri ham o'rganildi. Reaksiya 0°C da 8 soat davomida olib borildi. Erituvchi dietilefirdan katalizator sifatida esa KOH dan foydalanildi. Olingan natijalar 2-jadvalda keltirilgan.

2-Jadval

Dimetiletinilkarbinol sintezi boshlang'ich moddalar mol nisbati ta'siri (reaksiya davomiyligi 8 soat, harorat 0°C)

Atsetilen:atseton mol nisbati	Dimetiletinilkarbinolning unumi,%
1:5	77,4
1:4	77,1
1:3	76,0
1:2	75,6
1:1	74,1
2:1	74,8

3:1	75,2
4:1	77,3
5:1	78,6

Atsetilen va atsetonning mol miqdorlari ekvimolyar nisbatda bo'lganda dimetiletinilkarbinolning unumi 74,1% ni tashkil etadi. Boshlang'ich moddalar mol nisbati ekvimolyardan farq qilganda esa maxsulot unumi nisbatan ortishi kuzatildi. Lekin, ta'kidlash joizki atsetilenning miqdori atsetonnikiga nisbatan yuqori bo'lganda aksincha holatga nisbatan unum bir muncha ortiq bo'lishi aniqlandi. Masalan, atsetilen:atseton mol nisbati 5:1 va 1:5 bo'lganda maxsulot unumi mos ravishda 78,6 va 77,4% ni tashkil etdi.

Dimetiletinilkarbinol sintezining kinetikasi o'rganildi. Buning uchun jarayon turli reaksiya davomiyligi va haroratlarda olib borildi. Katalizator sifatida KOH, erituvchi dietil efirdan foydalanildi. Tajriba natijalari 4-jadvalda keltirilgan.

3-Jadval

Dimetiletinilkarbinol sintezining kinetik natijalari

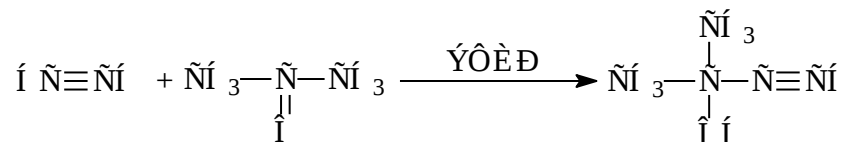
Реакция давомийлиги, соат	Харорат, °С	Диметилэтинил-карбинол унуми		Реакциянинг ўртача тезлиги (W)	
		%	моль/л	%/соат	моль/л.соат
4	-10	36,4	1,99	9,10	0,49
6	-10	51,3	2,38	8,55	0,40
8	-10	66,6	3,17	8,32	0,39
10	-10	43,4	2,14	4,34	0,21
4	-5	38,8	1,94	9,70	0,48
6	-5	54,4	2,50	7,40	0,41
8	-5	68,1	3,01	8,51	0,38
10	-5	61,3	3,02	6,33	0,35
4	0	46,4	2,26	11,6	0,56
6	0	69,5	3,17	11,5	0,31
8	0	74,1	3,15	9,26	0,39
10	0	61,8	3,05	6,18	0,30
4	10	39,8	2,05	9,95	0,51
6	10	58,5	2,74	9,75	0,36
8	10	71,5	3,22	8,94	0,40
10	10	53,3	2,48	5,33	0,24
4	20	22,3	1,36	5,58	0,34
6	20	37,6	1,86	6,26	0,31
8	20	60,1	2,86	7,51	0,35
10	20	34,1	1,73	3,41	0,17

3.1.2.Grın'yar-Iotsich usulida dimetiletinilkarbinolni olish

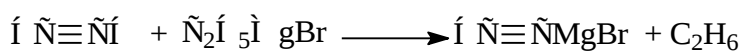
Adabiyotlar sharhida keltirilganidek molekulasida uchbog' tutgan atsetilen spirtlari bir qancha usullar bilan sintez qilinadi. Shunday usullardan biri atsetilen uglevodorodlarning magniy

organik birikma ishtirokida aldegid va ketonlar bilan ta'sirlashuvdir. Yuqoridagilardan kelib chiqqan holda atseton asosida Iotsich usuli bilan (magniy organik birikmalar ishtirokida) aromatik atsetilen spirti dimetiletinilkarbinol sintez qilish jarayoni o'rganildi.

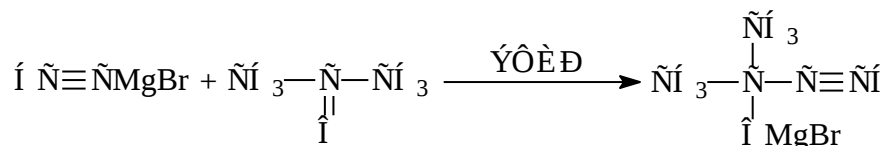
Reaksiya tenglamasi quyidagicha:



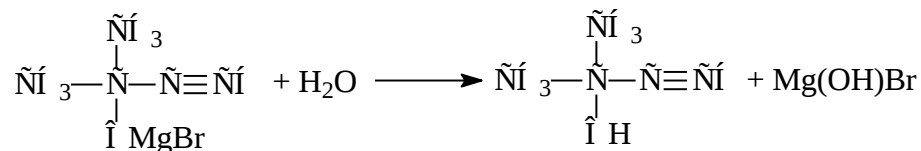
Iotsich kompleksi hosil bo'lishi atsetilendagi aktiv vodorod hisobiga boradi. Bunda atsetilen etilmagniybromid (Grinyar reaktivi) ning efirdagi eritmasiga tomizilib, atsetilenning magniy bromidli hosilasi tayyorlab olindi. Reaksiya quyidagi tenglama bo'yicha boradi.



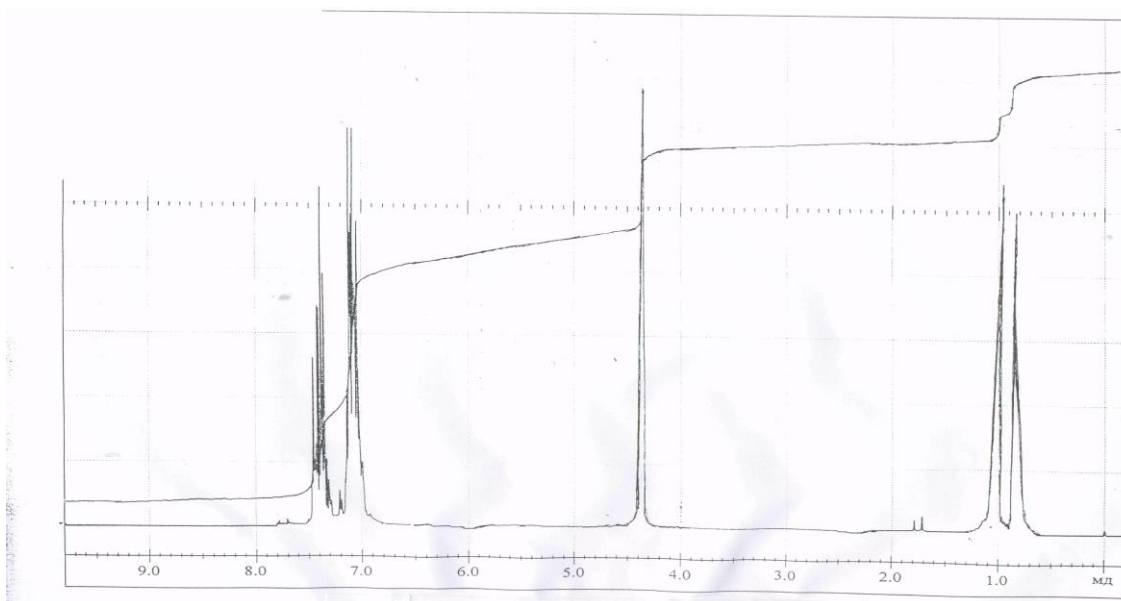
Hosil bo'lgan Iotsich reaktivi atseton bilan ta'sirlashib oraliq birikma hosil qiladi.



