

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA
MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI**

QARSHI DAVLAT UNIVERSITETI

MAGISTRATURA BO‘LIMI

MAMATOVA SHAXNOZA BERDIQOBILOVNaNING

**“TABIIY GAZDAN OLINADIGAN ATSETILEN ASOSIDA KARBON
KISLOTALARNING VINIL EFIRLARI SINTEZI VA ULARNING
XOSSALARINI O‘RGANISH”**

5A 440411-Neft va tabiiy gaz kimyosi mutaxassisligi bo‘yicha
Magistr akademik darajasini olish uchun yozilgan dissertatsiya ishi

Ilmiy rahbar:

k.f.n. M.J.Qurbonov

Qarshi-2012

MUNDARIJA

KIRISH.....	3
I BOB. ADABIYOTLAR SHARHI	
1.1. Atsetilenni olinish usullari.....	8
1.2. Atsetilen uglevodorodlarning kimyoviy xossalarini o‘ziga xosligi...16	
1.3. Atsetilen va uning ayrim gomologlaridagi vodorodni almashinishi bilan ketadigan reaksiyalar.....	20
1.4. Atsetilen uglevodorodlarning uch bog‘i hisobiga ketadigan rayeksiyalari.....	25
1.5. Murakkab vinil efirlari sintezi.....	33
II BOB OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI	
2.1. Vinil atsetatning geterogen – katalitik sintezi	41
2.2. Sirka kislotasini atsetilen ishtirokida gomogen-katalitik vinillash.....	45
2.3. Vinil atsetatning galogenli hosilalarini olish	52
2.4. Sintez qilingan birikmalarning kvant-kimyoviy xossalari.....	53
2.5. Sirka kislotasining katalitik vinillash jarayonini matematik Modellashtirish.....	57
III. BOB TAJRIBA QISM	
3.1. Boshlang‘ich moddalar.....	59
3.2. Katalizator tayyorlash usuli.....	60
3.3. Sirka kislotani geterogen katalitik vinillash usuli	60
3.4. Sirka kislotani KOH-DMSO muhitida gomogen katalitik vinillash usuli.....	61
3.5. Vinilatsetatni galogenlash usuli.....	61
XULOSA	63
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.....	64

KIRISH

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2011 yil 4 oktabrdagi "Yangi turdagi raqobatbardosh mahsulotlar ishlab chiqarishni kengaytirish va o'zlashtirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi 1623-sonli qarori bilan tasdiqlangan dasturga muvofiq, 2012-2016 yillarda, hisob kitoblar bo'yicha, qiymati 6 milliard 200 million dollar bo'lgan 270 dan ziyod investitsiya loyihasini, shuningdek, ishlab chiqarishni modernizatsiya qilish, texnik va texnologik qayta jihozlash bo'yicha tarmoq dasturlarini amalga oshirish ko'zda tutilmoqda.

2012 yilda Jamg'arma chet ellik investorlar bilan hamkorlikda Ustyurt GKK qurilishi, Sho'rtan GKKda sintetik suyuq yoqilg'i ishlab chiqarishni tashkil etish, "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" unitar sho'ba korxonasida gaz-kimyo kompleksini ishga tushirish, Tollimarjon IES quvvatini oshirish loyihalarini moliyalashtirishda ishtirok etadi.

Mamlakatimizda yoqilg'i-energetika resurslaridan foydalanish samaradorligini oshirish uchun quyidagi yo'nalishlarda chora-tadbirlar amalga oshirishga ustivor ahamiyat berilmoqda:

Gaz, elektr energiyasi, issiqlik energiyasi va suv yetkazib berish va saqlash tizimini modernizatsiya qilish orqali bu resurslarimizning texnik yo'qotilishi miqdorini kamaytirish;

Gaz, neft, ko'mir qazib chiqarish texnologiyalarini takomillashtirish, Issiqlik elektr stansiyalarini modernizatsiya qilish, ulardagi energiya hosil qiluvchi va uzatuvchi qurilmalarni zamonaviylari bilan yangilash, kichik gidroelektrostansiyalarni va yagona energotizimga ulash asosida energiya resurslari hajmini oshirish va tannarxini kamaytirish;

Gaz va neft xomashyosidan qo'shimcha mahsulotlar, jumladan, polietilen, polipropilen, kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarish hajmini oshirish [1].

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 [2].

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.

Asosiy vazifamiz-vatanimiz taraqqiyoti va xalqimiz farovonligini yanada yuksaltirishdir.

2011 yilda o'z oldimizga qo'yayotgan yuksak maqsad, vazifa va rejalar qanday og'ir bo'lmasin, bularning barchasi, avvalo mamlakatimizning taraqqiy topgan davlatlar qatoriga chiqishi yangi qadamdir [3].

Dissertatsiya ishining dolzarbligi. Atsetilen uglevodorodlarini olishning asosiy manbalari neft, gazokondensat, yo'ldosh va tabiiy gazlardir. O'zbekiston bunday mahalliy, tabiiy boyliklarning zahiralariga boyligi sababli bu soha bo'yicha kimyo sanoatini yanada rivojlantirishini katta istiqbollari mavjud. Shuni ham ta'kidlash joizki, Respublikamizda "SHo'rtan gaz majmuasi"da hamda "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 sirka kislotasi ishlab chiqarilmoqda.

Atsetilen ishtirokida olinadigan sirka kislotasi, jumladan ularning vinil efirlari (VE) va boshqa hosilalari turli sohalarda keng miqyosida qo'llaniladi. Bunday birikmalar qishloq xo'jaligida biologik faol modda sifatida, meditsinada og'riqni qoldiruvchi va tinchlantiruvchi preparatlar sifatida, kimyo sanoatida organik sintezda boshlang'ich moddalar, kimyoviy va biokimyoviy korroziyaga qarshi ingibitorlar sifatida, radiotexnikada yuqori sifatli erituvchilar va yarimo'tkazgichlar sifatida hamda boshqa sohalarda foydalaniladi.

Yuqorida bayon qilinganlarning hammasi neft va tabiiy gaz kimyosi, jumladan, atsetilen uglevodorodlar kimyosi sohasida ilmiy tadqiqot ishlarini

yanada jadallashtirishni, bu sohada yangi texnologiyalarni yaratish va kadrlar tayyorlashni takomillashtirishni taqoza qiladi.

Karbon kislotalardan keng tarqalgani sirka kislota hisoblanib, Respublikamizda sanoat miqiyosida ishlab chiqariladi. Xuddi shuningdek vinillovchi agent sifatida qo'llaniladigan asosiy modda-atsetilen mahalliy xom ashyo hisoblanib, tabiiy gaz metandan pirroliz usulida sintez qilinadi.

Dissertatsiya ishining maqsadi. Dissertatsiya ishida sirka kislota atsetilen bilan gomogen va geterogen-katalitik usulda vinillash reaksiyasi natijasida vinilatsetat sintezi o'rganilgan. Jarayon borishiga va vinilatsetat unumiga turli omillarning ta'siri tadqiq qilingan. Ishda asosan mahalliy xom ashyolardan, ya'ni sirka kislota va atsetilendan foydalanilgan, bu esa uning amaliy ahamiyatini belgilaydi.

Tadqiqot vazifalari. Sintez qilingan vinilatsetat unumiga turli xil omillar (katalizatorlar va erituvchilar tabiati hamda miqdori, harorat, reaksiya davomiyligi va boshqalar) ta'sirini o'rganish. Sintez qilingan vinilatsetatning kvant-kimyoviy va molekulyar-dinamik hisoblashlarini olib borish hamda vinilatsetat olinishi va ularni vinillash jarayonlarini matematik modellashtirish. Reaksiyalarning kinetikasini va sintez qilingan birikmalarning hosil bo'lish mexanizmini tadqiq qilish, shuningdek ularni xalq xo'jaligida va texnikada qo'llanish sohalarini izlash.

Tadqiqot obyekti va predmeti. Sirka kislota va uning vinilefiri, shuningdek ishqorlar asosidagi katalizatorlar va organik aproton dipolyar erituvchilar tadqiqot obyektiga kiradi.

Tadqiqot predmetlari esa sirka kislota, atsetilen va MeON-DMSO yuqori asosli sistemasi hisoblanadi.

Tadqiqot usullari. Gomogen va geterogen-katalitik sintez, ishqoriy vinillash, PMR- va IQ-spektroskopiya, element analizi, STAT dasturining kvant-kimyoviy RMZ yarim empirik usuli.

Himoyaga olib chiqilayotgan asosiy holatlar:

–mahalliy hom ashyo tabiiy gazdan olinadigan sirka kislotasi va atsetilen asosida sintez qilish jarayonini sistematik tadqiq qilish natijalari;

–sintez qilingan vinilatsetatning unumiga katalizatorlar tabiati va miqdori, organik erituvchilar, harorat va reaksiya davomiyligi ta'sirlarini o'rganish natijalari;

–vinilatsetatni MeOH-DMSO yuqori asosli sistemasida gomogen-katalitik vinillash reaksiyasini o'tkazish usuli;

–vinillash reaksiyasida KOH-DMSO yuqori asosli sistemasining rolini belgilash natijalari;

–olib borilgan reaksiyalarni kinetikasini o'rganishdagi natijalar va har bir alohida sirka kislota va ularni vinillash jarayoni uchun faollanish energiyalarining hisoblangan qiymatlari;

–vinilatsetatning kvant-kimyoviy va molekulyar-dinamik hisoblashlari natijalari hamda uning sintez qilish jarayonini matematik modellash ikonogrammalari;

–sirka kislota va atsetilen ishtirokidagi katalitik reaksiyasi natijasida sintez qilingan vinil birikmalarni hosil bo'lish mexanizmi taklif qilingan;

–sirka kislotani atsetilen bilan vinillash reaksiyasini o'quv-metodik usulini tadbiq etish natijalari;

Dissertatsiya ishining ilmiy yangiligi: Atmosferera bosimida gomogen va geterogen katalitik sharoitda sirka kislota va atsetilen ishtirokida vinillash jarayonlari amalga oshirildi.

KOH-DMSO yuqori asosli sistemasining sirka kislotani vinillashdagi roli ko'rsatildi. Maxsulot unumiga katalizator va erituvchi tabiati hamda miqdori, boshlang'ich moddalar mol miqdorlari nisbati, reaksiya davomiyligi va harorat ta'siri o'rganildi.

Sintez qilingan vinilatsetatning molekulalarining fazoviy tuzilishi, molekulalarda zaryadlarning va elektron zichlikning taqsimlanishi o'rganildi,

birikmalarning kvant-kimyoviy kattaliklari STAT dasturining kvant-kimyoviy RMZ yarim empirik usuli yordamida aniqlandi. Vinilatsetat sintez jarayonini matematik modellashtirish o'rganildi.

Sintez qilingan birikmalarning reaksiya mexanizmlari taklif etildi, ularning tuzilishi IQ- va PMR- spektroskopik usullar yordamida isbotlandi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati: Sirka kislota va atsetilen ishtirokida murakkab vinil efir sintez qilindi. Sirka kislotani atsetilen bilan vinillash reaksiyasi sharoiti optimallashtirildi: mahsulot unumiga reaksiya davomiyligi, harorat, katalizator tabiati va miqdori, boshlang'ich moddalar mol nisbati, erituvchi tabiati ta'sirlari va kinetik parametrlari tadqiq qilindi. Reaksiyalarning faollanish energiyasi hisoblandi. Sirka kislotaning vinilefiri sintezi reaksiya mexanizmlari taklif etildi.

Sirka kislotani atsetilen bilan katalitik vinillash reaksiyasiga ishlab chiqilgan usuli Qarshi Davlat universiteti Tabiatshunoslik va geografiya fakulteti Kimyo kafedrasida "Neft va tabiiy gaz kimyosi" 1 kurs magistrantlari uchun o'qitiladigan "Neft va tabiiy gaz asosidagi monomerlar" maxsus kursidan laboratoriya mashg'ulotlarida qo'llanilgan.

Natijalarning joriy qilinishi. Aniqlangan nazariy tushunchalar, olingan tajriba natijalari va sirka kislota atsetilen ishtirokida katalitik vinillashning ishlab chiqilgan usuli Qarshi Davlat universiteti Tabiatshunoslik va geografiya fakulteti Kimyo kafedrasida "Neft va tabiiy gaz kimyosi" mutaxassisligi magistrantlarining o'quv jarayonlarida qo'llanilmoqda.

Ishning sinovdan o'tishi. Dissertatsiyaga kiritilgan tajriba natijalari Respublika hamda universitet ilmiy anjuman va konferensiyalarda ma'ruza sifatida muhokamadan o'tgan.

Natijalarning e'lon qilinganligi. Dissertatsiya natijalari asosida 7 ilmiy ish (1 ilmiy maqola va 6 ma'ruza tezislari) universitet va Respublika ilmiy-texnik nashriyotlarida chop qilingan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya kompyuter matnida 68 betdan iborat bo'lib, 7 ta rasm va 7 ta jadvalni o'z ichiga oladi hamda kirish, 3 ta bo'lim va xulosalar, 52 ta adabiyotlar ro'yxati kiritilgan va ilovalardan tashkil topgan.

I BOB. ADABIYOTLAR SHARHI

1.1. Atsetilenni olinish usullari

Atsetilen uglevodorodlari sintez qilishning 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.

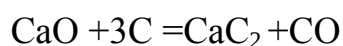
2. 1862 yilda M. Bertlo atsetilenni bevosita vodorod va ko'mirdan oladi. Buning uchun u vodorod gazi muxitida ko'mir elektrodlar orasida elektr yoyi hosil kiladi.



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 ($1900 - 1950^\circ C$) 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 $0^\circ C$ va 760 mm simob ustida 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

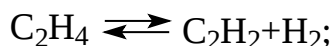
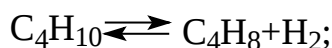
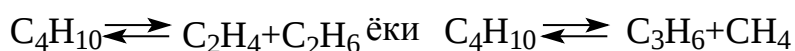
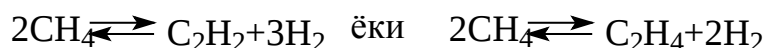
molekulali atsetilen uglevodorlardan iborat. Atsetilenni ulardan tozalash quyidagi tartibda olib boriladi.

Suv bilan yuviladi (ammiakdan tozalash),natriy gipoxloridni suvli eritmasi bilan ishlanadi ($\text{PH}_3, \text{H}_2\text{S}$ 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 molekulali uglevodorodlardan kichik molekulalarni, 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.ga 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.

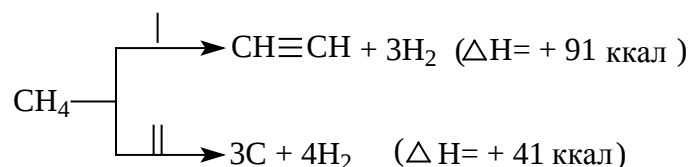
Boshlang'ich uglevodorodlar arlashmasidan gaz fazasida atsetilen hosil bo'lishida qo'yidagi reaksiyalar ketishi mumkin:





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 uglevodorolar 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 zahiralariga 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.

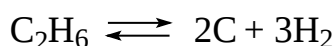
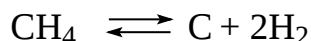
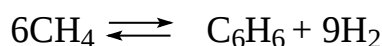
Metanni termik parchalanishi, asosan, ikki yo‘nalishda ketadi



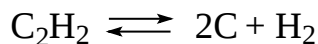
Bunda 1000-2000⁰C da (II) reaksiyani ketish ehtimolligi yuqori. Lekin (I) reaksiya nisbatan katta tezlik bilan borligidan 1500-1600⁰C da ko‘p miqdorda atsetilen hosil bo‘ladi. Masalan, harorat 227⁰C dan 1527⁰C gacha ko‘tarilganda metanni atsetilenga aylanishi tezlashib 0 dan 99,66% gacha yetadi. 2727⁰C 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 molekulasi 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

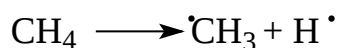


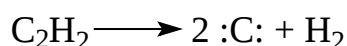
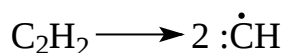
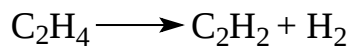
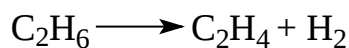
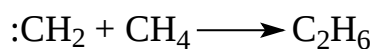
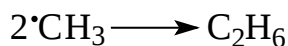
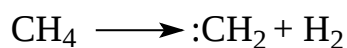
Hosil bo'lgan atsetilen ham yuqori haroratda parchalanadi.



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 , :CH_2 , :CH , :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.

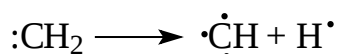
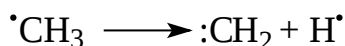
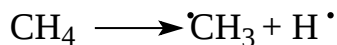
Uglevodorodlarni elektrokrekinglab atsetilen olish. Gaz holdagi uglevodorodlardan elektr toki o'tkazilganda harorat oshadi va natijada gaz molekulasi radikallarga parchalanadi. Ularning rekobinatsiyasi natijasida atsetilen, uning gomologlari, etilen, vodorod va ko'mir hosil bo'ladi. Elektr tokining bunday 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), 1500-1600°C 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 quyidagi qator bo'yicha kamayadi: aromatik uglevodorodlar naftenlar alkanlar alkenlar bitsikloalkinlar. Undan tashqari 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.

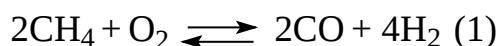


Bunda atsetilen metin radikali ($\cdot\text{CH}$) ni dimerlanishidan va atomlar uglerodni metilen radikali ($\cdot\text{CH}_2$) ga birikishdan hosil bo'ladi.

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 holidagi 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 (1200-1500⁰C), kreking gazda 29-32% atsetilan va uning gomologlari bo'ladi.

