

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

ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

қўлёзма ҳуқуқида

УДК 547.42.284.312.362.384.398.538.662.665.

ИБРАГИМОВ ШАҲЗОД РИХСИВОЕВИЧ

**Муборак газни қайта ишлаш заводи таркибида табиий газ
таркибидаги олтингугурт бирикмаларини (меркаптан) тозалаш
жараёнини такомиллаштириш**

**5A321302- Нефт ва газни қайта ишлаш ва унинг кимёвий
технологияси**

Магистр
академик даражасини олиш учун ёзилган
диссертация

Илмий раҳбар:
к.ф.н., О.Э. Зиядуллаев

Тошкент-2013

МУНДАРИЖА

Кириш.....	3
I боб. Адабиётлар шархи	
1. Ацетилен спиртлари синтези.....	6
2. Ацетилен спиртларнинг винил эфирлари синтези.....	17
3. Нефт ва табиий газ таркибидаги олтингугурт бирикмалари.....	21
II боб. Tajриба кicм	
1. Бошланғич моддалар.....	29
2. Фенилацетилен олиш усули.....	30
3. Фаворский усулида 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни синтез қилиш.....	30
4. Гринъяр-Иоция усулида 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни синтез қилиш.....	31
5. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни диазотирлаш реакциясида синтез қилиш.....	32
6. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни ацетилен билан гомоген-каталитик виниллаш.....	32
7. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни ацетилен билан гетероген-каталитик виниллаш.....	33
III боб. Олинган натижалар ва уларнинг таҳлили	
1. Фенилацетилен олиш.....	34
2. Турли усулларда 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 олиш.....	34
3. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфирини олиш.....	41
4. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфирининг олтингугуртли ҳосилалари синтези.....	57
5. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ва унинг винил ҳосилалари синтези жараёнини математик моделлаштириш.....	68
Хулоса	70
Фойдаланилган адабиётлар.....	71
Илова.....	79

Кириш

Ишнинг долзарблиги. Фаворский, Гринъяр-Иоич ва diaзотирлаш усуллари асосида ароматик ацетилен спиртларини (ААС) синтез қилиш кенг тарқалган. Винил эфирлар мос равишдаги гидроксил гуруҳи тутган органик бирикмаларни ацетилен билан виниллаш ёрдамида ҳосил қилинади. Ароматик ацетилен спиртлари ва улар асосида винил ҳосилалар синтез қилиш кам ўрганилган, ушбу жараёнларда юқори асосли системаларни қўллаш ацетилен бирикмалари кимёсининг долзарб муаммоларидан биридир.

Кейинги йилларда юқори асосли системаларни қўллаш орқали синтез қилиш қийин бўлган, айрим ҳолатларда мумкин бўлмаган органик бирикмаларни олиш усуллари йўлга қўйилган. Бундай системалар сифатида асосан ишқорларнинг дипольяр апротон эритувчилар билан ҳосил қилган комплекс ионлари ишлатилади. Синтез қилинган винил бирикмалар орқали нефт ва газ таркибида мавжуд бўлган олтингугурт ҳосилаларидан тозалаш долзарб муаммолардан ҳисобланиб келинмоқда.

Ҳозирги пайтда кимёгарлар ҳам мураккаб ҳисоблаш техникаларини кимёвий жараёнларни ўрганишга қўллаш имкониятига эга. Органик кимёда квант-кимёвий ва молекуляр-динамик ҳисоблашлар олиб бориш нисбатан кам қўлланилмоқда. Лекин бундай ҳисоблаш техникалари ва турли дастурларни ривожланиши илмий янгиликлар яратишга, кимёвий жараёнларни компьютерда моделлаштириш кабиларни олиб боришга имкон яратади.

Муоммонинг ўрганилганлик даражаси. Фенилацетилен ва метилизопропилкетон асосида ацетилен спирти-1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 синтези амалга оширилган. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни гомоген ва гетероген каталитик усулда ацетилен иштирокида виниллаш жараёни олиб борилган ва мос равишдаги винил эфири синтез қилинган. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 винил эфири

орқали нефт ва газни меркаптанлардан тозовловчи препарат сифатида фойдаланиш мумкинлиги лаборатория шароитида тадқиқ қилинди.

Тадқиқот мақсади. Фаворский, Гриньяр-Иоцич ва диазотирлаш усуллари асосида мос равишда ароматик ацетилен спирти- 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 синтез қилиш, унинг ҳосил бўлишига ҳарорат, реакция довомийлиги, катализатор табиати ва бошланғич моддалар мол нисбати таъсирларини ўрганишдан иборат. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг билан ацетилен таъсирларидан мос равишдаги винил ҳосиласини синтез қилиш ва уни ишқорий, ҳамда кислотали шароитда водород сульфид билан реакцияларини тадқиқ қилиш. Жараён боришига бошланғич моддалар мол нисбатлари, ҳарорат, реакция довомийлиги ва катализаторлар таъсирларини аниқлаш. Синтез қилинган бирикмаларнинг тузилиши ИҚ- ва ПМР-спектрлар ёрдамида исботланади. Реакцияларнинг кинетикасини ва синтез қилинган бирикмаларнинг ҳосил бўлиш механизмини тадқиқ қилиш, шунингдек уларни кимё ва нефи-газ саноатида қўлланиш соҳаларини излаш.

Тадқиқот вазифалари. Магистрлик диссертация ишини бажариш учун қўйидаги вазифаларни амалга ошириш талаб этилади;

- Фенилацетилен ва метилизопропилкетон асосида Фаворский усули асосида ароматик ацетилен спирти 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 синтез қилиш;

- Реакция боришига катализаторлар табиати, эритувчи табиати ва ҳарорат таъсирини таъсирини ўрганиш;

- Синтез қилинган 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни ацетилен билан каталитик виниллаш жараёнини амалга ошириш;

- 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфирини ишқорий ва кислотали муҳитда гидросулфидлаш реакциясини ўтказиш ва тиодигликол эфирларини синтез қилиш;

Тадқиқот объекти ва предмети. Илмий тадқиқот ишининг объекти саноат чиқиндиси, ароматик ацетилен спиртлари, уларнинг винил тутган ва олтингугуртли ҳосилалари ҳисобланади.

Тадқиқот методлари. Магистрлик ишини бажаришда гомоген-каталитик реакция, юқори ҳароратда атмосфера босимида ацетилен иштирокидаги реакция, ишқорий ва кислотали муҳитда гидросульфидлаш, квант-кимёвий таҳлил, газ-суюқлик хроматографияси, ПМР- ва ИҚ-спектроскопия усулларидадан фойдаланилди.

Мавзунинг илмий янгилиги. Маҳаллий маҳсулотлар асосида ароматик ацетилен спирти 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 синтез қилиш, у асосида гомоген ва гетероген каталитик виниллаш жараёнини амалга ошириш, 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни винил эфирини водород сульфид билан реакцияси натижасида тиодигликол эфирларини синтез қилиш илмий тадқиқот ишининг илмий янгилиги ҳисобланади.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация ишида олинган илмий тадқиқот натижалари 1 та халқаро ва 2 та Республика миқёсидаги илмий амалий конференцияларда маъруза қилинган ва 3 илмий иш сифатида чоп қилинган.

Магистрлик диссертациясининг тузилиши ва ҳажми. Магистрлик диссертация иши кириш, 3та боб, мавзу бўйича адабиётлар таҳлили, тажриба қисм ва олинган натижалар ва уларнинг таҳлили ҳамда хулоса ва фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат.

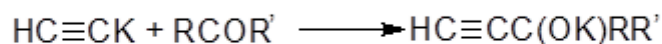
I БОБ. АДАБИЁТЛАР ШАРҲИ

1. АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИ СИНТЕЗИ

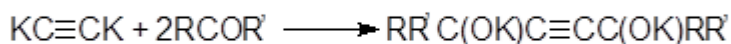
Ҳозирги пайтда ацетилен спиртлари олиш ва уларнинг хоссаларини ўрганишга бағишланган кўплаб илмий манбаълар мавжуд.

Ацетилен спирти синтезининг бир қанча усуллари бўлиб, улардан кенг тарқалгани Фаворский усулидир. Бунда ишқорий шароитда ацетилен ва карбонил гуруҳли моддалар таъсирлашуви эфир эритмасида олиб борилади.

Фаворский усули бўйича ацетилен спирти олиш калий ацетиленид ҳосил бўлиши билан амалга ошади [1].



Бу ерда қуйидагича қўшимча реакция ҳам кетиши мумкин.



Бу метод бўйича альдегидлардан иккиламчи, кетонлардан учламчи спиртлар ҳосил бўлади. Ацетилен билан карбонил бирикмаларнинг конденсациясида кам микдорда тўйинмаган альдегидлар ҳосил бўлади.

Мисол учун [2] ишда сирка альдегиди билан ацетиленнинг трет-бутил эфир иштирокидаги конденсациясида $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CHO}$ модда синтез қилинган, ундан ташқари изомер форма $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ ҳам ҳосил бўлади. Синтез қилинган модда полимерланиб $[-\text{H}_2\text{CCH}(\text{CH}_2\text{CHO})-]_n$ кўринишидаги маҳсулотга ҳам ўтади.

Фаворский реакцияси абсолют эфирда олиб борилади. Бироқ бошқа эритувчилар ҳам қўлланилиши мумкин [3, 4]. Масалан алкилсульфоксид,

тетрогидрофуран ва унинг ҳосилалари, диметилформамид, моноалмашинган тетрагидропиран, гликоллаarning ацетал ва диалкил эфирлари ишлатилганда маҳсулот унумини маълум даражага оширади.

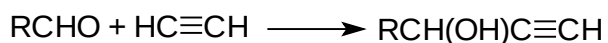
Ўрганилган барча ишлар ишқор иштирокида, асосан КОН билан амалга оширилган.

Ацетилен ва унинг ҳосилаларига КОН иштирокида альдегид ва кетонлар таъсир эттирилиб ацетилен спиртлари олишда эритувчи сифатида (диметил-, диэтил-, метилэтил-, тетраметил-) сульфоксид ҳосилалари ишлатилган [3]. Ацетилен спиртлари ҳосил бўлишига қўлланилган ишқор ҳам таъсир қилади.

Масалан КОН ўрнига NaOH ишлатилса маҳсулот унуми 71 дан 47% гача камаяди.

Ишқор (KOH) иштирокидаги ацетилен спиртлари синтезида муҳит сифатида тетрагидрофуран ёки унинг ҳосилалари ишлатилса ацетилен спирти унуми 85-95% гача ошади.

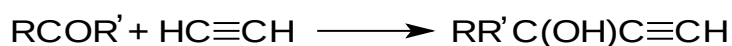
Ундан ташқари бу эритувчилар ишқор эритмасидан сувни тортиб олади. Иш давомида ацетиленнинг диметилформамид, диметилформамид+диэтил эфир, тетрагидрофуран ва тетрагидрофуран+диэтил эфир муҳитида RCHO билан бирикиши асосида ацетилен спирти олиниши кўйида ифодаланган.



бунда; $R = -H, -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7, -\text{изо-}C_3H_7$ ёки C_6H_5 .

Реакция кукун ҳолдаги КОН нинг сувсиз органик эритувчидаги эритмасида олиб борилган.

$RR'C(OH)-C \equiv CH$ кўринишдаги бирикмани олиш учун ацетилен ва мос равишдаги карбонил бирикманинг реакцияси 4-метилентетрагидрофурандаги КОН эритмасида олиб борилади [3].



Бунда: $R = -C_3H_7$, -изо- C_3H_7 , $-C_6H_5$, $-(CH_3)_2C=CH(CH_3)_2$ ёки $-CH_3/CHCH_3-(CH_2)_{3/2}$
 $:R'=-H$ ёки $-CH_3$; $R+R'=-$ алкилен.

Гликоллаarning ацетал ва диалкил эфирлари муҳитида ацетилен билан карбонил бирикмаларнинг конденсациясидан 90% унум билан ацетилен спиртлари синтез қилинган [4]. Бунда фойдаланилган ацетал гликол эфирининг қайнаш ҳарорати $150^{\circ}C$ дан юқори, кўпинча ацетальдигидробутилацетал (қайнаш ҳарорати $187^{\circ}C$) ишлатилади.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки альдегидларнинг тармоқланган занжирга эгаллиги ацетилен спиртларининг унумини пасайтиради. Агар тармоқланиш α -ҳолатда бўлса унумга сезиларли таъсир кўрсатади. Мисол учун этилгексонал ацетилен билан конденсацияланиб 4-этилоктин-1-ол-3 ҳосил қилиши унуми 60% бўлиб, бундай ҳолатда 2-этилгексен-2-ол дан 4-этилоктен-4-ин-1-ол-3 нинг ҳосил бўлиши унуми 70% ни ташкил этади.

Юқоридаги ишда ацетиленнинг алифатик, алициклик, гетероциклик, ароматик кетонлар билан КОН иштирокидаги конденсациясида босим ортиши жараён тезлиги ва ацетилен спиртларининг унумини оширади.

Бундай ҳолат ацетиленнинг алифатик альдегидлар билан бирикиб иккиламчи ацетилен спиртлари ҳосил қилишида ҳам кузатилади. Изо- C_3H_7CHO ишлатилганда маҳсулот унумини 72% гача оширади. Бу вақтда реакцион аралашмага озгина алифатик спирт (этанол ёки n-бутанол) қўшилиши ацетилен спирти ҳосил бўлишини янада оширади. Бу ҳолат жараёнда калий ионларининг ўтказувчанлиги роли билан изоҳланади.

Қуйидаги ишда [5] альдегид ва кетонларнинг ацетилен ва унинг ҳосилалари билан (одатда юқори босим, $0+10^{\circ}C$ ҳарорат оралиғида) конденсациясида КОН билан биргаликда майдаланган CaC_2 ёки Na (КОН билан) ишлатиб кўрилган.

Ацетилен спиртлари [6] ацетилен углеводородлари $RC\equiv CH$ ($R=-H$, ёки C_1-C_{10} гача бўлган алкил) билан карбонил бирикмалари $R'COR''$ ($R=-H$, -алкил, -арил; $R''=-$ алкил, -арил, бу ерда R' ва R'' лар циклоалкил ҳосил қилиши мумкин) орасидаги реакцияда юқори унум билан ҳосил бўлади.

Ацетилен спиртларининг катализатор иштирокидаги органик эритувчиларда борадиган ацетилен углеводородлари $RC\equiv CH$ ($R=-H$ ёки углеводород радикали) билан альдегид (ёки кетон) лар реакциясидан олиниш усули кенг ўрганилган [7].

Бу ишда [8] $RCH(OH)C\equiv CR'$ ($R=-$ алкил, -арил; $R'=-H$, -углеводород радикали) типдаги ацетилен спиртлари альдегидлар билан ацетилен (ёки моноалмашинган ацетилен) нинг суяқ аммиак босими остида бирикиши ўрганилган.

Реакцияни олиб бориш учун катализатор сифатида ишқорий ва ишқорий-ер металлари, уларнинг амидлари, гидридлари, алкоголятлари, шунингдек ацетилен ҳосил қилувчи бир қатор бирикмалар ишлатилади [9].

А.И. Ногайдели ва бошқалар [10] томонидан кетон ва альдегидлар асосида юқори унум билан ацетилен спиртлари олиш ўрганилган. Унда қайд қилинишича ацетальдегид катализатор ($NaOH$) иштирокида $110-115^{\circ}C$ ва буғ фазада тўлалигича паральдегидга айланади, ўз навбатида $222-230^{\circ}C$ да $18-20\%$ унум билан метил-этил карбинол ҳосил қилади. Шунингдек мой альдегидидан юқоридаги катализатор иштирокида 24% унум билан пропилэтинилкарбинол ҳосил бўлади. Ушбу тадқиқотда Фаворский реакциясида KOH ўрнига анча арзон нархдаги $NaOH$ ишлатилиши мумкинлиги кўрсатилган. Бу йўналишда Н.А. Камарова, М.Ф. Шостяковский ва О.Т. Яраш ишлари [11] ҳам диққатга сазовор бўлиб, унда ацетилен ва кетон (альдегид) ларнинг реакциясини металл ҳолдаги Na иштирокида эфирда олиб борилди, натижада иккиламчи ва учламчи ацетилен спиртлари синтез қилинади.

Баъзи ацетилен спиртлари альдегид ёки кетонларнинг ацетилен (ёки унинг ҳосилалари $HC\equiv C-$, $MC\equiv C-$ бу ерда M - металл) билан ёки оксиалкиллаш реакциялари билан олинади [12].

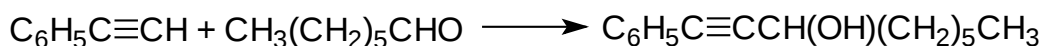
Энанмол ва ацетилен KOH иштирокида 35% унум билан ионин-1-ол-3 ҳосил қилиши кўрсатилган [13]. Бу ишда $HC\equiv CCH_2Br$ га катализатор $HgCl_2$ иштирокида магний таъсир эттирилиб $HC\equiv CCH_2MgBr$ ҳосил

қилинади. У альдегид ва кетонларга таъсир эттирилиб $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}$ ёки $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{RR}'$ типигаги ацетилен спиртлари ҳосил қилинади. Маҳсулот унуми 60% ни ташкил этади.

Гриняр реакцияси бўйича $\text{HC}\equiv\text{CMBr}$ ТГФ муҳитида карбонил бирикмаларига таъсир эттирилиб ацетилен спиртлари олинади [14, 15], унум 85% гача бўлади.

Масалан бу усул билан 1-(тиенил-2)-бутин-2-ол-1 ва 1-(фурил-2)-бутин-2-ол-1 синтез қилинган [15].

Алоҳида ишларда [16, 17] моноциклик ва ароматик ацетилен спиртлари синтез қилиш усуллари ўрганилган. Бунда энантол ва фенилацетилендан 75% унум билан ароматик ацетилен спиртлари синтез қилинган.



Маҳсулот спирт, эфир, бензолда эрийдиган сувда эса эримайдиган сарғиш рангли суюқлик.

Шунингдек $\text{RC}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{H}$ билан $(\text{R}_2)\text{Zn}$ нинг таъсирлашувида дифенил-(1-метилпирролидин-2-ил) метанол катализаторлигида ўрганилган.

Ацетилен спиртларининг W-оксиалкинни алкиллаб ҳам олиш мумкин [18].

Реакция галлоидалкил билан катализатор LiNH_2 иштирокида суюқ аммиакда олиб борилади. Бунда бирламчи ва иккиламчи ацетилен спиртлари осон, юқори унум билан ҳосил бўлиб, учламчи ацетилен спиртлари жуда кам ҳосил бўлади. Бу ишда 30°C ҳароратда NaBH_4 билан гексин-1-ОН-S нинг қайтарилиши ўрганилган. Натижада гексил-1-ол-3 етарлича юқори унум билан олинган.

Кетонларни қайтариб, яъни бутин-1-он-2, гексин-1-он-3, 4-метилпентин-1-он-3 ва октин-3-он-2 ларга 3-о-бензил-1,2-о-

циклогексалидин- α -D-глюкофураноза комплекси таъсир эттирилиб ацетилен спиртлари олинган [19, 20].

Li ацетилениднинг камфора ва изокамфанонга таъсири натижасида 2-эндо-этинил-1,7,7-триметилбицикло [2.2.1] гептан-2-ол ва 2-экзо-этинил-5,5,6-триметилбицикло [2.2.1] гептан-2-ол ҳосил бўлади [21].

Қуйидаги ишда [22] диацетилен углеводородларига 2-аминоэтиламиннинг таъсир реакцияси ўрганилган. Шунга ўхшаш оксидан ва кетонга ацетиленид литий 1,3-диен бириктирилиб α - ва β - диацетилен спиртлари синтез қилинган.

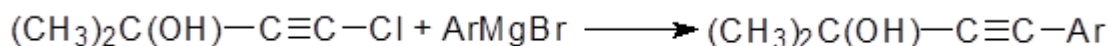
RMgX ТГФ комплекси билан 2-метил-4-хлорбут-3-ин-2-ол нинг ўзаро таъсирлашуви ароматик углеводородларда олиб борилган [23]. Бу ерда арилмагнийгалогенид ҳосил қилиш учун анизол ишлатилиши керак.

2-метил-4-хлорбутин-3-ол-2 ни синтез қилиш учун 2-метилбутинолни икки фазали бензол-сув системасида гипохлорланади.

Арилмагнийгалогениднинг 2-метил-4-хлорбут-3-ин-2-ол билан бирикиши углеводородлар ва ТГФ муҳитида борадиган гетероген жараён бўлиб, Вюрц реакциясига асосланган.

Фенилмагнийбромиддан мос равишда спирт олинмиши бензолда олиб борилса 18%, толуолда 35%, ТГФ да олиб борилганда эса 60-67% маҳсулот ҳосил бўлади.