U o'z navbatida gidrolizlanib dimetiletinilkarbinol hosil qiladi va magniy gidroksobromid esa cho'kmaga tushadi.

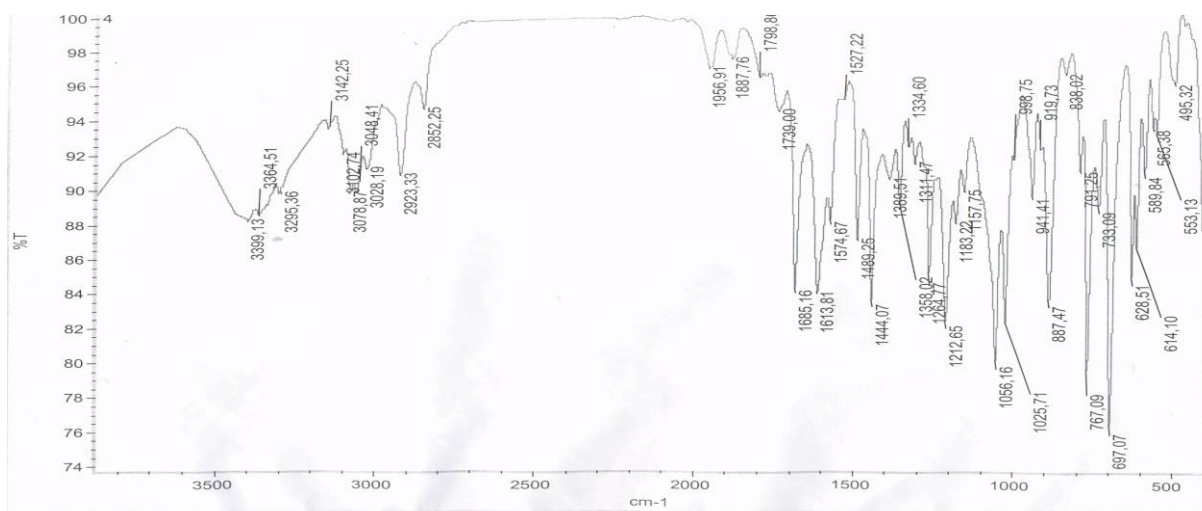


Jarayonning borishiga texnologik parametrlar ta'siri o'rganildi va reaksiya borishining muqobil sharoiti topildi. Unga ko'ra jarayon uchun tanlangan reaksiya davomiyligi 4 soat, harorat esa -5- 0 °C oralig'i, atseton: etilbromid:atsetilen 1:1:1 mol nisbatda olinganda dimetiletinilkarbinolning unumi 78,6% ni tashkil etdi.



1-Rasm.Dimetiletinilkarbinolning PMR spektri.

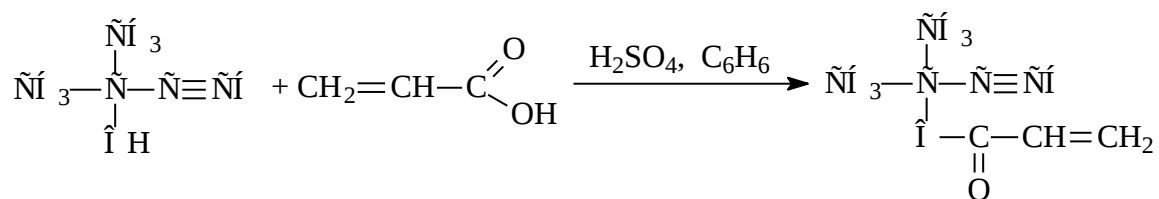
Dimetiletinilkarbinolning PMR spektrida (1-rasm) quyidagi rezonans chastotalari kuzatildi: gidroksil guruxi protoni 2,0 m.u.da nomoyon bo'lsa, metil guruxidagi vodorod prtonlari signallari 0,8-1,0 m.u da kuzatildi.



2- Rasm.Dimetiletinilkarbinolning IQ spektri.

3.2.Dimetiletinilkarbinolning akril efirini olish

Atsetilen spirtining akril kislotasi bilan benzol eritmasida katalizator sulfat kislota ishtirokida o'zaro ta'sirlashuvidandimetiletinilkarbinolning akril efiri hosil bo'ldi. Bu jarayon quyidagi tenglama bo'yicha amalga oshadi.



Reaksiya natijasida ajralgan suv benzol bilan azeotrop holda ajralib Dina-Stark probirkasida yig'iladi, natijada hosil bo'lgan murakkab efirning gidrolizlanishi kamayadi, ya'ni reaksiyaning muvozanati mahsulot hosil bo'lish tomon siljiydi. Suvni tortib oluvchi katalizator sifatida sulfat kislota ishlatildi. Yig'ilgan suv miqdoriga qarab, reaksiyaning borishi to'g'risida fikr yuritish mumkin.

Eterifikatsiya reaksiyasiga boshlang'ich moddalar miqdorining ta'siri o'rganildi. Bunda dimetiletinilkarbinol akril kislota miqdorlari 1:1-5:1 mol nisbatlarda olib borildi. Erituvchi benzol miqdori ham dastlabki moddalar hajmi o'zgarishi bilan o'zgartirilib borildi va reaksiyon aralashmaning umumiy hajmi barcha reaksiyalarda bir xilda saqlandi. YA'ni hajmning har xilligi konsentratsiya o'zgarishiga sabab bo'lib, maxsulot unumiga ta'sir qilishi mumkinligi hisobga olindi. Reaksiyalar erituvchining qaynab turish haroratida 5 soat davom ettirildi. Olingan natijalar 8-jadvalda keltirilgan.

8-Jadval

Dimetiletinilkarbinolning akril efiri unumiga boshlang'ich moddalar mol nisbati ta'siri (harorat 80 °C, reaksiya davomiyligi 5 soat)

Dimetiletinilkarbinol akril kislota mol nisbati	Murakkab efir unumi, %
1:1	15,8
1:2	27,8
1:3	30,3
1:4	36,4
1:5	41,2
2:1	22,5
3:1	32,9
4:1	34,6
5:1	37,0

Atsetilen spirti: akril kislota miqdori 1:1 bo'lganda murakkab efir unumi 15,8% ni tashkil etdi. Eterifikatsiya reaksiyasi qaytar bo'lganligi uchun akril kislota miqdori ikki baravar ko'p olinganda efir unumi 27,8 % ni tashkil etadi.

Reagentlar 1:5 nisbatda olinganda murakkab efir unumi 41,2 ni tashkil etadi. Atsetilen spirti yoki akril kislatasidan qaysi biri efir unumiga ko'proq ta'sir qilishini aniqlash maqsadida reaksiya dimetiletinilkarbinol akril kislota miqdorlari 2:1; 3:1; 4:1; 5:1 nisbatlarda o'tkazildi.