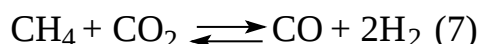
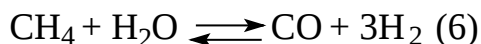
6. Uglevodorodlarni oksidlanish – piroliz qilib atsetilen olish. Bu usul ko'pchilik rivojlangan mamlakatlarda keng qo'llanilmoqda. U uglevodorodlarni kislorod muhitida to'la yonmasligiga asoslangan. Bunda hosil bo'ladigan issiqlik uglevodoroddan atsetilen olinishiga sarflanadi. Umuman, masalan, metanni kislorod bilan reaksiyasi, ularning aralashmasini tarkibiga va jarayonning sharoitiga qarab dastlab bir qancha yo'nalishlarda ketishi mumkin.



va qisman



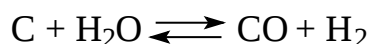
Masalan, boshlang'ich aralashmada 35-40% O₂ bo'lganda va 1127⁰C da hosil bo'lgan gaz, asosan CO va H₂ dan iborat bo'ladi. Undan yuqori haroratda asosan (2) reaksiya sodir bo'ladi. Demak, dastlab metanning bir qismi 25% O₂ da to'la yonadi, ya'ni (3) reaksiya amalga oshadi, harorat 800-900⁰C ga yetganda esa qolgan metan (75%) hosil bo'lgan CO₂ va suv bug'i bilan reaksiyaga kirishadi:



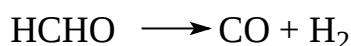
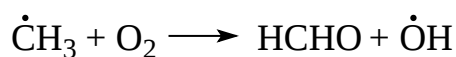
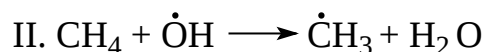
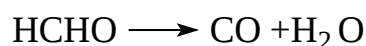
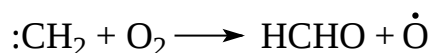
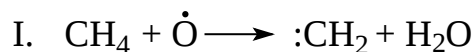
(6) va (7) reaksiyalarning tezligi juda katta. Harorat 1300-1450⁰C ga yetganda oksidlanish – piroliz sharoitida metan parchalanadi:



Hosil bo'lgan uglerod suv bug'i bilan qisman reaksiyaga kirishadi:



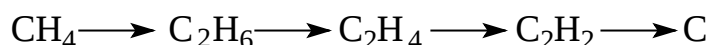
Metanni oksidlanish – pirolizi ham radikal – zanjirli mexanizm bilan boradi, lekin u termik pirolizdan ancha farq qiladi va asosan ikki yo'nalishda sodir bo'ladi:



Jarayonning umumiy holda quyidagicha 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

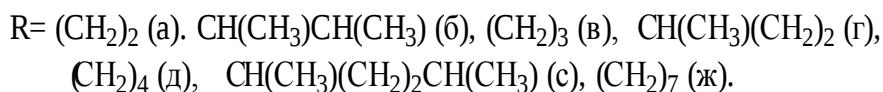
bosim ham ta'sir qiladi. Reaksiya past bosimda (0,2 – 0,6 atm) yoki yuqoriroq bosimda (1 – 5 atm) olib boriladi.

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.

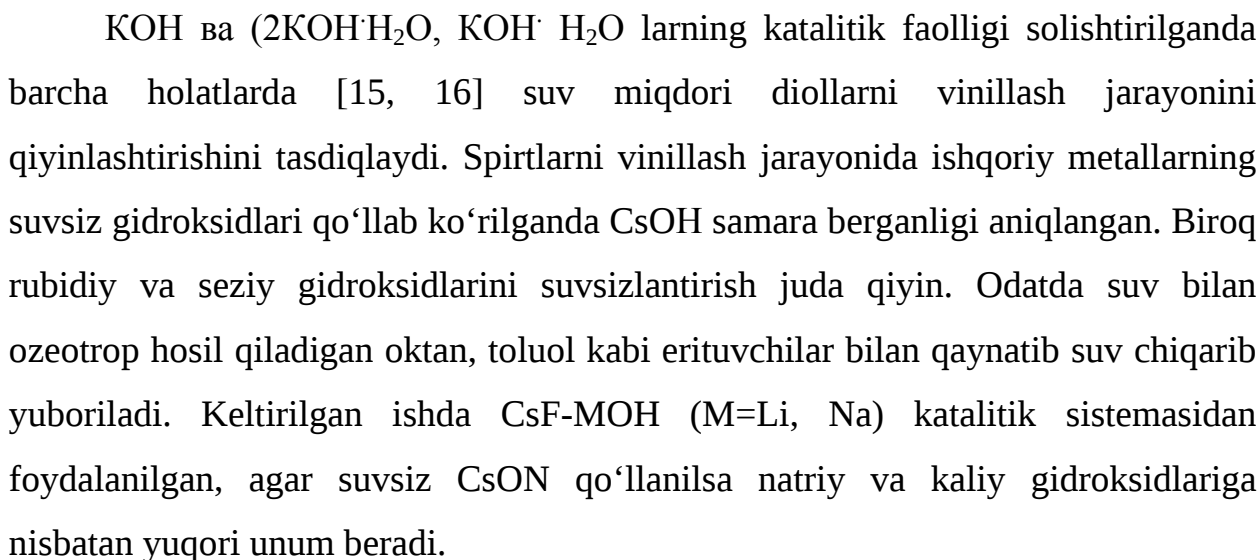
1.2.Atsetilen uglevodorodlarning kimyoviy xossalari o'ziga xosligi

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 [9-11].

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.

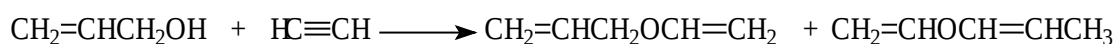


Ushbu ishda [11] spirtlarni vinillash uchun yuqori asosli CsF-NaOH va CsF-MOH-DMSO (M=Li, Na) katalitik sistemasidan foydalanilgan. Misol uchun [13, 14] geptanol-1ni vinillash jarayoni yuqori va atmosfera bosimida ishqoriy metallar gidroksidlari ishtirokida olib borilgan. Katalizatorning faolligi quyidagi tartibda kamayib borishi aniqlangan:

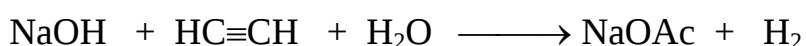


18

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 [18]. Allil spirtiga MeOH + DMSO (Me=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 NaON+ DMSO sistemasi uzok vaqt davomida ishlaydi.



Izomerlanish jarayoni vinillash reaksiyasiga xalaqit qiladi va uning, tezligini pasaytiradi. Reaksiyaning davom etish vaqtini uzaytirish uchun NaON- NaOAs- DMSO katalitik sistemasidan foydalanilganda, reaksiya 1,5 barovar uzoq vaqt davom etdi, lekin selektivlik oshib, efir unumi 86-100 % gacha bo‘ladi. Harorat 80oS dan pasaytirilganda mahsulot unumi kamayishi kuzatiladi. Katalitik sistema effektiv bo‘lishi uchun NaON allil spirtiga nisbatan ekvimol miqdorda, NaOAs esa 20-50 % 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+DMSO 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 NaON qo‘shilsa harorat 60o S ga

chiqqanda allilvinil efirining izomerlanishi sezilarli oshgan. Ishqor miqdori va harorat ortganda vinillash tezligi, izomerlanish tezligi ortib vinil-1-propenil efiri hosil bo‘ladi [19]. KON+DMSO sistemasida 80-100oS 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. KON miqdori kam bo‘lsa, allil vinil efiri aralashmasi hosil bo‘ladi. 10 atm. bosim va 80°S 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 [21]. 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 [22] 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 oS haroratda saqlanganda o‘zgarish sezilarsiz darajada bo‘ladi va uzoq saqlash imkonini beradi.

Atsetilen spirtlarining vinil efirlari Favorskiy-Shostakovskiy usulida sintez qilinadi [23]. Atsetilen asosida Favorskiy-Shostakovskiy reaksiyasi bo‘yicha

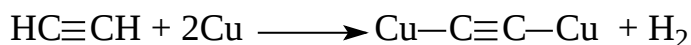
aromatik va alifatik kator vinil efirlari, shuningdek atsetofenon, flouren, korbazol, antrotsenning vinil birikmalari sintez qilingan [24].

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 [25-26].

1.3. Atsetilen va uning ayrim gomologlaridagi vodorodni almashinishi bilan ketadigan reaksiyalar

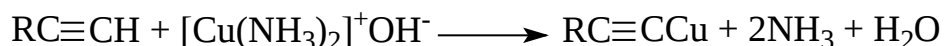
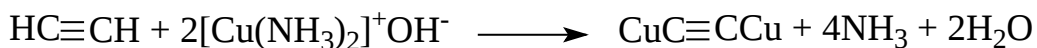
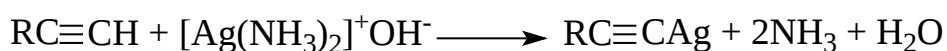
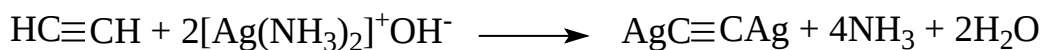
Yuqorida ta'kidlanganidek atsetilen va uning $RC\equiv CH$ tarkibli gomologlari kislotali hossaga ega va o'z protonlarini oson almashadi [27]:

Ishqoriy metallarga, mis, kumush, nikel, simob, kobalt, rux va boshqalarga gaz holidagi atsetilen ta'sir qilganda, ularning atsetilenidlari hosil bo'ladi. Masalan, mis bilan:

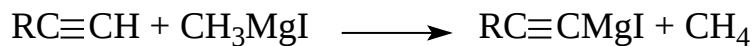
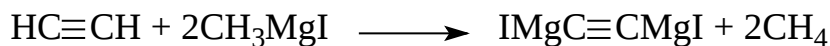


Bunday birikmalar, ayniqsa quruq holda juda ham portlovchi.

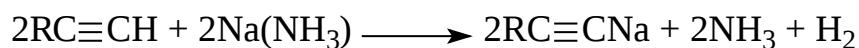
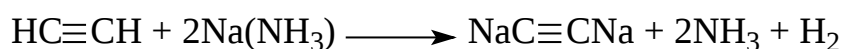
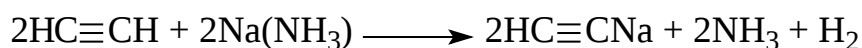
2. Atsetilen va $R-C\equiv CH$ ni kumish yoki mis gidroksidining ammiakli eritmasiga ta'sir qildirilsa, atsetilenidlar (yoki atsetilidlar) cho'kmaga tushadi:



3. Alkilmagniy galogenidi ta'sirida protonlangan vodorod alkil radikali bilan biriaib alkanga aylanadi va $C\equiv C$ bog' ushlagan magniy organik birikma hosil bo'ladi:

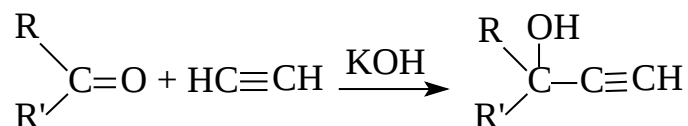


4. Natriyning suyuq ammiakdagi eritmasi ta'sirida vodorod natriyga aylanadi:

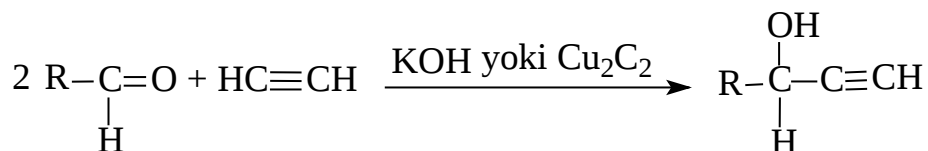


Harakatchan vodorod hisobiga bir qator muhim kondensatsiya reaksiyalari ketadi:

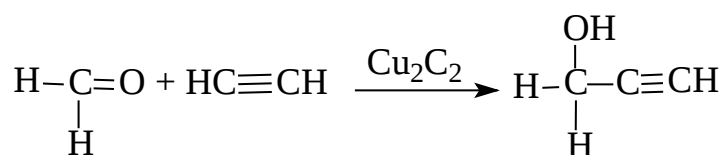
a) KOH yoki NaOH ishtirokida (dietilefir muhitida) 5 - 10°C da atsetilen ketonlar bilan reaksiyaga kirishib etinil guruhi ushlagan uchlamchi spirtlar (Favorskiy)



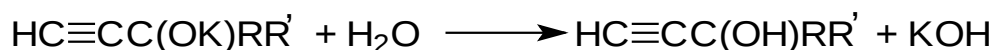
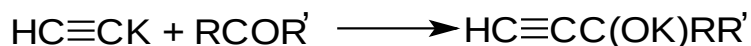
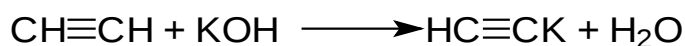
Yoki aldegidlar bilan ikkilamchi spirtlarni (Reppe)



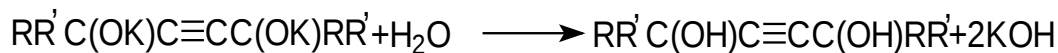
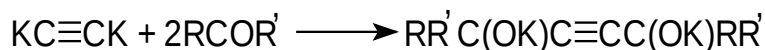
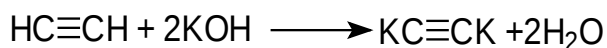
Formaldegid bilan esa birlamchi spirtli (propalgil spirt) hosil qiladi



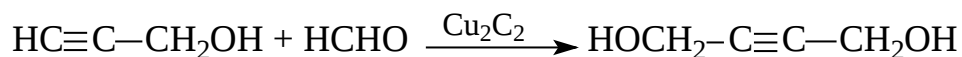
Bu reaksiyalarda yana qo‘shimcha modda – glikollar ham sintez bo‘ladi. Atsetilen va uning $R-C\equiv CN$ kabi gamologlarini aldegid va ketonlar bilan reaksiyasi, masalan, KON ishtirokida va efirli muhitda quyidagi mehanizm bilan ketishi taxmin qilinadi:



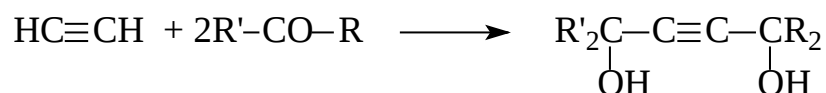
Glikollarni hosil bo‘lishi:



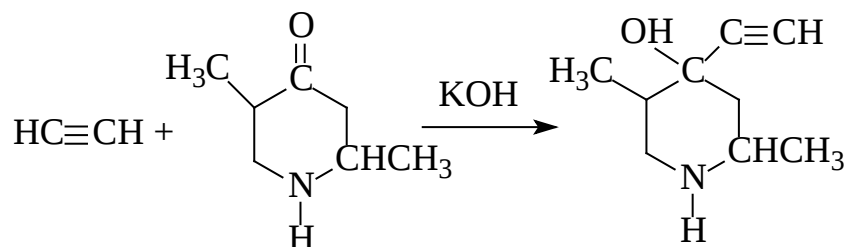
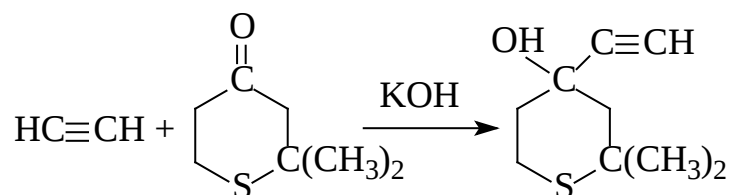
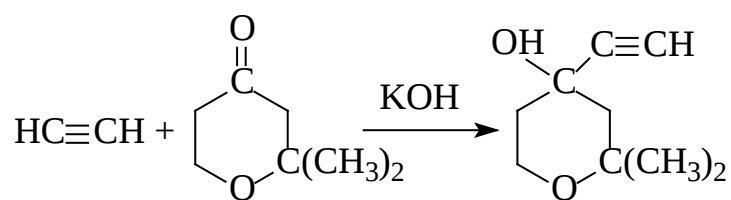
b) Atsetilen aldegid va ketonlar bilan Cu_2C_2 ta'sirida, asosan glikollar hosil qiladi (Reppe). Masalan, formaldegid bilan reaksiyasida ($90 - 95^\circ S$, $4 - 6 \text{ atm}$) propargil spirtini hosil bo‘lishi orqali 90–92% unum bilan juda ahamiyatli bo‘lgan butindiol–1,4 sintez qilinadi:



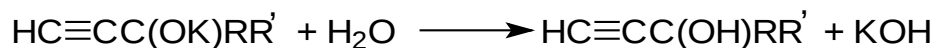
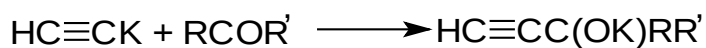
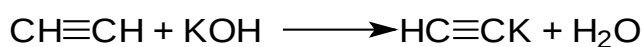
Yoki ketonlar bilan



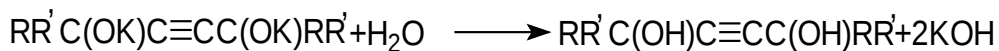
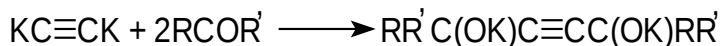
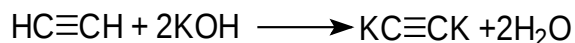
v) Atsetilenning bir qator geterotsiklik ketonlar (piran, tiopiran va piperidin qatoridagilar) bilan ta'siridan uchlamchi spirtlar olinadi.