Реакция тенгламаси қуйида келтирилган:



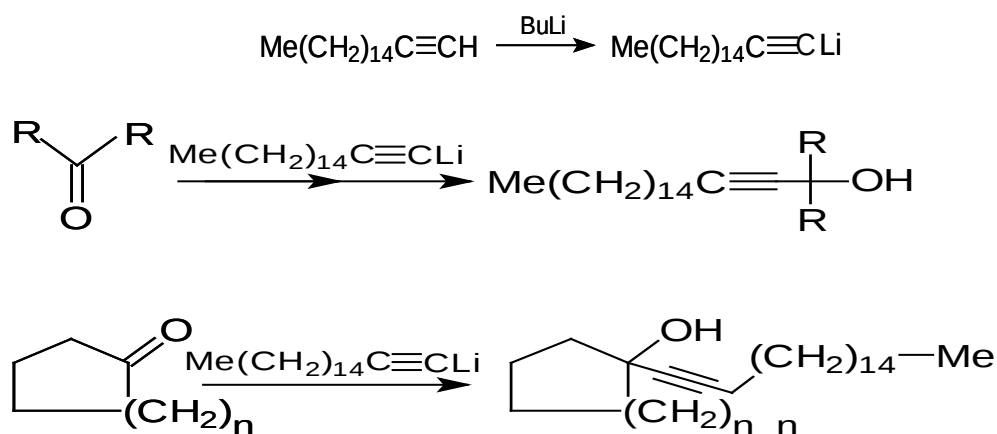
Бу ишда [24] ацетилендан 1-гексин ва бутиллитий олинмиш, уларнинг R(-), S(+)-карбонлар билан специфик бирикишидан литий(1-этинил-ёки 1-гексинил)-2-метил-5-изопропинил-2-циклогексин-1-оксид синтез қилинади. Олинган литий алкоголяти гидролиз қилиниб оптик фаол учламчи терпин спиртлари ҳосил қилинади. У таркибида ацетилен ва п-метил фрагментини тутди. Фосфат кислотасининг гексаметилтриамиди иштирокида метилйодид таъсир эттирилса оддий эфир ҳам ҳосил бўлади. 5-изопропинил-2-метил-1-метокси-1-этинилциклогексен-2 бутиллитий ва

винилтрисиланга таъсирлаштирилса оптик фаол бўлган дихлоркремний тутувчи ацетилен бирикмалари ҳосил бўлади.

Қуйидаги ишда [25] 1-октин, фенилацетилен ва бутиллитийдан литийацетиленидлари олиниб, уларнинг камфора ва изокамфора билан реакциясидан 2-экзо-(1-октинил- ёки 2-фенил-1-этинил)-2-эндолитийокси-5,5,6-триметилбицикло [2.2.1] гептан ва 2-эндо-(1-октинил- ёки 2-фенил-1-этинил)-2-экзолитийокси-1,7,7-триметилбицикло [2.2.1] гептан синтези стереоспецифик ҳолда амалга оширилган. Олинган литийалкоголяти гидролиз қилинганда экзо- ва эндо- ацетилен фрагменти тутадиган камфора, изокамфоралар ҳосил бўлади. Агар фосфат кислотанинг гексометилтриамиди иштирокида метил-, этил-, бутил- йодидлари таъсир эттирилса оддий эфирлар, бензоил хлорид таъсир эттирилганда эса диалмашинган бензой кислота эфири ҳосил бўлади.

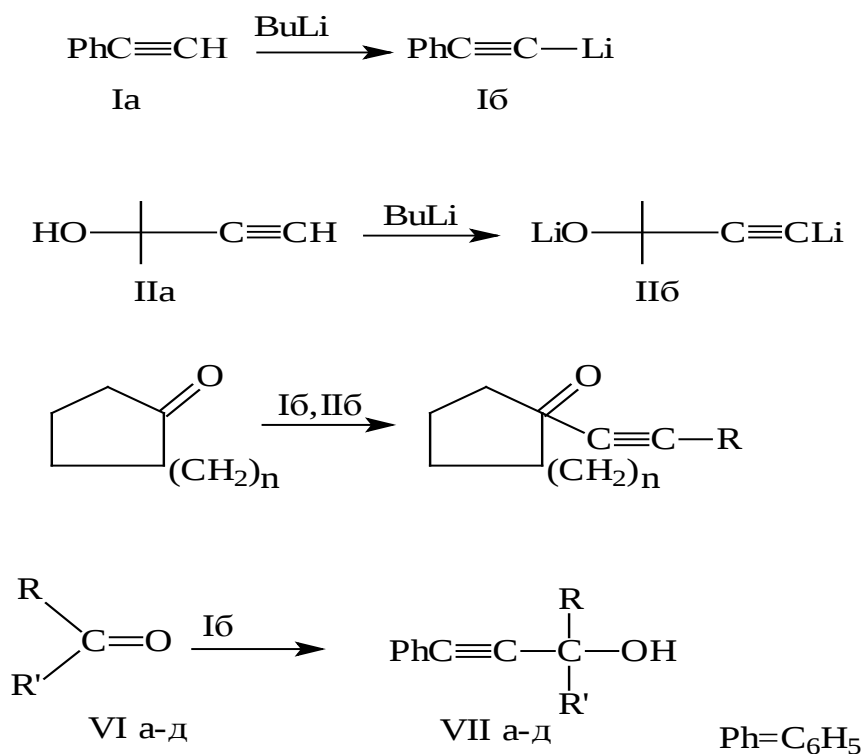
Қуйидаги ишда 1-октиниллитий ва 1-октадециниллитийга турли кетонлар бириктирилиб ацетилен спиртлари олиниши қайд этилган.

Қуйидаги ишда [26] учламчи спиртлари синтези амалга оширилган. Унда 1-октадицин бутиллитий билан реакцияга киришиб 1-октадециниллитий ҳосил қилади. У эса алифатик, ароматик, алициклик ва терпенсифат кетонларга бирикади.

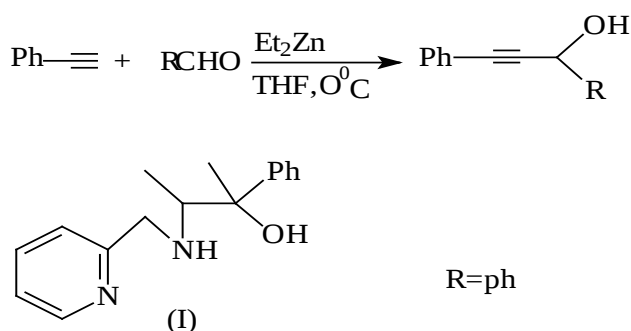


Ушбу ишда эса [27] углеводород занжирида алициклик ёки фенил колдиклари тутган, $\text{C}\equiv\text{C}$ боғига нисбатан β – ҳолатда гидроксил гуруҳи бўлган учламчи спиртлар ва диолларнинг олиниши ўрганилган. Реакция олиб бориш учун фенилацетилен (I а) ва 2- метилбутин-3-ол-2 (IIа) га мос

равишда бир ёки икки моль бутиллитий таъсир эттириб фенилацетиленид литий (I б) ёки 2-литийокси-2-метилбутин-3-4-иллитий (II б) ҳосил қилинган. Улар эса алициклик (III а-2), ароматик (Va-д) кетонлар билан таъсирлашиб учламчи ацетилен спиртлари (IV а-2, VII а-д) ни 63-88 % унум билан ҳосил қилади:

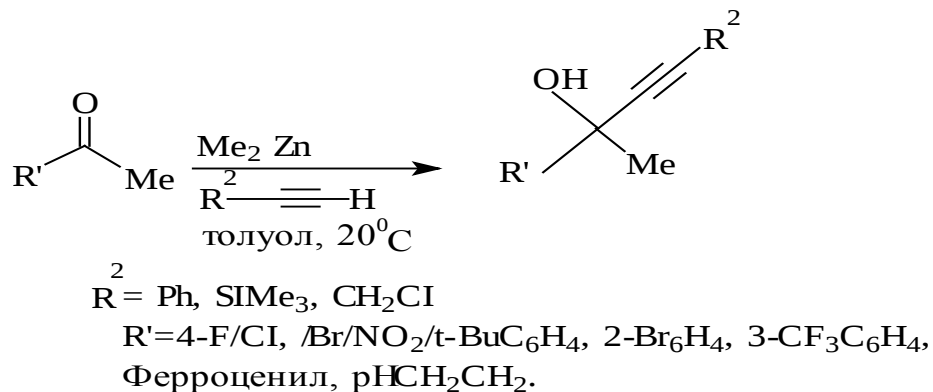


Қуйидаги ишда [28] моноалмашинган ацетилен бирикмасига этилцинк ва тетрагидрофуран иштирокида альдегидларни таъсир эттириб иккиламчи ацетилен спиртлари олинган. Реакция 0° С ҳароратда олиб борилган. Бу ерда бифункционал лиганд (I) мос равишдаги аминоспиртларга нисбатан оралиқ модда алкинилцинкка альдегидларнинг бирикишини тезлаштиради.



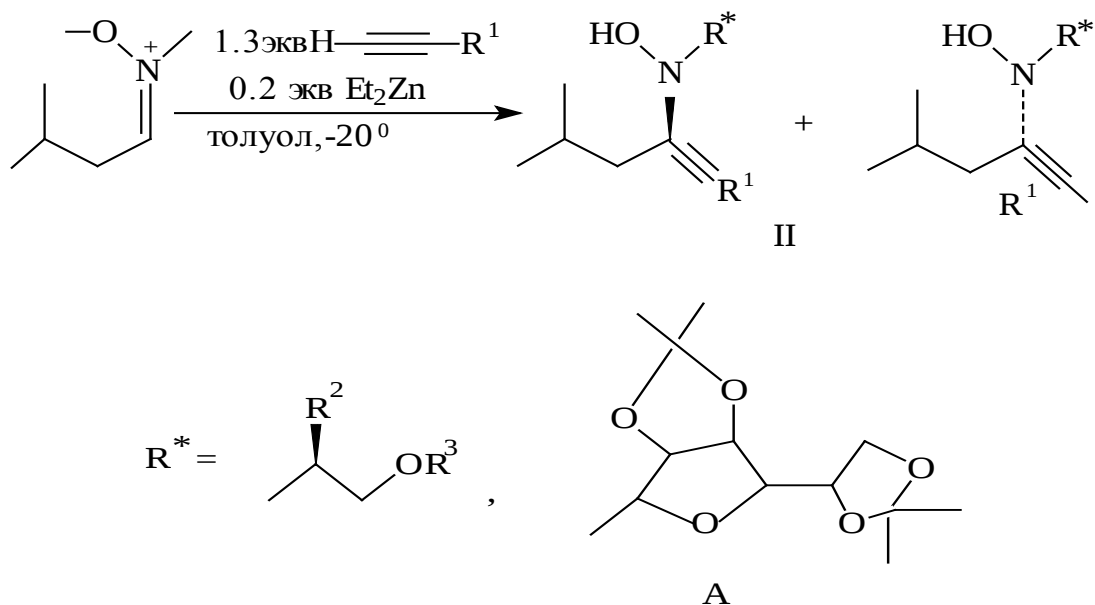
Ацетилен спирти унуми 81-98 % гача боради.

Ацетилен спиртлари олишга бағишланган синтез жараёнида [29] кетонларга метилцинк катализатори иштирокида моноалмашинган ацетилен углеводородлари таъсир эттирилган. Реакция толуол эритмасида 20°C да олиб борилганда 40-89 % гача ацетилен спиртлари синтез қилинган.



Айрим ишларда ацетилен спиртларидан ташқари таркибида гидроксил гуруҳи ва ацетилен боғи тутган азотли бирикмалар ҳам синтез қилинган [30].

Бунинг учун бирикма (I) этилцинк иштирокида моноалмашинган алкин билан таъсирлаштирилган. Тажриба 20°C да толуол эритмасида олиб борилган.



(II) бирикманинг унуми 57-96 % гача бўлиб, унинг фазовий изомерлари 95:5 нисбатда ҳосил бўлади.

Жараёнда ацетилен спирти (I а,б бу ерда а $R=t\text{-BuPh}_2\text{Si}$, б $R=\text{MeOCH}_2$) синтез қилинган. Бунинг учун (II $R=\text{H}$) га ДМФА даги $t\text{-BuPh}_2\text{SiCl}$ имидазол ёки $\text{MeOCH}_2\text{Cl}/(i\text{-p}_2)\text{NEt}$ нинг CH_2Cl_2 даги эритмаси билан ишлов берилиб 89% унум билан эфир ҳосил қилинган.

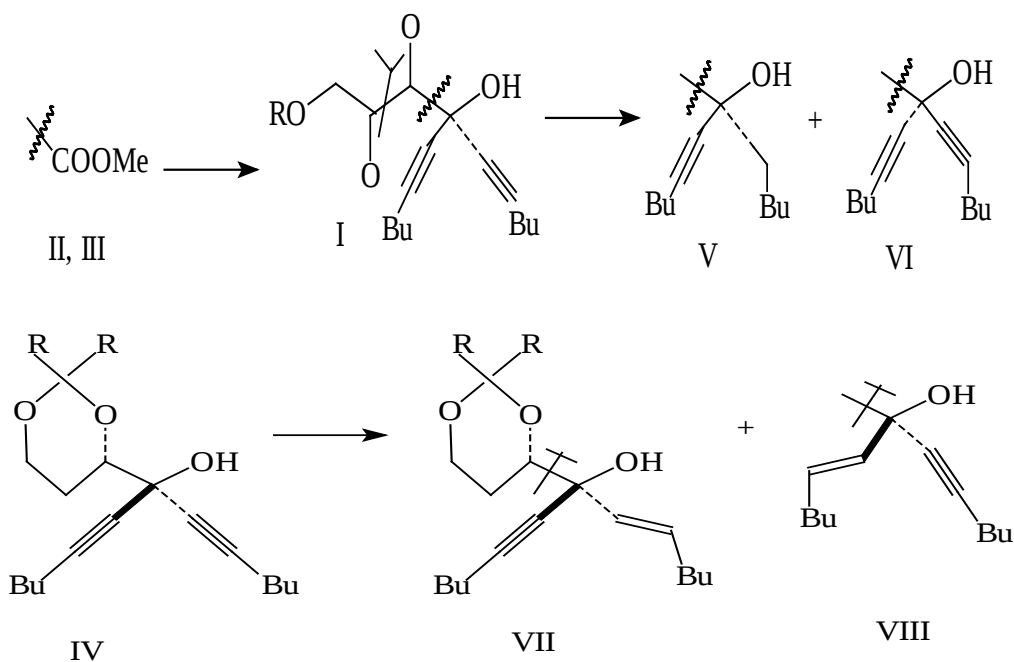
Реакция $\text{BuC}\equiv\text{CH}$ билан BuLi иштирокида ТГФ да олиб борилса унум 91-93% бўлади. (S)- $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOMe}$ нинг $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ билан конденсацияси ацетонда п-толуолсульфонат, пиридин иштирокида ёки $\text{Ph}_2\text{C}(\text{OMe})_2$ бензолда TsOH иштирокида бўлса ацетал унуми 74-84% бўлади, ҳаммаси ўз ҳолида, кейин $\text{BuC}\equiv\text{CH}/\text{EtMgBr}$ билан ТГФ да таъсирлашиб (IV а,б бу ерда а $R=\text{Me}$, б $R=\text{Ph}$) олинади, унуми 92% ва 79% га етади [31].

Бунда I а, б да битта ацетал гуруҳининг қайтарилиш имконияти қўшни орта- ҳолатдагига нисбатан юқоридир. I а ни қайтариш LiAlH_4 билан ТГФ да $-70^\circ\rightarrow 0^\circ\text{C}$ ҳароратда 1 соат давомида олиб борилганда (V а) ва эпи-(VI а) моддалар ҳосил бўлади. Уларнинг миқдори 95:5 нисбатда бўлиб, умумий унум 94% ни ташкил этади. BuLi ва DiBAL-H аралашмаси (А) қўлланилганда 5 соатдан кейин 84% унум билан фақат Va ҳосил бўлади.

Шунга ўхшаш I б ни қайтариш жараёнида LiAlH_4 ва А аралашмадан фойдаланилганда (V б) билан (VI б) нинг аралашмаси ҳосил бўлади. Маҳсулот 92:8 нисбатда бўлиб унуми 92% гача чиқади. Бунда LiAlH_4 иштирокида 0°C да (VII а) ва эпи-(VIII а) моддалар 55:45 нисбатда ҳосил бўлиб унум 87% ни ташкил қилади.

А-аралашмадан фойдаланилганда эса 0°C ҳароратда 18 соат давомида маҳсулот таркиби 73:27 кўринишга ўтади. IV б моддани қайтариш жараёни фазовий жиҳатдан қийин ҳисобланади, бироқ иш $-78^\circ\rightarrow 0^\circ\text{C}$ ва ТГФ муҳитида LiAlH_4 иштирокида олиб борилганда 87% унум билан фақат VII б ҳосил бўлади. IV б моддани NaNH ва KN иштирокида

кайтаришганда паст унум билан (VII б) + (VIII б) моддалар 44:56 нисбатда ҳосил бўлади.

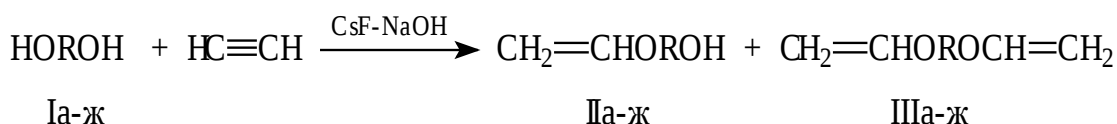


4-Гидрокси-4-метил-2-пентинал билан 2-амино-2-2-метилпропан-1-ол нинг CHCl_3 даги реакцияси 25°C да олиб борилганда кутилган азоизометан $\text{MeC(OH)C}\equiv\text{CCH=NC(Me}_2\text{)CH}_2\text{OH}$ ёки унинг ички молекуляр циклланиши маҳсулоти 1,3-оксазолидин эмас, балки 1,3-диоксалан щосиласи (I) 70% унум билан ҳосил бўлиши аниқланган [32]. Олинган аралашма SiO_2 орқали колонкали хроматограмма қилинганда γ -гидроксиальдегиднинг ($\text{M}_2\text{CONHC}\equiv\text{CCOH}$) димери диоксалан (II) ажратиб олинган. Диоксалан (II) нинг тузилиши ИК- ва ЯМР-спектрлари билан ўрганилган. Реакция каталитик миқдордаги (5 мол) 2-амино-2-метилпропан-1-ол, 2-аминопиридин ёки триэтиламин таъсирида осон боради, айниқса 2-аминопиридин маҳсулот унумни оширишда юқори натижа берган. [33, 34]

2. АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИ ВИНИЛ ЭФИРЛАРИ СИНТЕЗИ

Спиртларнинг винил эфирлари полимерлар кимёси, органик синтез ва бошқа кўпгина соҳаларда ишлатиш мумкин бўлган қимматли маҳсулот ҳисобланади. Илмий тадқиқот объекти ҳисобланган бир неча функционал гуруҳга эга бундай бирикмаларнинг олиниши ва қўлланилиш соҳаларини ўрганиш илм-фан, шунингдек саноат учун ҳам муҳим аҳамиятга эгадир. Бу соҳада кўплаб изланишлар олиб борилган.

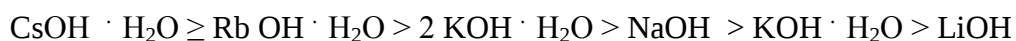
Қуйидаги ишда гидроксил гуруҳлари орасида иккитадан еттитагача углерод атоми жойлашган диолларни CsF-NaOH каталитик системаси иштирокида виниллаб, 60-85 % унум билан моно- ва дивинил эфирлари синтез қилинган.



R= (CH₂)₂ (а), CH(CH₃)CH(CH₃) (б), (CH₂)₃ (в), CH(CH₃)(CH₂)₂ (г), (CH₂)₄ (д), CH(CH₃)(CH₂)₂CH(CH₃) (е), (CH₂)₇ (ж).

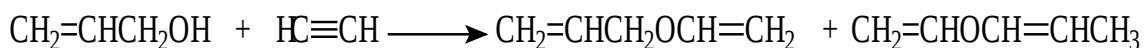
Виниллаш шароитлари- реакция ҳарорати ($136-158^{\circ}\text{C}$), давом этиш вақти (1,5-3 соат), каталитик система концентрацияси CsF-NaOH (ҳар бир мода учун 5/5-10/10 моль %) реакция унуми, I ва II маҳсулотлар нисбатига таъсир қилади. Масалан, бутан- 1,4-диолга калий гидроксид катализаторлигида ацетилен бириктирилганда [35] селективлик юқори бўлиб, қўшимча реакциялар бориши кескин камаяди.