O'zaro miqdor 2:1 bo'lganda efir unumi 22,5% bo'lib, bu 1:2 nisbatdagi qiymatdan 5,3% kam demakdir. Bu natija murakkab efir hosil bo'lishida spirt faolligi akril kislota faolligidan ancha past degan xulosaga sabab bo'ladi. Keyingi 3:1, 4:1, 5:1 nisbatda olib borilgan reaksiyalarda mahsulot unumi ortib borsada, jadvalda keltirilganidek 1:3, 1:4, 1:5 qiymatlardan past unumda murakkab efir hosil bo'ldi. Bu esa yuqoridagi fikrni tasdiqlaydi.

Dimetiletinilkarbinolning akril efiri unumiga boshlang'ich moddalar mol nisbati va reaksiya davomiyligi ta'siri, harorat 80 °C, erituvchi benzol, katalizator H₂SO₄ ishtirokida olib borildi (9-Jadval). Olingan natijalar asosida shunday fikr yuritish mumkinki dimetiletinilkarbinolning akril kislota bilan reaksiyasi boshlang'ich moddalar mol nisbati 5:1 dan 1:1 ga kamayishi bilan mahsulot unumdorligining pasayishi, shuningdek boshlang'ich moddalarning miqdori uzviylik bilan 1:1 dan 1:5 o'zgartirilishi natijasida vinil hosilaning unumining ham ortishi kuzatildi. Masalan; Reaksiya davomiyligi 3 soatda spirt va kislotaning miqdori 1:1 nisbat bo'lganda vinil efir unumi 12,2% dan 39,3% ga (1:5 nisbatda) va 33,3% ga (5:1 nisbatda) ortib borishi aniqlandi. Olingan natijalar bo'yicha shunday xulosaga kelish mumkinki reaksiyaga kirishayotgan boshlang'ich moddalarning birortasi mol miqdori ortishi mahsulot unumdorligiga sezilarli darajada ta'sir etadi.

Dimetiletinilkarbinolning akril efiri unumiga boshlang'ich
moddalar mol nisbati va reaksiya davomiyligi ta'siri
(harorat 80 °C, erituvchi benzol, katalizator H₂SO₄)

Реакция давомийлиги, соат	Диметилэтинилкарбинол:акрил кислота мол нисбати	Диметилэтинилкарбинолнинг акрил эфири унуми, %
1	5:1	31,4
3		33,3
5		37,0
7		38,1
9		38,3
1	3:1	18,5
3		26,4
5		32,9
7		33,4
9		29,6
1	1:1	10,9
3		12,2
5		15,8
7		16,2
9		15,9
1	1:3	21,9
3		26,6
5		30,3
7		31,1
9		31,5
1	1:5	35,4
3		39,8
5		41,2
7		42,8
9		43,6

Bundan tashqari dimetiletinilkarbinolning akril efiri unumining keskin ravishda ortishi, reaksiya davomiyligi 1 dan 5 soatgacha olib borilganda kuzatildi, jarayon davomiyligi 7 va 9 soatlarga uzaytirilganda esa mahsulot unumi sezilarli darajada oshmasligi aniqlandi. Misol uchun reaksiya 3 soat davom ettirilganda (boshlang'ich moddalar mol miqdori 1:5 nisbatda) unum 39,8 % ni tashkil etdi, 5 soat olib borilganda esa unum oshib 41,2 ga erishildi. Reaksiya 7 soat olib borilganda unum 42,8% bo'ldi, 9 soat davomida esa unum yana 0,85% ga oshdi va 43,6% ni ko'rsatdi. Bu natijalardan reaksiyalarda hosil bo'lgan suv benzol bilan aziotrop haydalish hisobiga muvozanatning murakkab efir hosil bo'lish tomon siljib borishini ko'rsatadi.

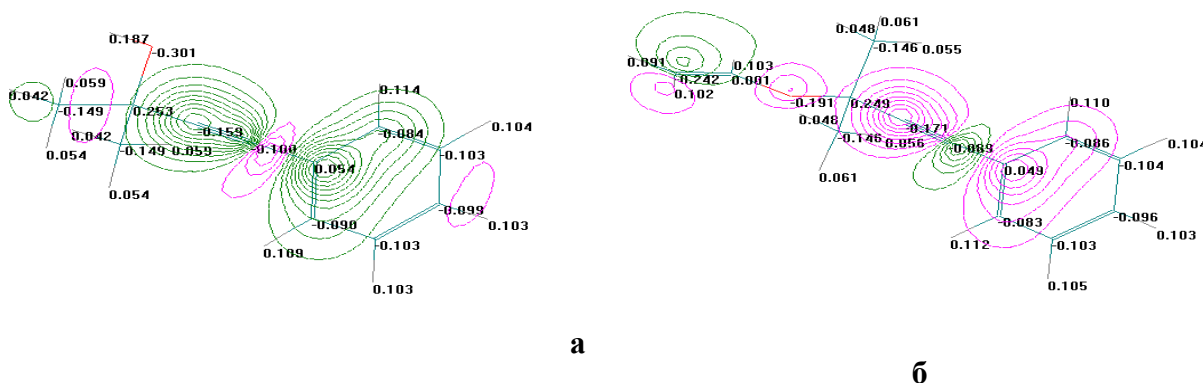
Shunday qilib reaksiya davomiyligi 7 soatgacha oshib borganda murakkab efirlar unumi keskin ortadi, yanada oshirilishi esa deyarli tasir qilmaydi vadimetiletinilkarbinolning akril efiri sintezi uchun eng muqobil sharoit qilib boshlang'ich moddalar mol miqdori 1:5, hamda reaksiya davomiyligi 5 soat qilib olindi.

3.3. Sintez qilingan birikmalarning kvant-kimyoviy xossalari

Ma'lumki molekulaning reaksiya qobiliyati, hamda kimyoviy xossalari, asosan uning elektron tuzilishiga va energetik xususiyatlariga bog'liq bo'ladi. Molekulaning donor va akseptor markazlarini aniqlash organik kimyoning qiyin va dolzarb vazifalaridan hisoblanadi. Moddaning kvant-kimyoviy ko'rsatgichlarini aniqlash usullarini rivojlanishi bilan tadqiqot tajribalarini rejalashtirish va maqsadli sintezni amalga oshirish imkoniyatlari paydo bo'ldi.[53-54].

Shuning uchun ushbu ishda qo'llanilgan atsetilen spirtlar va ularning vinil efirlari molekulalarida elektron zichligi va zaryadning taqsimlanishi, molekulaning 3D tuzilishi, ham kvant-kimyoviy usuli orqali o'rganildi.

Диметилэтинилкарбинол (а) ва унинг акрилкислота эфири (б) молекуласида электрон зичликнинг тақсимланиши

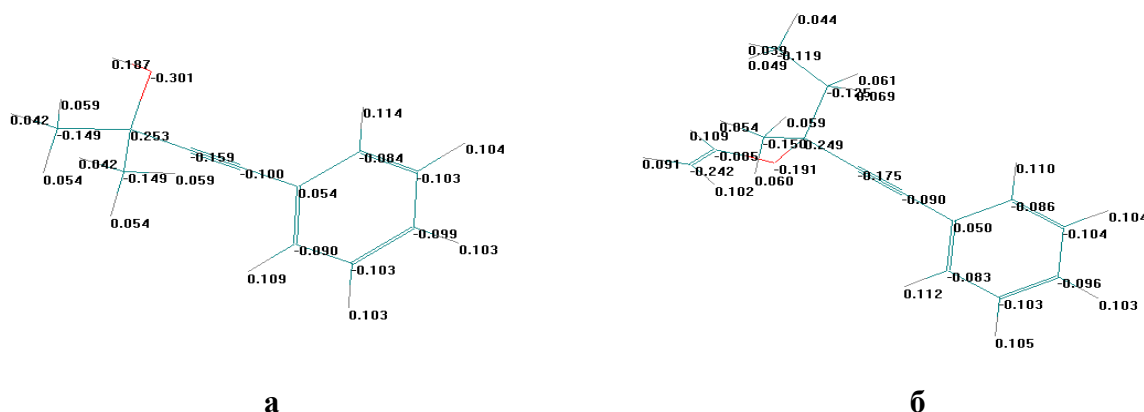


a

б

4-расм.