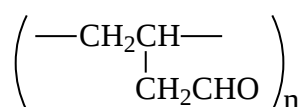
Bu reaksiyalar ham absolyutlangan dietilefir muhitida 5 - 10°S da boradi. Sintez qilingan moddalarning unumi 30 – 60% bo‘ladi. Atsetilen yoki uning $\text{RC}\equiv\text{CH}$ tarkibli gomologlarini keton va aldegidlar bilan ishqorlar ishtirokida, masalan, KOH ta’siridagi reaksiyalari quyidagi mexanizm bilan ketadi deb taxmin qilinadi:



Jarayonda ushbu qo‘shimcha reaksiyalar ham ketishi mumkin:

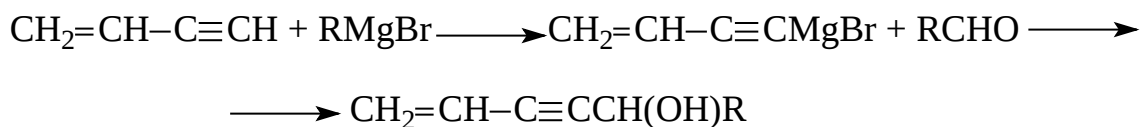


Aldegidlar bilan reaksiyalarda qo'shimcha modda sifatida yana

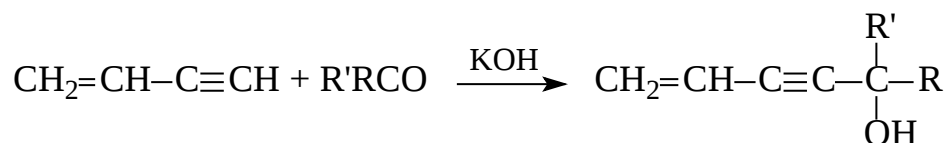


To'yinmagan aldegidlar va tarkibli polimer mahsulotlar ham hosil bo'ladi. vinilatsetilen ham aldegid va ketonlar bilan atsetilen kabi reaksiyaga kirishib, viniletinilkarbinollar hosil qiladi.

Jarayonlar Grinyar reaktivi ishtirokida yoki KOH ta'sirida ketadi. Masalan, aldegid bilan:



Yoki ketonlar bilan :



Viniletinilkarbinollar yelimlar sifatida (□ Nazarov yelimi, balzami) texnikada ko'p sohalarda ishlatiladi. Ularning ba'zi bir xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan.

Viniletinilkarbinol va ularning ayrim fizik xossalari

Nomi	Formulasi	T _{qayn.} 0S/mm.s.u.	d ₂₀₄ g/sm	n _D ²⁰
Pentin-2-yen-4-ol-1	CH ₂ =CHC≡CCH ₂ OH	59/12	0,9427	1,4940
Geksin-3-yen-1ol-5	CH ₂ =CHC≡CCH(OH)CH ₃	64/18	0,9160	1,4865
2-metilgeksin-3-yen-5-ol-2	CH ₂ =CHC≡CC(OH)(CH ₃) ₂	52-53/10	0,8925	1,4786
1-(2-gidroksi-fenil)-butin-1-yen-3	CH ₂ =CHC≡CC ₆ H ₄ OHO	102- 103/10	0,9832	1,5180

1.4. Atsetilen uglevodorodlarning uch bog‘i hisobiga ketadigan rayeksiyalari

Uch bog‘ ham birikish reaksiyalarida qatnashishi jihatidan qo‘sh bog‘ga o‘xshaydi. Lekin uning faolligi qo‘sh bog‘nikidan oshiq emas bunda reaksiya 2 bosqichda ketishi mumkin [28-29].

Yuqorida ta’kidlanganidek atsetilen uglevodorodlar va shu jumladan atsetilenda 2 ta π bog‘ bo‘lib, ular o‘zaro perpendikulyar joylashgan. Ularni har ikkalasi σ – bog‘ga nisbatan ham perpendikulyardir. Atsetilendagi π –bog‘lar egilgan –bukilgan holatda bo‘ladi va ularni hosil qiluvchi elektronlar 2 ta uglerod atomlarini orasida masofaning markaziga to‘plangan, ya’ni har ikkala uglerod atomidan markazga tomon uzoqlashgan. Ularni bulutlari uglerod orasidagi σ -bog‘ni atrofini silindr ko‘rinishidagi qobiq bilan qoplangan. Shularning hammasi atsetilendagi uch bog‘ni o‘ziga xos reaksiyaga kirishish qobiliyatini belgilaydi. Qo‘sh bog‘li uglevodorodlarda, masalan, olefinlarda ionli reaksiyalar, asosan elektrofil reagentlar ta’sirida ketadi. Ma’lumki, elektrofil reagentlarni ta’sir qilish sababi ularni elektronlarni olish yoki qisman juft elektronlarni ham qabul qilib olishi bilan (elektronoakseptorlik yoki kationoidlik) bog‘langan. Ularga barcha

kationlar va elektron qabul qilib barqaror elektron qavat hosil qilishga moyil birikmalar, masalan, aproton kislotalar (BF_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , SnCl_4 va boshqalar) kiradi. Ba'zi bir dissotsiatsiyaga oson uchraydigan molekulalar ham, masalan, Br_2 elektrofil reagentdir. Chunki Br_2 dan Br^+ va Br^- ionlar hosil bo'ladi. Lekin, Br^+ faolligi jihatidan Br^- ga qaraganda ancha ustun bo'lganidan Br_2 elektrofil reaksiyalarga oson kirishadi. Xuddi shunday HI , H_2SO_4 , $\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$, R_2O^+ , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$, $(n-\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_3\text{CBr}$ va hokozalar ham elektrofil reagenlardir.

Uch bog'li uglevodorodlar, masalan, atsetilen ionli reaksiyalarga, asosan nukleofil (grekcha''yadro''ma'lumki atomni yadrosi musbat zaryadlangan) reagenlar bilan oson kirishadi. Malekulaning bog' hosil qilgan elektron juftini o'zida ushlagan qismiga nukleofil deyiladi. U musbat zaryadlangan zarrachaga hujum qiladi, ya'ni musbat zaryadlangan zarrachalar bilan birikadi. Barcha anionlar u yoki bu darajada nukleofilikka ega. Undan tashqari bo'linmagan elektron jufti ushlagan birikmalar (aminlar, spirtlar, merkaptanlar, fosfitlar, fosfinlar, sulfidlar va hokozalar) ham nukleofildir. Asoslik hossasi oshishi bilan nukleofil faolligi ham o'sadi. Masalan $\text{C}_2\text{N}_5\text{O} > \text{C}_6\text{N}_5\text{O} > \text{C}_6\text{N}_5\text{OH}$. Lekin, nukleofillik bilan asoslik bir narsa emas. Chunki, asoslikdeganda ion yoki molekulaning protonga moyilligi tushuniladi. Nukleofillik deganda esa zarrachaning uglerod atomiga moyilligi anglanadi. Nukleofil zarrachani uch bog'iga birikishi uning donorlik qobiliyatiga va uch bog'dagi o'rinbosarning tabiatiga bog'liq. Ayniqsa, bu holat uch bog' qo'sh bog' bilan yoki boshqa uch bog' bilan tutashgan holatda bo'lganda yaqqol ko'rinadi. Bunda hamma vaqt reaksiyalar nisbatan musbat zaryadlangan uglerod atomlariga (π - bog'ning elektronlari markazga to'planganligidan) ketadi.

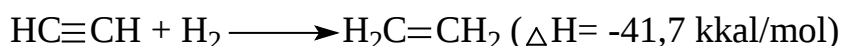
Elektrofil zarrachalar qo'sh bog' bilan oson reaksiyaga kirishsa, ularning uch bog' bilan ta'sirlashishi uchun odatda katalizatorlar ishlatiladi. Bunda katalizator uch bog' bilan va uch bog' hisobiga kompleks hosil bo'lishida π – bog'lar (ya'ni ularning elektronlari) qatnashishi bilan reaksiyaga kirishadigan malekula bilan

kompleks berish qobiliyatiga ega bo'lishi kerak. Hozirgi vaqtda uch bog' tutgan uglevodorodlarni masalan, atsetilenni bir qator metallar yoki ularning birikmalari, ya'ni katalizatorlar bilan kompleks hosil qilishi isbotlangan [30].

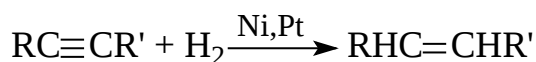
Qiyida atsetilen va uning ayrim gomologlari uch bog' hisobiga nukleofil reagentlar bilan ionli reaksiyaga kirishishiga misollar keltirilgan.

1. Vodorod atsetilen va uning gomologlari bilan uch bog' hisobiga birikish reaksiyasiga kirishadi. Bunda vodorod elektrofil rolini o'ynaydi deb taxmin qilinadi.

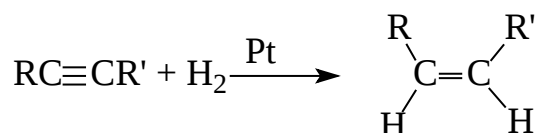
Odatdagi sharoitda atsetilen uglevodorodlar bilan vodorod orasida reaksiya ketmaydi. Lekin katalizatorlar (Ni, Pt, Pd, reniy temiri) ishtirokida 1 atm. bosimda va 250 - 300°S da gidrogenlanish reaksiyasi ketadi:



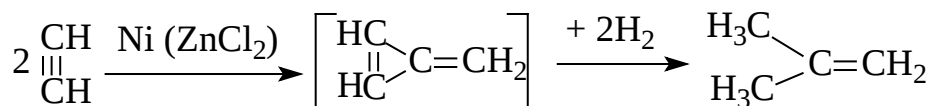
Gidrogenlash katalizatorlarning faolligiga qarab alkengacha yoki alkangacha ketishi mumkin. Masalan, faolliklari yuqori bo'lgan Ni yoki Pt ishtirokida alkan.



Pd ishtirokida esa sis – olefin hosil bo'ladi:

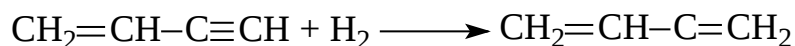


Atsetilenni gidrogenlashni olib borishda Ni katalizatoriga ZnCl_2 qo'shilsa, oraliq dimerlanish hisobiga, asosan, izobutilen hosil bo'ladi (A.D. Petrov):



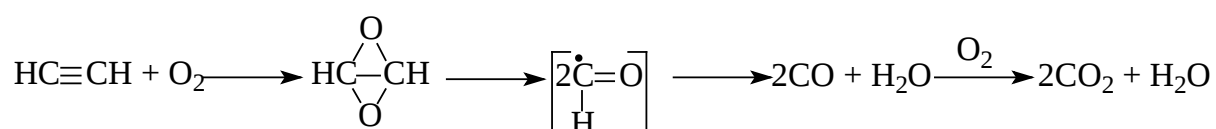
Ilgarilari Germaniyada neft xom ashyosi kam bo'lganligidan atsetilenni degidrogenlab etilen olingan. Hozir esa bu reaksiyadan, asosan, olefin fraksiyalarini atsetilen uglevodorodlaridan tozalashda foydalaniladi.

Vinilatsetilennigidrogenlash rayeksiyasi har doim butadiyenni hosil bo'lish bosqichi orqali boradi (A.A.Petrov):

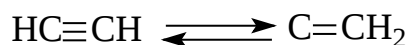


YA'ni, vodorodning birikishi, asosan, uch bog'ga ketadi.

2. Atsetilen uglevodrodlar kaliy permanganat va kislorod ta'sirida olefinlarga qaraganda ancha tez oksidlanadi va ba'zan bu jarayon portlashga olib keladi. Atsetilen odatdagi haroratlarda oksidlanganda, asosan., uch bo'g' uziladi. Reaksiya natijasida CO va H₂ hosil bo'ladi. Jarayon, etilenni oksidlanishi kabi quyidagicha ketadi deb faraz qilinadi:

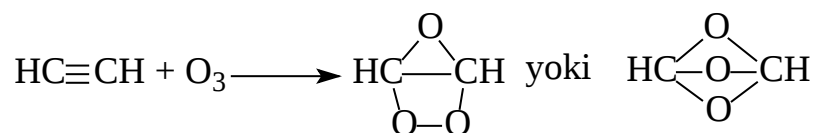


Lekin atsetilen kumush katalizatori ishtirokida 300°S da kislorod bilan oksidlanganda formaldegid va SO sintez bo'ladi. Bu reaksiyani ketishini asosiy sababi atsetilenni tautomerlanib izoatsetilenga o'tishi (Ingald - Ushervud) deb taxmin qilinadi:

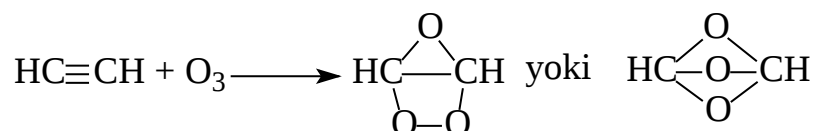


Odatdagi haroratda aralashmada 1% izoatsetilen bo'ladi. Harorat ko'tarilganda uning miqdori oshib boradi.

Izoatsetilenni oksidlanishi keten hosil bo'lishi orqali ketadi:



Gaz holidagi vinilatsetilen havo kislorodi bilan oksidlanmaydi. Lekin suyuq fazada undan kislorod ta'sirida beqaror va oson portlovchi perekslar xosil bo'ladi. Ozon atsetilen bilan tez reaksiyaga kirishadi. Bunda reaksiya olefinlarni ozonlanishi kabi quyidagicha ketadi, deb taxmin qilinadi:

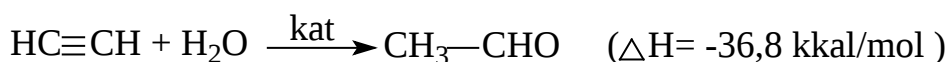


Hosil bo'ladigan bunday ozonidlar juda ham beqaror va portlovchi moddalardir. Lekin atsetilenni ozon bilan reaksiyasida, kislorod ta'siridagi kabi uch bog' uzilishi ham mumkin.

Qattiq katalizatorlar. Masalan, metall katalizatorlarni ishtirokida atsetilen va uning gomologlarini gidrogenlanish reaksiyasining mexanizmi to'g'risida har xil taxminlar bor.

Ularga binoan eng avval atsetilen uglevodorodlar, asosan, katalizatorning kislotali markazlariga (π – bog' elektronlari hisobiga) vodorod esa asosli markazlariga adsorbsiyalanadi va faollashadi, keyin esa o'zaro birikadi. Hosil bo'lgan mahsulot katalizatorning sirtidan desorbsiyalanadi.

Bu reaksiya suyuq fazada katalizatorlar (NgO , HgCl_2 , HgSO_4 va boshqalar) ishtirokida ketganda sirka aldegid (atsetaldegid) hosil bo'ladi:



YA'ni suvning birikishi Markovnikov qoidasi bo'yicha ketadi. Agarda katalizator sifatida simob tuzlari (Hg^{2+}) qo'llanilsa, ushbu jarayonga Kucherov reaksiyasi deyiladi. Bu reaksiyani birinchi marta 1881 yilda M.G.Kucherov ochgan. Umuman atsetilen birikmalarning simob tuzlari ishtirokida gidratlash reaksiyalari kislotali muhitda suvli yoki suv spirtli eritmada olib boriladi. Masalan, atsetaldegidni sintezi HgSO_4 ni ishtirokida suyultirilgan H_2SO_4 eritmasidan atsetilenni o'tkazish orqali amalga oshiriladi.

Atsetadegiddan sanoatda sirka kislotasi, etil spirti va boshqa bir qator muxim mahsulotlar olinganligidan Kucherov reaksiyasining ahamiyati katta. Ushbu jarayon sanoatda 75 - 100°C da va 1,7 atm.bosimda olib boriladi. Katalizatorlarning tabiatiga qarab atsetilen konversiyasi 30 – 60% bo‘ladi va reaksiyaga uchramagan atsetilen yana jarayonga qaytariladi. Odatda atsetaldegidning atsetilen bo‘yicha unumi 90% ga boradi.

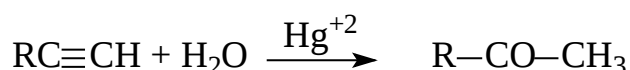
Bu usul oxirgi yillargacha sanoatda atsetaldegid olishning yagona usuli edi. Lekin keyingi vaqtlarda yanada istiqbolliroq usul – etilenni to‘g‘ridan – to‘g‘ri oksidlab atsetaldegid olish sanoatda keng joriy qilinmoqda. Xozirgi vaqtda atsetilenni suyuq muhitda gidratlanishiga bir qator simobsiz katalizatorlar ham taklif qilingan.

Keyingi yillarda atsetilenni suv bug‘i bilan geyergen katalitik reaksiyalariga ham katta e‘tibor berilmoqda. Bu jarayon odatda γ - Al_2O_3 ga shimdirilgan rux va temir oksidlari ishtirokida 360 – 460°C da olib boriladi va bunda, asosan atseton hosil bo‘ladi (85%)

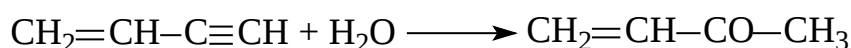


Lekin ushbu reaksiya hozirgacha ham sanoat miqyosida qo‘llanilmaydi. Bunda getergen reaksiyaga katalizator sifatida mis, rux va kadmiy fosfatlar ham taklif qilingan, unda jarayon 250 – 400 °C da amalga oshiriladi.