Ушбу ишда [36] спиртларни виниллаш учун юқори асосли CsF-NaOH ва CsF-MOH-DMCO (M=Li, Na) каталитик системасидан фойдаланилган. Мисол учун [37, 38] гептанол-1ни виниллаш жараёни юқори ва атмосфера босимида ишқорий металллар гидроксидлари иштирокида олиб борилган. Катализаторнинг фаоллиги қуйидаги тартибда камайиб бориши аниқланган:

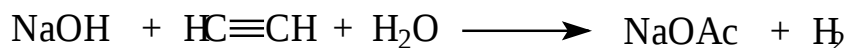


КОН ва $(2\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}, \text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O})$ ларнинг каталитик фаоллиги солиштирилганда барча ҳолатларда [39, 40] сув миқдори диолларни виниллаш жараёнини қийинлаштиришини тасдиқлайди. Спиртларни виниллаш жараёнида ишқорий металлларнинг сувсиз гидроксидлари қўллаб қўрилганда CsOH самара берганлиги аниқланган. Бироқ рубидий ва цезий гидроксидларини сувсизлантириш жуда қийин. Одатда сув билан озеотроп ҳосил қиладиган октан, толуол каби эритувчилар билан қайнатиб сув чиқариб юборилади. Келтирилган ишда CsF-MOH ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$) каталитик системасидан фойдаланилган, агар сувсиз CsOH қўлланилса натрий ва калий гидроксидларига нисбатан юқори унум беради.

Аллилвинил эфирларини симоб бирикмалари иштирокидаги первиниллаш реакциялари орқали [41] ёки диаллилацеталларни кислотали шароитда парчалаб олиш мумкин. Одатда улар аллил-2-бромэтил эфирини дегидробромлаш орқали олинади. Аллил спиртини автоклавда 12-17 атм. босимда, 90-95° С ҳароратда 30 % ли литий аллилат иштирокида ацетилен билан виниллаган. Бунда аллил винил эфири 71 % унум билан олинган.. Бу йўналишдаги тадқиқотлар юқори асосли муҳитда аллил спиртини ацетилен билан ва шунингдек винилхлорид билан туғридан-туғри виниллаб, винил-1-пропенил эфирлари олишнинг янги, қулай усули очилишига олиб келди [42]. Аллил спиртига $\text{MOH} + \text{DMCO}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) системасида литий аллилат иштирокида ацетилен таъсир эттирилиб, аллилвинил ва винил-1-пропенил эфирлари аралашмаси 85-90 % унум билан ҳосил қилинган.



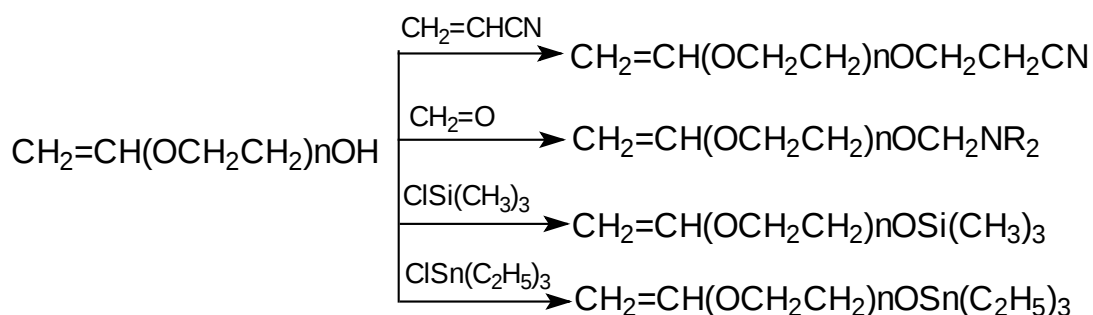
Ҳосил бўлган аллилвинил эфири асос таъсирида изомерланишга учрайди. Таъкидланганидек, КОН ни NaOH га аралаштирилганда умумий ҳосил бўлган 90 % аралашма таркибининг 80 % ини аллил эфири ташкил этди. Бу жараёнда ишда $\text{NaOH} + \text{DMCO}$ системаси узок вақт давомида ишлайди.



Изомерланиш жараёни виниллаш реакциясига ҳалақит қилади ва унинг, тезлигини пасайтиради. Реакциянинг давом этиш вақтини узайтириш учун NaOH- NaOAc-DMCO каталитик системасидан фойдаланилганда, реакция 1,5 баровар узоқ вақт давом этди, лекин селективлик ошиб, эфир унуми 86-100 % гача бўлади. Ҳарорат 80°C дан пасайтирилганда маҳсулот унуми камайиши кузатилади. Каталитик система эффектив бўлиши учун NaOH аллил спиртига нисбатан эквимоль миқдорда, NaOAc эса 20-50 моль% олиниши керак. Тажрибада аллил спирти миқдорини ошириш эса винил эфири унумини оширмасдан, изомерланиш жараёнини кучайтиради. Бунда аллил спирти миқдори ДМСОга нисбатан 30 марта кам олиниб, суюлтирилиши тавсия қилинади. Келтирилган барча мисолларда маҳсулот 72-90 % гача унум билан ҳосил бўлган. Аллил спирти винилхлорид билан ҳам винилланади. Бу изомерларнинг таркиби қўлланилган ишқор табиатига ва каталитик система, ҳароратига боғлиқ. Аллил винил эфири NaOH+ДМСО системасида ва хона ҳароратида ҳеч қандай ўғаришсиз қолади. Агар система КОН+ДМСО га алмаштирилса, 1 соат давомида 5 % гача изомер винил-1-пропен эфири ҳосил бўлади. Системага NaOH қўшилса ҳарорат 60° С га чиққанда аллилвинил эфирининг изомерланиши сезиларли ошган. Ишқор миқдори ва ҳарорат ортганда виниллаш тезлиги, изомерланиш тезлиги ортиб винил-1-пропенил эфири ҳосил бўлади [43]. КОН+ДМСО системасида 80-100°C ҳароратда, атмосфера босимида ацетилен билан осон винилланади ва изомерланади. Бунда маҳсулотнинг асосий таркиби (95 % гача) винил-1-пропенил эфири ҳисобланади. Бу прототрон изомерланиш юқори селективлиги билан характерланади. Селектив ҳолатда эфир синтез қилиш учун аллил спиртига нисбатан КОН миқдори икки марта кўп бўлиши керак. КОН миқдори кам бўлса, аллил винил эфири аралашмаси ҳосил бўлади. 10 атм. босим ва 80°C да 30% ли литий аллилат катализатор сифатида ишлатилганда тенг миқдорда изомерлар аралашмаси ҳосил бўлади. Бундай аллил эфири олинишида прототроп изомерланишни ва

реакциянинг юқори унумини сақлаб қолиш муҳим аҳамиятга эга. Бунда аллилвинил ва винил-1-пропенил эфирлари ҳосил бўлади. Изомерлар таркибига қўлланилган катализатор миқдори ва табиати таъсир қилади [44]. Реакцияда литий гидроксид қўлланилса жараён пассив кетган. КОН қўлланилганда фақат винил-1-пропенил эфири ҳосил бўлади, агар натрий гидроксид қўлланилса аллилвинил эфири билан аралашган ҳолда ҳосил бўлган..

Ушбу ишда [45] янги винилэфирлари олиш, шунингдек турли функционал гуруҳлар реакция қобилятининг таъсирини ўрганиш учун бу гуруҳга эга бирикмалар гликоллариининг моновинилэфирларига турли хил бирикмалар таъсир эттирилган. Натижада янги функционал гуруҳларга эга бўлган винил эфирлари синтез қилинган.



Этинилвинил эфирлари— рангсиз, хиди тез тарқаладиган суюқлик бўлиб, ўзида юқори реакция қобилятга эга бўлган уч боғдаги водородни тутати. Улар юқори синдириш кўрсаткичи ва (1,5-1,6) молекуляр экзальтацияга эгаллиги билан характерланади. Уни тез парчаланганлиги учун хона ҳароратида узок сақлаб бўлмайди. Бироқ барқарорлик этинилвинилбутил эфиридан этинилвинил-β – деканил эфирига томон ошади. Нейтрал эритувчида эриган ҳолда 4-5 °С ҳароратда сақланганда ўзгариш сезиларсиз даражада бўлади ва узок сақлаш имконини беради.

Ацетилен спиртларининг винил эфирлари Фаворский-Шостаковский усулида синтез қилинади [46]. Ацетилен асосида Фаворский-Шостаковский реакцияси бўйича ароматик ва алифатик катор винил

эфирлари, шунингдек ацетофенон, флуорен, корбазол, антропоценнинг винил бирикмалари синтез қилинган [47].

Кўпчилик ишларда винил эфирлари синтези ацетилен асосида олиб борилган. Винил эфирларини таркибида винил гуруҳи тутган акрил, метакрил каби тўйинмаган кислоталар билан ҳам синтез қилиш мумкин. Винил эфирлари олишнинг қулай, самарали ва иқтисодий жиҳатдан арзон бўлган усулларини яратиш, шунингдек, саноат учун зарур полимер материаллар ишлаб чиқариш, биологик фаол моддалар, тиббий сурков воситалари, янги органик бирикмалар синтез қилиш ва бошқа соҳаларнинг илмий амалий аҳамияти жуда катта.

3. Нефт ва табиий газ таркибидаги олтингугурт бирикмалари

Табиий газлар ҳам кимё саноати учун ўта муҳим хом-аше бўлиб ҳисобланади. Ҳозирги кунда сунъий каучук, спиртлар, юкори сифатли мотор ёқилғилари, аъло навли курумлар, эритгичлар, сунъий толалар, полиэтилен, қатрон ва бошқа ўнлаб маҳсулотлар олинмоқда. Киме саноатида ишлаб чиқарилаётган олтингугуртнинг 50% дан ортиғи табиий газлардан олинмоқда [48].

Киме саноатида органик синтез учун асосий хомаше сифатида асосан табиий газлар ишлатилади.

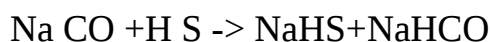
Табиий газлар ҳам худди нефт каби қайта ишлашга юборилишидан олдин махсус тозалаш жараенларидан утади. Табиий газлар биринчи навбатда водород сульфиддан (H_2S) тозаланиши керак. Водород сульфиддан тозалаш жараени ҳул ва курук тозалаш усулида олиб борилиши мумкин [49].

Ҳул ҳолда тозалашда сода, этаноламин, фенол эритмаси каби эритмалардан фойдаланилса, курук усул билан тозалашда темир гидрооксиди, фаоллаштирилган кумир каби моддалардан фойдаланилади.

Одатда табиий газ таркибидаги водород сульфид микдори кам булган тақдирда темир гидрооксиди билан паст босимларда тозаланади. Ҳул

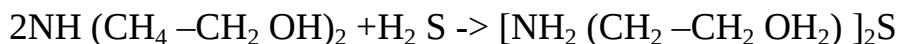
холдаги водород сульфиддан тозалаш жараени энг самарали булиб, водород сульфиднинг микдори хажм микдорида 2% дан куп булганида кулланилади.

Энг оддий хул холда тозалаш табиий газ таркибига маълум микдорда натрий карбонат содасидан кушиб бажарилади. Бунда водород сульфид сода билан реакцияга киришиб, водород сульфиддан олтингугуртни ажратиб олади. Яъни



Ажралиб чиккан NaHS хаво билан аралашиб екиб юборилади. Газлардан соф олтингугуртни ажратиб олиб, тулик тозалаш усули моноэтанолламин ва фенол эритмалари оркали бажарилади [50].

Кудуклардан келатган газ скруббер деб аталадиган ускунага келади. Скрубберни юкори кисмидан газга карама-карши этанолламин эритмаси окиб тушади. Табиий газ бу эритма орасидан утиб тозаланган кисми скрубберни юкори кисмидан ажратиб олинади ва истеъмолчига жунатилади. Табиий газ таркибидаги карбонсувчиллар этанолламин билан реакцияга киришмайди, лекин унинг таркибидаги водород сульфид (H) реакцияга киришади. Яъни



Келтирилган кимевий реакция диэтанолламин билан водород сульфид орасидаги реакция куринишидир.

Реакция натижасида хосил булган диэтанолламин сульфид эритмаси тугри иситгичга боради, у ерда регенератор асбобига тушади. Сунгра киздиргичга утиб 105-130°C гача киздирилади. Бунда дэтанолламин сульфид эритмаси парчаланиб диэтанолламин ва водород сульфидга ажралади. Диэтанолламин совутилиб яна жараенга кайтарилади. Водород сульфид эса ажралган ис гази (CO_2) ва сув буглари билан регенераторни юкори кисмида ажратиб олиниб совутгичда совутилади ва йигувчи тиндиргичга келиб тушади. Бу ердан эритма соф олтингугурт олиш учун махсус цехга (III) жунатилади. Тозаланган эритма эса яна жараенга насос оркали кайтарилади.

Юкори олтингугуртли табиий газларни тозалаш икки боскичли булиб, биринчи боскичда табиий газ сув еки этаноламин эритмаси билан ювилади, иккинчи боскичда эса юкори концентрацияли этаноламин билан кайтадан тозаланади.

Шуни хам айтиш керакки, бундай усуллар билан тозалашда скрубер ва регенератор ичида эритмалар купиги хосил булиши мумкин ва бу купик узи билан бирга этаноламин эритмасини маълум бир кисмини олиб кетиши мумкин. Купик хосил булишини олдини олиш учун тозалаш жараенига махсус реагентлар-диэтиленгликол (ДЭГ) ва триэтиленгликоллар (ТЭГ) кушилади.

Водород сульфид (H_2S) ва карбонат IV оксиддан (CO_2) тозаланган табиий газни алохида фракцияларга ажратиш учун абсорбция, адсорбция, ректификация, хемосорбция каби жараенлар кулланилади [51].

Абсорбция усули табиий газлар таркибидан пропилендан пентан ва амиленгача булган моддаларни ажратиб олиш учун кулланилади. Бу усулни куллашда табиий газ аралашмасини унга карама-карши ҳаракат килаётган ютувчи модда орасидан утказилади. Бунинг натижасида табиий газ таркибидаги компонентлар абсорбентда эрий бошлайди, бунда молекуляр масса юкори булган табиий газ компонентлари абсорбентда яхшироқ эрийди. Масалан, пентан абсорбентда тулик эриб кетса, бутанни 90-95%, пропанни 75-80%, этанни 25-30% ютилади. Метани жуда оз микдори ютилиши мумкин. Абсорбция жараенини амалга оширишдаги асосий курсаткичлар жараен бажарилаётган ҳарорат, босим, газ ва абсорбентларни ҳаракатланиш тезлиги, уларнинг узаро нисбати булиб хисобланади.

Одатда босимни ошириш ва ҳароратни пасайтириш табиий газлардан унинг компонентларини ажратиб олишни тезлаштиради ва жараен самараси хам юкори булади.

Абсорбция жараени абсорбция самараси билан тавсифланади. Абсорбция самараси деб, 1 кг абсорбент канча газни ютганлигини (эритганлигини) билдирувчи катталиikka айтилади.

Табиий газ абсорбер деб аталувчи асбобга паст томонидан киритилади. Абсорберни ички кисмида ликобчасимон тусиклари булиб, ана шу ликобчаларга абсорберни юкори кисмидан абсорбент юборилади. Табиий газ ликобчалардан окиб тушаётган абсорбент орасида утиб юкори молекуляр массага эга булган компонентлари абсорбентга ютилади ва тозаланган энг енгил газ (одатда метан) абсорберни юкори кисмидан ажратиб олинади [52].

Узидан табиий газларнинг алохида компонентларини эритган абсорбент эритмаси десорбция жараенига йуналтирилади, яъни эритмадан энди ютилган компонентлар ажратиб олинади. Бунинг учун туйинган абсорбент эритмаси киздирилади ва ундан ютилган табиий газ компонентлари ажратиб олинади. Баъзи холларда ютилган компонентларни тулик ажратиб олиш учун туйинган абсорбент ректификация минорасига хам йуналтирилиши мумкин.

Табиий газ компонентларини уз ичида эритган абсорбент эса абсорбер пастидан олинади ва иссиклик алмашгичга йуналтирилади. Бу ердан эритма десорберга келиб тушади. Десорберда эритма киздиригичдан келатган иссиклик хисобига киздиралади. Бунинг натижасида ажралиб чиккан табиий газ компонентлари десорберни юкори кисмидан олинади ва конденсаторга келиб тушади. Бу ерда ажралиб чиккан газлар совутилади ва субклик холатида олинади ва тиндингичга йуналтирилади. Тиндиргичдан тайер махсулот холдаги ажратиб олинган табиий газ компоненти насос оркали истеъмолчига юборилади. Тулик тозаланмаган кисми яна десорберга кайта ажратиш учун кайтарилади.

Адсорбция жараени билан табиий газлардан компонентларни ажратиб олиш учун каттик холдаги ютувчи моддаларни (адсорбент) куллаш билан олиб борилади. Одатда бу мақсадларда юкори говакликка эга булгани

фаоллаштирилган кумир, фаоллаштирилган гил, графит ва шу каби моддалардан фойдаланилади.

Каттик адсорбентларни улчамлари уларнинг говаклилигига боғлиқ бўлиб, говакли канчалик кичик бўлса шунчалик адсорбентнинг юзаси катта бўлади. Каттик адсорбентларнинг самарадорлиги уларнинг умумий юзасига боғлиқ. Шунинг учун ҳам каттик адсорбентларнинг сифати уларнинг солиштирма юзаси, заррачаларининг уртача диаметри ва сочилувчан диаметри билан тавсифланади [53].

Каттик адсорбентнинг солиштирма юзаси деб, унинг бир бирлик юзасини массасига бўлган нисбатига айтилади.

Говакларини катта - кичиклигига қараб каттик адсорбентлар йирик говакли ва майда говакли турларига бўлинади. Одатда майда говаклиларига говаклар диаметри 30 А гача бўлгани қиради.

Адсорбентларнинг сочилувчан массаси деб, говаклар ва заррачалар орасидаги бўшлиқлар ҳисобига олинган бир бирлик ҳажмдаги масса миқдорига айтилади.

Адсорбция жараенида табиий газ махсус асбоб адсорберда каттик адсорбент орасидан утказиш йули билан амалга оширилади. Каттик адсорбент говакларидан утаётган табиий газнинг юқори молекуляр массага эга бўлган компонентлари адсорбентга ютилади ва секин-аста адсорбентни туйинтира бошлайди.

Адсорбент табиий газ компонентларига туйиниб бўлганидан сунг ундан ана шу компонентларни ажратиб олиш жараени 250-300°С даги сув бўғларида ювиш билан амалга оширилади. Шу усулуда ажратиб олинган карбонсувчиллар кейинчалик сувдан ҳам тозаланади ва тайер махсулот ҳолига келтирилади. Табиий газнинг компонентларини ажратиб олиш учун ишлатилган каттик адсорбентлар кейинчалик қуритилиб, тозаланиб яна жараенга қайтарилади.

Каттик адсорбентлар билан табиий газдан унинг компонентларини ажратиб олиш жуда мураккаб жараен булиб, катта маблаглар сарфлашга тугри келганлиги туфайли адсорбция усулига нисбатан кам таркалган.

Адсорбцияга нисбатан геперсорбция жараени купрок таркалган. Бу жараенда табиий газ узлуксиз харакат килаетган фаоллаштирилган кумир ичидан утиб боради. Гиперсорбция усули кулланилганда каттик адсорбент билан газ компонентларини ютиш, туйинган адсорбентдан ютилган компонентни ажратиб олиш, совутиш, тозалаш ва адсорбентни кайтадан жараенда куллаш узлуксиз давом этади.

Ректификация усули газларни алохида компонентларга ажратидиган асосий усуллардан бири булиб хисобланади. Бунинг учун одатда табиий газларни икки турга ажратган холда амалга ошириш керак булади. Биринчи турдаги газларга паст молекуляр массага эга булган газ холатидаги компонентлар ва иккинчиси - юкори молекуляр массага эга булган суюклик холатидаги компонентлар. Хосил булган газ ва суюк холатдаги карбонсувчиллардан суюк холатдагиси ректификация минорасида худди нефт каби жуда тулик килиб компонентларга ажратилади. Бундай ажратиш учун босимни ошириш ва хароратни пасайтириш йули билан амалга оширилади. Хароратни пасайтириш учун аммиак, этапоаммиак каби моддалардан фойдаланилади. Хемосорбция усули карбонсувчиллар аралашмасидан ажралиб чикаетган моддаларни адсорбентлар билан кимевий реакцияга киришишига асосланган. Хемосорбция усулида суюк еки каттик ютувчи моддаларни кулланилишига караб Хемоабсорбция (суюк ютувчи модда булса) усуллари мавжуд. Бу усуллар кулланилганда соф карбонсувчил компонентларини ажратиб олиш сорбентларини (ютувчи моддаларни) киздириш йули еки кайта реакцияга киритиш билан амалга оширилади [53].