Диметилэтинилкарбинол (а) ва унинг винил эфири (б) молекуласида атомларда зарядларнинг тақсимланиши



a

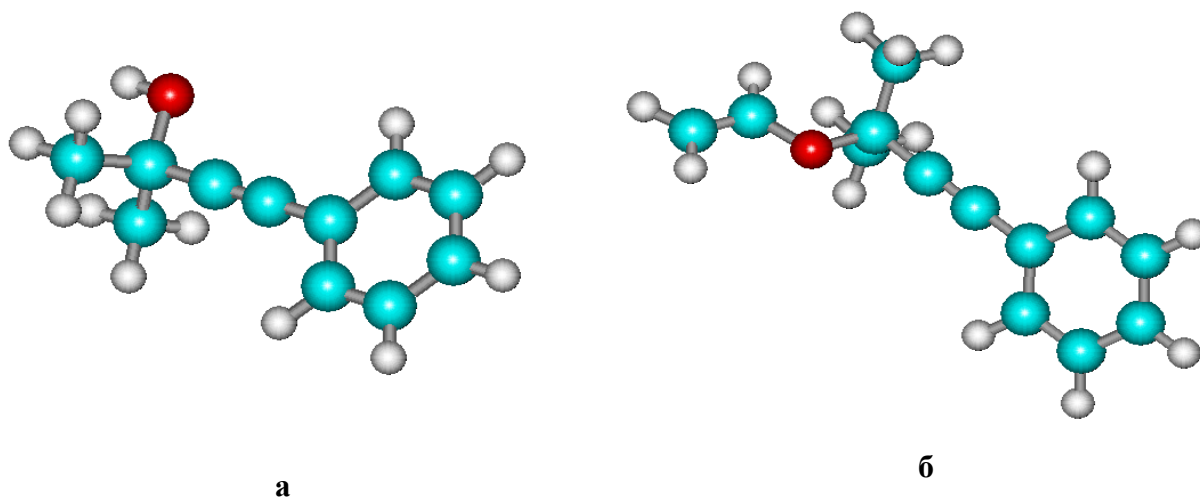
б

5-расм.

Namuna sifatida dimetiletinilkarbinol va uning vinil efiri molekulalarida elektron zichligining (4-rasm), zaryadning (5-rasm) taksimlanishi va 3D tuzilishi (6-rasm) keltirildi. Natijalar taxlili shuni ko'rsatadiki dimetiletinilkarbinol molekulasida eng yuqori manfiy zaryad (-0.301) gidroksil guruhi kislorodida, eng yuqori musbat zaryad (0.187) esa gidroksil guruhi vodorodida yig'ilgan.

Диметилэтинилкарбинол ва унинг винил эфири

молекуласининг 3D структураси



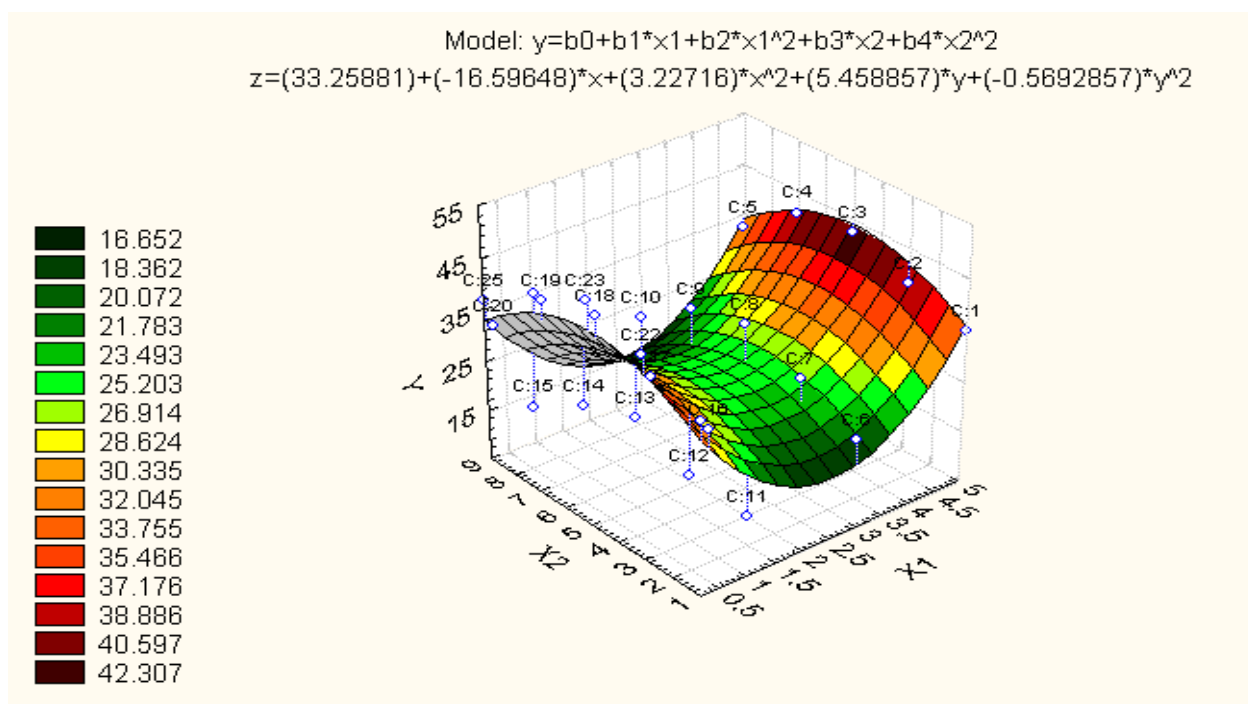
6-расм.

Shular asosida ishqoriy sharoitda atsetilen bilan ta'sirlashuv reaksiyasi esa gidroksil guruhi vodorod hisobiga kamayshi to'g'risida oldindan fikr aytish mumkin. Chunki katalizator vazifasini bajaruvchi ishqor dastlab kislotali xossasi yuqori markaz bilan ta'sirlashadi, ya'ni gidroksil guruxi vodorodi xisobiga alkogolyat xosil kiladi. Reaksiya ketishini boshlab boradi.

Sintez kilingan atsetilen spirtlari va vinil efirlarining kvant-kimyoviy ko'rsatgichlari: molekulaning umumiy energiyasi, boshlang'ich energiyasi, issiqlik energiyasi, elektron energiyasi, yadro energiyasi, dipol momenti va kislorod atomi zaryadi ham keltirilgan. Ushbu qiymatlar ham molekulani atroflicha tavsiflashga yordam beradi va olingan fikrlarni tasdiqlaydi.