Atsetilenning $\text{RC}\equiv\text{CH}$ kabi gomologlari gidratlash reaksiyalarida, asosan, ketonlar hosil bo‘ladi. Ular ham smob tuzlari ishtirokida Markovnikov qoidasi bo‘yicha boradi:



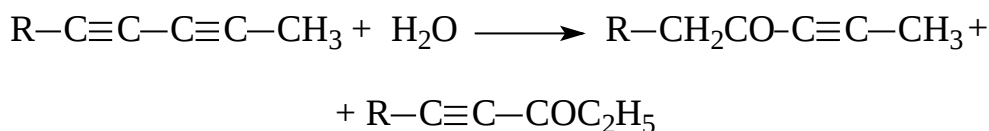
Masalan, vinilatsetilen gidratlansa metilvinilketon hosil bo‘ladi:



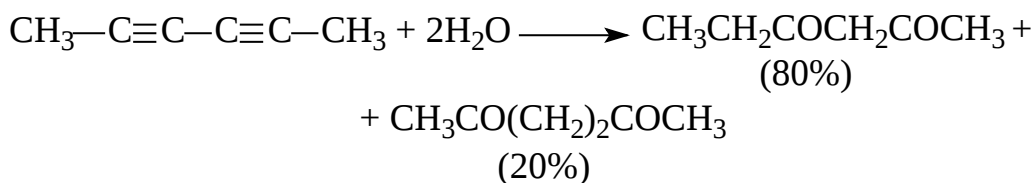
A.A.Petrov va uning xodimlarini ko'satishicha quyidagi allilatsetilenga suv birikkanda ham keton hosil bo'ladi.(katalizator HgO):



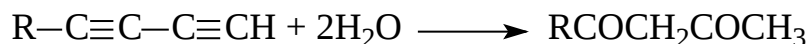
Har xil diyenlar reaksiyaga kirishganda esa uch bog' ushlagan monoketonlar olinadi:



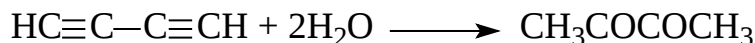
Agarda 2 mol suv biriksa, masalan, $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—CH}_3$ dan 2 xil diketon hosil bo'ladi:



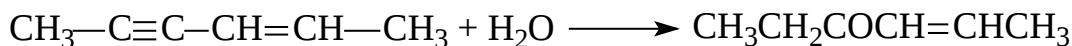
Agarda mono almashingan diatsetilenlarni gidratlash kislotalar ishtirokida olib borilsa faqat β - diketonlar hosil bo'ladi:



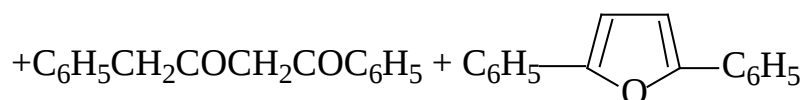
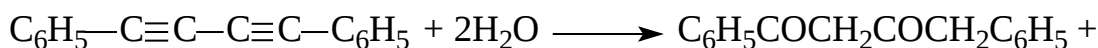
Lekin diatsetilenni o'zidan faqat α -diketon olinadi:



Vinilatsetilenning hosilalari ham huddi diyenlar kabi gidratlanadi:



Ya'ni ularni reaksiyalarida asosiy rol ni elektron omillari o'ynab, sterik omillarining ta'siri kam. Buni quyidagi reaksiyalarida ham ko'rish mumkin:

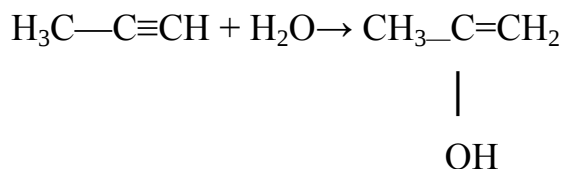
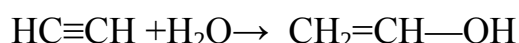


Diyenlardan triyenlardan (masalan, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) o'tilganda kislotalar (katalizator) ishtirokida ketadigan gidratlanish reaksiyasining tezligi keskin kamayadi. Tetra va poliyenlar (masalan, $\text{CH}_3-(\text{C}\equiv\text{C})_4-\text{CH}_3$) esa umuman gidratlanish reaksiyasiga uchramaydi, keskinroq sharoitda atsetilen uglevodor umuman smolaga aylanib qoladi.

Yuqoridagi misollardan ko'rinib turibdiki, tutashgan uch bog'lar sonining oshishi bilan elektrofil birikish tezligi kamayadi va uch bog'lar soni 3 dan ortiq bo'lganda umuman reaksiya ketmaydi. Lekin bunday moddalar nukleofil reagenlarga, masalan, ishqorlar ta'sirida spirtlarni birikishiga nisbatan yuqori rayeksion qobiliyatni namoyon qiladi. Uchbog'larning bunday xossalari atsetilenning vodorodini kislotali xossasi bilan bog'liq deb taxmin qilinadi.

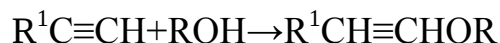
Umuman atsetilen uglevodorodlarini gidratlanish reaksiyalarini ketish mexanizmlari to'g'risida xozirgacha har xil fikrlar bor. Masalan, Kucherov reaksiyasi quyidagicha ketadi deb taxmin qilinadi: dastlab simob tuzi uch bog' bilan birikib oraliq modda hosil qiladi, keyin u gidrolizlanib gidratlanish mahsulotini beradi.

Bu mexanizmlarni umumiy xususiyati shundaki, ularga binoan Kucherov reaksiyasi har doim 2 bosqichda boradi, ya'ni dastlab etilen spirtlar hosil bo'ladi deb taxmin qilinadi:



Ishqorlarni (KOH, NaOH) yoki ishqoriy metallarning sianidlarini yohud alkogolyatlarini dimetilsulfoksid eritmasida katalitik ta'siri natijasida atsetilenga va uning $\text{RC}\equiv\text{CH}$ tuzilishiga esa gomologlariga spirtlar va boshqa $-\text{OH}$ guruhi tutgan organik birikmalar uch bog' hisobiga birikadi (A.YE.Favorskiy,

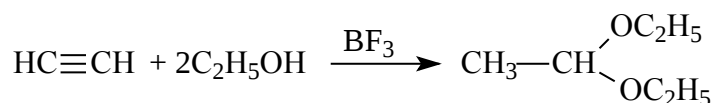
M.F.Shostakovskiy, Reppe) [1]. Bunday jarayonlarga vinillash reaksiyalari deyiladi va ularning mahsulotlari oddiy vinil efirlaridir [32-35]:



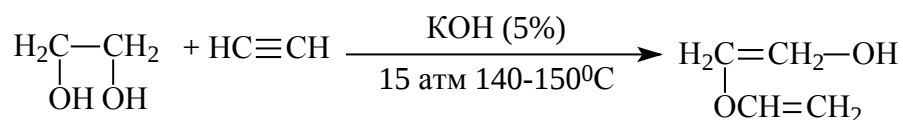
Atsetilenni bir qator kichik molekulali alifatik spirtlar bilan reaksiyalari sanoat miqyosida ham amalga oshirilgan va ulardan olinadigan polimer mahsulotlar ko‘p sohalarda qo‘llaniladi. Sanoatda jarayon 150 – 160°C va 4 – 20 atm.bosimda olib boriladi va efirning unumi 95% ga yetadi. Atsetileningkonversiyasi 20 – 40 %.

Odatda atsetilening portlash xavfini kamaytirish uchun 10 – 20 hajm % azot bilan suyultiriladi.

Agarda atsetilenni spirtlar, masalan, etil spirti bilan reaksiyasi BF_3 ishtirokida olib borilsa, vinilefir o‘rniga atsetaldegid hosil bo‘ladi:



Atsetilen va uning uyrim gomologlari ta’sirida glikol va poliglikollarning mono vinilefirlari sintezi quyidagi keltirilgan sharoitlarda ketadi [35-41].



1.5.Murakkab vinil efiri sintezi

Karbon kislotalaring murakkab vinil efirlarini sintez qilish turlicha bo‘lib,yu ulardan eng ko‘p qo‘llaniladigani mos karbon kislotalarni atsetilen bilan katalizatorlar ishtirokida vinillash hisoblanadi. Bunda katalizator sifatida o‘zgaruvchan valentli metallar, masalan Zn va Cd tuzlari qo‘laniladi.

Karbon kislotalardan sirka kislota keng o‘rganilgan va vinil atsetat sanoat miqyosida ishlab chiqariladi. Vinillash yo‘li bilan vinilatsetat olish atsetilenni sirka kislota bilan o‘zaro ta’siridan iborat. Katalizator sifatida aktivlangan ko‘mirla

shimdirilgan rux atsetat tuzi ishlatiladi. Atsetilenning sirka kislotasi bilan o'zaro geterogen katalitik ta'sirlashuvi gaz fazada, 170-220 ° S haroratda o'tkaziladi.

Vinilatsetat ortiqcha sirka kisltasi bilan birikib, etilendiatsetat hosil qilish xususiyatiga yega [41]:



1-bosqich 2-siga nisbatan tezroq boradi, lekin shunday bo'lsada yetiledindiatsetat hosil bo'lishini oldini olish uchun sirka kislotasiga nisbatan atsetilenning miqdori ortiq bo'lishi zarur. Kislotaning ketonlashuvi hisobiga yana bir qo'shimcha maxsulot-atsetaldigid hosil bo'ladi.

Bundan tashqari moddalarning biroz qismi smola hosil qilib, polimerlanadi. Yonaki reaksiyalar xidini olish uchun va reaktorning unumdorligini oshirish uchun sirka kislotasini nisbatan uncha katta bo'lmagan darajadagi (60%) konversiyasini ushlab turish kerak. Bu sharoitda vinilatsetat unumi sirka kislotasi bo'yicha 92-95 % bo'ladi.

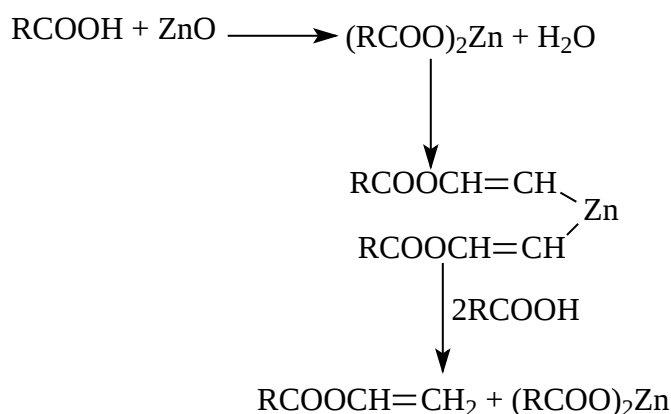
Sanoatda vinilatsetat sintezida atsetilen va sirka kislotasi mol nisbati 3,5:1 dan 5:1 gacha bo'ladi. Katalizator esa faollashtirilgan ko'mirga ruxatsetat yuttirilib, quritish bilan tayyorlanadi.

Yangi tayyorlangan katalizator tarkibida 30% rux atsetat bo'lib, 170-1800S da yuqori faollikka ega bo'ladi. Reaksiya davomida hosil bo'ladigan polimer va smolasimon moddalar ta'sirida katalizator faolligi pasayadi va bu haroratni 210-220 ° C gacha oshirilishini taqozo qiladi. Jarayon atmosfera bosimida, suv kondensati bilan sovutiladigan reaktorda olib boriladi. Bunda hosil bo'lgan bug' ishlab chiqarishning boshqa bosqichlarida ishlatiladi.

Bu jarayonning sxemasi keltirilgan qo'shimcha moddalarning bug' gazlari issiqlik almashtirgichda qizdirilib, reaktorga qayta uzatiladi. So'ngra undan chiqayotgan aralashma issiqlik almashishda va suvli va tuzli sovutgichlarda sovutiladi. Bu yerda barcha suyuq moddalar kondensatlanadi. Reaksiyaga

kirishmay qolgan atsetilen qayta reaktorga uzatiladi, suyuqlik esa rektifikatsion kolonkalar sistemasi bo'limiga uzatiladi. Bu yerda yengil fraksiya, vinilatsetat, sirka kishta va yetilendindiatsetatlar haydab olinadi (2,5) og'ir qoldiqlar esa yoqiladi Vinilatsetat ishlab chiqarish zavod masshtabida ko'p yillar davomida amalga oshirilgan bo'lsada, bu usullar bilan yuqori moy kislotalar vinil efirlari kam unum bilan hosil bo'ladi. Lekin bosim spirtlarni vinillash va boshqa ishlar natijalari asosida hatto montan kislotasigacha bo'lgan yuqori moy kislotalarini vinil efirlarini sintez qilingan. Kislotalarni vinillashni avtoklovda yoki oqimda ishlaydigan geterogen qurilmada suyuq fazada o'tkazish mumkin.

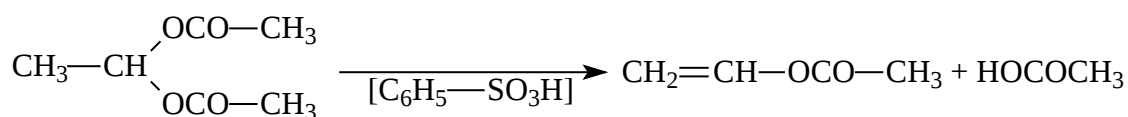
Katalizator sifatida organik kislotalarning Zn va Cd li tuzlari yuqori moy kislotalarining kaliyli tuzlarini qo'llash mumkin Masalan: stearin kislotasini vinillashda kaliy steratdan foydalaniladi. Tuzning vinillanadigan kislotaldagi eruvchanlik muhim ahamiyatga ega. Reaksiya harorati 160-180⁰ S bo'lganligi uchun qaynash harorati 180⁰ S dan yuqori bo'lgan kislotalarni vinillash atsetilen bosimi ostida (14 kg/sm²) bajarish mumkin. Bunda unum 90 % gacha boradi. Reaksiya quyidagi bosqichlardan iborat.



Vinillash katalitik jarayon hisoblanadi va buning uchun kishta masasining 1-3 % gacha metall tuzlari ishlatilishi yetarli. yuqori moy kislotalari vinil efirlari o'zaro polimerlanishi yoki boshqa moddalar bilan umumiy usullar orqali sopolimerlanishi mumkin. Lekin hozirgacha bu polimer va sopolimerlarning qo'llanish sohasi topilmagan ma'lum bo'lishcha yuqori to'yinmagan kislotalar polivinil efirlari

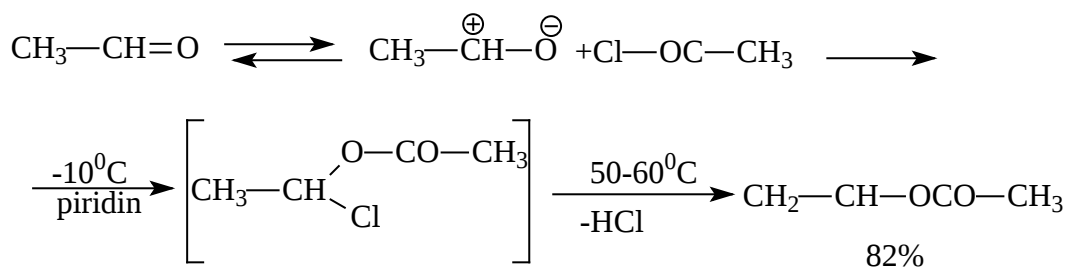
qurish xususiyatiga ega shuni ta'kidlash lozimki, tahlil moyi vinil efirlarini ishlab chiqarish Germaniyada qurib qoluvchi moylar bilan ishlash holatini yaxshilanishi qiziqish uyg'otgan[47] 65% menol, menolin va 35 % li smolyan kislotalar aralashmasidan iborat. Tahlil moyi sul'fat usuli bilan sellyuloza ishlab chiqarishda qo'shimcha mahsulot hisoblanadi. Shu aralashmaning vinil efiri rangli bosmada ishlatiladigan smolyan moyini o'rnini bosish va shixta sifatida ishlatish mumkinligi aniqlangan.

Vinilatsetat oddiy atsilamidetilendiatsetat yoki diatsetat atsetaldegidan kislotali katalizatorlar, masalan benzolsulfokislota, ishtirokida yuqori haroratda sirka kislotani ajratish yo'li bilan olinishi mumkin. Agar katalizator sifatida Al_2O_3 ishlatilsa, bu parchalanish gaz fazada, 200°C haroratda amalga oshiriladi.



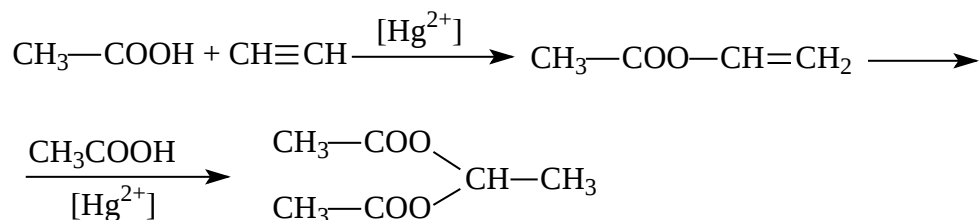
Boshlag'ich modda etilendiatsetat sirka angidridi va atsetaldegidning o'zaro reaksiyasidan hosil bo'lganligi uchun, bu ikkala reaksiyani bitta bosqichda o'tqazish mumkin [49]. Bunda bevosita tayyor holdagi yoki vinilatsetat sintezi sharoitida paraldegidni depolimerizatsiya qilib ajratib olingan atsetaldegid ishlatiladi. Har uchala reaksiyada kam oz miqdorda kuchli kislota, masalan sulfat, fosfat yoki p-toluolsulfat ishlatilishi lozim.

Atsetilxlorid yoki sirka angidridi, uchlamchi organik asos, masalan, piridin, xinolin yoki dimetilanilin muhitida sirka aldegidiga ta'sir ettirib ham vinil atsetat olish mumkin.



Bu usul juda oddiy va u monokarbon va dikarbon kislotalar, ularning hosilalarining murakkab efirlarini olishda qo'llaniladi. Vinil efirlarning unumi atsetillovchi agent va ishlatilayotgan asos tabiatiga bog'liq.

Sanoat miqyosida va laboratoriyada vinilatsetat olishning yagona usuli sirka kislotasini atsetilen bilan vinillash. Dastlab bu reaksiyani simob sul'fat ishtirokida yetilendiatsetat sintezida qo'llanilgan. Bunda vinilatsetat qo'shimcha mahsulot sifatida ajratib olingan. Polivinilatsetatning ajoyib xususiyatlari, undan olinadigan polivinil spirt va uning hosilalari ma'lum bo'lganidan so'ng bu reaksiya qaytadan o'rganildi va vinilatsetat unumi deyarli nazariy qiymatga yetkazildi.

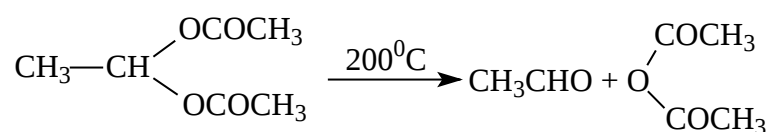


Sirka kislotasining atsetilen bilan reaksiyasi ikkala bosqichda ham atsetilenni faollashtiruvchi katalizator qo'llanishini talab qiladi. Lekin yuqori bosimda reaksiya katalizatorsiz ham vinilatsetat hosil bo'lishi bilan boradi.