Нефтнинг гетероциклик қисми кислородли, олтингугуртли ва азотли органик бирикмалардан таркиб топган. Нефть таркибида 0,1—2,0%

кислород бўлади. Нефтдаги кислородли бирикмалар моддалар (нефтдаги кислороднинг 90 фоизи смолали моддалар ҳиссасига тўғри келади), кислота ва феноллардир. Уларда умумий формуласи $C_nH_{2n+1}COOH$ бўлган ёғ карбон кислоталар ва нафтен кислоталарнинг $C_nH_{2n+1}COOH$ миқдори кўпроқ бўлади. Нефтдаги кислоталар сув иштирокида ва юқори ҳароратларда кўпчилик металл билан реакцияга киришиб, тузлар ҳосил қилади, натижада металл аппаратуралари занглайди (коррозияланади). Шу сабабли нефть маҳсулотларини тозалаш жараёнида уларни кислотали компонентлардан тозалашга алоҳида эътибор берилади. Тозалашнинг асосий усули ишқорлар билан ишлов беришдир. Нефть кислоталарнинг ишқорий тузлари яхши ювиш хусусиятига эга. Шунинг учун ишқорий тозалашда чиққан чиқиндилар (булар милонафт дейилади) тўқимачилик саноати учун ювиш воситалари тайёрлашда ишлатилади. Керосин ва дизель ёқилғиларнинг ишқорий чиқиндиларидан олинадиган нафтен кислоталар натрийли тузларининг сувдаги 40%ли эритмаси қишлоқ хўжалигида жуда самарали ўстирувчи модда (НРВ нўм) сифатида ишлатилади. Милонафт лак-бўёқ саноатида чўктирилган сиккативлар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Техник нафтан кислоталар (асидол) шпалларга шимдиришда, шунингдек, каучукни регенерациялашда ва бошқа мақсадларда ишлатилади. Нефтнинг олтингугуртли бирикмалари термик жиҳатдан беқарор, шунинг учун нефтни хайдаш ва крекинглаш ($500^{\circ}C$ да) пайтида бу бирикмаларнинг парчаланишидан ҳосил бўлган — водород сульфид ва меркаптанлар паст ҳароратда қайнайдиган нефть дистиллятлари таркибида йиғилиб қолади. Булар кимёвий жиҳатдан энг актив олтингугуртли бирикмалар бўлиб, металл аппаратураларни олтингугуртли коррозияга олиб келади. Таркибидаги олтингугуртнинг миқдорига қараб нефтлар олтингугуртсиз (0,2% дан кам), кам олтингугуртли (0,2—1%), олтингугуртли (1—3%) ва кўп олтингугуртли (3% дан кўп) бирикмаларга бўлинади. Нефтларнинг сифати уларнинг таркибига кирувчи углеводородларнинг хоссасигагина

боғлиқ бўлиб қолмай, балки кислород, азот ва олтингугуртнинг миқдorigа хам (буларнинг умумий миқдори 1—7% атрофида, баъзи нефтлардагина бундан кўп) боғлиқ бўлади. Таркибида турли миқдорда олтингугурт бўлган нефтларни қайта ишлаш самарадорлигига оид маълумотлар 14 - жадвалда берилган [54].

Нефтдаги азотли бирикмалар — асос хусусиятлари хам, нейтраллари хам термик жиҳатдан, айниқса кислород йўғида анча барқарор ва нефть маҳсулотларнинг эксплуатацион сифатларига деярли таъсир этмайди. Лекин дизель ёқилғилар ва мазутлар сақлаб қўйилганда улардан азотли бирикмаларнинг баъзилари тез смола ҳосил бўлиш жараёнларини келтириб чиқаради. Нефтда 2—3% миқдорда азотли бирикмалар бўлади. Нефтдаги минерал аралашмалар — кум элементлари ва сувдир. Нефть билан ер остидан муаллақ ҳолдаги минерал аралашмалар — кум ва тупроқнинг каттиқ заррачалари хам ер юзига қалқиб чиқади. Нефтда сув икки хил: тиндириб қўйилганда ажраладиган ва фақат махсус усуллар ёрдамидагина ажратса бўладиган барқарор эмульсиялар ҳолида бўлади. Нефтдаги минерал тузлар, масалан кальций хлорид ва магний хлорид сувда эриган ҳолатда бўлади. Кул элементлари (натрий, кальций, магний, темир, никель ва бошқалар (нефтда фоизнинг юздан ва ҳатто мингдан бир улушлари қадар миқдорда) бўлади [55].

II БОБ. ТАЖРИБА КИСМ

1. Бошланғич моддалар

Магистрлик диссертациясини бажаришда қуйидаги бошланғич реагентлардан фойдаланилди:

Стирол– молекуляр массаси 101, ўзига хос ҳидли рангсиз суюқлик.

$$T_{\text{қай}}=145,2^{\circ}\text{C}, n_D^{20} = 1,54682, d_4^{20} = 0,9060 \text{ г/см}^3$$

Хлороформ- калций хлор билан қуритилиб, ҳайдалди. $T_{\text{қай}}=61^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4455 \text{ г/см}^3$, $d_4^{20} = 1,488 \text{ г/см}^3$

Диэтил эфир- 24 соат давомида етарлича миқдордаги кальций хлор билан қуритилди ва ҳайдалди. Натрий бир сутка давомида солиб қуйилди диэтил эфир ишлатишга тайёр бўлди.

Этил бромид- H_2SO_4 иштирокида этил спирт ва KBr дан синтез қилинди, $T_{\text{қай}}=36-38^{\circ}\text{C}$.

Магний- ишлатишдан олдин қуқун ҳолдаги металл 120°C да 2 соат давомида қиздирилди.

Тетрагидрофуран- $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ рангсиз, эфирга хос ҳидли суюқлик; $T_{\text{қайн}}=66-67^{\circ}\text{C}$ $d_4^{20}=1,8892$, $n_D^{20} = 1,4050$

Хлорид кислота- HCl 35% ли эритмаси.

Бром- Br_2 , «к.т.» маркали, ўткир бўғувчи ҳидли суюқлик.

Литий гидроксид- LiOH “а.у.т.” маркали. Реакция ўтказиш учун қуқун ҳолида ишлатилди.

Натрий гидроксид- NaOH “а.у.т.” маркали. Реакция ўтказиш учун қуқун ҳолида ишлатилди.

Калий гидроксид – KOH “а.у.т.” маркали. Реакция ўтказиш учун қуқун ҳолида ишлатилди.

Метил спирти- Аввал калций оксид билан кейин Mg метали билан қуритилди, қуйидаги константаларга эга: $T_{\text{қай}}=64-65^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,7869 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,3206 \text{ г/см}^3$.

Этил спирти- C_2H_5OH кукун холидаги магний билан қуритилди. Ишлатишдан олдин ҳайдалди, $T_{\text{қай}}=77-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Калий корбонат- K_2CO_3 оқ кукунсимон модда, ишлатишдан олдин қуритилди.

Метилизопропилкетон- $CH_3COCH(CH_3)_2$, рангсиз хушбўй ҳидли суюқлик, ишлатишдан олдин оддий шароитда ҳайдаб тозаланади. $M=86$, $T_{\text{қай}}=82-84\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20}=0,68952\text{ г/см}^3$, $n_D^{20}=1,451\text{ г/см}^3$.

2. Фенилацетилен олиш усули

Уч оғизли колбага қайтарма совуткич, аралаштиргич ва томизгичли воронка ўрнатиб, 250 мл хлороформ 150 г стирол солинади. Реакция совитилиб, аралаштириб турилган ҳолда 480 г бром 2 соат давомида томизилди. Кейин эса реакцион масса $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ да 30 минут аралаштирилди. Хлороформ ҳайдаб олинади. Қолдиқ хавода қуритилгач оқ кристалл мода стиролдибромид ҳосил бўлди. Унуми 653 г ($T_{\text{суюқ}}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Кейин эса қайтарма совуткич ўрнатилган колбага 336 г КОН, 540 мл метил спирти солиниб аралаштириб турган ҳолда қиздирилди ва 2,5 соат давомида оздан 284 г стирол дибромид қўшилди. Аралашма 30 минут давомида қайнатилиб, кейин 400 мл сув қўшилди. Мойсимон қисми ажратиб олиниб K_2CO_3 билан қуритилди ва вакумда $T_{\text{қай}}=150$ (10 мм с.у.) 100 г мойсимон суюқлик ҳайдаб олинади. Фенилацетилен унуми 84,32 г (68 % назарийга нисбатан); $T_{\text{қай}}=142-143\text{ }^{\circ}\text{C}$ $n_D=1,5489$, $d=0,9295_4^{20}\text{ г/см}^3$

3. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни Фаворский усулида синтез қилиш

500 мл ҳажмдаги уч оғизли колбага механик аралаштиргич, қайтарма совуткич, томизгич воронка ўрнатиб, 200 мл абсолют диэтил эфир солинади ва унга 2 соат давомида аралаштириб турилган ҳолда 5,6 г (0,1 моль) КОН кукуни қўшилиб суспензия ҳосил қилинади. Суспензия музли ҳаммомда $-5-0\text{ }^{\circ}\text{C}$ гача совитилиб, унга томизгич воронка орқали 10,2 г (0,1 мол) фенилацетилен ва 18,8 г (0,1 моль) метилизопропилкетоннинг эфирли аралашмаси 4 соат давомида бир маромда томизилади. Реакцион масса 4

соат аралаштирилиб бир сутка қолдирилади (бунда ҳарорат 0°C атрофида бўлиши керак). Сўнгра ҳосил қилинган аралашма 75 мл музли сув орқали гидролиз қилиниб, диэтилэфир билан бир неча марта экстракция қилинади ва филтрланади. Филтрат поташ ёки кальций хлорид билан бир сутка давомида қуритилади ва оддий шароитда эритувчи ДЭЭ дан тозаланади. Эритувчи ва оғир аорганик моддалардан тозалаб олинган маҳсулот вакуумда фракцияларга ажратилиб ҳайдалади ва синтез қилинган оралик маҳсулотлар, ҳамда ароматик ацетилен спирти 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ажратиб олинади. Жараёнда реакцияга киришмаган бошланғич маҳсулотлар ва эритувчи қайта тозаланиб, улардан яна 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 синтез қилиш учун фойдаланилади.

4. Гриньяр-Иоция усулида 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни синтез қилиш

Уч оғизли колбага қайтарма совутгич, томизгичли воронка ўрнатилиб унга 150 мл абсолют диэтилэфир ва 12 г (0,5 мол) кукун ҳолидаги магний метали солиб аралаштирилади. Томизгич воронка орқали 36,5 г этилбромид ва тенг ҳажмдаги диэтилэфир аралашмаси томизилади. Реакция бошлангандан кейин 40-50 минут ўтгач аралашма кучли қайнатади. Ҳосил бўлган маҳсулот (Гриньяр реактиви) $10-15^{\circ}\text{C}$ ҳароратгача совитилиб 30 минут давомида аралаштирилади.

Реакция натижасида ҳосил бўлган Гриньяр реактиви эритмасига 51,0 г (0,5 мол) фенилацетилен 2 соат давомида аралаштириб турилган ҳолда $-5-0^{\circ}\text{C}$ да томизилади, сўнгра унга 2 соат давомида 43,0 г (0,5 мол) метилизопропилкетоннинг тенг ҳажмдаги абсолют эфирли эритмаси қўшилади.

Реакция тўхтатилгач аралашма 50 г музли сув билан гидролиз қилинади ва суюлтирилган хлорид кислотадан чўкма эриб кетгунча қўшилади. Органик моддалар қисми ажратиб олингач сувли қисм яна бир неча марта экстракция қилинади. Экстракт натрий сульфат ёки поташ билан қуритилиб, диэтилэфир оддий шароитда ҳайдаб олинади, қолган

қисм эса вакуумда ҳайдаш орқали фракцияларга ажратилади. Бунда 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 69,6% билан ҳосил бўлади.

5. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни диазотирлаш реакциясида олиш

Ушбу спирт Зандмейер реакцияси ёрдамида анилин диазотирланиб олинди. Бунинг учун 3 оғизли думолоқ тубли механик аралаштиргич ва термометр билан таъминланган колбага 23-25 гр (0,25 мол) анилин, 18 мл 0,5 н ли (0,25 мол) HCl солинди. Колбани туз ва муз ёрдамида совитиб унга аралашган ҳолатда NaNO_2 нинг 0,25 мол миқдорда анилинга тенг бўлган миқдори температурани 5°C ошмаган ҳолатда қўшилди сунгра эритманинг температурасини 0°C гача совутилди. (0,1 гр Cu_2Cl_2 катализатори иштирокида киритилди) ва эритмага 1 соат давомида 21 гр (0,25) моль 3 метилбутин 1 ол 3 томчилатиб қўшилди. Сўнга аралашма олиб сув ҳаммоми ёрдамида 2 соат двомида қайнатилади, бунда N_2 ажралиб чиқиши кузатилади. Эритма совитилгач уни 2н NaOH ва H_2O билан эритмани нейтрал ҳолатгача ишлов берилди ва бир неча марта диэтил эфири билан экстракция килинди. Эфир экстракцияси поташ билан қуритилди. Эритувчи ҳайдаб бўлингач қолдиқ C_6H_{14} да қайта кристалл ҳолга айлантирилди ва 22,8гр (71,1%) маҳсулот олинди. $T_{\text{кайн}}=220-221^\circ\text{C}$ и $d_4^{20}=1,4560\text{г/см}^3$, $n_D^{20}=1,4560$.

6. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни ацетилен билан гомоген-каталитик виниллаш

Дастлаб механик мешалка, термометр ва кайтарма совутгич ўрнатилган ҳажми 500 мл колбага, 3,76 г ишқор (а.у.т. маркали $2\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, ~15% H_2O) ва 150 мл эритувчи (к.т. маркали ДМСО 0,2% H_2O) солинади ва 100°C ҳароратда қиздирилиб суспензия тайёрланади. Ҳосил бўлган суспензия $30-35^\circ\text{C}$ ҳароратгача совутилиб унга 30 минут давомида ацетилен билан тўйинтирилади, сўнгра ацетилен ўтиб турган ҳолатда системага 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг эфирли эритмаси 37,6 г, (0,1 мол) 6 соат давомида 120°C ҳароратда берилади. Аралашма совутилиб 100 мл сув билан гидролиз қилинади ва диэтилэфир иштирокида (3×100

мл) экстракция қилинади, органик қисми ажратилиб MgSO_4 ёрдамида қурилади. Сувдан тозаланган аралашма дастлаб оддий шароитда ҳайдаш орқали диэтилэфирдан тозаланади, сўнгра вакуумда қайта ҳайдалади. Бунда ароматик ацетилен спирти, унинг винил эфири, қўшимча ва оралик маҳсулотлар алоҳида фракцияларга ажратилади ва тозаланади.

7. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни ацетилен билан гетероген-каталитик виниллаш

ААС виниллаш газ фазада кварц шишадан ясалган вертикал жойлаштирилган, оқимда ишлайдиган реакторда ўтказилди. Маълумки, гетероген каталитик реакцияларда қўлланилган реактор ўлчамининг катализатор диаметрига нисбати 8- 12 ораликда бўлиш керак. Катализаторлар тайёрлашда диаметри 2 мм. бўлган активланган кўмир гранулаларидан, ААС, натрий ва калий ишқорларидан фойдаланилди. Реактор диаметри эса 24 мм. ни ташкил қилади.

Ацетилен градуирланган газгольдердан тозалаш системаси ва реометр орқали аралаштиргичга ва ундан реакторга берилади. ААС дозатордан аралаштиргич орқали реакторга узатилади. Юқори ҳароратда ҳосил бўлган газ— буғ аралашмаси инерт қатлам (шиша ёки чинни бўлакчалари) тўлдирилган реакторнинг юқори қатламда керакли ҳароратга эга бўлгач катализаторга келиб тушади. У ерда эса катализатор сиртида ацетиленнинг диффузия жараёни кетади. Реактор ҳарорати термopара ёрдамида кузатилади, автотрансформатор орқали эса бошқарилади. Ҳосил бўлган маҳсулот совутгичда конденсацияланиб йиғгичга тушади ва сеперация қилинади. Газсимон моддалар эса атмосферага чиқарилиб юборилади. Зарур ҳолатда газгольдерга йиғилади. Ҳосил бўлган катализат сувли ва органик қисмдан иборат бўлади. Катализатнинг органик қисми сувдан ажратилди, реакцияга киришмаган ААС калий гидроксид билан нейтралланди, сув билан ювилиб, сувсизлантирилган натрий сульфат билан қурилади ва ректификацион колонна орқали ААС ВЭ ва қолдиқ маҳсулотлар ажратиб олинди.

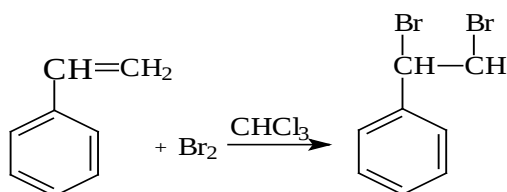
III БОБ. ОЛИНГАН НАТИЖАЛАР ВА УЛАРНИНГ ТАҲЛИЛИ

1. Фенилацетилен олиш

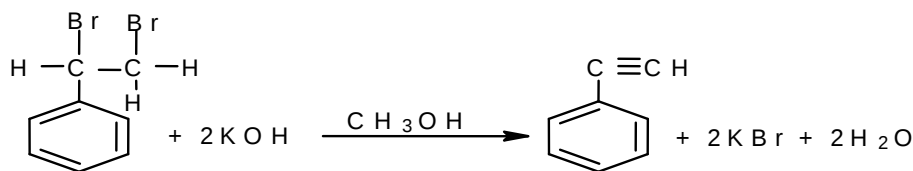
Ацетилен углеводородлари асосан ацетилендан ёки мос равишдаги дигалоген бирикмаларни дегидрогалогенлаш асосида синтез қилинади.

Бу ишда фенил ацетилен спирти синтез қилиш учун ишлатиладиган бошланғич модда фенилацетилен стиролни бромлаш ва дегидробромлаш натижасида ҳосил қилинди.

Стиролни бромлаш оддий шароитда стиролнинг хлороформдаги эритмасига бром таъсир эттириш билан олиб борилди.



Бромлаш натижасида ҳосил бўлган 1-фенил-1,2-дибромэтан эритувчи ҳайдалгандан кейин қуритилди, калий гидроксид ва метанол суспензиясида дегидробромланди.



Олинган фенилацетилен вакуумда рангсиз мойсимон суюқлик кўринишида ҳайдалди.

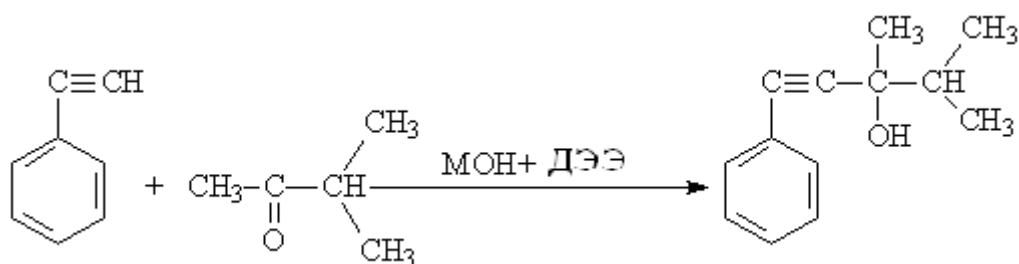
2. Турли усуллар

асосида 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 олиш

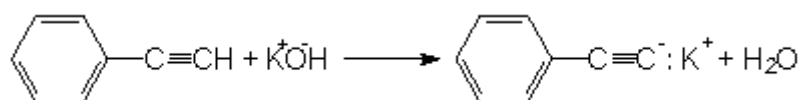
а. Фаворский усулида 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 олиш

Ароматик ацетилен спиртлари амалий жиҳатдан муҳим аҳамиятга эга бўлиб, авиа бензинларнинг паст ҳароратга бардошлигини оширувчи присаткалар [56], ҳамда металллар биокоррозиясига қарши биоингибиторлар, саноат корхоналари оқова сувларини тозаловчи ионитлар сифатида қўлланилиши мумкин.