Sintez qilingan moddalarning kanto-kimyoviy kattaliklari

Синтез килинган бирикмалар	Umumiy energiyasi, kkal/mol	Bogʻlanish energiyasi, kkal/mol	Issiqlik erengiyasi, kkal/mol	Elektron energiyasi, kkal/mol	Yadro energiyasi, kkal/mol	Dipol momenti (D)	Zaryad atoma kislorda
Dimetiletinilkarbinol	-41055,7	-2549,6	14,96	-216463,0-	175407,4	1,573	-0,301
Dimetiletinilkarbinolning akril efiri	-60254,7	-3345,9	38,45	-3856,8	3189,9	1,652	0,286



13-Rasm.Dimetiletinilkarbinolning akril efiri sintezi jarayonining matematik modellashtirish ikonogrammasi

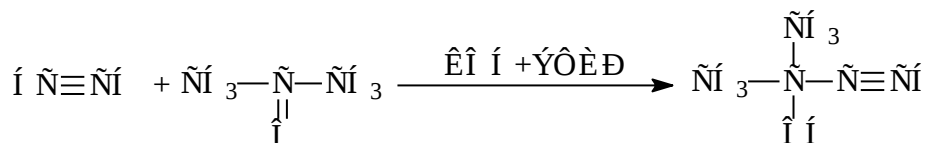
3.4. Dimetiletinilkarbinol va uning vinil hosilari sintezi reaksiyalari mexanizmi

Alkinlarning kimyoviy xossalari uch bog'ning tabiati va uglerod atomlarining uchinchi valent holatdagi sp gibridlanish xususiyatlari bilan belgilanadi. Molekulasida ikkita (-bog' borligi sababli atsetilen qatori uglevodorodlari qutblanishga moyil bo'ladi, bu esa ularning elektrofil birikish reaksiyalariga kirishish xususiyatini oshiradi [57-59].

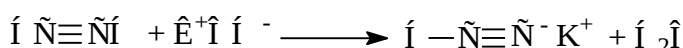
Alkinlarning o'ziga xosligi shundaki, ular to'yinmaganligiga qaramay, elektrofil reagentlar bilan sustroq, nukleofil reagentlar bilan esa reaksiyaga faolroq kirishadi. Bu holat alkinlardagi elektron bulutlarning o'ziga xos tuzilishi bilan tushuntiriladi. Aytish lozimki alkinlarning kislotalilik xossasi alkenlar va alkanlarga qaraganda ancha yuqori. Bunga asosiy sabab C-H bog'ning kuchli qutblanganligidir. Shuning uchun uchbog' bilan bog'langan uglerod atomi birikish reaksiyalariga kirishishdan tashqari, o'zining vodorod atomini boshqa guruhlar bilan almashib, almashinish reaksiyalariga ham oson kirishadi (58-60).

Fenilatsetilenning katalizator KOH, erituvchi dietil efir ishtirokida atseton bilan o'zaro tasiri natijasida (Favorskiy reaksiyasi) mos ravishdagi aromatik atsetilen spirtidimetiletinilkarbinol hosil qiladi.

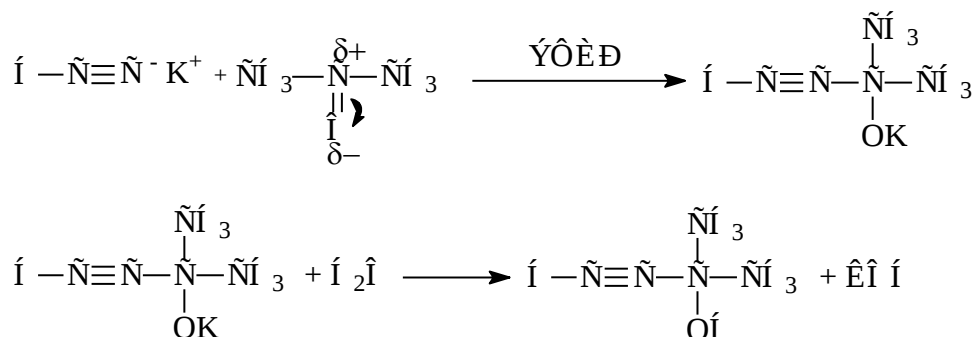
Reaksiya sxemasi:



Reaksiyaning birinchi bosqichida fenilatsetilen molekulasida uch bog'idagi uglerod atomi kaliy metali bilan bog'lanib barqaror, kuchli nukleofil reagent "atsetilenid" ioniga aylanadi.



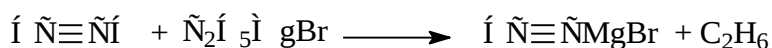
Reaksiyaning ikkinchi bosqichida hosil bo'lgan atsetilenid ionining atseton bilan ta'sirlashuvi natijasida uchlamchi aromatik atsetilen spirti dimetiletinilkarbinolni hosil qiladi.



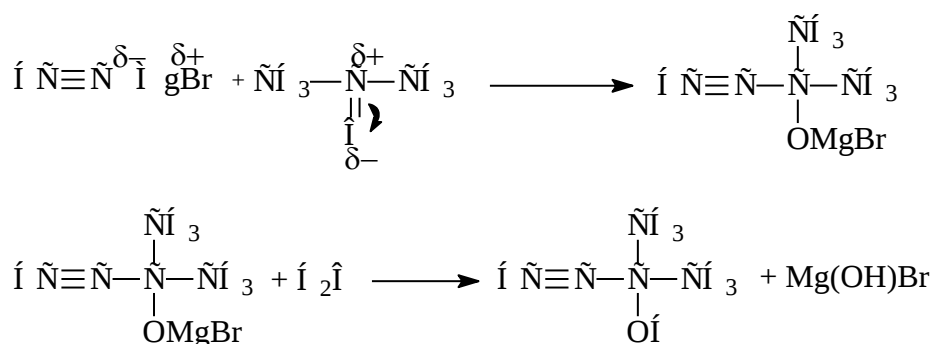
Ma'lumki element organik birikmalarda uglerod atomi boshqa turli elementlar bilan kimyoviy bog' hosil qiladi [61]. Jumladan magniy organik birikmalarning ham organik sintez uchun ahamiyati katta bo'lib, kuchli asos va kuchli nukleofil xossaga ega bo'lib molekulasida

faol vodorod atomi tutgan birikmalardan vodorodni tortib olib uglevodorodlarni hosil qiladi [58, 61, 62].

Jumladan, fenilatsetilenning molekulasidagi harakatchan vodorodi ham magniy organik birikma- etilmagniy bromid (Grin'yar reaktivi) bilan oson reaksiyaga kirishib kuchsiz asos xossaga ega bo'lgan alkinil magniy bromidini hosil qiladi [58, 71]. Demak birinchi bosqichda fenilatsetilenning Grin'yar reaktivi bilan "kislota-asos" reaksiyasi ketadi.