Biroq bosim va bir vaqtning o'zida haroratning ortishi bilan polimer miqdori orta boshlaydi suyuq va gaz fazada katalizator qo'llanilishi bu holatni oldini oladi, chunki bu sharoitda atmosfera bosimida ikkala komponent absolyut quruq bo'lsa, birikish oson kechadi. Birinchi, ya'ni xo'l usulda toza, quruq atsetilen katalizator

solingan, harorati 100°C dan oshmagan, suvsizlantirilgan sirka kislotasidan o'tkaziladi. Ikkinchi, qurush usulda atsetilen va sirka kislota bug'lari aralashmasi katalizatorga to'yintirilgan kontakt massasi orqali o'tkaziladi. Jarayoni harorat katalizator faolligiga va uning ishlash muddatiga bog'liq bo'lib, ko'p hollarda $135-220^{\circ}\text{C}$ atrofida bo'ladi. Bu jarayonning faol katalizatori simob, rux, kadmiy tuzlari, masalan, sul'fat fosfat, ftoroborat, xromat yoki atsetat, ayniqsa rux va kadmiy atsetatlar hisoblanadi. Bundan tashqari katalizator sifatida shu tuzlarning aralashmasi ham qo'llaniladi. Reaksiya aralashmaga oz miqdorda dimetilanilen qo'shish, tavsiya qilinadi, chunki bu modda katalizatorni faollashtiradi va polivinilatsetat hosil bo'lishini oldini oladi. Simobning atsetatidan tashqari boshqa tuzlari ho'l usulda qo'llaniladi. Ularni tayyorlashda simob oksidi mos kislotada eritiladi. Reaksiya davomida ajrilib chiqadigan suvni bog'lash uchun shu kislotalar anhidridlari qo'shiladi. Rux atsetat va kadmiy atsetat faollashtirilgan ko'mir, alyuminiy oksid, silikagelga o'tkazilgan simob quruq usul katalizatorlari hisoblanadi.

Vinilatsetat olish jarayonida qo'shimcha mahsulot sifatida atsetilen polimerlanishi natijasida hosil bo'ladigan kupren smolalari, vinilatsetatga ikkinchi molekula sirka kislotasi birikishidan hosil bo'ladigan etilendiatsetat va nihoyat atsetatdegid bevosita etilidendiatsetat parchalanishidan hosil bo'ladi.



Dastlabki ikki reaksiya suyuq fazada o'tkazilishi mumkin. Etilendiatsetat parchalanishi quruq usulda asosiy o'rinni egallaydi. Agar atsetilen ortiqcha miqdorda olinsa, oxirgi reaksiyani oldini olish mumkin. Mis birikmalari tutmagan katalizatorlar qo'llanilsa atsetilen polimerlanishi ketmaydi.

Ko'rsatilgan vinilatsetat olish reaksiyasi boshqa vinilatsetat reaksiyalari kabi ekzotermik bo'lganligi uchun, ishlab chiqarish jarayonini yetarli darajada aniqlik bilan boshqarilib turilishi kerak. Gaz fazada kontakt usul bilan vinilatsetat ishlab chiqarish qurilmasi sirka kislotasi bo'g'latgich, aralashtirgich kamerasi, reaktor, sovutgichlar va distilyatsiya kolonkasidan iborat. Zanglamas po'latdan tayyorlangan to'rt qirrali kamera ko'rinishidagi reaktor katalizator joylashtirilgan panjara va sovutrgichi naychalarga ega. Naychalarda vinillash jarayoni haroratiga issiqlik hisobiga qaynaydigan isigan suv aylanadi. Katalizator sifatida granullangan faollantirilgan ko'mirga shimdirilgan rux atsetat tuzi ishlatiladi. Atsetilen oltingugurt va fosfor tutmasligi kerak, chunki ular katalizator faolligini susaytiradi. Buning uchun atsetilen xlorli suv, kaliy bixromatning sulfat kislotasi eritmasidan va nixoyat qattiq o'yuvchi kalliyan o'tkazish orqali quritiladi. Bug'latgichdan chiqayotgan sirka kislota bug'lari ortiqcha miqdordagi atsetilen (90 % atsetilen, 10 % azot) bilan taxminan 1:5 nisbatda aralashtirish kamerasida aralashtiriladi va qizdirilgan gazlar aralashmasi reaktorga uzatiladi. Dastlab jarayon harorati 170⁰S da ushlab turiladi va katalizator faolligi kamayishi bilan harorat 220⁰C gacha oshirilib boriladi. Reaktordan chiqayotgan gazlar aralashmasi filtodan o'tkaziladi. Bunda u katalizator rangidan tozalanadi. So'ngra sekin astalik bilan kondensatsiya maqsadida 40,10 va nihoyat 0⁰C gacha sovutiladi. Kondensirlanmagan gaz yangi gaz bilan qaytariladi. Kondensat 1% li gidroksinon yoki boshqa stabilizator bilan stabillashtirilib, haydaladi. Xaydash natijasida atsetaldegid va reaksiyaga kirishmagan sirka kislotasi ajralib chiqadi. Ular ham siklga qaytariladi. Asosiy fraksiya – toza monomer hisoblanadi. Haydash zanglamas po'latdan yoki alyuminiydan tayyorlangan kalonkalardan o'tkaziladi. Bu maqsadlar mis va uning qotiishmalaridan foydalanish ham mumkin emas. Haydash jarayoni to'xtovsiz ravishda bajariladi. Bunda vinilatsetat bug'latgichga shunday tezlikda berilishi kerakki, haydash harorati va bosimda suyuqlik yig'ilishi ro'y bermasligi kerak. Agar monomer omborda 24 soatdan ortiq saqlansa, uni albatta stabillash kerak. Stabilizator sifatida bir qancha birikmalar, masalan,

difenilamin, mis atsetat, quyi monokarbon kislotalarning suvsizlantirgan ammoniyli tuzlari, to'rtlamchi ammoniyli tuzlari, tiofenilamin, gidroksinon yoki oltingugurt taklif etilgan. Bulardan eng faoli birikmasi, jumladan uning difenilamin (0,01-0,02 % nisbatda) bilan aralashmasi hisoblanadi. U uchuvchan emas va monomerni ko'k, yashil rangga bo'yash xususiyatiga ega. Rang engbitorlarning polimerlanishi xususiyatiga ega moddalarni parchalanishi uchun sarf bo'lishi bilan yo'qolib boradi. Ko'rsatilgan usulning ba'zi noqulayligi shundaki, agar stabilizator sifatida mis rezinat qo'llanilsa va monomer absolyut quruq bo'lmas, portlovchi moddamiz atsetilenidi hosil bo'ladi. Rux, magniy, alyuminiy rezinatlari qo'llash bilan bu muammoni oldini olish mumkin monomerni rezinotdan 10% li natriy atsetat yoki karbonat qo'shish bilan tozalanadi. Yorug'da saqlanadigan vinilatsetatni stabillash uchun ko'pincha uchuvchan bo'lmagan stabilizator – oltingugurt ham qo'llaniladi. Lekin oltingugurtning monomerda oz miqdorda eruvchanligi uning ajralib chiqishiga va oqibatida quvurlar va ventillarning to'lib qolishiga sabab bo'ladi. Stabilizator sifatida alyuminiy va to'rtlamchi tuzlar, tiofenilamin, gidroksinonlarni qo'llash ham yaxshi natija beradi. Oxirgi ikki stabilizatoridan birinchisi suvda juda yaxshi eriydi va osonlik bilan ajratib olish mumkin, ikkinchisini esa sovuq sharoitda suyultirilgan ishqor eritmasi yordamida monomer tarkibidan ajratib olish mumkin. Ammo monomerlar ham hollardagina asos xossasiga ega ingibitorlar bilan stabillanadi, chunki ular uchuvchan birikmalar bo'lib, monomer bilan birga haydaladi. Bunday ingibitorlarni suyultirilgan kislota eritmasi bilan yuvish mumkin emas, chunki, bir vaqtning o'zida vinilatsetatning sovunlanishi ham ro'y berishi mumkin.

II BOB. OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING TAXLILI

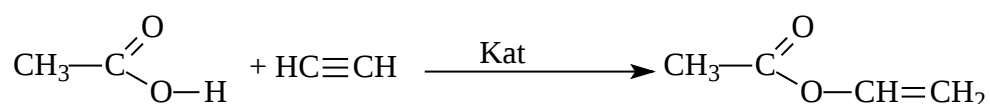
2.1.Vinilatsetatning geterogen-katalitik sintezi

Karbon kislotalarning vinil efirlari turli sohalarda keng miqyosda ishlatiladi. Ayniqsa ular asaosida olingan polimerlar yuqori sifatli selin sifatida, materiallar sirtini qoplovchi vositalar sifatida , fungitsitlik va bakterisitlik xossasigi yega bo'lgan priparatlar, hamda parfimeriya vositalari sifatida qullaniladi.

Murakkab vinil efirlari sintez usullari ichida yeng qulayi va keng tarqalgani mos ravishda karbon kislotalarni atsetilen ishtirokida gomogen yoki geterogen katalitik vinillashdir.

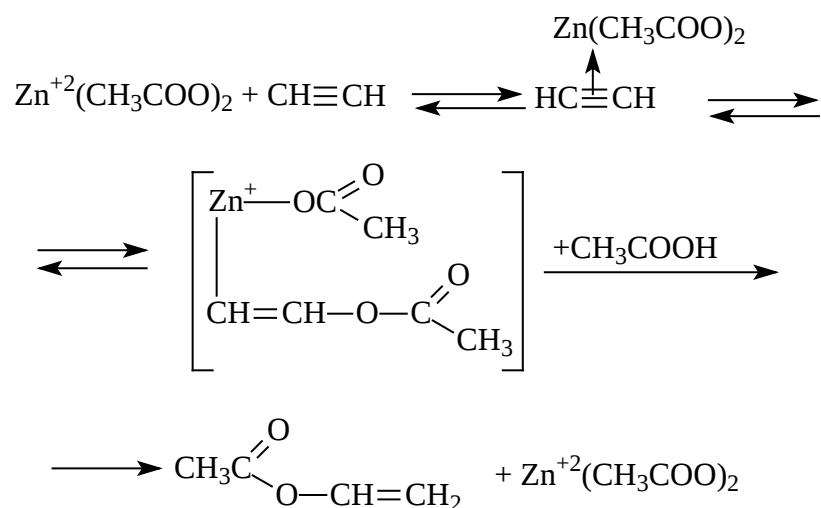
Sirka kislotasi sirka andigidini oksidlash natijasijda respublikamizda sanoat miqyosida ishlab chiqariladi. O'z navbati sirka aldigididi metanni pirrolizlab olingan atsetilenga Kucherov reaksiyasi natijasida suv bo'g'i ta'sir ettirib olinadi.

Ushbu ishda sirka kislotani atsetilen bilan geterogen katalitik vinillash reaksiyasi tadqiq qilindi. Katalizator sifatida faollashtirilgan ko'mirga yoki granula xolatidagi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ga shimdirilgan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ dan foydalanildi. Bunda katalizatorn faol komponentining miqdori tashuvchi massasiga nisbatan 30%ni tashkil qildi. Jarayonda sirka kislotaning vinil efiri-vinilatsetat hosil bo'lishi aniqlandi. Reaksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi.

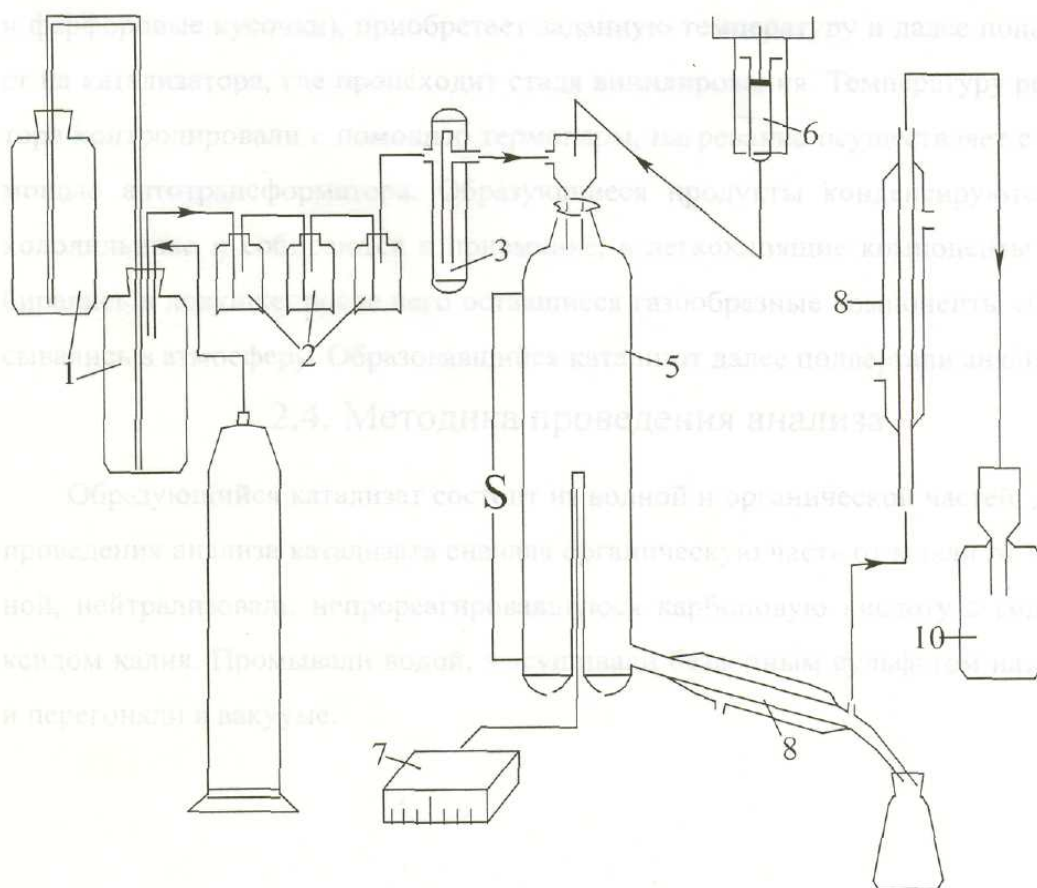


Atsetilen va sirka kislotadan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ katalizatori ishtirokida vinilatsetat hosil bo'lish mexanizmi atsetilenning katalizator sirtida faol markazga (Zn^{2+} ioniga) adsorbsiyalanishi bilan tushuntiriladi.

Bunda rux va atsetilen orasida π -kompleks hosil bo'ladi keyin esa faollangan (adsorbsiyalangan atsetilen molekulasining katalizator tarkibidagi kislota qoldig'i) anioni bilan ichki kompleks ta'sirlashuvi sodir bo'ladi. Oraliq birikmaga sirka kislota ta'siridan vinilatsetat hosil bo'ladi va katalizator sirtidan ajratib chiqodi.



Dastlab vinillash jarayoni faollashtirilgan ko'mirga yuttirilgan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ katalizatorligida olib boriladi. Bunda viniatsetat unumiga harorat ta'siri o'rganildi. Olingan natijalar 1-jadvalda keltirilgan.



1-rasm. Sirka kislotasini geterogen–katalitik vinillash jarayoni reaktorining sxemasi.

1-gazgolder; 2-quritish uchun shubber; 3-reometr; 4-aralashtirgich; 5-reaktor; 6-dozator; 7-teremopara; 8-sovutgichlar; 9-yig‘gich; 10-gazgolder.

1-jadval.

Vinilatsetat unimiga faollantirilgan ko‘mir / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ katalizatori ishtirokida harorat ta‘siri (sirka kislota. Atsetilen mol nisbati 1:1 boshlang‘ich moddalar hajmiy tezligi 180-185 1/1 kad soat)

Harorat	Vinilatsetat unumi %
140	16
160	23
180	29
200	31
220	30
240	29

Keltirilgan natijalardan ko‘rinadiki, o‘rganilgan oraliqda (140-240°C) harorat vinilatsetat unumiga katta ta‘sir ko‘rsatadi.

Harorat 140 dan 200°C gacha oshirilganda murakkab efir unumi mos ravishda 16 dan 31% gacha oshib boradi. Haroratning yanada oshirilishi esa maxsulot unumini nisbatan kamayishga olib keladi. Masalan: 240°C da unum 25% ni tashkil qiladi. Bu holat bizning fikrimizcha, ma‘lum oraliqda harorat ortishi bilan atsetilenning katalizator sirtiida adsorbsiyalanishi ortishi bilan tushuntiriladi. Shunday qilib, faollashtirilgan ko‘mirga shimdirilgan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ katalizator ishtirokida sirka kislota: atsetilen mol nisbati 1:1 bo‘lgan holda vinilatsetatning yeng yuqori unumi 31% bo‘lishiga erishildi.

Jarayon xuddi shu sharoitda $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ katalizatori ishtirokida ham amalga oshirildi (2-jadval)

2-jadval

Atsetilenning sirka kislota bilan 1:1 mol nisbatida vinilatsetat unumiga haroratning ta'siri ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) katalizatori)

Harorat	Vinilatsetat unumi %
140	19
160	25
180	30
200	42
220	59
240	33
260	24

Olingan natijalar tahlili shuni ko'rsatdiki, ushbu katalizator ishtirokida ham yuqoridagi holat kuzatildi, ya'ni ma'lum oraliqda (140-220°C) harorat ortishi bilan vinilatsetat unumi 19 % dan 59% gacha ortib boradi. Eng yuqori unumi (59%) 220°C ga to'g'ri keladi. Demak bir xil sharoitda faollangan ko'mir/ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ga nisbatan / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ katalizatorning vinilatsetat hosil bo'lishidagi faolligi 1,3 marta yuqori ekan.