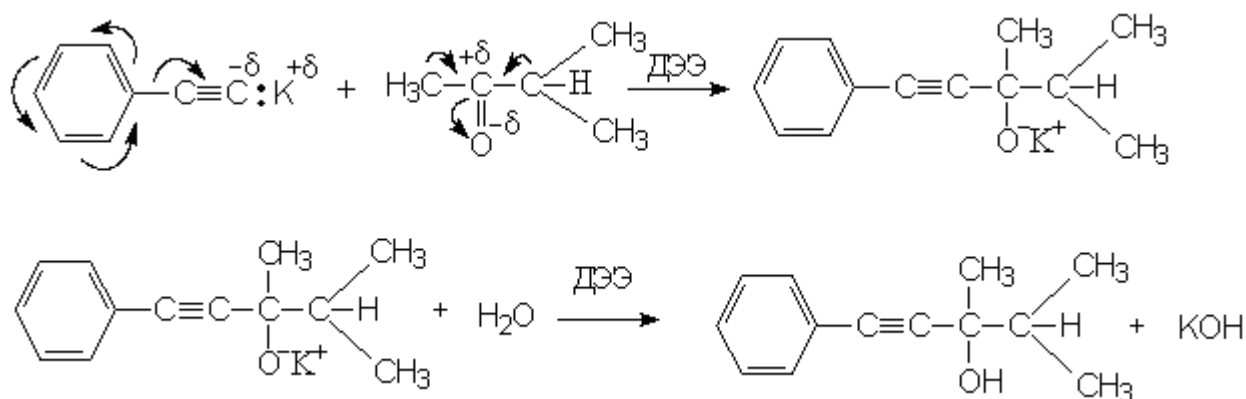
Ароматик ацетилен углеводороди- фенилацетилен (ФА) ишқорий шароитда диэтилэфир (ДЭЭ) эритмасида метилизопропилкетон (МИК) билан ўзаро таъсирлашиб Фаворский усули бўйича мос равишдаги ароматик ацетилен спирти- метилизопропилфенилацетиленилкарбинол (МИФАК ёки 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3) синтез қилинди ва реакция схемаси ва механизми қуйидагича таклиф қилинди:



Реакциянинг биринчи босқичида фенилацетилен ва калий ишқори таъсирлашиб барқарор, кучли нуклеофил реагент калийфенилацетиленид ионига айланади.



Калийфенилацетиленид иони эса метилизопропилкетон билан оралик комплекс бирикма ҳосил қилади ва сув таъсирида гидролизланиб ароматик ацетилен спиртига айланади.



Маълумки органик синтезда маҳсулот унумига бир қанча омилларнинг таъсири муҳим аҳамиятга эгалигини ҳисобга олган ҳолда МИФАК унумига таъсир қилувчи катализатор ва эритувчи табиати, ҳарорат, реакция давомийлиги ва бошланғич маҳсулотлар мол миқдори

нисбатлари таъсири системали равишда ўрганилди. Олинган натижалар 1-Жадвалда келтирилган.

1-Жадвал

МИФАК унумига реакция давомийлиги, катализатор ва эритувчи табиати таъсири (ФА:МИК 1:1 мол нисбатда, ҳарорат -5- 0°C)

Катализатор	Реакция давомийлиги, соат	МИФАК, %	ФА, %	МИК, %	Қўшимча маҳсулотлар, %
<i>Эритувчи метанол</i>					
LiOH	4	14,7	46,4	30,1	8,8
	6	17,5	43,1	27,6	11,8
	8	19,4	39,3	25,3	16,0
	10	18,1	42,7	25,7	13,5
NaOH	4	21,0	36,4	26,3	16,3
	6	23,9	33,4	23,2	19,5
	8	26,6	27,5	19,5	26,4
	10	25,0	28,7	20,1	26,2
KOH	4	32,2	29,3	22,2	16,3
	6	33,3	25,4	19,1	22,2
	8	38,9	19,6	16,8	24,7
	10	37,1	24,6	18,7	19,6
<i>Эритувчи диэтилэфир</i>					
LiOH	4	20,1	28,3	21,3	30,3
	6	24,4	26,1	20,0	29,5
	8	30,0	22,4	18,3	29,3
	10	29,7	23,0	19,2	28,1
NaOH	4	31,1	21,6	17,6	29,7
	6	35,8	18,7	16,1	29,4
	8	41,1	16,4	15,0	27,5
	10	39,0	17,9	15,3	27,8
KOH	4	42,2	16,5	15,5	25,8
	6	49,5	14,3	14,1	22,1
	8	62,3	12,1	11,8	13,8
	10	63,2	13,4	12,4	11,0

Жадвалда келтирилган тадқиқот натижалари асосида ароматик ацетилен спирти унумига ҳарорат, эритувчи ва катализаторлар табиати таъсирлари таҳлил қилинди ва қуйидагича хулоса қилинди.

а. Қўлланилган катализаторлар орасида LiOH ва NaOH га нисбатан асослилиги анча юқори бўлган калий ишқорида максимум унум билан

махсулот ҳосил бўлиши кузатилди. Жараёнда фойдаланилган барча ишқорлар эритувчи метанол билан суспензия ҳосил қилади (қисман алькоголятларга айланади) ва катализаторнинг каталитик фаоллигини ошади. Жараёнда ҳосил бўладиган алькоголятлар эса осон гидролизга учрайди, бунда калий алькоголяти бошқаларига нисбатан фаол гидролизланиши ҳисобига ароматик ацетилен спирти- МИФАК катализатор КОН қўлланилганда юқори унум билан синтез қилиш мумкинлиги аниқланди.

в. Реакция давомийлиги 4 соатдан 8 соатга ошиб бориши билан махсулот унумдорлиги ҳам ортиб борди. Бунинг асосий сабаби сифатида реакция 4- 6 соатда олиб борилганда бошланғич махсулотлар тўлиғича реакцияга кириша олмайди ва аралашмада қолиб кетиши, ҳамда катализатор билан реакцияга киришиб ацетиленидлар ҳосил қилиши ҳисобига катализаторнинг миқдорини ва каталитик фаоллигини камайтиради бу эса махсулот унумига салбий таъсир кўрсатди. Реакция 8 соатда олиб борилганда бошланғич махсулотлар етарли даражада ўзаро бир-бири билан таъсирлашиб МИФАК унумида ўсиш кузатилди. Бунда реакция натижасида ҳосил бўлган ароматик ацетилен спирти ишқорлар билан алькоголятлар ҳосил қилади ва сув таъсирида гидролизланиб яна МИФАК га айланади. Бунда катализаторнинг табиати ҳам муҳим аҳамиятга эга бўлади, яъни катализатор қанчалик фаол бўлса ФА ва МИК осон таъсирлашуви билан биргаликда, жараёнда ҳосил бўлаётган ароматик ацетилен спирти тезда алькоголятга айланади ва реакцияга киришмаган бошланғич махсулотларнинг ўзаро бирикиши учун шароит яратиб беради. Реакция давомийлиги янада ортиши 10 соатга билан МИФАК қисман олигомерланишга учрайди, шунингдек молекуласидан сув чиқариши ҳисобига қўшимча махсулот 1-фенил-3-метилпентен-3-ин-1 га айланади ва ароматик ацетилен спирти унуми камайишига олиб келади. Бундан ташқари реакцион аралашмада ҳосил бўлган ароматик ацетилен спирти яна қайтадан бошланғич махсулотларга айланиб кетиши ва бошланғич

моддаларнинг конденсацияга, қисман полимерланишга учраши кузатилади.

с. Метанолга нисбатан абсолют эфирда ароматик ацетилен спирти юқори унумдорлик билан чиқишининг асосий сабаблари сифатида; кўлланилган катализаторлар метанол билан суспензия ҳосил қилиш билан бир вақтда улар реакция киришиб алькоголятларга айланади, катализаторнинг миқдори камаяди, унинг каталитик роли қисман йўқолади, бу эса бошланғич маҳсулотлар ўзаро таъсирлашувининг қийинлашишига олиб келади, натижада МИФАК унумининг самарадорлиги камаяди. Абсолют эфир эса катализаторлар билан соф суспензия ҳосил қилиб, катализаторнинг миқдорини камайтирмасдан унинг каталитик фаоллигини янада ошириши баробарида маҳсулот ҳосил бўлишини осонлаштиради, ҳамда аралашмада ҳосил бўладиган оралик, ҳамда органик ва ноорганик моддаларни бир-биридан ажралиб туришига ҳам хизмат қилади. Бу омиллар эса ароматик ацетилен спирти- МИФАК унумига ижобий таъсир кўрсатади.

Фаворский усулида юқори унум билан МИФАК синтез қилиш учун энг муқобил шароит; бошланғич маҳсулотлар 1:1 нисбатда, 8 соат давомида калий ишқорининг эфирли суспензиясида $-5-0^{\circ}\text{C}$ ҳароратда олиб борилган жараён танланди.

б. Гриньяр-Иоцич усулида

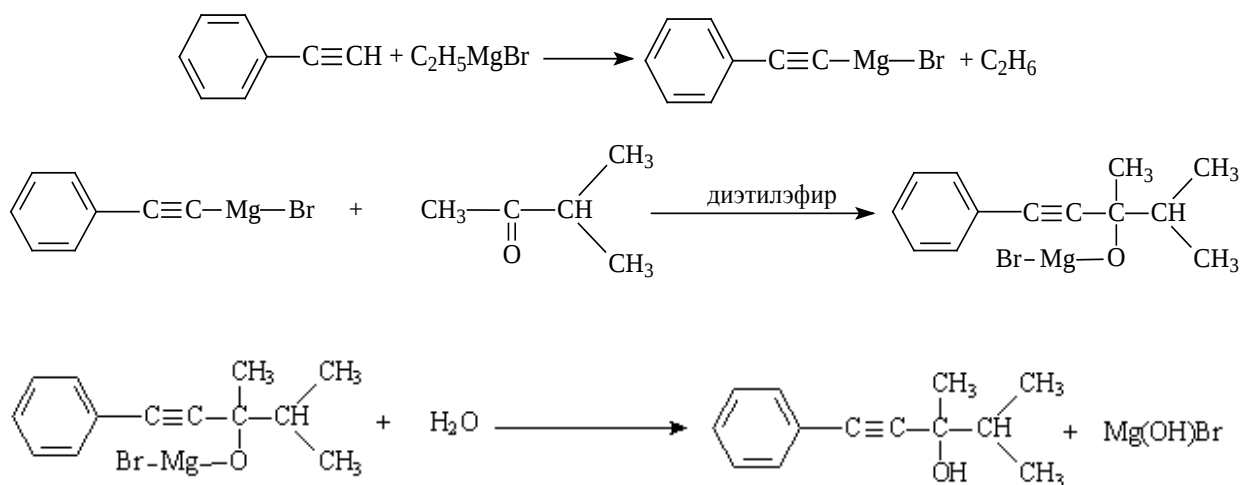
1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 олиш

Гриньяр-Иоцич усулида ароматик ацетилен спирти- 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3, магний органик бирикма иштирокида синтез қилинди. Жараён бориши ва маҳсулот унумига айрим омиллар таъсири таҳлил қилинган.

Ароматик ацетилен спиртини синтез қилиш учун дастлаб этилмагнийбромид (Гриньяр реактиви)нинг эфирдаги эритмасига фенилацетилен томизилиб, унинг магний бромидли ҳосиласи тайёрлаб олинади. Гриньяр реактивини тайёрлашда ва ароматик ацетилен спиртларини синтез қилишда эритувчи сифатида диэтилэфирнинг

ишлатилиши, ундаги кислород атоми умумлашмаган электрон жуфти тутганлиги, унинг асос табиатини бериши ҳисобига катионларни осон сольватлайди ва маҳсулот ҳосил бўлиш унумдорлигини оширади. Иоич комплекси фенилацетилендаги фаол водород ҳисобига ҳосил бўлади ва кетон билан таъсирлашиб оралиқ маҳсулотга айланади, у эса гидролизланиш натижасида 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни ҳосил қилади, магний гидроксобримид эса чўкмага тушади [57].

Реакция қуйидаги схема бўйича боради.

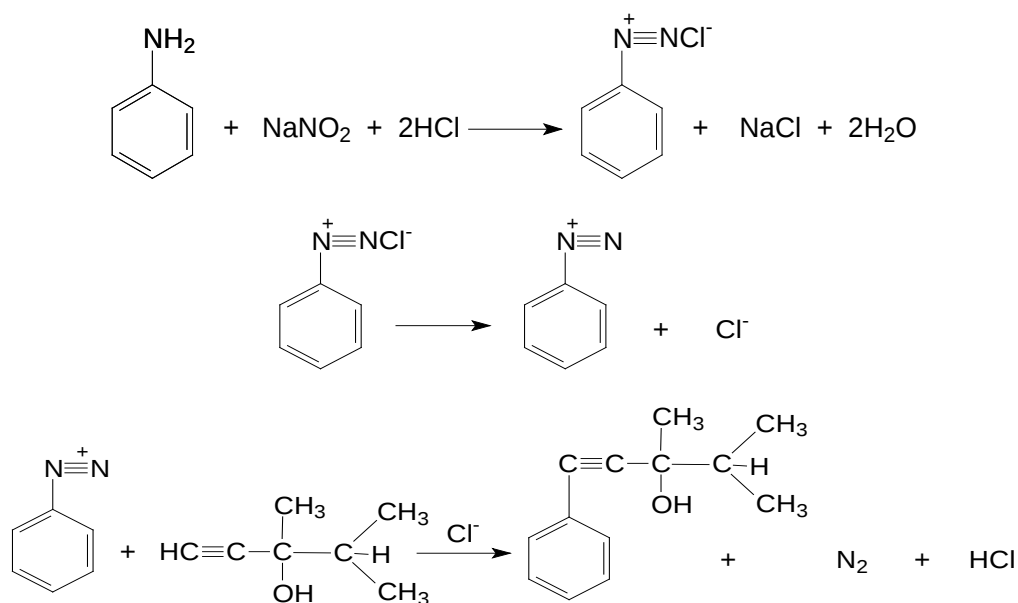


Ўрганилган тадқиқотлар таҳлили асосида жараён учун муқобил шароит топилди. Бунда диэтилэфир эритмасида реакция давомийлиги 4 соат, ҳарорат $-5-0^\circ\text{C}$, бошланғич маҳсулотлар эквимольяр нисбатда олинганда 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 максимум (69,6%) унум билан чиқиши кузатилди.

Гриньяр- Иоич усулида маҳсулот унуми кетоннинг тузилиши ва молекуляр массасига боғлиқлиги аниқланди. Жумладан ароматик ацетилен спиртлари- қуйи молекуляр ёки тўғри занжирли кетонлар асосида синтез қилинганда, молекуляр массаси юқори ёки тармоқланган тузилишга эга бўлган кетонларга нисбатан маҳсулот унумининг сезиларли даражада ўсиши кузатилди. Масалан, ацетон асосида 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 унуми 78,6%; метилэтилкетон иштирокида эса 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 нинг унуми 71,8% ни ташкил қилган [58].

в. Диазотирлаш усулида 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни олиш

Диазотирлаш усули бўйича мос равишда молекуласида фаол водород тутган алифатик ацетилен спирти- 3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни анилин билан диазотирлаш орқали 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 синтез қилинди. Жараёнда дастлаб анилин, суюлтирилган хлорид кислота ва натрий нитрит эритмалари ўзаро таъсирлашиб диазобирикма ҳосил қилади. Ҳосил бўлган диазобирикма диазоний катиони ҳамда хлор анионига диссоцияланади ва паст ҳароратда диазоний тузи ацетилен спиртлари билан таъсирлашиб мос равишдаги ароматик ацетилен спиртини ҳосил қилади.



Тасвирдан кўриниб турибдики жараён азот ажралиб чиқиши билан борадиган реакцияси ҳисобланиб, унга кўра диазоний тузи молекуласидаги диазоний гуруҳи ацетилен спирти молекуласидаги водород билан ўзаро таъсирлашиб азот, водород хлорид ва ароматик ацетилен спиртини ҳосил қилади. Диазотирлаш реакцияси 0-5 °С ҳароратда 2 соат давомида олиб борилди ва 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 (56,2%) синтез қилинди.

Тадқиқот натижалари асосида маҳсулот унуми ва реакциянинг фаолланиш энергияси асосида ароматик ацетилен спирти- 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни синтез қилишнинг қуйидаги нисбий

самарадорлик қатори ишлаб чиқилди: диазотирлаш < Фаворский < Гринъяр-Иоич.

3. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфирини олиш

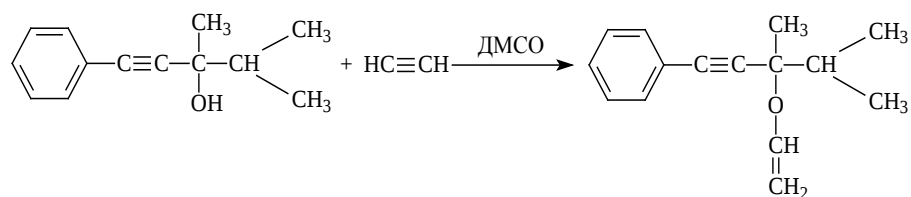
Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини гомоген ва гетероген-каталитик усулларда синтез қилиш мумкин [59, 60].

Молекуласида винил гуруҳи сақлаган бундай туркум бирикмалар саноатда турли соҳаларда, жумладан нефт ва газ маҳсулотларини меркаптанлардан тозаловчи ингибиторлар, резина ва каучук саноатида чокловчи агентлар, ацеталлар, коротиноидлар, олигонуклеотидлар, цитраллар, доривор препаратлар, полимерлар, сополимерлар, клей, лак, эмульция, бўёқ, алкид смолалари, иономерлар, сунъий тери, пластификаторлар, сурков мойларига присадкалар олишда кенг масштабда қўлланилади [61,62].

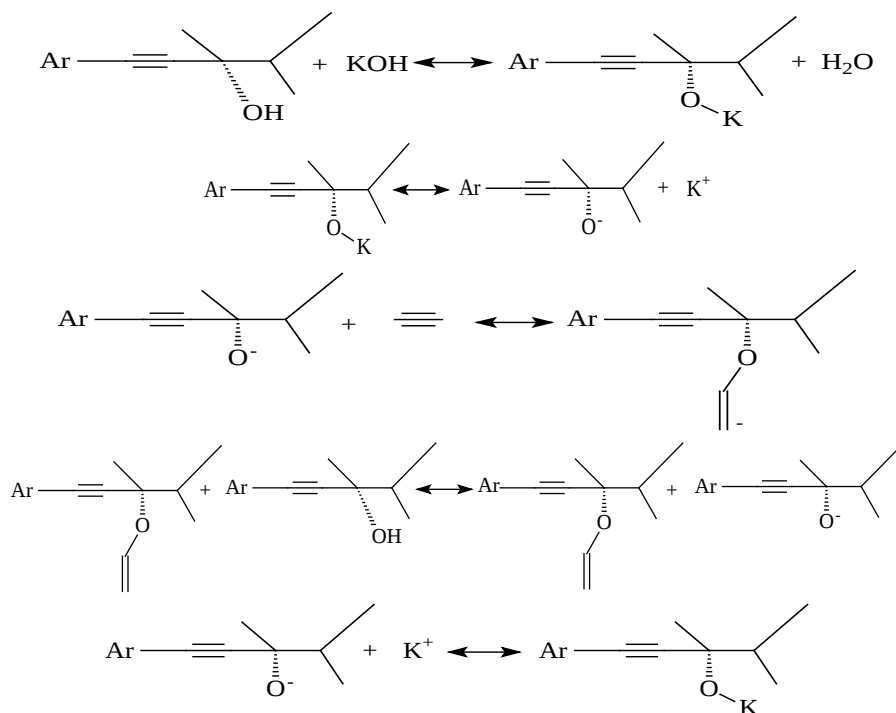
Молекуласида ароматик халқа сақлаган ААС 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3, 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3, 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3, 1-фенил-3,4,4-триметилпентин-1-ол-3 ва 1,3-дифенил-3-метилбутин-1-ол-3 гомоген-каталитик усулда юқори (супер) асосли система CsF-NaOH-ДМСО асосида мос равишда уларнинг ВЭ 68,3; 84,8; 77,1; 72,3 ва 88,0% унум билан синтез қилинган [63].

а. Гомоген каталитик усулда 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни ацетилен иштирокида виниллаш жараёни

1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 га гомоген фазада МОН-ДМСО юқори асосли системасида (МОН= LiOH, NaOH ва KOH) ацетилен таъсир эттирилганда унинг винил эфири ҳосил бўлди. Реакция схемаси куйидагича боради.



Адабиётларда келтирилган маълумотларга асосланиб 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни ацетилен билан виниллаш реакцияси механизмини қуйидагича таклиф қилинади:



Бунда ДМСО нинг роли шундаки, биринчидан кучли эритувчи вазифасини бажарса, иккинчидан МОН лар билан юқори асосли система ҳосил қилади. Яъни ишқорнинг асослилик хоссаси ва мос равишда диссоцияланиши, ҳамда спирт билан таъсирлашиб алкогольят ҳосил қилиши ортади ва унинг ДМСО эритмасида ацетиленга нуклеофилъ бирикиши осонлашади.