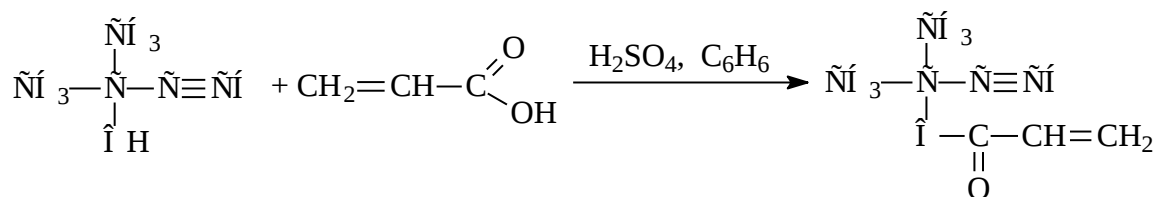


Jarayonning keyingi bosqichida esa hosil bo'lgan alkinil magniy bromidi atseton bilan nukleofil birikish reaksiyasiga kirishib, uchlamchi aromatik atsetilen spirti dimetiletinilkarbinolni hosil qiladi:



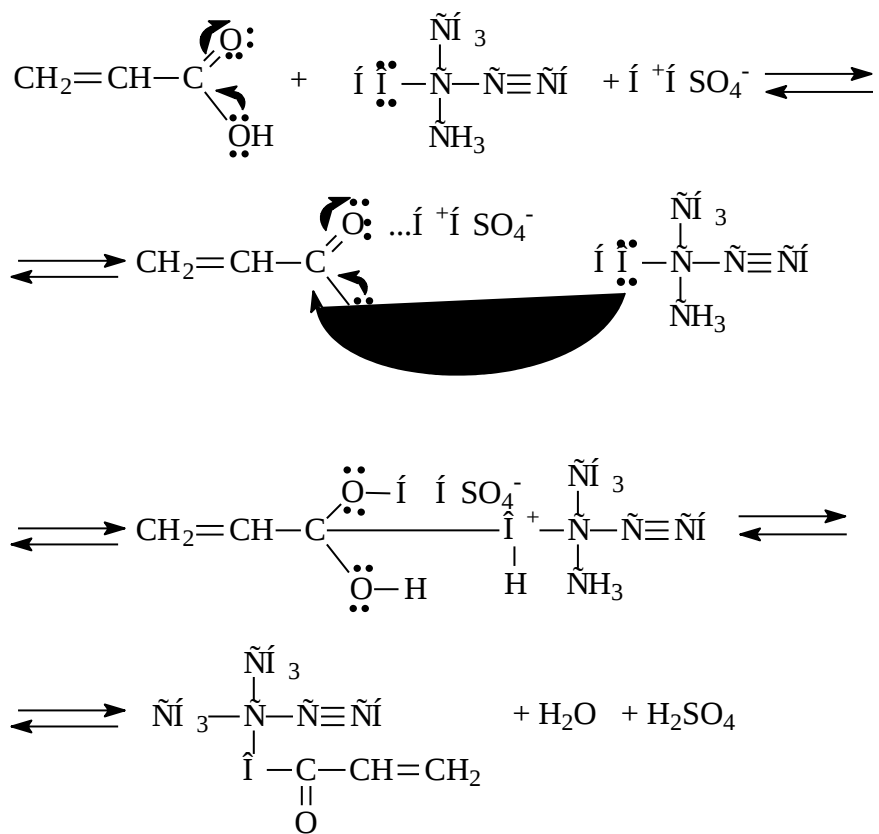
Dimetiletinilkarbinolning molekulasida vinil guruhi tutgan akril kislota bilan eterifikatsiya reaksiyasi o'rganildi. Jarayon benzol eritmasida, katalizator sulfat kislota ishtirokida olib borildi.

Reaksiya sxemasi quyidagicha:



Reaksiya to'yingan korbon kislotalarning spirtlar ishtirokida boradigan eterifikatsiya reaksiyasi mexanizmi bo'yicha ketishi mumkin.

Dastlab katalizator- proton korbonil kislorodiga birikadi, natijada korboksil guruhidagi uglerod atomida kuchli musbat zaryad hosil bo'lib uning elektrofil faolligini oshiradi [58, 71]. Musbat zaryad hisobiga spirt molekulasidagi kislorod atomidagi juftlashgan- bog'lanmagan elektron jufti bilan o'zaro ta'siri amalga oshadi va oraliq birikmaga aylanadi. Oraliq birikma suv hamda proton ajralib chiqishi bilan barqarorlanadi, natijada aromatik atsetilen spirti dimetiletinilkarbinolning akril efiri hosil bo'ladi [64-66].



XULOSA

1. Atsetilen ishtirokida Favorskiy va Grinyar-Iotsich usullari yordamida atsetilen spirti: dimetiletinilkarbinol sintez qilindi.
2. Atsetilen va atsetondan Favorskiy usuli bo'yicha dimetiletinilkarbinol sinteziga boshlang'ich moddalar mol miqdori, reaksiya davomiyligi, harorat va ishqoriy katalizatorlar (LiOH, NaOH, KOH) ta'sirlari o'rganildi. Boshlang'ich moddalar nisbati 1:1, reaksiya davomiyligi 8 soat, harorat 0 °C, katalizator KOH eng samarali ekanligi aniqlandi va mahsulotning maksimal unumi 74,1% bo'lishiga erishildi.
3. Sintez qilingan atsetilen spirtining akril kislota bilan eterifikatsiya reaksiyasi olib borildi. Reaksiya borishiga katalizator tabiati va miqdori, boshlang'ich moddalar mol nisbati, harorat, reaksiya davomiyligi ta'sirlarini o'rganildi va jarayonlar borishining optimal sharoiti topildi. Olingan vinil efirlarning kvant-kimyoviy hisoblashlari amalga oshirildi, molekulalarning fazoviy holati, zaryad va elektron zichligining taqsimlanishi aniqlandi, hamda jarayonlarning borishi matematik modellashirildi. Ushbu reaksiyalarning borish mexanizmi adabiyotlarga asoslangan holda taklif qilindi.
4. Sintez qilingan dimetiletinilkarbinol, hamda uning akril kislota efirining tuzilishi PMR- va IQ- spektrlar yordamida isbotlandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Тверцители И.М., Микадзе Ш.Г. К вопросу о механизме реакции Фоворского. // Докл. АН СССР. -1993.Т.89.№5, 861-864 б.
2. Кириллова Л.П., Речкина А.В., Вершагин Л.И. Синтез вторичных ацетиловых спиртов. // Журнал органической химии. 1971. Т. 7. №12, 2469-2470 б.
3. Ногайдели А.И., Ткашелашвили Р.Ш., Хитарашвили И.С. Конденсация ацетилена с кетонами и альдегидами в паровой фазе в присутствии едкого натра нанесенного на активированном гумбрине // Журнал прикладной химия. 1968. 41.№ 6, 1358 1360 б.
4. Nishizawa M., Vamoda M., Nouri R. Высоко энантиоселективное восстановление алкиниловых кетонов с помощью бинафтолмодифицированного алюмогидридного реагента. Ассиметрический синтез некоторых феромонов насекомых // Tetrahedron left 1981. Vol. 22. № 3. P.247-250 // РЖХим. 1981, 194 б.
5. С.С. Ковальская, Н.Г. Козлов, Е.А. Дикусар. Синтез в реакция Риттера 2-эндозтил-1,7,7-триметил 4, 2 –экзоэтинил-5,5,6-триметилцикло [2.2.1] гептан-2-олов. // Журнал органической химии. 2000. Т.3. № 36, 399-405 б.
6. И.А. Балова, С.Н. Морозкина. С.В. Воскресенский, Л.А. Ремизова. Последовательные реакции диацетиленов: «Ацетиленовая молния» и оксиалкилирования альдегидов лития 1,3-дииннов как путь синтеза α и β -длинноцепных диацетиленовых спиртов. // Журнал органической химии. 2000. Т.10. № 36, 1466-1473 б.
7. С.А. Щелкунов, О.А. Сиволобова, С.О. Матаева. Д.Б. Минбаев, З.М. Мулдахмедов. Взаимодействие реактивов Гриньяра с 2-метил-4-хлорбут-3-ин-2-олом в средах, заменяющих диэтиловы эфир. // Журнал органической Химии. 2001. 37.Т.1. 17-20 б.
8. Е.А. Дикусар, Н.Г. Козлов, К.Л. Майсейчук. R(-) и S (+) –карвон в синтезе оптически активных спиртов простых эфиров и дихлоркремний содержащих производных. // Журнал органической химии. 2002. 38 Т. 10 1493-1496 б.
9. Е А. Дикусар, Н.Г. Козлов, К.Л. Майсейчук. Комфора и изокомфанон в синтезе дизамещенных ацетиленовых спиртов, простых и сложных эфиров. // Журнал органической химии. 2002 38.Т. 202-206 б.
10. Е А. Дикусар, Н.Г. Козлов, К.Л. Майсейчук, В.И. Поткин. Третичные ацетиленовые спирты на основе 1-октадецина. // Журнал органической химии. 2002. 38 Т. 1144-1147 б.
11. В.И. Поткин, Е.А. Дикусар, Н.Г.Козлов. Перекисные ацетиленовые спирты и диолы на основе фенилацетилена и 2-метил-3-бутин-2-ола.// Журнал органической химии. 2002. Т.38.№ 9. 1316-1317 б.