3-jadval

Vinilatsetat unumiga sirka kislota:atsetilen mol nisbati ta'siri
(katalizator $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)

Sirka kislota:atsetilen mol nisbati	Vinilatsetat unumi %
3:1	12
2:1	19
1:1-1.2	59
1:2	45
1:3	57
1:4	64
1:5	68

Olingan natijalaridan kurinadiki, sirka kislotasi vinillash jarayonida boshlangich moddalar mol nisbati vinilatsetat unumiga juda katta ta'sir ko'rsatadi. Sirka kislota mol nisbati atsetilenga nisbatan 3 marta katta bo'lganda vinitatsetat unumi sirka kislotaga nisbatan 12% ni tashkil etadi. Atsetilen mol miqdorining ortishi bilan mahsulot unumi keskin ortib boradi. Sirka kislota: atsetilen mol nisbati 1:1 bo'lganda unum eng yuqori qiymatga 59% ga yetadi. Bu esa atsetilen adsorbsiyasining to'yinuvchanligi bilan tushuntiriladi.

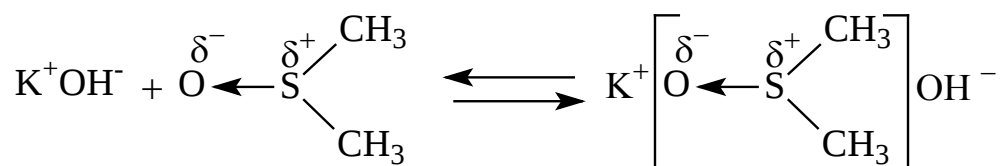
Shunday qilib, sirka kislotani vinillash uchun o'rganilgan holatlar ichida muqobil sharoit quydagicha : katalizator $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, harorati 220°C , sirka kislota : atsetilen nisbati 1:1.

2.2. Sirka kislotasini atsetilen ishtirokida gomogen-katalitik vinillash

Keyingi yillarda faol vodorod tutgan birikmalarni kuchli asosli muhitda, hamda aproton erituvchilar eritmasida qiyin sintez qilinadigan birikmalarni vinillash jarayonlarini muqobil sharoitlari o'rganilmoqda. Xuddi shuningdek, to'liq o'rganilmagan ishqor – DMSO sistemasida vinillash reaksiyalari ketish sharoitlari va qonuniyatlari aniqlandi.

Bu magistrlik dissertatsiyasida yuqorida keltirilgan jarayonlardan biri sirka kislotasini vinillash reaksiyasini KOH ishtirokida turli erituvchilar (DMSO, DMFA) bilan hosil qilgan yuqori asosli sistema KOH – DMSO va KOH – DMFA muhitida olib borildi, hamda erituvchisiz vinillash jarayoni bilan taqqoslandi.

Vinillash reaksiyasida asosiy vazifani bajaruvchi yuqori asosli sistema DMSO va KOH o'zaro ta'sirlashishi natijasida birinchi navbatda ion juftlarning quyidagi tartibda taqsimlanishi va yuqori asosli ion hosil bo'ladi:



Bunday sistemani hosil bo'lishi atsetilen ishtirokida vinillash jarayonlariga faol ta'sir qiladi. Sirka kislotasini vinillash reaksiyasini unumiga erituvchilar tabiati va katalizator ta'siri o'rganildi. Bu reaksiya davomiyligi 2 soat bo'lganda quyidagi natijalar olindi. Olingan natijalar 4- jadvalda keltirilgan.

4-jadval

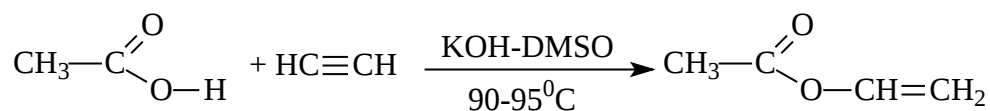
Sirka kislotasini vinillash jarayoniga erituvchi ta'siri
(reaksiya davomiyligi 3 soat)

№	Erituvchi	Reaksiya harorati, °C	Katalizator miqdori- KOH, %	Vinilatsetat unumi, %
1	-	55-60	10	29,1
2	DMSO	55-60	10	62,4
3	DMFA	60-65	10	44,2
4	DMFA	60-65	10+3 % (ZnO)	53,1

Keltirilgan natijalardan ko'rinib turibdiki, sirka kislotasini vinillash reaksiyasida, erituvchisiz sharoitda olib borilganda vinilasetat hosil bo'lishi eng kam, ya'ni 29,1 % , xuddi shu sharoitda DMSO eritmasida reaksiya mahsulot unumi 62,4 % hosil bo'lishi kuzatildi. Vinillash jarayoniga erituvchi tabiatini o'rganish maqsadida reaksiyani DMFA erituvchisida 60 – 65⁰S haroratda 10 % li KOH katalizatori ishtirokida amalga oshirildi. Bunda vinilasetat hosil bo'lish unumi 34,2 % ni tashkil qildi. Adabiyotlardan olingan ma'lumotlarga asoslanib katalizator tarkibiga 3 % rux oksidi qo'shilganda hosil bo'ladigan mahsulot unumi bir oz (53,1%) miqdorda ortishi aniqlandi [43].

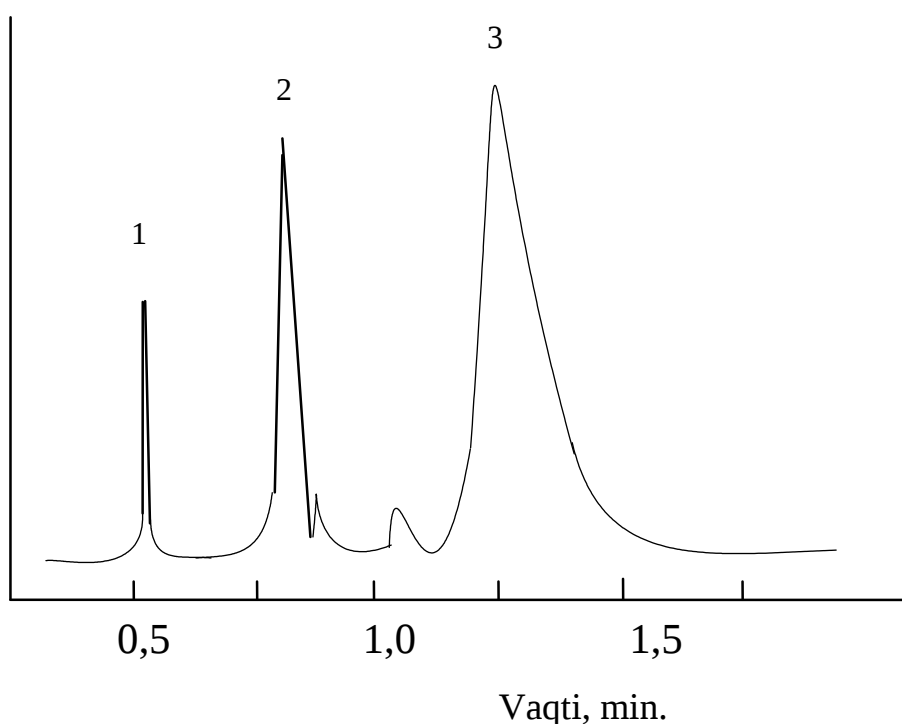
Demak, sirka kislotasini vinillash reaksiyasi 10 % KOH va 3 % ZnO katalizatori ishtirokida, DMFA erituvchisida olib borilganda, qo'shilgan ZnO hisobiga yuqori asosli sistema faolligi oshadi va vinil birikmani hosil bo'lish olingan erituvchilar orasida DMSO erituvchisi birmuncha faol sistema hosil qilishi, hamda vinillash jarayoni yaxshi ketishi kuzatildi. Buning sababi yuqorida

keltirilgan bu aproton erituvchi bilan KOH katalizatori yuqori asosli sistema hosil qilib, KOH ni asosli xossasini oshirishi va atsetilenga sirka kislotasini nukleofil birikish jarayoni quyidagi sxema bo'yicha ketadi:



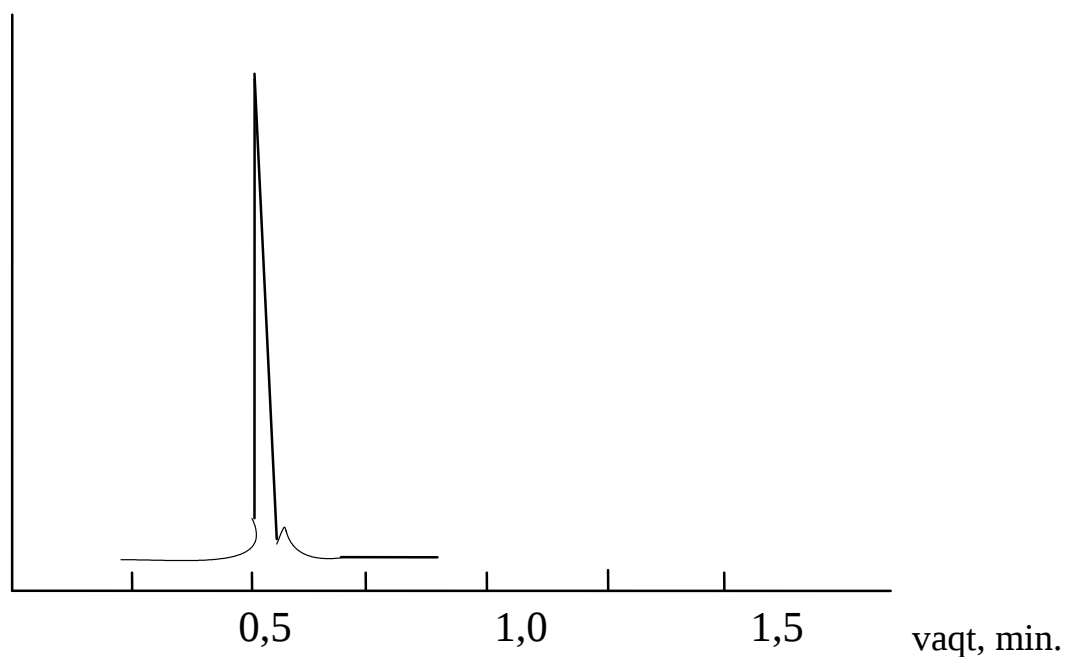
Bu jarayonda hosil bo'lgan vinilasetatni va katalizator tarkibini o'rganish maqsadida gaz – suyuq xromatogrammasi o'tkazildi.

Xromatogramma natijalari 2-rasmda keltirilgan. Bunda, katalizator tarkibida hosil bo'lgan vinilasetat (1), reaksiyaga kirishmagan sirka kislota (2), erituvchi DMSO va kam miqdordagi qo'shimcha moddalar borligi detektor chiziqlaridan ko'rinadi.



2-Rasm. Sirka kislotani vinillash mahsulotlarini gaz-suyuq xromatogrammasi

Aralashma tarkibidan ajratib olingan vinilasetatni tarkibini va tozaligini o'rganish natijasida olingan gaz – suyuq xromatogramma natijalari 3- rasmda keltirilgan.



3 rasm.Vinilasetatni xromatogrammasi

Vinillash reaksiyasida vinilatsetatni hosil bo'lish unumini oshirish maqsadida KOH–DMSO sistemasiga harorat va reaksiya davomiyligi ta'siri o'rganildi. Olingan natijalar 5-jadvalda keltirilgan.

5-jadval

KOH-DMSO sistemasila sirka kislotasini vinillash reaksiyasi mahsulotiga haroratning va reaksiya davomiyligini ta'siri
(kislota masasiga nisbatan katalizator-KOH-10%)

№	Reaksiya harorati, °C	Reaksiya davomiyligi, soat	Vinilasetat unumi, %
1	55-60	0,5	7,5
2	55-60	1	16,3
3	55-60	2	19,2
4	55-60	3	53,4
5	55-60	4	29,5
6	55-60	6	21,6
7	80-90	3	59,0
8	98-100	3	15,5

5-jadvaldagi natijalarga asoslanib vinilasetatni hosil bo'lishini reaksiya davomiyligi 0,5 soatdan 6 soat oralig'ida va reaksiya harorati 55 – 60⁰C bo'lganda mahsulot unumi 3 soat davomida eng yuqori natija, ya'ni 53,4 % vinilasetatin hosil bo'lishi aniqlandi. Vinillash reaksiyasi davomiyligi oshirib borilganda vinilasetatni hosil bo'lish unumi kamayadi.

Reaksiya davomiyligini 6 soatdan so'ng mahsulot unumi 21,6 % tashkil qiladi. Bunga asosiy sabab vaqt o'tishi bilan hosil bo'lgan vinil birikmani oligarmerlanishi, hamda hosil bo'lgan mahsulotni oksidlanishidir.

Vinillash jarayoni davomiyligi 3 soat bo'lganda reaksiya haroratini 55–90⁰C oralig'ida oshirib borilganda hosil bo'layotgan vinilasetat unumi oshishi va aksincha 90–100⁰C haroratda reaksiya unumi keskin kamayishi kuzatildi. Reaksiya harorati 80 – 90⁰C mahsulot unumi 59,0 % va 98 – 100⁰C da 15,5 % ni tashkil qiladi. Vinilasetatni hosil bo'lish unumini 90⁰C haroratsdan yuqorida kamayishiga sabab kislota bilan atsetilenni uchuvchanligidir.

Shunday qilib, sirka kislotani atsetilen ishtirokida vinillash reaksiyasini turli xil sharoitda o'rganish natijasida jarayonning muqobil sharoiti aniqlandi. Bunda eng yaxshi natija DMSO eritmasida kislota massasiga nisbatan katalizator miqdori (KOH) – 10 %, reaksiya harorati 80-90⁰C va reaksiya davomiyligi 3 soat bo'lganda vinilatsetat hosil bo'lish unumi 59,0 % ni tashkil etdi.

KOH–DMSO sistemasida sirka kislota atsetilen bilan vinillash reaksiyasini kinetikasi o'rganildi.

Vinillash reaksiyasi turli haroratlarda:

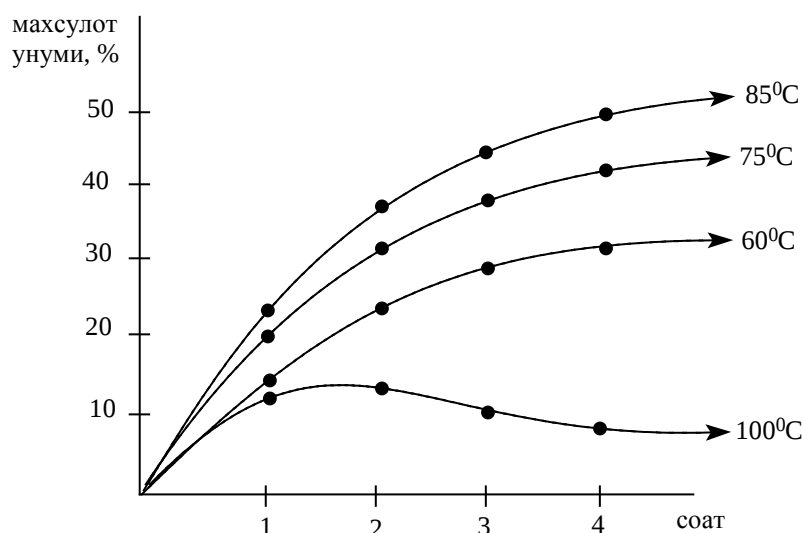
60, 75, 85 va 100⁰C sistemadagi katalizatorning muqobil tarkibi (10 % KOH) va reaksiya davomiyligi 1 – 4 soat bo'lgandagi jarayonlar o'rganildi.

Sirka kislotani vinillash jarayonining olingan natijalar va reaksiyaning o'rtacha tezligi qiymatlari 6-jadvalda keltirilgan.

Sirka kislotani vinillash jarayonining kinetik natijalari

Reaksiya harorati, °C	Reaksiya davomiyligi, soat.	vinilasetat unumi		Reaksiyaning oʻrtacha tezligi (W)	
		%	mol/l	%/soat	mol/l·s. x 10 ⁻⁴
60	1	26,4	2,18	16,4	6,05
	2	29,2	2,55	14,6	3,54
	3	33,3	3,09	11,1	2,86
	4	31,1	2,94	7,78	2,04
75	1	31,0	2,83	31,0	7,86
	2	32,3	3,00	16,1	4,17
	3	35,4	3,42	11,8	3,17
	4	33,5	3,17	8,4	2,20
85	1	28,3	3,36	28,3	9,33
	2	35,2	3,47	17,6	4,82
	3	59,0	3,82	16,7	3,64
	4	42,1	3,59	10,5	2,50
100	1	21,2	1,58	21,2	4,39
	2	20,1	1,28	10,1	1,78
	3	15,5	0,77	5,2	0,71
	4	14,8	0,68	3,7	0,47

Sirka kislotani vinillash reaksiyasiga turli xil haroratlarning taʼsiri natijasida olingan maʼlumot asosida vinilasetat hosil boʻlish unumiga reaksiya davomiyligi va haroratga bogʻliqlik grafigi 4-rasmda keltirilgan.