Виниллаш жараёнида қўшимча ва оралиқ маҳсулотлар ҳосил бўлиши кузатилади, жумладан 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ишқорлар билан алкогольятлар, винил эфири оралиқ металл комплекслар, эритувчи ДМСО эса юқори асосли система, яъни реакциянинг боришини муқобиллаштирувчи ёки маҳсулот унумига ижобий таъсир этувчи оралиқ комплекс ионини, ацетилен эса металл ацетиленидлар ҳосил қилади. Бундан ташқари 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 кучли ишқорий муҳитда ҳарорат таъсирида фенилацетилен ва метилизопропилкетонга айланиши кузатилади.

Ароматик ацетилен спирти винил эфири синтезига катализатор табиати ва миқдори таъсирлари ўрганилди. Жараён учун ҳарорат 120°C , реакция давомийлиги 6 соат қилиб олинди, эритувчи сифатида ДМФА ва ДМСО дан фойдаланилди (1-жадвал).

Келтирилган каталитик системалар ичида ўрганилган жараён учун нисбатан фаоли КОН ҳисобланади Олинган натижалар шуни кўрсатдики, катализатор сифатида LiOH, NaOH ва КОН қўлланилганда металл иони радиуси ошиши билан ишқорнинг виниллаш жараёнига нисбатан каталитик фаоллиги ортади. Катализатор миқдорининг ўрганилган ораликда (5-10%) ошиб бориши билан маҳсулот унумининг максимум орқали ўтиши кузатилди. Масалан, ДМСО эритмасида КОН 5 % миқдорда олинганда маҳсулот унуми 45,4% ни, 10% миқдорда олинганда эса 52,4% ни ташкил қилди. Катализатор миқдорининг янада оширилиши винил эфир унумига салбий таъсир кўрсатди. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфири синтези учун катализаторининг муқобил миқдори 10% ни ташкил этди ва КОН иштирокида унумнинг энг юқори чиқиши аниқланди. Жараёнда ҳосил бўладиган чиқинди, яъни смоласимон қолдиқ маҳсулотларнинг миқдори аниқланди, аммо таркиби ўрганилмади.

1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни каталитик виниллаш жараёнини боришини назорат қилишда реакция тезлигини ва маҳсулот унумини ошириш мақсадида эритувчини тўғри танлаш реакция йўналишини мақсадга мувофиқ ўзгартиришга имкон беради. Шундан келиб чиққан ҳолда жараёнга ДМФА ва ДМСО табиати, ҳамда ҳарорат ва реакция давомийлигини таъсири ўрганилди (2-жадвал).

Ароматик ацетилен спиртини ацетилен билан виниллаш реакцияси 2-10 соатлар ораллиғида, $60-140^{\circ}\text{C}$ ҳароратларда олиб борилди. Ўрганилган барча ҳолатларда ДМСО эритмасида винил эфири ДМФА га нисбатан юқори унум билан чиқиши, реакция давомийлиги 2 соатдан 6 соатга, ҳарорат эса 60 дан 120°C га ошиб бориши билан маҳсулот унумида ўсиш кузатилди.

**1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфири унумига
катализаторлар табиати ва миқдорлари таъсири**

Катализатор	Катализатор миқдори, % (спирт массасига нисбатан)	1-Фенил-3,4- диметилпентин-1- ол-3 ни винил эфири унуми, %
эритувчи ДМФА		
LiOH	5	12,5
	10	22,6
	15	17,8
NaOH	5	18,4
	10	30,1
	15	27,7
KOH	5	26,6
	10	41,3
	15	35,5
эритувчи ДМСО		
LiOH	5	24,5
	10	39,6
	15	34,8
NaOH	5	33,0
	10	42,7
	15	40,0
KOH	5	45,4
	10	52,4
	15	49,5

Масалан, жараён ДМФА ва ДМСО эритмасида 4 соат давомида, 60⁰С да олиб борилганда маҳсулот унуми мос равишда 12,8 ва 16,0% га тенг бўлди, 120⁰С ҳароратда реакция 6 соат давом эттирилганда винил эфири 41,3 ва 52,4% унум билан синтез қилинди. Реакция давомийлиги 8- 10 соат қилиб танланганда эфирнинг қисман полимерланиши, оралиқ металл комплекси ҳосил қилиши ва ацетиленнинг катализаторлар билан таъсирлашиб ацетиленидларга айланиши кузатилди ва бу ҳолат маҳсулот унумининг пасайишига олиб келди. Ҳарорат 140⁰С га кўтарилганда эса ароматик ацетилен спиртининг кучсиз ишқорий муҳитда фенилацетилен ва метилизопропилкетонга парчаланиши фенилацетиленнинг системадан чиқиб кетиши (фенилацетиленнинг қайнаш ҳарорати 140-142⁰С), ҳисобига

1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфири унумини кескин камайиб кетиши кузатилди. ДМФА ва ДМСО кутбли апротон эритувчилар ҳисобланиб, нуклеофиль реакцияларнинг боришига ижобий таъсир этиши баробарида, ўзида кислотали водород тутмаганлиги сабабли юқори диэлектрик доимийликка эга. Шунинг учун улар системадаги ароматик ацетилен спиртини таркибида умумлашмаган электрон жуфти сақлаганлиги сабабли молекуласида катионлар сақлаган алкогольшатлар, ацетиленидлар ва катализаторни осон эрита олади ҳамда жараённинг боришини стабиллаштиради.

3-жадвал

1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфири унумига эритувчи табиати, ҳарорат ва реакция давомийлиги таъсири

Реакция давомийлиги, соат	Ҳарорат, °C	1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфири унуми, %	
		ДМСО	ДМФА
2	60	-	-
	80	-	-
	100	19,1	16,4
	120	26,3	22,0
	140	12,0	17,4
4	60	16,0	12,8
	80	19,7	17,3
	100	25,7	21,7
	120	32,0	24,5
	140	21,4	22,0
6	60	31,0	22,4
	80	36,6	29,5
	100	43,6	34,2
	120	52,4	41,3
	140	32,3	35,0
8	60	23,3	14,5
	80	27,6	18,5
	100	32,4	24,0
	120	38,4	30,0
	140	20,0	25,5
10	60	23,1	14,0
	80	26,7	17,2
	100	31,0	23,3
	120	37,8	28,8
	140	18,4	24,6

Жадвалдан кўриниб турибдики барча ҳолатларда кутблилиги ва диполь моменти нисбатан юқори бўлган ДМСО да ДМФА га қараганда маҳсулот унумининг ўсиши кузатилган. Бундан ташқари ДМСО катализатор билан юқори асосли система ҳосил қилиб КОН нинг асослилигини оширади ҳамда ацетиленнинг эрувчанлиги ошиши ҳисобига маҳсулот унуми ортади.

ДМФА ва ДМСО кутбли апротон эритувчилар ҳисобланиб, нуклеофиль реакцияларнинг боришига ижобий таъсир этади, ҳамда ўзида кислотали водород тутмаганлиги сабабли, юқори диэлектрик доимийликка эга. Шунинг учун улар таркибида умумлашмаган электрон жуфти сақлаганлиги сабабли системадаги ароматик ацетилен спиртини молекуласида катионлар сақлаган алкогольятларни [64], ацетиленидлар ва катализаторни осон эритади ва жараённинг боришини стабиллаштиради. Барча ҳолатларда кутблилиги ва дипол моменти нисбатан юқори бўлган ДМСО да ДМФА га нисбатан маҳсулот унумининг ўсиши кузатилган, бундан ташқари ДМСО нинг катализатор билан юқори асосли система ҳосил қилиб ўз фаоллигини сақлаб қолиши натижасида ацетиленнинг эрувчанлиги ошиши ҳисобига маҳсулот унуми ортади.

Ароматик ацетилен спиртларини гомоген-каталитик виниллаш реакциясининг назарий жиҳатдан қуйидагича асослашимиз мумкин.

Ҳарорат, катализатор ва эритувчилар табиатининг ААС ВЭ унумига таъсирини қуйидагича изоҳлашимиз мумкин.

- қўлланилган катализаторлар орасида асослилиги юқори бўлган КОН да ВЭ максимум унум билан чиқиши аниқланди. Жараёнда дастлаб ААС билан ишқорлар ўзаро таъсирлашиб оралиқ бирикмалар- алькоголятлар ҳосил қилади ва улар ацетилен билан бирикиб ААС ВЭ ни ҳосил қилади. Бунда калий алькоголятининг фаоллиги литий ва натрий алькоголятларига нисбатан юқори каталитик фаолликга эга бўлганлиги сабабли маҳсулот унумининг юқори чиқиши аниқланди;

- танланган ҳароратларда ($80 \div 140^{\circ}\text{C}$) маҳсулот энг юқори унум билан 120°C да синтез қилинди. Жараён 80°C да олиб борилганда ацетиленнинг эрувчанлик коэффиценти камлиги, ҳамда эритувчилар алькоголятларни меъёрида эрита олмаганлиги сабабли, ҳамда ацетилен тўлалигича алькоголятлар билан бирикмасдан системадан чиқиб кетиши натижасида маҳсулот минимум унум билан чиқди. Шунингдек ҳарорат 140°C га кўтарилганда синтез қилинаётган ВЭ қисман полимерланиши, ААС нинг системадан сув буғлари билан чиқиб кетиши, ААС ВЭ ишқорлар билан металл комплекслар ҳосил қилиш миқдорининг ошиб кетиши оқибатида маҳсулот унумида кескин пасайиш аниқланди.

- назарий жиҳатдан ҳарорат ортганда ААС ВЭ унумининг камайишини қуйидагича изоҳлаш мумкин. ААС гидроксил гуруҳидаги мусбат зарядланган водарод, ацетиленнинг учбоғи томон ориентацион кутбланиши, катализаторларнинг металл катионлари ацетиленнинг ҳаракатчан водароди билан алмашилиб ацетиленидлар ҳосил қилишига боғлиқдир. Маълумки ҳарорат юқори даражада ортганда ориентацион кутбланиш камайиб, ацетилен молекуласининг ҳаракатланиши кучайиши, натижада унинг фазовий жиҳатдан тартибли жойлашувини бузилиши ҳисобига маҳсулот унумида камайиш кузатилди.

- каталитик органик реакцияларнинг боришида муҳитни ҳисобга олиш, яъни тўғри эритувчи танлаш муҳим аҳамиятга эгадир. Шундан келиб чиқиб ААС виниллаш жараёни апротон эритувчилар ДМСО ва ДМФА иштирокида амалга оширилди. Танланган эритувчиларда маҳсулот унуми ДМСО да юқори чиқиши кузатилди. Бунда ДМСО ишқорлар билан таъсирлашиб, қисман катализатор вазифасини бажарувчи система, яъни ўзида донор-акцептор боғ орқали боғланган оралик комплекс ҳосил қилиб, хусусий сольватланиш вужудга келади. Оралик комплекс реакция тезлигини ошириб, спиртларни сольватлаш орқали каталитик фаол бўлган алькоголятларни ҳосил қилади. Алькоголятлар ацетилен билан нуклеофиль

бирикиш реакциясига киришиб юқори унум билан мос равишдаги ВЭ ҳосил қилади.

- ААС ВЭ ДМФА га нисбатан ДМСО да юқори унум билан чиқиш сабабини қуйидагича изоҳлаш мумкин. ДМФА ўртача қаттиқликдаги эритувчи ҳисобланиб, азот атомидаги мусбат заряд унинг кучсиз протон кислота сифатида таъсирлашишига имкон беради. ДМФА да автопротолиз мавжудлиги учун реакциянинг бориши учун қулай гомоген муҳит ярата олмайди, натижада қисман паст унум билан ВЭ синтез қилинди. ДМСО эса қаттиқ-кислород ва юмшоқ олтингугурт атомларидан иборат иккита нуклеофил марказга эга. Ундаги водарод атомлари нисбатан кучли протонланганлиги сабабли, ишқорлар ёрдамида тортиб олиниб каталитик фаол оралик комплекслар ҳосил қилади ва ацетиленнинг бирикиши учун қулай муҳит яратиш баробарида маҳсулот унумининг ортишига олиб келади.

- ААС молекуласининг асосий занжирида углерод атомлари сонининг ортиб бориши ёки радикалларнинг тамоқланиши ошиши, уларнинг ацетилен билан бирикишига фазовий тўсқинлик қилиши ҳисобига маҳсулот унумида камайиш кузатилади. Шунингдек асосий занжирида углерод атомлари сони бир хил, аммо радикалларнинг тармоқланиши билан ВЭ ҳосил бўлиши қийинлашиб боради. Бундан ташқари молекуласида иккита ароматик халқа тутган спиртларда маҳсулот унуми, фенил радикаллари электрон булутларни ўзига кўпроқ тортиши ҳисобига маҳсулот унуми максимум ўтиши кузатилди.

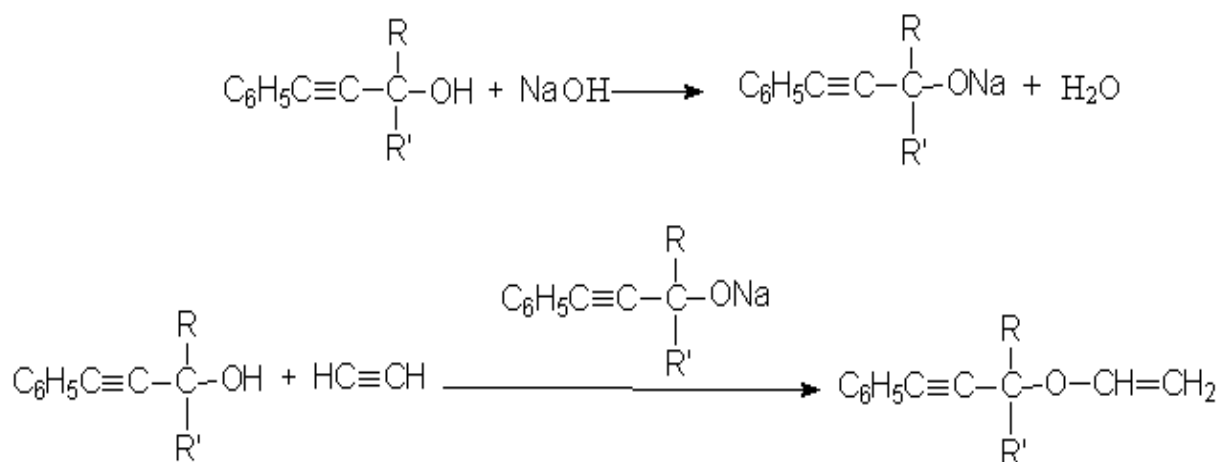
б. Гетероген каталитик усулда 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни виниллаш жараёни

ААС ВЭ гомоген-каталитик усулга нисбатан гетероген-каталитик усул бўйича синтез қилиш, соҳа мутахассисларининг хулосаларига кўра иқтисодий жиҳатдан арзон, қулай, экологик хавфсиз, оралик ҳамда кўшимча маҳсулотларнинг миқдори нисбатан кам чиқиши аниқланди. Шунингдек, гомоген усулда ААС ВЭ синтез қилиш технологик жараёнларида қимматбаҳо хом-ашёлар, кўп миқдорда энергия сарф

қиладиган курилмалар, ҳамда дастгоҳларнинг қўлланилиши маълум, бу эса ўз навбатида синтез қилинаётган маҳсулотлар тан-нархининг ошишига олиб келиши кузатилган. Гомоген усулда ААС ВЭ синтез қилишда бошланғич маҳсулотлар, яъни жараёнда қўлланиладиган эритувчилар ДМСО ва ДМФА, катализаторлар (LiOH , NaOH , KOH), юқори асосли система ҳосил қилувчи тузлар (CsX , $\text{X} = \text{F}_2$, Cl_2 , Br_2 , ишқорий металллар галогенидлари ва карбонатлари) тан-нархининг юқорилиги ва айримларининг хориждан келтирилиши ҳисобига, ҳамда ВЭ синтез қилиш технологиясида кўп миқдорда ацетиленнинг системадан чиқиб кетиши, қўлланилган катализаторларнинг ишчи ва эксплуатацион хоссалари тезда яроқсиз ҳолга келиши, экологик жиҳатдан зарарли моддаларнинг кўп миқдорда ҳосил бўлиши кузатилади. Бундан ташқари синтез қилинган ВЭ тозалигининг пастлиги, оралик ва қўшимча маҳсулотларни ажратиб олиш учун ортикча эритувчилар, қуритувчилар, сув ва энергия сарф бўлиши аниқланган.

Гетероген-каталитик усулда эса сезиларли даражада юқори унум билан ААС ВЭ синтез қилинмаган бўлсада, жараёнда фойдаланилган бошланғич маҳсулотларнинг аксарият қисми Республикамизда ишлаб чиқарилган маҳаллий хом-ашё ҳисобланади. Бундан ташқари гетероген усулда жараёни бошқариш ва назорат қилишнинг қулайлиги, хавфсизлиги, бошланғич, ҳосил бўлаётган ва оралик маҳсулотларнинг нисбатан барқарорлиги, уларнинг полимерланиши, оралик металл комплекс тузлар ҳосил қилиши, қайта гуруҳланиши, фенол, фенилацетилен, стирол, еноллар, ацеталлар ва алькоголятлар миқдорининг кам миқдорда ҳосил бўлиши ҳисобига кўра гомоген усулга нисбатан самаралироқ эканлиги тадқиқот натижалари асосида кузатилди.

ААС гетероген-каталитик усулда ацетилен иштирокида виниллаш реакцияси схемаси қуйидагича таклиф этилди [65]:



Бу ерда: $R = -\text{CH}_3$, $R' = \text{изо} -\text{C}_3\text{H}_7$.

ААС гетероген усулда виниллаш реакциясида маҳсулот унумига катализаторлар табиати ва масса улуши, бошланғич маҳсулотлар мол миқдорлари нисбати, ҳарорат ва реакция давомийлиги таъсири системали тадқиқ қилинди. Жараёнга ацетиленнинг берилиш тезлиги, ААС системага киритилиш ҳолати, энергия сарфи, катализаторларга бошланғич маҳсулотларнинг, жумладан ацетиленнинг бирикиши, жараёни бошқариш, ҳосил бўлган катализатни совутиш, сеперация қилиш, қуриштиш, тозалаш ва ажратиб олиш, катализаторларни регенерациялаш, уларни ишлаш давомийлиги, принциплари ва қайта ишлатиш, реакциянинг технологик параметрлари (назорат қилиш, фойдаланилган қурилмалар, жиҳоз ва ускуналарнинг хусусий катталиклари, уларнинг ҳажми, габарит ўлчамлари, реакторда бир вақтда борадиган механик, диффузион, иссиқлик ва кимёвий ўзгаришлар) ўрганилди.

1-Жадвалда маҳсулот унумига катализаторлар табиати ва бошланғич маҳсулотларнинг мол миқдори нисбати таъсири ўрганилган бўлиб, бунда катализаторлар сифатида активланган кўмир/ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}(\text{RR}')\text{ONa}$ ÷ активланган кўмир/ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}(\text{RR}')\text{OK}$ дан фойдаланилди. Реакция 3 соатда давомида, 200°C ҳароратда олиб борилди.

Жадвалда келтирилган натижалар шуни кўрсатадики ААС нисбатан ацетиленнинг миқдори ошиб бориши билан маҳсулот унумида ўсиш

кузатилди; Масалан, активланган кўмир/ $C_6H_5C\equiv CC(RR')ONa$ катализатори иштирокида спиртлар ва ацетилен миқдори 1:1 дан 1:5 нисбатларга ортиб бориши билан винил эфирнинг ҳосил бўлиши тегишлича ўсиши кузатилди. Ацетиленга нисбатан спиртнинг миқдори камайиб бориши эса маҳсулот унумига салбий таъсир этиши, яъни тадқиқот объектлари эквимоляр нисбатда олингандагига нисбатан спиртга нисбатан ацетилен беш боробар кўп олинганда (5:1 нисбатда) эса ВЭ унуми мос равишда юқори унумдорлик билан синтез қилинди. Спиртга нисбатан ацетилен миқдори ортиб бориши билан ВЭ юқори самарадорликдаги унум билан чиқишининг сабаби, катализаторга ацетиленнинг диффузияси содир бўлиб, ацетилен дастлаб физик адсорбцияга, сўнгра кимёвий адсорбцияга учрайди. Адсорбцияланган ацетилен молекуласи катализаторнинг фаол маркази металл катиони билан π -комплексини ҳосил қилиб, оралиқ бирикмага айланди ва у спиртлар билан бирикиб ВЭ ҳосил қилади. Ацетилен билан ААС алькоголятлари тўйинмаса, катализаторларнинг реакторга берилаётган ААС билан бирикиб қолиб, ацетиленнинг таъсирлашувига тўсқинлик қилиши ҳисобига ВЭ унумида камайиш кузатилди.