12. Kang Yong- Fend, Luiu lei, Wang Bui, Yang Wen-Jin, Zhou Yi-Fing. Использование бифункциональных каталитических систем в асимметрическом присоединении алкилцинка к альдегидам. // РЖХим. 2005. № 11, 48 б.
13. Cjzzi Pier Diorgio. Энантоселективное алкинирование кетонов, катализируемое Zn комплексами. // РЖХим. 2004. 01-19, 38 б.
14. Pater Samir K., Py Sandrine, Pandya Shanshi U, Chavant Pierre Y., Vallee Yannick. Диастереоселективное присоединение терминальных алкинов к хиральным нитронам: ассиметрический синтез пропаргиловых N-гидроксиламинов // РЖХим. 2005. 07-19 66 б.
15. Ohmori Ken, Nachisu Yashifumi, Suzuki Tanakao, Suzuki Keisuke. Синтез стереоченных треть-спиртов через гидроалюминирование, област применения. // РЖХим. 2004.11-19, .25 б.
16. Новокшенова М.А., Медведова А.С., Афонин А.,В., Сафронова Л.П. Необычная димеризация ацетиленовых γ -гидроксальдегидов. // РЖХим. 2005. 09-19, 132 б.
17. Nakamura Shuichi, Kusada Shinya, Kawamura Kiyoshi, Toru Takeshi. Получение оптически чистых пропиловых и аллиловых спиртов из-2-(триметилсинил) винилсульфоксидов как хиральных синтонов этинильного аниона: расчетные исследования по реакции элиминирования 2-(триметилсинил) винилсульфоксидов. // РЖХим. 2004. 21-19, 12 б.
18. Alcaide Benito, Almendros Pedro, Aragonsillo Cristina, Rodriguez-Acebes Raquel. Новые аспекты химии карбонил лактамов в присутствии индия // РЖХим. 2005. 14-19, 38 б.
19. Паршина Л.Н., Соколянская Л.В., Носырева В.В., Скотхеим Т.А., Зефилов Н.С., Трофимов Б.А. // Журнал органической химии. 1999.Т.35. Вып.2. 221-225 б.
20. Shulte K., Rucker G.A. // Prog. Drug. Res. Basel-Shuttgart, 1970, Vol.III, 387-563 б.
21. Джрагацпаян М.А. и др. Исследование процесса этинилирования ацетона в среде жидкого аммиака в присутствии анионита АВ-17.// Арм.хим.ж.-1976.В.29.-№8.680-684 б.
22. Пат.890796 ФРГ. Способ получения диацетиленгликолей. // РЖХим.-1966.-13 922 б.
23. Stansbury Harry A., Proops William R. Окислительное сочетание ацетиленовых спиртов./J.Organ.Chem.-1962ю-Vol.27.-№I.-P.320.// РЖХим.-1962. 17 б.
24. Хирао Ю.Е. Ацетиленовых спирты и их производные. Окисление фенилэтинилкарбинола и его производных перекисью водорода./J.Chem Soc.-1953. Vol.56.-№12.-P.960-970 // РЖХим.-1956.-2895 б.
25. Pharmac E.A. Изучение ацетиленовых соединений. Окисление ацетиленовых спиртов. // Japan Chem.-1958.-Vol.78.-№5.-P.505-506. // РЖХим.-1959.-2736 б.

26. Бертран А.Л. Синтез алленовых кетонов / С.г.Acad.Sci.-1957.-Vol.244.-№13.—Р.1790-1791 // РЖХим.-1957.-7152 б.
27. Банадян О.Ш., Минасян Т.Т. Реакции непредельных соединений. Синтез виниацетиленовых кетонов // Арм.хим.ж.1978.-31.-№6, 452-453 б.
28. Темкин О.Н, Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология. М. Химия. 1971. 416 б.
29. Трофимов Б.А. Некоторые аспекты химии ацетилена.// Журнал органической химии. 1995. Вып.9., 1368 б.
30. Щелкунов С.А., Сивоболова А.О., Матаева С.О., Минбаев Д.Б., Мулдахмедов З.М. Взаимодействия реактивов Гриньяра с 2-метил-4-хлорбут-3-ин-2-олом в средах, заменяющих диэтиловый эфир.// Журнал органической химии. 2001.Т.37. Вып.1. 17-20 б.
31. Поткин В.И., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. Третичные ацетиленовые спирты и диолы на основе фенилацетилена и 2-метил-3-бутин-2-ола.// Журнал органической химии. 2002.Т.38. Вып.9. 1316-7-20 б.
32. Щелкунов С.А., Сивоболова О.А., Яшнова Н.И. Влияние комплексообразователя на реакционную способность магниорганических соединений в толуоле.//Журнал органической химии. 2002.Т.38. Вып.5. 787-789 б.
33. Щелкунов А.В., Васильева Р.Л., Кричевский Л.А. Синтезы и взаимные превращения монозамещенных ацетиленов. Алма-Ата: 1976. с.142-143.
34. И.А. Балова, С.Н. Морозкина. С.В. Воскресенский, Л.А. Ремизова. Последовательные реакции диацетиленов: «Ацетиленовая молния» и оксиалкилирования альдегидов лития 1,3-диенов как путь синтеза α и β -длинноцепных диацетиленовых спиртов. // Журнал органической химии.2000. 36 Т.10, 1466-1473 б.
35. Е.А. Дикусар, Н.Г Козлов, К.Л. Мойчейсук, В.И. Поткин. Третичные ацетиленовые спирты на основе 1-октадецина. // ЖОрХ, 2002, Т.38, вып.8, 1144-1149 б.
36. Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полипродукты. Москва.: Наука, 1981, 319 б.
37. Л.А. Опарина, М.Я. Хилько, Н.А.Ч енишева, С.И. Шайхудинова, Л.Н. Паршина, Th. Preiss, J. Nehelmann, Б.А. Трофимов. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. XIV. Винилирование диолов в системе CsF-NaOH . // Журнал органической химии. 2005. 41.Т.5, 77-82 б.
38. А.А. Опарина, С.И. Шайхудинова, Л.Н. Поршина, О.В. Высоцкая, Th. Preiss, J. Henkelmann, Б.А. Трофимов. / Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах.XIII.Системы, содержащие фторид цезия-