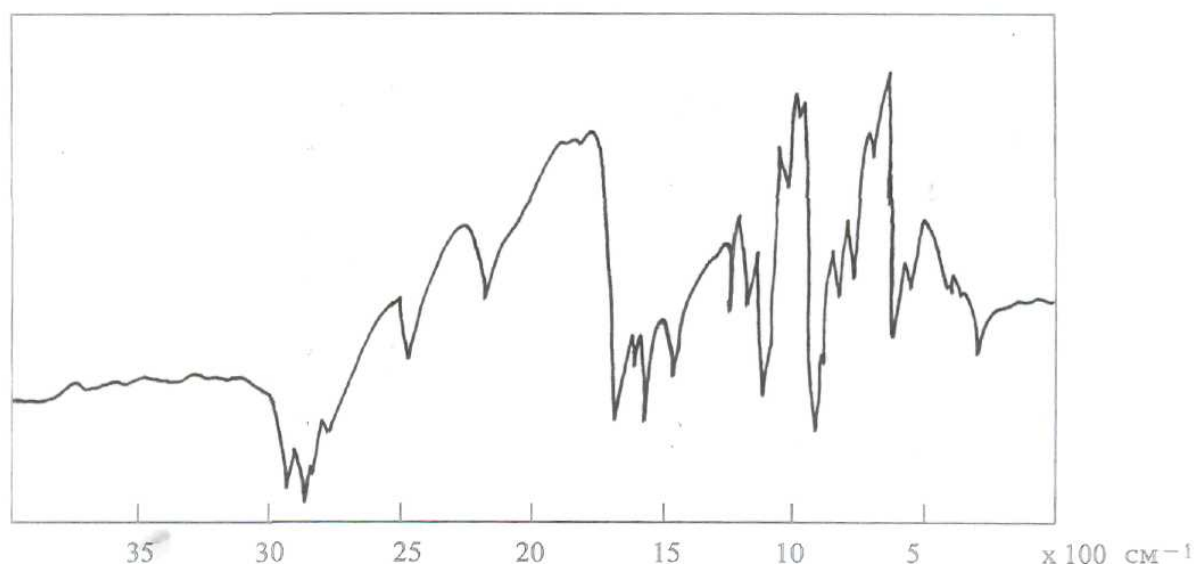
4-rasm. Vinilasetat unumiga turli haroratdagi reaksiya davomiyligini ta'siri

Tajribada olingan ma'lumotlardan ko'rinadiki vinillash reaksiyasiga haroratning ta'sirisezilarli darajada o'zgartiradi. Ko'p holatlarda harorat va reaksiya vaqti ortishi bilan mahsulot unumi ortib boradi. Reaksiya davomiyligi 3 soat bo'lganda, harorat 60°C dan 85°C gacha oshirilganda mahsulot unumi 52,4 % dan 57,0 % gacha ortadi. Agar haroratni yanada oshiradigan bo'lsak, harorat 100°C bo'lganda mahsulot unumi keskin kamayadi va bunda 15,5 % mahsulot hosil bo'lishi kuzatildi.

Olingan bu ma'lumotlar asosida vinilasetat hosil bo'lish unumiga haroratning bog'liqligi o'rganildi. Yuqori haroratda mahsulot unumining kamayishiga sabab, sirka kislota va reaksiyaga kirishmagan atsetilen uchuvchan holatda bo'lishi, hamda reaksiya aralashmada ularning miqdori kamayadi va reaksiya tezligi ham kamayadi, bunday holatda vinilasetat unumi sezilarli darajada kamayishi kuzatiladi.

Vinilasetatni tarkibi va tuzilishi IQ- va PMR- spektroskopiya natijalari asosida tasdiqlandi, tozaligi YUQX va GSX usullari yordamida aniqlandi.

Vinilatsetatni IQ-spektri (5-rasm) natijalarini quyidagi yutilish chiziqlarida namoyon bo‘ladi: $1520-1610\text{ cm}^{-1}$ da $\text{C}=\text{C}$ vinil guruhiga tegishli bo‘lgan bog‘ning valent tebranishlari, $1050-1250\text{ cm}^{-1}$ da $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ guruhining valent tebranishlari, $2950-2960\text{ cm}^{-1}$ metilen guruhining sistematik va assimetrik tebranishlari kuzatiladi.

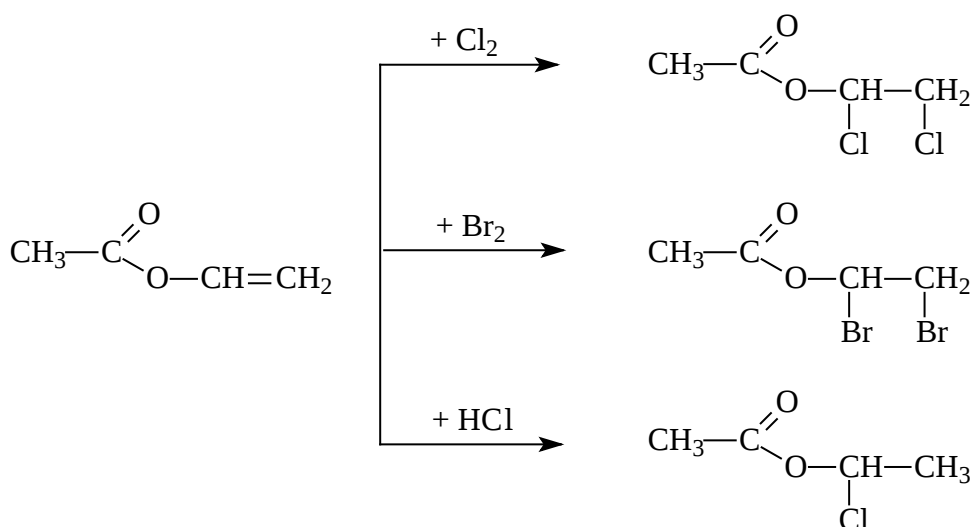


5-rasm. Vinilatsetatni IQ-spektri

Vinilatsetatni PMR spektri natijalari quyidagi rezonans chastotalarda kuzatiladi: 5,2-5,8 m.u. sohada vinil guruhi protonlarning kvinted signali, 3,5 m.u. sohada kislorod atomi yonidagi metilen guruhi protoni signallari namoyon bo‘ladi.

2.3. Vinilatsetatning galogenli hosilalarini olish

Sintez qilingan vinilatsetatni kimyoviy xossalarini o‘rganish maqsadida unga brom, xlor va vodorod xloridning birikish reaksiyalari o‘rganildi. Bunda mos ravishda reaksiyada birikish mahsulotlari hosil bo‘ladi:



Sintez qilingan vinilatsetat va uning galogenli hosilalarining tuzilishi PMR va IQ- spektrlar orqali isbot qilinadi.

Vinilatsetat IQ-spektrlarida C=O guruhiga hos yutilish chizig'i 1200 sm^{-1} sohada, C-O-C guruhiga hos chiziqlari $1200, 1250 \text{ sm}^{-1}$ C=C guruhiga hos yutilish chizig'i esa 1500 sm^{-1} sohada namoyon bo'ladi (5-rasm).

1,2 –Dixloretilatsetat IQ – spektrida C=O guruhiga hos yutilish chizig'i 1770 sm^{-1} , C-Cl guruhi, 770 sm^{-1} , C-O-C guruhi $1046, 1219 \text{ sm}^{-1}$, sohada kuzatiladi.

1,2-Dibrometilatsetat IQ-spektrda C=O guruhi 1730 sm^{-1} , C-O-C guruhi $1200, 1230 \text{ sm}^{-1}$, C-Br guruhi esa 650 sm^{-1} sohada namoyon bo'ladi.

1-Xloretilatsetat IQ-spektrida C=O guruhida hos yutilish chizig'i 1780 sm^{-1} , C-Cl guruhi esa 770 sm^{-1} , sohada kuzatiladi.

Vinilatsetat PMR-spektrida metil guruhi protonlari 1,1- 1,2 m.u, =CH₂ protonlari 3,6–4,1 m.u va =CH protonlari esa 6,35 -6,6 m.u larda namoyon bo'ladi.

2.4. Sintez qilingan birikmalarning kvant-kimyoviy xossalari

Ma'lumki molekulaning reaksiya qobiliyati, hamda kimyoviy xossalari, asosan uning elektron tuzilishiga va energetik xususiyatlariga bog'lik bo'ladi. Molekulaning donor va akseptor markazlarini aniqlash organik kimyoning qiyin va dolzarb vazifalaridan hisoblanadi. Moddaning kvant-kimyoviy ko'rsatkichlarini

aniqlash usullarini rivojlanishi bilan tadqiqot tajribalarini rejalashtirish va maqsadli sintezni amalga oshirish imkoniyatlari paydo bo'ldi [42-44].

Shuning uchun ushbu ishda qo'llanilgan vinilatsetat va ularning hosilalari molekulalarida elektron zichligi va zaryadning taqsimlanishi, molekulaning 3D tuzilishi, ham kvant-kimeviy usuli orqali o'rganildi.

Namuna sifatida vinilatsetat va uning galogenli hosilasi molekulalarida elektron zichligining, zaryadning taksimlanishi va 3D tuzilishi keltirildi. Natijalar taxlili shuni ko'rsatadiki vinilatsetatning molekulasida eng yuqori manfiy zaryad (-0.301) halqadagi kislorodida, eng yuqori musbat zaryad (0.187) esa vinil guruhi vodorodida yig'ilgan.

Shular asosida ishqoriy sharoitda atsetilen bilan ta'sirlashuv reaksiyasi esa amino guruhi vodorod hisobiga kamayishi to'g'risida oldindan fikr aytish mumkin. Chunki katalizator vazifasini bajaruvchi ishqor dastlab kislotali xossasi yuqori markaz bilan ta'sirlashadi, ya'ni amino guruhi vodorodi hisobiga faol markaz hosil qiladi. Reaksiya ketishini boshlab boradi.

Sintez qilingan vinilatsetatning 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 kvanto-kimyoviy kattaliklari

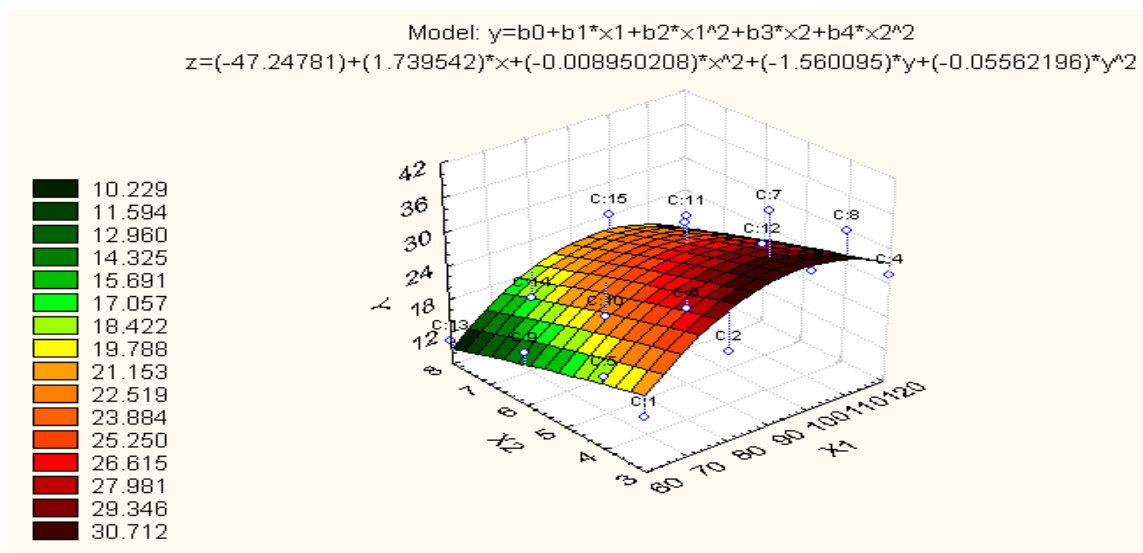
Sintez qilingan birikmalar	Umumiy energiyasi, kkal/mol	Bogʻlanish energiyasi, kkal/mol	Issiqlik erengiyasi, kkal/mol	Elektron energiyasi, kkal/mol	Yadro energiyasi, kkal/mol	Dipol momenti (D)	Zaryad atoma kisloroda
Vinilatsetat	-41055,7	-2549,6	14,96	- 216463,0-	175407,4	1,573	-0,301
1,2-dixloretilatsetat	-47203,5	-2964,3	46,21	-271348,4	224144,9	1,811	-0,191
1,2-dibrometilatsetat	-60254,7	-3345,9	38,45	-3856,8	3189,9	1,652	0,286

2.5. Sirka kislotasining katalitik vinillash jarayonini matematik modellashtirish

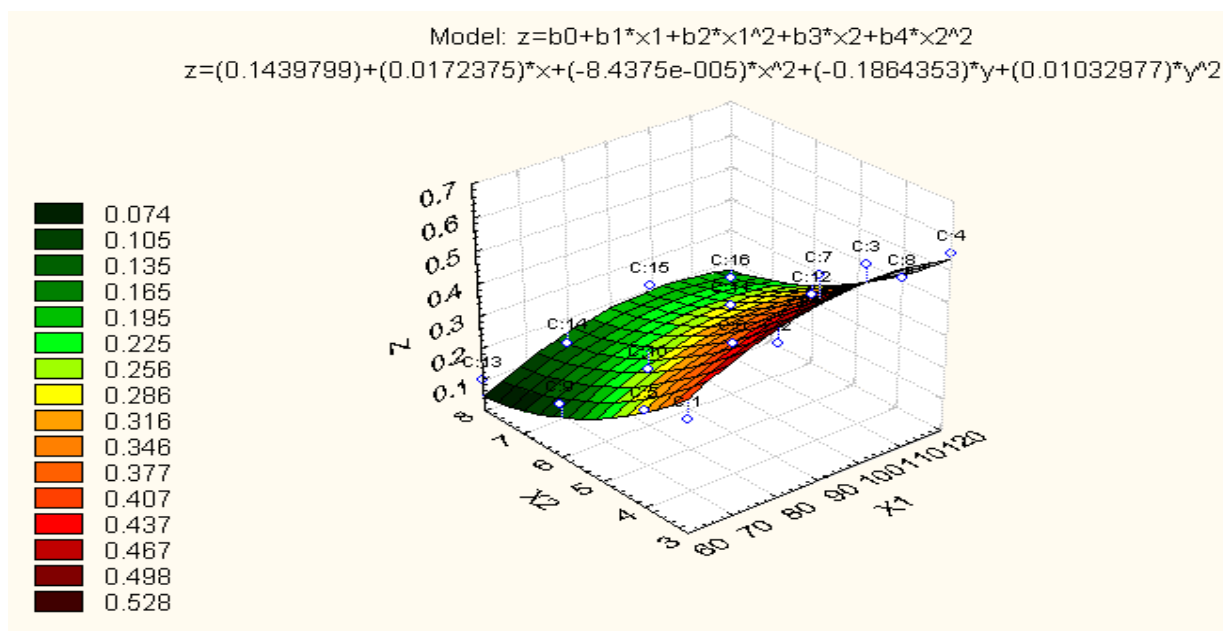
Tajriba natijalarini taxlil qilishda, sintez qilingan maxsulot unumiga yoki reaksiya tezligiga turli xil omillarning birgalikdagi ta'sirini aniqlashda reagentlarning kvanto-kimyoviy ko'rsatgichlaridan tashqari jarayonni matematik modellashtirish ham muhim o'rin tutadi.

Sirka kislotasini vinillash jarayoni murrakkab reaksiya hisoblanadi, bunda katalizator tabiati va miqdori, harorat erituvchi tabiati, sistemaning asoslilik xususiyati, atsetilen berilish tezligi, eruvchanligi va boshqa omillar reaksiya tezligi va mahsulot unumiga bir paytda turlicha ta'sir qiladi. Ushbu holatlarni optimallashtirish maqsadida morfolinni vinillash reaksiyasida laboratoriya sharoitida olingan tajriba natijalari STAT dasturi yordamida matematik modellashtirish. Bunda maqsadli funksiya sifatida vinilatsetat hosil bo'lish unum va reaksiya tezligi olinadi. Ishchi funksiyasi sifatida esa harorat va reaksiya davomiyligi tanlandi. Quyidagi rasmlarda vinilatsetat unumiga harorat va reaksiya davomiyligi sinergetik ta'sirni uch o'lchamli fazoviy ikonogrammasi (6-rasm) keltirilgan. Bunda ta'sir qiluvchi omillarning o'rganilgan intervalida hohlagan nuqtasida mahsulot unumini aniqlash mumkin bo'ladi. Bu esa o'lchamlar sonini kamaytirishga va maqsad funksiyasiga nisbatan optimal sharoitini topishga imkon beradi. 7-rasmda esa vinilatsetat hosil bo'lish reaksiyasi tezligiga harorat va reaksiya davomiyligi sinergetik ta'siri ko'rsatilgan.

Natijalarning qiyosiy tahlili shuni ko'rsatadiki tadqiqotlar intervalida vinilatsetat hosil bo'lish reaksiyasi tezligining qiymati $4,45 \cdot 10^{-4}$ mol'/l.s.



6-rasm. Vinilatsetat sintezi jarayonining matematik modellashtirish ikonogrammasi



7-rasm. Reaksiya davomiyligi va haroratning reaksiya tezligiga ta'siri ikonogrammasi (Vinilatsetat sintezi)

$x_1=235,7^0\text{C}$; $x_2=5,4$ soat, $y=36,2\%$; $z=3,04 \cdot 10^{-4}$ mol/l.s.

III BOB. TAJRIBA QISM

3.1.Boshlang'ich moddalar

Bu ishda karbonokislotalarni vinillash uchun sirka kislota qo'llaniladi. Vinillash agenti sifatida atsetilen ishlatildi. Geterogen katalitik reaksiya olib borish uchun katalizator tayyorlashda alyuminiy oksidi, faollashtirilgan ko'mirdan foydalanildi. Bundan tashqari gomogen katalitik reaksiya uchun katalizator sifatida kaliy gidroksidi (KOH) ishlatildi.

Atsetilen balondan ("Navoiy-azot" ICHB mahsuloti) yoki alohida hollarda, kalsiy karbiddan "suvga karbid" usulida ishlaydigan generator yordamida olindi. Qo'llashdan oldin uni konsentrlangan sulfat kislota eritmasi va kaliy gidroksiddan o'tkazilib tozalandi. [26,27].

Sirka kislotasi – "x ch" markali, 96 % li, qaynash harorati 115-116⁰C

Rux atsetat –markasi "ch d a" GOST 5823-51, tarkibida asosiy komponent 99% .

Morfolin-C₄H₈NO rangsiz suyuqlik ishlatilish oldidan haydab olinadi.

Kaliy gidroksidi –KOH, oq kristall modda "chda" markali, vinillashda katalizator sifatida ishlatiladi.

Dimetilsulfoksid (DMSO)-(CH₃)₂SO, ragsiz suyuqlik, ishlatilish oldidan vakuumda haydab olinadi.

$T_{\text{qayn}}=90^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 1,1125 \text{ g/cm}^3$, $n_D^{20} = 1,4780$.

Dimetilformamid (DMFA) –HCON(CH₃)₂, rangsiz suyuqlik, ishlatilish oldidan haydaladi, u quyidagi ko'rsatkichlarga ega:

$T_{\text{qayn}}=154^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,9450 \text{ g/cm}^3$, $n_D^{20} = 1,4243$.