Катализатор сифатида активланган кўмир/ $C_6H_5C\equiv CC(RR')ONa$ га нисбатан фаоллиги юқори бўлган активланган кўмир/ $C_6H_5C\equiv CC(RR')OK$ дан фойдаланилганда ВЭ ҳосил бўлиши максимум орқали ўтиши кузатилди.

Танланган катализаторлар ва бошланғич маҳсулотларнинг мол нисбатлари маҳсулот унумига таъсиридан олинган хулосалар асосида жараён учун муқобил шароит қилиб спиртлар ва ацетилен 1:3 нисбатда олиб борилган ҳолати танланди. Унга кўра активланган кўмир/ $C_6H_5C\equiv CC(RR')ONa$ ва активланган кўмир/ $C_6H_5C\equiv CC(RR')OK$ да ВЭ унуми юқори унум билан синтез қилишга эришилди. Спирт ва ацетилен миқдори 1:4 ва 1:5 олингандан ВЭ ҳосил бўлиш унумининг сезиларли даражада ошмаслиги аниқланди, аммо ацетиленнинг сарфланиши кўпайиши ҳисобига маҳсулот тан нархининг ошишига олиб

келди, шундан келиб чиққан ҳолда ААС гетероген-каталитик усулда виниллаш реакцияси учун бошланғич маҳсулотлар 1:3 мол нисбатда олинган ҳолат жараён учун энг селектив интервал қилиб танланди.

4-Жадвал

ААС ВЭ унумига катализаторлар табиати ва бошланғич моддалар мол миқдори нисбати таъсири

Катализаторлар	Бошланғич моддалар мол миқдорлари спирт:ацетилен	Маҳсулот унуми, %
активланган кўмир/ $C_6H_5C\equiv CC(RR')ONa$	5:1	8,90
	4:1	12,6
	3:1	15,2
	2:1	18,4
	1:1	43,0
	1:2	58,3
	1:3	74,2
	1:4	75,0
	1:5	75,6
активланган кўмир/ $C_6H_5C\equiv CC(RR')OK$	5:1	10,8
	4:1	15,5
	3:1	21,2
	2:1	26,2
	1:1	49,3
	1:2	62,3
	1:3	77,7
	1:4	78,2
	1:5	79,3

Ҳарорат ошиб бориши билан газларнинг эрувчанлиги ошиши, бу эса ўз ўрнида уларнинг фаоллигини тезлаштириши натижасида ААС ВЭ ҳосил бўлиш самарадорлиги ҳам ортиб борганлигини кўриш мумкин. 4-Жадвалда ААС ВЭ унумига ҳарорат ва реакция давомийлиги таъсири тадқиқ қилинган. Жараён $150\div 250^{\circ}C$ ҳарорат оралиғида, катализатор активланган кўмир/ $C_6H_5C\equiv CC(RR')ONa$ иштирокида, бошланғич моддалар мол миқдори 1:3 нисбатда олинди.

Жадвалдан кўриниб турибдики, ҳарорат 150 дан $200^{\circ}C$ гача ошиб бориши билан ацетиленнинг катализатор билан адсорбцияси максимум

ҳолатга ўтиши натижасида барча реакцияларда ВЭ унуми ортиб борди, аммо реакция 225⁰С ҳароратда олиб борилганда маҳсулот унуми қисман, 250⁰С да эса ацетиленнинг десорбцияси ҳисобига адсорбцияланиш камайиши ва мос равишда ВЭ унумининг камайишига олиб келди. Тахминимизча жараённинг лимитловчи босқичи катализатор фаол марказида металл катионинг ички туз ҳосил бўлган ҳолати ҳисобланади. Бундан ташқари, виниллаш жараёни ААС қайнаш ҳароратидан 30÷50 юқори интервал ҳароратда олиб борилганда ААС буғ ҳолатга айланиши натижасида унумнинг максимум чиқишини айтишимиз мумкин.

5- Жадвал

ААС ВЭ унумига ҳарорат ва реакция давомийлиги таъсири

Ҳарорат, °С	Реакция давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %
150	1	28,6
	2	40,2
	3	44,6
	4	33,4
	5	20,7
175	1	34,2
	2	43,7
	3	64,3
	4	38,7
	5	24,7
200	1	42,4
	2	49,6
	3	74,2
	4	40,0
	5	33,3
225	1	20,3
	2	46,7
	3	58,9
	4	43,4
	5	32,2
250	1	17,5
	2	20,3
	3	27,4
	4	18,7
	5	16,7

Реакция давомийлигининг маҳсулот унумига таъсири танланган ААС виниллаш жараёни 3 соатда олиб борилганда энг юқори унум билан синтез қилишга эришилди. Реакция 4- 5 соатларда ўтказилса ҳосил бўлган ВЭ полимерланиши, ААС қисман еноллар ва ацеталларга айланиши ёки уларнинг фенилацетилен ва кетонларга қайта гуруҳланиши юзага келиши натижасида маҳсулот унумида пасайиш кузатилди.

ААС виниллаш жараёнига ва винил эфирлар унумига активланган кўмирга шимдирилган металл алькоголятлар миқдорининг таъсири ўрганилди. Бунинг учун дастлаб турлича миқдорда (5÷30%) металл алькоголятлари сақлаган катализаторлар намуналари тайёрланди. Жараён 200⁰С ҳароратда ААС:ацетилен 1:3 нисбатда 3 соат давомида олиб борилди. Ҳосил бўлган ВЭ унуми тортма усулда, айрим ҳолатларда газ-суюқлик хроматографиясида аниқланди. Олинган натижалар 6- Жадвалда келтирилган.

6-Жадвал

ААС ВЭ унумига катализаторлар табиати ва миқдори таъсири

Катализаторлар	Катализатор миқдори, масс. %	Маҳсулот унуми, %
активланган кўмир/ $C_6H_5C\equiv CC(RR')ONa$	5	37,3
	10	63,2
	15	70,0
	20	74,2
	25	74,8
	30	75,5
активланган кўмир/ $C_6H_5C\equiv CC(RR')OK$	5	44,7
	10	68,4
	15	74,6
	20	77,7
	25	77,9
	30	78,6

ААС ВЭ унумига катализаторлар таркибида фаол компонентлар металл (Na ва K) алькоголятлари миқдорининг кўпайиши билан маҳсулот унумининг ҳам ортиб бориши илмий тадқиқот натижалари асосида

аниқланди. Дастлабки (5 ÷ 10 масс.%) ҳолатларда ВЭ унуми кескин равишда ошган бўлса, катализаторлар 15 ÷ 30 масс.% интервалларда олинганда эса маҳсулот ҳосил бўлиш миқдори сезиларли даражада селектив чиқмаслиги аниқланди.

Умумий ҳолда таъкидлаш керакки, катализатор фаол компонентининг 20% гача ортиб бориши унумнинг ошишига сабаб бўлди. Масалан; активланган кўмир/ $C_6H_5C\equiv CC(RR')ONa$ иштирокида 74,2% унумда, катализатор миқдори янада (25÷30 масс.%) орттирилганда маҳсулот унумида самарадорлик жуда кам ўсиши кузатилди.

Ўрганилган илмий изланишлар асосида ААС гетероген-каталитик усулда ацетилен иштирокида виниллаш реакциясининг энг муқобил шароити топилди, унга кўра жараён 3 соатда, бошланғич моддалар ААС:ацетилен 1:3 нисбатда, ҳарорат $200^{\circ}C$ да олиб борилган ҳолат таклиф этилди. Бунда ААС ВЭ мос равишда юқори унум билан синтез қилинди.

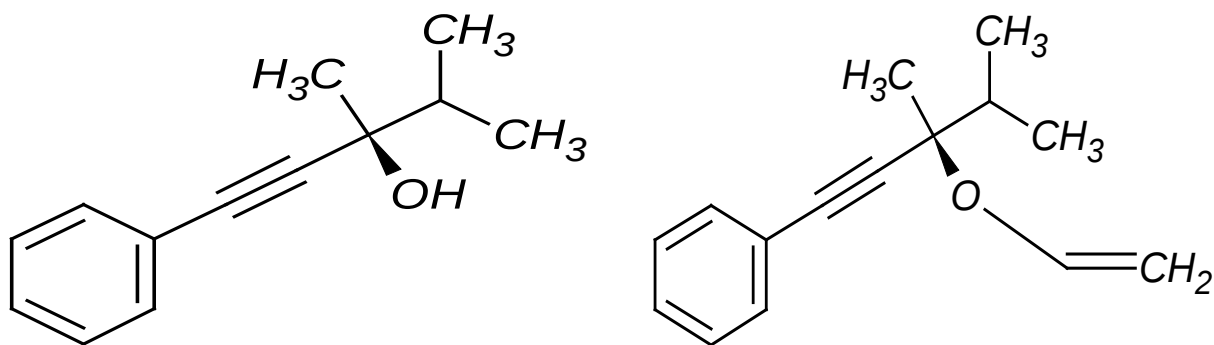
Синтез қилинган маҳсулотларнинг тозаллиги, тузилиши хроматографик ва спектроскопик усулларда таҳлил қилинди.

7-Жадвал

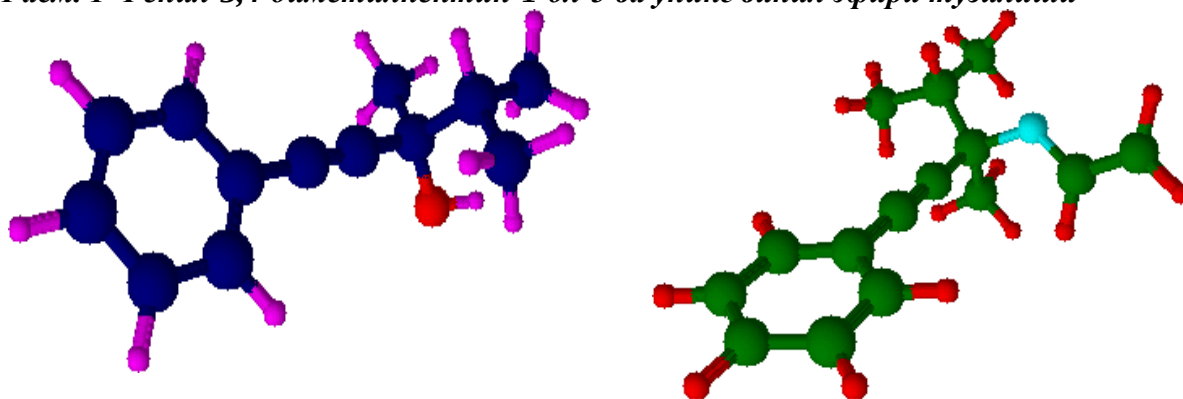
ААС ВЭ таркибининг элемент таҳлили натижалари

	Брутто формуласи	Молекуляр массаси	Аниқланган, %			Ҳисобланган, %		
			С	Н	О	С	Н	О
III	$C_{15}H_{18}O$	214,164	83,96	8,40	7,64	84,12	8,20	7,68

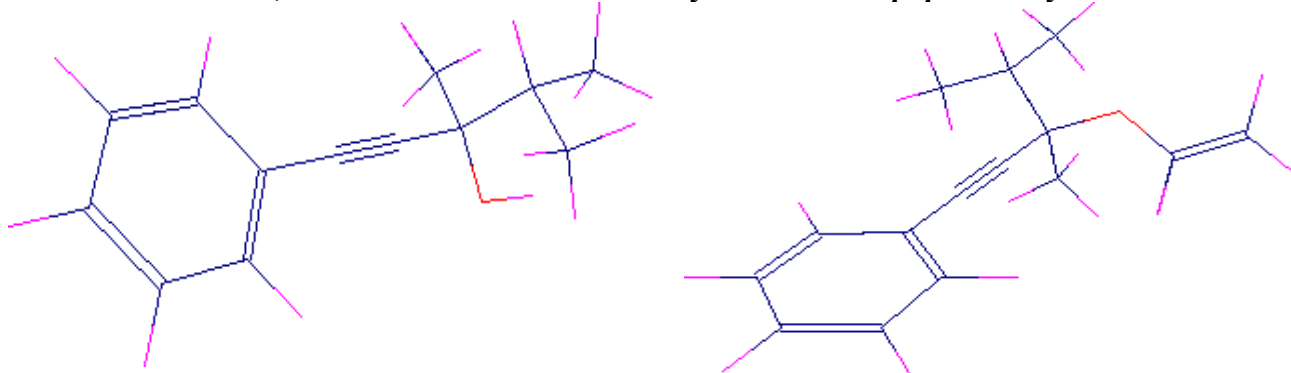
Синтез қилинган ароматик ацетилен спирти ва унинг винил эфири электрон тузилиши ACD/FREE12 дастурида, уларнинг структураси ва молекуланинг 3D тузилишлари ва атомларда зарядларнинг тақсимланиши (1- 3 Расмлар) тадқиқ қилинди, тузилиши эса Tesla BS 567A (100 МГц) ҳамда Specord IR-75 спектрофотометрларида исботланди, таркиби элемент анализ қилинди.



1-Расм. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ва унинг винил эфири тузилиши

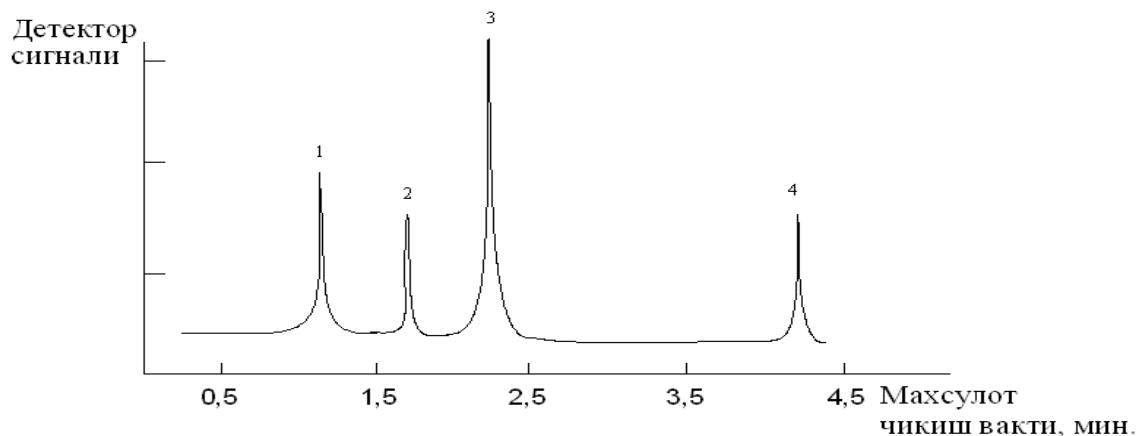


2- Расм. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ва унинг винил эфири 3D тузилиши



3-Расм. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ва унинг винил эфири молекуласи атомларида зарядларнинг тақсимланиши

Синтез қилинган 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфири тозалиги ва унуми газ-суюқлик хроматографиясида аниқланди. Ҳосил бўлган катализат таркибида (4-Расм) реакцияга киришмаган ацетилен спирти, винил эфири ва қолдиқ маҳсулот мавжудлиги аниқланди. 5-Расмда эса синтез қилинган 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфири хроматограммаси берилган.



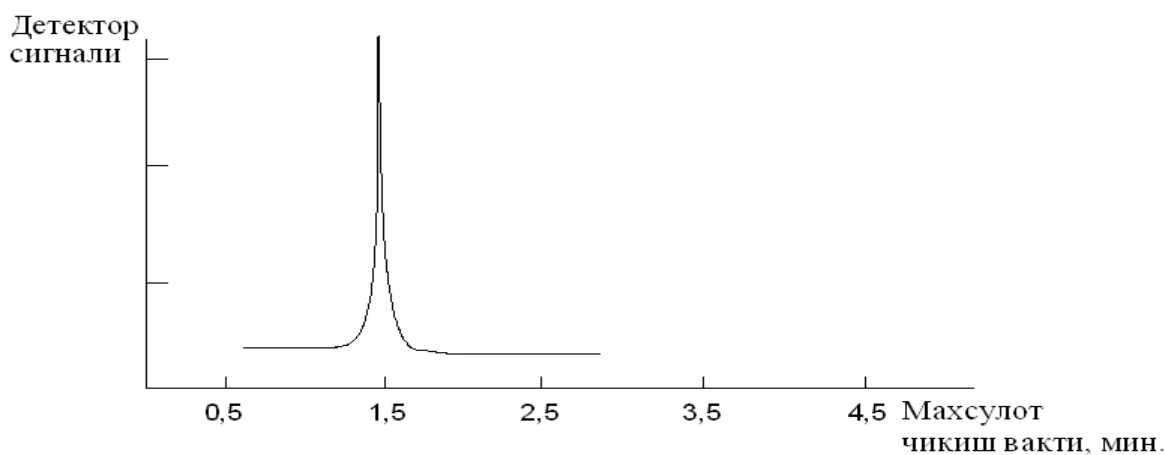
4- Расм. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ва ацетилен реакцияси катализати газ суюқлик хроматограммаси

1- 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 винил эфири;

2- 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3;

3- эритувчи – ДМСО;

4- қолдиқ маҳсулот.



5- Расм. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфири газ суюқлик хроматограммаси

4. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфирини олтингугуртли ҳосилалари синтези

Ўзбекистон Республикаси ғоят муҳим стратегик манбалар- нефт ва газ конденсати ва табиий газ бўйича 155 яқин истиқболли конларига эга бўлган табиий заҳираларига бой кам сонли мамлакатлар қаторига киради. Соҳа мутахассислари таҳлилларига асосланиб келажакда Республикамиз эҳтиёжини табиий ёқилғи заҳиралари, жумладан табиий газ, нефт ва нефт маҳсулотлари бўйича 30 йилгача қоплаши аниқланган [65].

Адабиётлардан маълумки нефт таркибидаги олтингугурт бирикмалари микдорига қараб улар учта технологик синфларга, яъни кам олтингугуртли (0,5% гача), олтингугуртли (0,5 дан 2,0% гача) ва кўп олтингугуртли (2,0% дан юқори) бўлинади [66]. Одатда нефт маҳсулотларининг қуйи ҳароратли фракцияларида олтингугурт микдори камроқ, қанчалик фракция оғирлашиб борса олтингугурт микдори ҳам юқори бўлади. Водород сульфид эса нефтнинг ҳар қандай фракцияларида эркин ҳолатда учрайди, яъни баъзи бир беқарор олтингугурт бирикмалари нефт ва газни қайта ишлашда ҳарорат таъсирида парчаланишидан водород сульфидга айланиб қолади. Бундан ташқари H_2S микдори бензинда 0,002÷0,15%, реактив ёқилғида 0,1%, дизел ёқилғисиди эса 0,2% гача мавжуд бўлиб, улар мотор кучини 10% гача камайтириб, ёқилғиларнинг сарфланишини 12-15% гача кучайтиради [67]. Ёқилғилар таркибида олтингугурт микдорининг ортиши, уларнинг сифатини камайтириш баробарида биосфера флора ва фаунасига экологик жиҳатдан катта зарар етказиб келмоқда. Бундан ташқари меркаптанлар кучсиз кислотали хоссага эга бўлиб нефт ва нефт маҳсулотлари ҳамда табиий газни қайта ишлашда қўлланиладиган турли хил катализаторларнинг ғовақларига ютилиб, уларнинг тезда сифат кўрсаткичини камайтиради, технологик жараёнларда эса металл ва пўлат кувурлари, қурилмалар ва дастгоҳларни коррозия жараёнини келтириб чиқармоқда [68].

Ҳозирги кунда “Шўртангаз” КМ ва “Мубарекнефтегаз” УШК да табиий газ ва нефтни қайта ишлаш асосида турли хил кимё саноати учун зарур бўлган маҳсулотларни, жумладан олтингугурт ишлаб чиқариб, Республикамиз эҳтиёжини тўлалигича таъминлаш баробарида хорижга ҳам кенг масштабда экспорт қилинмоқда.