- эффективные катализаторы винилирования алканолов. // Журнал органической химии. 2005. 41.Т.5, 672-675 б.
39. Паршина Л.Н., Опарина Л.А., Горелова О.В. Preiss Th., Henkelmann J., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. VII. Винилирование некоторых спиртов с ацетиленом. // Журнал органической химии. 2001. 37.Т.993 бет.
40. Опарина Л.А., Паршина Л.Н., Хилько М.Я., Горелова О.В., Th. Preiss, J. Henkelmann, Б.А. Трофимов Винилирование спиртов ацетиленом при повышенном давлении. // Журнал органической химии, 2001. 39.Т, 1629 б.
41. Шастокровский М.Ф. Простые виниловые эфиры. // М.: Изд. АН СССР 1952. с. 280.
42. Опарина Л.А., Шайхудинова С.И., Паршина Л.Н., Высоцкая О.В., Прайс Т. Хенкелман Й., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединения к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах XII. Системы, содержащие фторид цезия-эффективные катализаторы винилирования алканолов. // Журнал органической химии. 2005. Т.41. Вып.5, 672-674 б.
43. Михалева А.И., Гусарова Н.К. Ацетилен: реакции и производные. Библиография научных трудов Б.А. Трофимова. Новосибирск: Изд-ва СО РАН, 1999, 231 б.
44. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. R(-)- и S(+)-карвон в синтезе оптически активных ацетиленовых спиртов, простых эфиров и дихлоркремнийсодержащих производных. // Журнал органической химии. 2002. Т.38. Вып.10, 1493-1497 б.
45. Трофимов Б.А., Опарина Л.А., Лавров В.И., Паршина Л.Н. Винилирования аллилового спирта ацетиленом и хлористым винилом в сверхосновных средах. // Журнал органической химии. 1990. Т. 26. Вып.4, 726-727 б.
46. Тарасова О.А., Трофимов Б.А., Кейко В.В., Амосова С.В. Гидратационная тримеризация ацетилена в суперосновных средах. Винилоксиалкины, -аллены и -1,3-диены из альдегидов и ацетилена в одну препаративную стадию // Журнал органической химии. 1991. Т. 27. Вып.6. 1180-1181 б.
47. Дикусар Е.А., Ковальская С.С., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Мойсейчук К.Л. // Журнал органической химии. 1999. Т.69. Вып.11. 1809-1812 б.
48. Jwai Zssci, Vura Vasuo, Konotsuke Takio, Tomita Kazuo. Изучение ацетиленовых соединений. VIII. Синтез ацетиленовых спиртов. IX. Абсолютная конфигурация ацетиленовых спиртов / J. Phamac. Soc. Japan // РЖХим. 1995. 10 Ж 100.
49. Л.А. Опарина, М.Я. Хилько, Н.А. Чернышева, С.И. Шайхудинова, Л.Н. Паршина, Th Preiss, J. Henkelmann, Б.А. Трофимов. Нуклеофильное присоединения к ацетиленам

- в сверхосновных каталитических системах. Винилирование диолов в системе Cs-NaOH.// Журнал органической химии. 2005.Т.41. Вып.5. 677-678 б.
50. Трофимов Б.А., Кудякова Р.Н., Опарина Л.Н., Паришна Л.И., Вийе В.В. Синтез дивиниловых эфиров диолов в системе КОН-ДМСО.// Журнал прикладной химия 1991, Т. 64. Вып 4. 873-877 б.
51. Паршина Л.Р., Соколянская Л.В., Носырева В.В., Скотхейм Т.Т., Зефилов Н.С., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединения к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. Анионы олигоэтиленгликолей и их монометиловых эфиров.// Журнал органической химии. 1999. Т.35. Вып.2. 221-222 б.
52. Тарасова О.А., Трофимов Б.А., Афонин А.В., Синеговская Л.М., Калинина Н.А., Амосова С.В. Гидратационная тримеризация ацетилена в суперосновных средах. Винилирование ацетиленовых спиртов как промежуточная стадии процесса. // Журнал органической химии. 1991. Т. 27. Вып.6. 1171-1173 б.
53. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. Москва 2001, 128-139 б.
54. www. Chemmed, ru. Yandex Direct. Исследование возбужденных состояний органических соединений. Авт. Эллинджер М.Ю. Казан. 2008. 2-14 б.
55. Кнунянс Л.И., Бояринов А.Д. Математическое моделирование. Химическая энциклопедия. Москва. 2008, Том 3. 1454-1465 б.
56. Фурсова П.В., Левич А.П. Математическое моделирование в химическая процессов. Проблемы окружающие среды (обзорная информация ВИНТИ) Самара, 2002. № 9, 28-39 б.
57. Салимбеков Х.А., Нурмонов С.Э., Зиядуллаев О.Э., Вапоев Х.М. 1-Фенил-3-метилпентин-1-ол-3 синтезига ҳароратнинг таъсири. Кимё факультети профессор-ўқитувчилари ва ёш олимларининг илмий-амалий конференцияси. Тошкент, 2009 й, 75-77 б.
58. Зиядуллаев О.Э., Сирлибоев Т.С., Нурмонов С.Э. 1-Фенил-3-метилпентин-1-ол-3 асосида янги винил бирикмалар синтези. // Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг Маърузалари. 2007, №4, 59-64 б.
59. Нейланд О.Я. Органическая химия. Москва, 1990, 152-156 ва 546-560 б
60. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Москва, 1991. 234-238 б.
61. Сирлибаев Т.С., Зиядуллаев О.Э., Садиков М.К., Нурманов С.Э., Тургунов Э. Синтез ацетиленовых спиртов методам разложения диазосоединений. // ЎЗМУ Хабарлари. Тошкент, № 3, 2009, 88-92 б.

62. Ziyadullaev O.E., Nurmanov S.E., Sirlibaev T.S., Kalyadin V.G. Synthesis of aromatic acetylenic alcohols. Межд. конф. по химической технологии ХТ¹⁰⁷. (посвящается 100-летия академика Н.М. Жаворонкова) Москва 2007, Том 3. 144-146 б.
63. Зиядуллаев О.Э., Сирлибоев Т.С., Нурмонов С.Э. Фенилацетилен асосида винил эфир синтези. // Ўзбекистон кимё журнали. Тошкент, № 5. 2006, 11-15 б.
64. Зиядуллаев О.Э., Сирлибоев Т.С., Нурмонов С.Э., Калядин В.Г., Иргашева Г.А. Кротон альдегиди асосида янги синтезлар жараёнининг технологик параметрлари. // Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув. Тошкент, 2006, №6, 10-13 б.
65. Ахмедов Қ.Н., Йўлдошев Х.Й. Органик кимё усуллари. Тошкент, 2003 104-113 б.
66. Каррер А.А. Органическая химия. 1960, 81-106 б.
67. Тожимухамедов Ҳ.С., Шоҳидоятлов Ҳ.М. Органик бирикмаларнинг тузилиши ва реакция қобилияти. (Органик реакцияларнинг механизмлари). II қисм. Тошкент. 2001.
68. Собиров З. Органик кимё. Тошкент. 2005. 270-308 б.
69. Салимбеков Х.А., Сирлибоев Т.С., Зиядуллаев О.Э., Матмуратов Ш.А. Диметилэтинилкарбинолнинг ацетилен билан реакцияси. «Нефть ва газ саноати кимёвий технологияларининг долзарб муаммолари» Республика илмий-амалий конференцияси. Қарши 2009, 36 б.
70. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. Москва. 1990, 425-439 б.
71. www. XiMiK@ru. Механизмы реакций органических соединений. Авт. Рахимич А.М. 2008.