Benzol-C₆H₆, rangsiz suyuqlik, ishlatilish oldidan haydab olinadi.

$T_{\text{qay}}=80^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,8790 \text{ g/cm}^3$, $n_D^{20} = 1,50112$.

Dietilefir- $(C_2H_5)_2O$, rangsiz suyuqlik 24 soat davomida $CaCl_2$ bilan quritiladi va keyin haydaladi. Haydalgan efir natriy metali bilan absolyutlanadi va shundan so‘ng ishlatiladi.

$$T_{qayn}=34\text{ }^{\circ}C, d_4^{20}=0,7125\text{ g/cm}^3, n_D^{20}=1,3518.$$

3.2. Katalizator tayyorlash usuli.

Katalizator shimdirish gaz fazada shisha naydan yasalgan vertikal oqimda ishlaydigan reaktorda o‘tkazildi.

Foydalanilgan qurilma sxemasi birinchi rasmda keltirilgan. Adabiyotlarda ma’lumki, geterogen katalitik reaksiyalarda qo‘llanilgan reaktor deametrining katalizator diametriga nisbati 8-12 oraliqda bo‘lishi kerak. Ishda sanoatda ishlab chiqarilgan 2 mm diametrli $\gamma-Al_2O_3$ va faollashtirilgan ko‘mir granularidan foydalanildi. Reaktor diametri esa 24 mmni tashkil qiladi.

Atsetilen graduirlangan gazgoliderdan yoki atsetilen ballonidan tozalash sistemasi va riometr orqali aralashtirgichga va undan reaktorga berildi. Sirka kislotasi dazotardan aralashtirgich orqali reaktorga uzatiladi. Yuqori haroratda hosil bo‘lgan gaz-bug‘ aralashmasi inert qatlam (shisha yoki chinni bo‘lakchalari) usuli bilan tayyorlandi. Tashuvchi sifatida granula shakldagi sanoatda ishlab chiqarilgan γ -alyuminiy oksidli yoki faollashtirilgan ko‘mirdan, katalizator komponent sifatida esa rux atsetatidan foydalanildi.

Namuna: 70 g γ -alyuminiy oksid granulariga 100 g 30% li rux atsetat eritmasi qo‘shildi. Quruq holiga kelguncha to‘xtovsiz aralashtirilgan holda sekin qaynatildi. So‘ng quritish pechida $150^{\circ}C$ xaroratda 2 soat davomida quritildi shunday qilib 70% Al_2O_3 ba 30% $Zn(CH_3COO)_2$ tarkibli katalizator hosil bo‘ldi.

Yuqorida keltirilgan usul bo‘yicha faollashtirilgan ko‘mir / $Zn(CH_3COO)_2$ katalizatori ham tayyorlandi.

3.3. Sirka kislotani geterogen katalitik vinillash usuli

Sirka kislotani vinillash jaryonida dastlab, sirka kislota bilan to‘ldirilgan reaktorning yuqori qatlamida kerakli haroratga ega bo‘lgach katalizatorga kelib

tushadi. U yerda esa vinillash jarayoni ketadi. Reaktor harorati termometr yordamida kuzatiladi, harorat avtotransformator orqali esa boshqariladi. Hasil bo'lgan mahsulot sovutgichda kondensatsiyalanadi va yig'gichga tushadi. Gazsimon moddalar esa atmosferaga chiqarilib yuboriladi.

Hasil bo'lgan katalizat suvli va organik qismdan iborat bo'ladi. Katalizatning organik qismi suvdan ajratiladi, reaksiyaga kirishmagan karbon kislota kaliy gidroksid bilan neytrallandi. Suv bilan yuvilib, suvsizlantirilgan natriy sulfat bilan quritildi va difeligatorni qurilmada haydab olindi.

3.4. Sirka kislota KOH-DMSO muhitida gomogen katalitik vinillash usuli

To'rt og'izli tubi yumaloq 250 ml hajmli kolbaga qaytarma sovitgich, termometr, mexanik aralashtirgich va atsetilin yuborish uchun shisha nay o'rnatilib 0,6 g KOH (kislota massasiga nisbatan 10 %) va 50 ml DMSO keyin aralashma doimiy aralashtirib turilgan holatda 90-95°C gacha harorat oshirildi. SHundan so'ng sekinlik bilan 35°C gacha sovitildi va 6,0 g (0,1 mol) sirka kislota quyilib reaksiyon aralashma orqali atsetilen yuborildi 3 soatdan keyin jarayon to'xtatildi va sovitilgandan so'ng reaksiyon massa efir bilan ekstraksiya qilindi va natriy sulfatda quritildi. Erituvchi haydalgandan keyin ingibitor gidroxinon ishtrokida fraksiyalarga bo'lib haydaladi. Bunda qaynash harorati 72,7°C bo'lgan vinilatsetat ajratib olindi. Reaksiya natijasida mahsulot unumi 5,07 g, ya'ni 59 % ni tashkil qildi. $d_4^{20}=0,8703 \text{ g/sm}^3$, $n_D^{20}=1,4615$.

Xuddi shuningdek yuqoridagi usulda vinillash reaksiyasiga harorat, katalizator tabiati va miqdori, reaksiya davomiyligiga big'liqligi o'rganildi.

3.5. Vinilatsetatni galogenlash usuli.

Uch og'izli tubi yumaloq 250 ml hajmli kolbaga qaytarma sovutgich, termometr va mexanik aralashtirgich o'rnatib, kerakli miqdorda vinilatsetat va 50 ml xloroform solinib aralashtiriladi. Reaksiyon aralashmani sovutib turgan holda

o'lgan miqdorda galogen (xlor, brom) yuboriladi, hamda reaksiya harorati 35-40°C gacha oshiriladi. Reaksiya tugagandan so'ng reaksiya aralashma bir kunga qoldiriladi. Olingan aralashmani neytrallash uchun (K_2CO_3) kaliy karbonatning to'yingan eritmasidan foydalanib, keyin ($Na_2S_2O_3$) natriy tiosulfat eritmasida yuviladi va dietil efiri bilan ekstraksiya qilinadi. Ajratilgan ekstrakt ($MgSO_4$) magniy sulfatda quritiladi. Qurtilgan ekstraktning efir qismi haydab olinib, qolgan qismi vakuumda fraksiyalarga bo'lib haydaladi. Bunda qaynash harorati 109-110°C bo'lgan 1,2-dixloretilatsetat va 118-119°C haroratda 1,2- dibrometilatsetat ajratib olindi.

XULOSA

1. Sirka kislotani atsetilen bilan geterogen-katalitik vinillash reaksiyasi natijasida vinilatsetat sintezi o'rganildi. Vinillash reaksiyasi natijasida reaksiya mahsuloti vinilatsetat unumining eng yuqori 59% gacha hosil bo'lishiga erishildi.
2. Vinilatsetat unumiga katalizator tabiati, harorat va boshlang'ich moddalar mol nisbati ta'siri aniqlandi va reaksiya borishining muqobil sharoiti topildi: katalizator $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, harorat 220°C , sirka kislota: atsetilen mol nisbati 1 : 1 bo'lganda eng yaxshi natija 59% bo'lishiga erishildi.
3. Geterogen sistemada sirka kislotasi va atsetilenning atmosfera bosimida geterogen katalitik jarayonida vinilatsetat hosil bo'lishining mexanizmi keltirildi.
4. Vinilatsetatni xlorlash, bromlash va gidroxlorlash reaksiyalari o'rganildi va bunda mos ravishda vinil guruhiga birikish mahsuloti hosil bo'lishi aniqlandi.
5. Sintez qilingan vinilatsetatning qo'sh bog'iga birikish reaksiyasi natijasida ta'sirlashuvchi reagentlar (Cl , Br , HCl) faolligi o'rganildi.
6. Sintez qilingan moddalar tuzilishi PMR- va IQ- spektrlari yordamida isbotlandi.
7. Vinilatsetatning galogenlash natijasida olingan xlorli, bromli mahsulotlarni biologik faolliklarini o'rganish maqsadida O'zRFA "Fiziologiya" ilmiy tekshirish institutiga tavsiya etildi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Karimov I.A. “2012 yil vatanimiz taraqqiyotini yangi bosqichga ko’taradigan yil bo’ladi” Toshkent “O’zbekiston” 2012.
2. Каримов И.А. Ўзбекистон мустақилликка эришиш оstonасида. Тошкент “Ўзбекистон” 2011.
3. Каримов И.А. Бизнинг асосий вазифамиз ватанамиз тараққиёти ва халқимиз фаровонлигини янада юксалтиришдир. Тошкент “Ўзбекистон” 2010.
4. Фальбе Ю. “Синтезы на основе окиси углерода” Ленинград, 1971. с 216.
5. Черныи И. Р. “Протзведево мономеров и сырье для нефтехимииеского синтеза” Москва, с 264.
6. А. Проспуряков, А.Е. Драбкин, Момеры, Издатиенит, 1947.
7. “Химия ацетилина” под. ред. А. Д. Петрово, Москва, 1954, с 204.
8. Заявка 19620191, Германия МПК С 07 В 41/08, Pirman R. Papenfuns Th, A. G. -19620191.8, 1997.
9. Okamura S., Noma K., Nozima j., Josikova S., Osima J., J. Soc Chem. Abstrakt, 44, 8324, 1954.
10. Sladkov A. M. Петров Г. С., ЖОХ, 24, 1954, с 450-454.
11. Патент США 2586812, 1952, Chem. Abstrakt, 46. 4147. 1952.
12. S. G. Wan, G. F. R. Patent 2. 856. 791(1979), Halcon International.
13. N. Rizralla, S. N. Winner, G. F. R. Patent 2. 952. 517 (1980), Halcon Ressearch and Dealopment.
14. R. V. Porcelli, G. F. R. Patent 2. 610. 035 (1976), Halcon International.
15. Р.А. Шелдон “Химические продукты на основе синтез газа”, перевод с англ. проф. С. М. Локтева, Москва, 1987, с. 140.
16. О.А. Неиланд “Органическая химия” Москва, Высшая школа, 1990, с 751.
17. П. А. Кирпичников, Л. М. Покова “Химия и технология мономеров для синтезических каучуков”, Ленинград, 1981.

- 18.Н. Н. Лебедев “Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза”, Москва, 1988, с 199.
- 19.Адельсон С.В. Вишняков Г.П. “Технология нефтехимического синтеза”, Москва 1985, с 599.
- 20.Химия нефти, под. ред. З. И. Сюняева, Ленинград, “Химия” , 1984, с 253.
- 21.Справочник нефтехимика, под. ред. С. К. Огородникова В 2 х.т. Ленинград 1987.
- 22.]Umaraliyev U., Sirliboyev T. S. Материалы Xh межд. Научнии конф. “Студент и научно тех. прогресс” Новосибирск, 2002 г.
- 23.w.w.w. ziyonet uz.
- 24.w.w.w. uz.
- 25.w.w.w. kasu. uz.
- 26.Нурманов С.Э., Калядин В.Г., Мирхамитова Д.Х., Хасанова Г.А. Рол катализатора при гомогенном винилировании морфолина // Биликми маман даярлау-заман талаби: Межрегион. научно-практ. конф. -Атакент (Казахстан), 12 мая, 2004. -С.47-48.
- 27.Нурманов С.Э., Мирхамитова Д.Х., Рахимова С.Р. Изучение кинетики N-винилморфолина // Вестник НУУз. -Ташкент, 2003. -№3. -С.60-62.
- 28.Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Рашидова С.Ш. Синтез N-винилморфолина гомогенным и гетерогенным способами // Вестник НУУз. -Ташкент, 2005. -№4. -С.52-54.
- 29.Сирлибаев Т.С., Рашидова С.Ш., Нурманов С.Э., Мирхамитова Д.Х. Новые ингредиенты для композиционных материалов, синтезируемых на основе ацетилена и его производных // Композиционные материалы. -Ташкент, 2002. -№3. -С.20-22.
- 30.Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э. Каталитический синтез N-виниланабазина // Студент и научно-технический прогресс: Тез.докл. XII Межд. науч. студ. конф. 15-17 апреля 2003. -Новосибирск, 2003. -С.87-88.

31. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Тиллабаев А.А., Сирлибаев Т.С. Гомогенно-каталитический синтез N-виниланабазина // Вестник ГулГУ. - Гулистан, 2003. - №4. - С.86-88.
32. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Рашидова С.Ш. Виниловые соединения на основе гетеротсиклических аминов // Конф. Молодых ученых. ИХФП АН. - Ташкент, 30 мая, 2002. - С.18-19.
33. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э. Ацетилен асосида янги N-винил-бирикмалар синтези // Ўзбекистонда кимё таълими, фани ва технологияси: Тез. докл. Респ. науч. практ. конф. - Ташкент, 28-29 ноября, 2002. - С.115.
34. Мирхамитова Д.Х., Сирлибаев Т.С., Нурманов С.Э., Жураев В.Н. Виниловые соединения на основе анилина // Тез. докл. конф. Молодых ученых. ИХФП АН. - Ташкент, 29 мая, 2001. - С.7-8.
35. Нурманов С.Э., Мирхамитова Д.Х., Сирлибаев Т.С. Синтез N-виниланабазина // ЎзМУ кимё факультети профессор-ўқитувчилари ва ёш олимлари илмий-амал конф. - Тошкент, 14-15 мая, 2007. - С.23.
36. Мирхамитова Д.Х. Каталитический синтез N-винил-2-метиланилина при атмосферном давлении // Магистратура талабаларининг илмий ишлар туплами. - Ташкент, 2003. - С.165-170.
37. Нурманов С.Э., Мирхамитова Д.Х., Рашидова С.Ш., Сирлибаев Т.С. Получение винилового соединения о-толуидина // Избекистонда кимё таълими, фани ва технологияси: Тез. докл. Респ. науч. прак. конф. - Ташкент, 28-29 ноября, 2002. - С.127-128.
38. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Калядин В.Г. Виниловые соединения на основе моноэтаноламина // Полимеры 2002: Тез. докл. Респ. конф. молодых ученых, ИХФП АН. - Ташкент, 2-4 октября, 2002. - С.135-136.
39. Мирхамитова Д.Х., Сирлибаев Т.С., Нурманов С.Э., Дарвишев О. Суперосновные системы в химии азотсодержащих гетеротсиклических соединений // ЎзМУ кимё факультети профессор-ўқитувчилари ва ёш олимлари илмий-амалий конференцияси, Тошкент, 14-15 май, 2007. - С.35.

40. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Дарвишев О.К. Исследование кванто-химической структуры некоторых гетеротсиклических аминов // Современные технологии переработки местного сырья и продуктов: Респ.научно-техн.конф. -Ташкент, 2005. -С.56-57.
41. Mirkhamitova D.X., Kasimova O.X., Nurmanov S.E. Investigation and biological activity of vinyl compounds of piperidine and 2,4-dibromphenole // XVIII Ulusal Kimya Kongresi, -Kars (Turkiy), 2004. -P.963-964.
42. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Сирлибаев Т.С., Випова Н.Л. Синтез и биологическая активность Н-винилморфолина // Узб.хим.журн.-Ташкент, 2004. -№2. -С.23-26.
43. Хонназарова Д., Азизов У. Содиқов М.Қ. Пиперидинни каталитик виниллаш ҚДУ профессор-ўқитувчиларининг илмий-амалий конф. матер. 2009. 78.
44. М.К.Содиқов, Б.Б.Шодмонов, Ч.Э.Махмадирова, Д.А.Хонназарова. “Навои азот” ИЧБ чиқиндиси-кротон алдегидидан винилацетилен спирти ва эфирлари олиш. Нефть ва газ саноати кимёвий технологияларининг долзарб муаммолари. Респ. Илм. Наз. Конф. Матер. Қарши. 2009. 137.
45. Арабова Ў.Ш., Хуррамова С.Ж., Содиқов.М. К. П-крезолнинг винил эфир синтези жараёнини математик моделлаштириш. //“Фан, тараққиёт ва ёшлар”. Илмий-амалий конф. материаллари. Қарши. 2011. 1-жилд . 338.
46. Маматова Ш.Б., Ибрагимова К.И., Содиқов М.Қ. Винилацетатнинг гетероген каталитик синтези» Фан, Тараққиёт ва Ёшлар илмий-амал. конф.Қарши.2011. 316 б.
47. Ибрагимова К.И., Маматова Ш.Б., Содиқов М. 1-Фенил-3-метилбутин- ол-3 ва унинг винил эфирининг квант-кимёвий хоссалари, Фан, Тараққиёт ва Ёшлар илмий – амал. конф. Қарши 2011. 318 б.
48. Ибрагимова К.И., Содиқов М.Қ., Тургунов Э., Маматова Ш.Б. Диазотирлаш усулида 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 синтези, Турли физик

- кимёвий усуллар ёрдамида нефт ва газни аралашмалардан тозалашнинг долзарб муаммолари Республика илмий-амал. конф. Қарши 2011.153 б.
- 49.Маматова Ш.Б., Бекназаров Э.М., Ибрагимова К.И., Содиқов М.Қ., Қурбонов М.Ж. Диетиламинни ацетилен иштирокида КОН-ДМСО системасида виниллаш. Турли физик – кимёвий усуллар ёрдамида нефт ва газни аралашмалардан тозалашнинг долзарб муаммолари Республика илмий-амал. конф. Қарши 2011.156 б.
- 50.Арабова Ў., Маматова Ш., Содиқов М.Қ., Магний органик бирикма иштирокида ацетилен спирти-диметилэтинилкарбинол синтези. // Фан, Тараққиёт ва Ёшлар илмий – амал. конф. Қарши 2012. 173 б.
- 51.Beknazarov E.M., Mamatova Sh., Sodiqov M.Q., Atsetilen ishtirokida piperidinni gomogen fazada katalitik vinillash. // Fan, Taraqqiyot va Yoshlar ilmiy – amal. konf. Qarshi 2012. 181 b.
- 52.Ш.Б.Маматова, Р.Ў.Эргашева, М.Қ.Содиқов, М.Ж.Қурбонов. Винилацетат синтезида янги самарали катализаторлар қўллаш.// ҚарДУ хабарлари. 2012. №2. 73 б.