Маълумки олтингугурт кимё саноати, қишлоқ хўжалиги, фармацевтика ва мудофаа соҳасида асосий хом-ошё маҳсулотларидан бири ҳисобланади. Шундан келиб чиққан ҳолда ушбу ишда нефт ва табиий газни олтингугурт ва унинг бирикмаларидан тозаловчи ингибиторлар

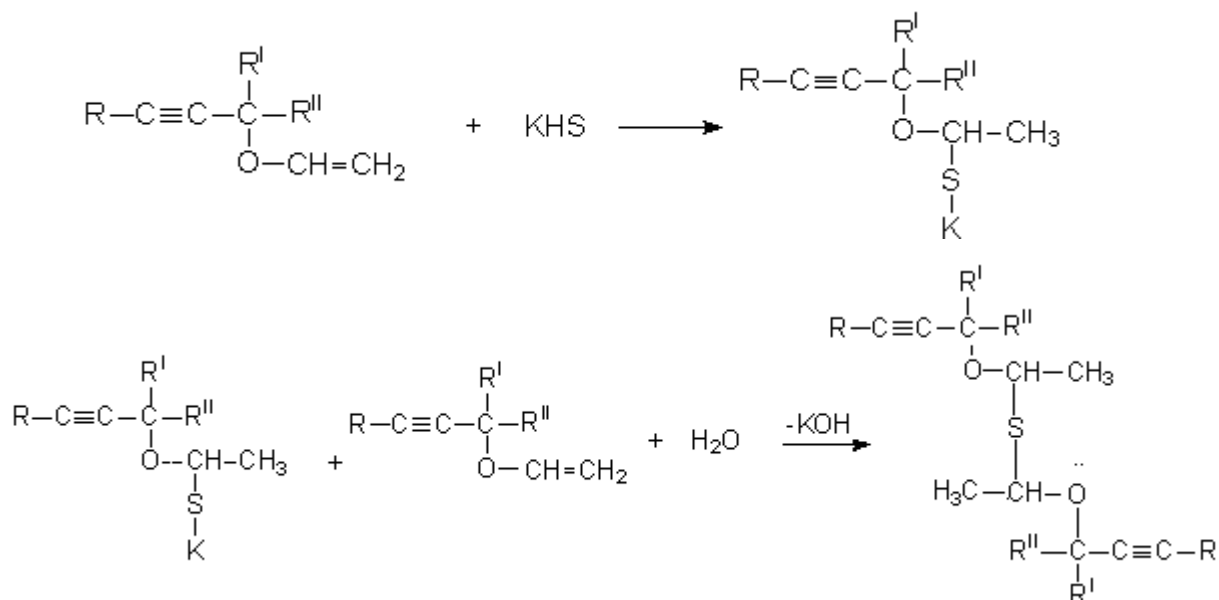
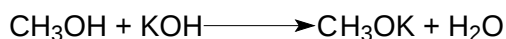
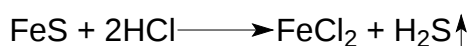
яратиш орқали нефт ва газ маҳсулотлари сифатини ошириш, ҳамда саноатда қимматли мономер ҳисобланган ароматик ацетилен спирти- 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфирининг олтингугуртли ҳосилаларини синтез қилиш тадқиқ қилинди.

Биз ушбу илмий ишимиз орқали Нефт ва табиий газ таркибида мавжуд олтингугурт бирикмалари- H_2S , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, R-S-R^1 , R-S-S-R^1 , тиофен, бензотиофен каби кучсиз кислотали муҳитда металллар кимёвий коррозиясини келтириб чиқарувчи компонентлардан тозаловчи ингибиторлар яратиш, уларни синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилган, жараён боришига таъсир қилувчи омиллар системали таҳлил қилдик.

“Мубарекнефтегаз” УШК тизимида бўлган “Ўртабулоқ”, “Денгизкўл” ва “Хаузак” конлари таркибида олтингугурт ва унинг ҳосилалари миқдори 4,5-5,0% гача, “Қорақум”, “Памук”, “Алан”, “Зеварда” ва “Кўкдумалоқ” сингари конларда эса олтингугурт ва олтингугурт бирикмалари миқдори 0,08 дан 0,1% атрофида мавжуддир [62].

Нефт ва табиий газни қайта ишлашда уларни олтингугуртни бирикмаларидан тозалаш, ажратиб олиш, қуриштириш ва истеъмолчиларга жўнатишда фойдаланиладиган ва қўлланиладиган технологик жараёнларни бошқаришда, уни назорат қилишда олтингугурт ва унинг бирикмаларининг салбий таъсир этиши кузатилмоқда. Шундан келиб чиққан ҳолда ацетилен спирти- 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 винил эфирини ишқорий муҳитда нефт ва нефт маҳсулотлари, ҳамда табиий газ таркибидаги водород сульфид билан гидросульфидлаш реакцияси олиб борилди ва юқори унум билан тиодигликол эфирлар синтез қилишга эришилди. Бунда водород сульфид Кипп аппаратида FeS га концентрланган хлорид кислота таъсир этириб олинади ва шиша най орқали системага юборилади.

Ацетилен спиртининг винил эфири олтингугуртли ҳосилалари ишқорий шароитда синтез қилиш реакцияси адабиёт манбаларига таянган ҳолда қуйидагича таклиф қилинди.



Бу ерда: $\text{R}^{\text{I}} = -\text{CH}_3$, $\text{R}^{\text{II}} = \text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7$.

Ацетилен спирти винил эфирининг водород сульфид билан реакциясида юқори унум билан тиодигликол эфир синтез қилиш мақсадида маҳсулот ҳосил бўлишига турли хил омилларнинг, жумладан ҳарорат ва катализатор табиати таъсири ўрганилди.

Жадвалдан кўриниб турибдики, фойдаланилган катализаторлар орасида асослиги нисбатан юқори бўлган калий ишқори қўлланилган ҳолатларда барча ҳароратларда маҳсулот унуми литий ва натрий ишқорларига қараганда юқори чиқиши аниқланди. Жараёнда ишқорлар спирт билан таъсирлашиб алькоголятлар ҳосил қилади, аммо улар орасида каталитик фаоллиги юқори бўлган калий алькоголяти водород сульфид билан осон таъсирлашиб KHS тузини ҳосил қилади. LiHS ва NaHS га нисбатан KHS АС ВЭ молекулалари билан бирикиш реакциясига осон ва тез киришиб дастлаб оралик металл комплексларга айланади ва у сув

таъсирида гидролизланиб системадаги АС ВЭ билан тиодигликолламга айланади. Эритмада қолган КОН яна эритувчи метанол билан алькоголят ҳосил қилиб, реакциясининг боришини тезлаштиради, бу эса маҳсулот унумининг ортишига олиб келади.

Ҳарорат 30°C да маҳсулот унуми 20 ва 40°C га қараганда юқори чиқиши кузатилди. Реакция паст ҳароратда олиб борилганда ишқорларнинг спиртларда эриши қийинлашади, ҳарорат 60°C да эса ишқорлар спиртларда жуда яхши эрийди, аммо юқори ҳароратда алькоголятларнинг гидролизга учраши осонлашади, бунинг натижасида водород сульфиднинг алькоголят молекулаларидан металл ионларини ўзига тортиш қобилияти камайиб, маҳсулот унумига салбий таъсир этади.

8-Жадвал

Тиодигликол эфирлар унумига ҳарорат ва катализатор табиати таъсири (реакция давомийлиги 10 соат, эритувчи этанол)

Катализатор	Ҳарорат, $^{\circ}\text{C}$	Маҳсулот унуми, %
LiOH	0	15,3
	20	29,7
	30	31,3
	40	31,0
NaOH	0	23,6
	20	47,6
	30	53,5
	40	52,9
KOH	0	32,4
	20	59,8
	30	64,6
	40	64,1

Адабиётлардан маълумки ҳар қандай кимёвий реакцияларда, айниқса органик синтезда жараённинг боришида, маҳсулот унумининг юқори чиқишида, қўшимча ва қолдиқ маҳсулотлар миқдорини камайтиришда эритувчининг роли муҳим аҳамиятга эгалигини эътиборга олган ҳолда АС ВЭ гидросульфидлаш жараёни турли хил эритувчилар иштирокида ўрганилди (9-жадвал).

9-Жадвал

**Тиодигликол эфирлар унумига реакция давомийлиги ва
эритувчилар табиати таъсири (ҳарорат 30⁰С, катализатор КОН)**

Эритувчи	Реакция давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %
Диэтилэфир	4	18,0
	6	23,5
	8	30,7
	10	39,0
	12	31,0
Этанол	4	43,9
	6	52,2
	8	58,1
	10	64,6
	12	61,4
Метанол	4	54,7
	6	62,0
	8	67,1
	10	75,5
	12	71,0

Жадвалда келтирилган илмий-тадқиқот натижаларига кўра, АС ВЭ ишқорий муҳитда каталитик гидросульфидлаш реакцияси метанол эритмасида олиб борилганда энг юқори унум билан олтингугуртли ҳосилалар синтез қилишга эришилган. Маълумки ишқорларнинг диэтилэфирда эрувчанлиги жуда пастлиги сабабли ушбу реакцияда ҳам тиодигликоллар кам миқдорда ҳосил бўлган, этанол ва метанолда эса ишқорлар осон эрийди ва жараённинг боришида асосий рол касб этадиган алькоголятлар ҳосил қилади ва улар H_2S билан таъсирлашиб винил эфирлар молекуласидаги қўшбоғнинг π -боғига ҳужум қилувчи, барқарор металлларнинг гидросульфидларини ҳосил қилади. Гидросульфидлар эса винил ҳосилалар билан бирикиш реакциясига осон киришиб, юқори унум билан тиодигликол эфирлар ҳосил қилади.

ААС ВЭ гидросульфидлаш жараёнида уларнинг тиодигликоли катализатор КОН ишқорида фойдаланилган энг юқори чиқиши аниқланди.

3-жадвалда катализатор КОН миқдорининг маҳсулот унумига таъсири тадқиқ қилинди.

Катализатор КОН массаси винил эфир массасига нисбатан 10-40% оралиғида АС ВЭ гидросульфидлаш реакцияси олиб борилганда маҳсулот унуми этанолга нисбатан метанол эритмасида юқори чиқиши аниқланди. Катализатор миқдори яна 10% га оширилса АС ВЭ нинг оралиқ металл комплекслари, ацетиленидлар ва ортикча алькоголятлар ҳосил бўлиши натижасида маҳсулот унуми қисман камаяди. Жараёнда алькоголятлар миқдорининг ошиб кетиши, реакция боришини қийинлаштирибгина қолмай кўп миқдорда эритувчи сарфланишига олиб келди, ҳамда системадан тиодигликол эфирлари ажратиб олиш ва тозалашга тўсқинлик қилди.

10-Жадвал

Тиодигликоллар унумига эритувчи табиати ва катализатор миқдори таъсири (реакция давомийлиги 10 соат, ҳарорат 30°C)

Эритувчи	Катализатор миқдори, %	Маҳсулот унуми, %
Этанол	10	39,3
	20	55,8
	30	64,6
	40	60,1
Метанол	10	43,5
	20	71,0
	30	75,5
	40	73,6

Синтез қилинган маҳсулотнинг квант-кимёвий хоссалари, тузилиши ва тозаллиги физик-кимёвий усуллар ёрдамида ўрганилди, таркиби элемент анализ қилинди (11-Жадвал).

Синтез қилинган ароматик ацетилен спери винил эфирининг олтингугуртли ҳосиласи молекуласининг фазовий тузилиши, молекулаларда зарядларнинг ва электрон зичликнинг тақсимланиши ўрганилган, бирикмаларнинг квант-кимёвий катталиклари аниқланган,

жараёнларнинг муқобил шароит топилди, тузилиши, тозалиги ва таркиби физик-кимёвий усулларда аниқланди.

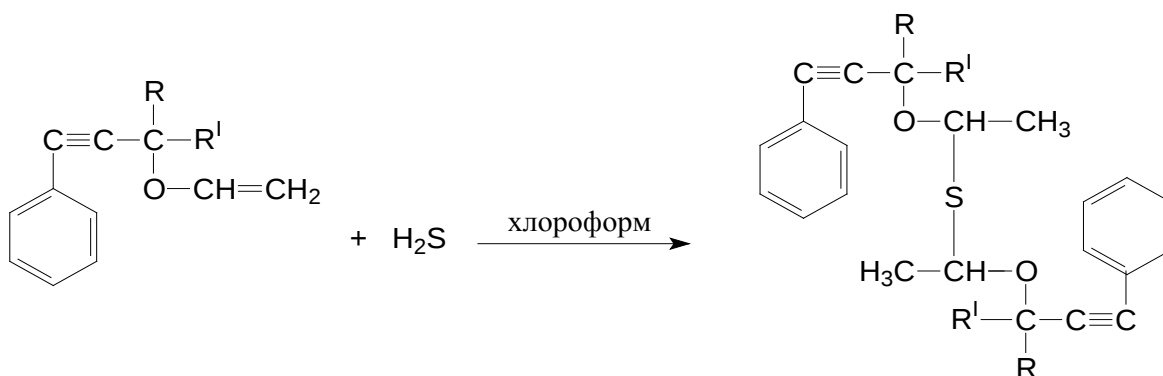
11-Жадвал

Ацетилен спиртлари винил эфирлари олтингугуртли ҳосилалари элемент таҳлили натижалари

Бирикма номи	Брутто формуласи	Молекуляр массаси, г/мол	Аниқланган, %				Ҳисобланган, %			
			С	Н	О	S	С	Н	О	S
VIII	C ₃₀ H ₃₈ O ₂ S	462,686	77,88	8,28	6,92	6,93	77,92	8,13	6,97	6,98

Винил эфирлар молекуласида қўшбоғ сақлаганлиги сабабли уларнинг кимёвий хоссалари турли туман бўлади, жумладан Марковников қондасига мос равишда H₂S билан кислотали шароитда бирикиш реакциясига киришиб юқори унум билан тиодигликоллар ҳосил қилади.

Реакция схемаси қуйидагича таклиф қилинди.



Бу ерда: $R = -CH_3$, $R' = \text{изо}-C_3H_7$

Ароматик ацетилен спирти- 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфирини гидросульфидлаш жараёни эритувчи хлороформ иштирокида 20-80⁰С ҳароратда турли хил вақт давомида ўрганилди. Бунда винил эфирнинг полимерланиб кетмаслиги учун гидрохинон қўлланилди, бунда гидрохинон ароматик ацетилен спиртининг винил эфири билан кучсиз донор-ацептор боғ орқали боғланган комплекс ҳосил қилиб, унинг водород сульфид билан реакциясининг бориши учун фаоллашган марказ ҳосил қилиб маҳсулот ҳосил бўлиш селективлигини оширади. Маълумки винил эфирлар нейтрал муҳитда (pH≥7,0), паст ҳароратда осон гидролизга

учраши натижасида улар дастлаб полиацеталлар, сўнгра спиртлар ва альдегидларга айланиб қолади. Шундан келиб чиққан ҳолда системада танланган винил эфирнинг гидролизланишини олдини олиш мақсадида катализатор сифатида концентрланган сульфат кислотадан фойдаланилди. Реакцияда билан водород сульфид эритмаси винил эфирлар билан таъсирлашиб тиодигликолга айланиш баробарида, эритмада ортикча сув пайдо бўлиб винил эфирни гидролизлаб, қисман спиртга айланади, концентрланган сульфат кислота эса сувни ўзига тортиб олиб Дина Старка пробиркасига йиғила бошлайди, бу эса жараёни боришини бошқариш, назорат қилиш имкониятини беради ва маҳсулот унумининг ортишига олиб келади.

Ароматик ацетилен спирти винил эфирининг водород сульфид билан реакциясида маҳсулот унумига реакция давомийлиги ва ҳарорат таъсири ўрганилди. Эритувчи сифатида хлороформ, катализатор конц. H_2SO_4 дан фойдаланилди. Реакция 2÷10 соат, 20÷80°C ҳароратларда олиб борилди, полимерланишига қарши гидрохинон қўлланилди.

Тадқиқот натижалари таҳлил қилинганда реакция давомийлиги 2 соатдан 6 соатга узайтирилиши, ҳарорат эса 20 дан 40°C га кўтарилиши билан маҳсулот унуми энг юқори чиқиши аниқланди. Ҳароратнинг янада оширилиши эса унумнинг сезиларли даражада камайишига олиб келди. Бунда ҳарорат 80°C да кўтарилганда системадан эритувчи миқдорининг камайиши натижасида ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларининг гидролизга учраши ҳисобига тиодигликол унумида камайиш, қўшимча маҳсулотлар- спиртлар, альдегидлар, олтингугурт ва полимерланиб қолган (смоласимон) винил эфирнинг миқдорида ўсиш кузатилди. Жараёнда ҳосил бўладиган оралик ва қўшимча маҳсулотларни қайта ишлаш ва бошланғич маҳсулотларни ажратиб олиш мураккаб технологик жараёнларни талаб қилиб, синтез қилинган маҳсулотларнинг тан нархини ошиб кетишига, кутилаётган иқтисодий самарадорлигининг камайишига олиб келди.

12- Жадвал

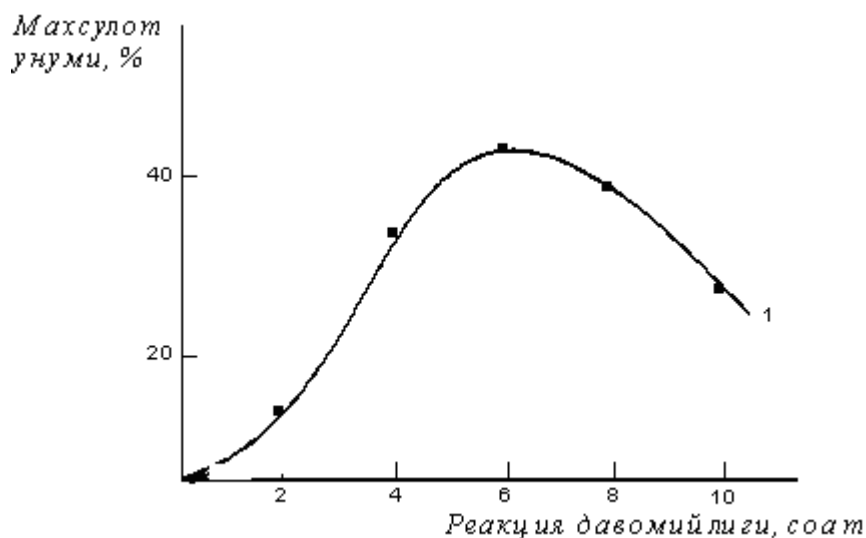
**Маҳсулот унумига ҳарорат ва реакция давомийлиги таъсири
(эритувчи хлороформ, катализатор конц. H_2SO_4)**

Ҳарорат, $^{\circ}C$	Реакция давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %
20	2	6,7
	4	14,8
	6	26,3
	8	19,3
	10	17,0
40	2	20,3
	4	28,8
	6	41,3
	8	32,4
	10	24,7
60	2	13,2
	4	20,7
	6	33,4
	8	27,6
	10	21,8
80	2	6,0
	4	7,4
	6	9,3
	8	7,1
	10	11,1

Реакция давомийлигининг жараёнга таъсирини қуйидагича изоҳлашимиз мумкин. Жараён 6 соатда олиб борилганда барча ҳароратларда унумининг юқори чиқиши аниқланди, реакция давомийлиги 80- 10 соатларда олиб борилганда эса ароматик ацетилен спирти винил эфирининг полимерланиши ва ҳосил бўлган тиодигликол системада ҳосил бўлган оралиқ маҳсулотлар билан аралашган ҳолатда узоқ вақт қолиб кетиши натижасида смоласимон массага айланиб қолади. Смоласимон массанинг таркиби турли физик-кимёвий усуллар ёрдамида ўрганилганди, аммо ундан тоза бирикмаларни ажратиб олиш самарадорлиги жуда паст бўлганлиги сабабли чиқинди маҳсулот сифатида қаралди.

Органик синтезда реакциянинг боришига эритувчилар таъсири муҳим аҳамият касб этишини ҳисобга олган ҳолда гидросульфидлаш реакцияси бензол, хлороформ ва диэтилэфир эритмаларида олиб борилди (Расм).

6-Расмда тасвирланишича танланган эритувчилар орасида қутбилиги юқори бўлган, мустаҳкам комплекслар ҳосил қилмайдиган апротон эритувчи- хлороформда маҳсулот унуми максимум чиқиши кузатилди. Гидросульфидлаш реакцияси 60°C ҳароратда олиб борилганда системадан диэтилэфирнинг чиқиши (диэтилэфир қайнаш ҳарорати 34°C) ҳисобига эритмадаги ароматик ацетилен спирти винил эфири полимерланиши ва гидролизланишидан тиогликолнинг ҳосил бўлиш унумдорлиги камайиши кузатилди.



1- хлороформ, 2- бензол, 3- диэтилэфир

6-Расм. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-тиодигликол винил эфирини гидросульфидлаш реакциясида маҳсулот унумига реакция давомийлиги ва эритувчилар табиати таъсири (катализатор H_2SO_4 , ҳарорат 60°C)

Тадқиқот натижалари асосида ароматик ацетилен спирти винил эфирини кислотали муҳитда гидросульфидлаш реакцияси учун энг муқобил шароит қилиб ҳарорат 40°C , реакция давомийлиги 6 соат, эритувчи хлороформ, бошланғич мол миқдори 1:5 нисбатда олинган ҳолат

танланди. Бунда тиодигликол мос равишда 41,3% максимум унум билан синтез қилинди.

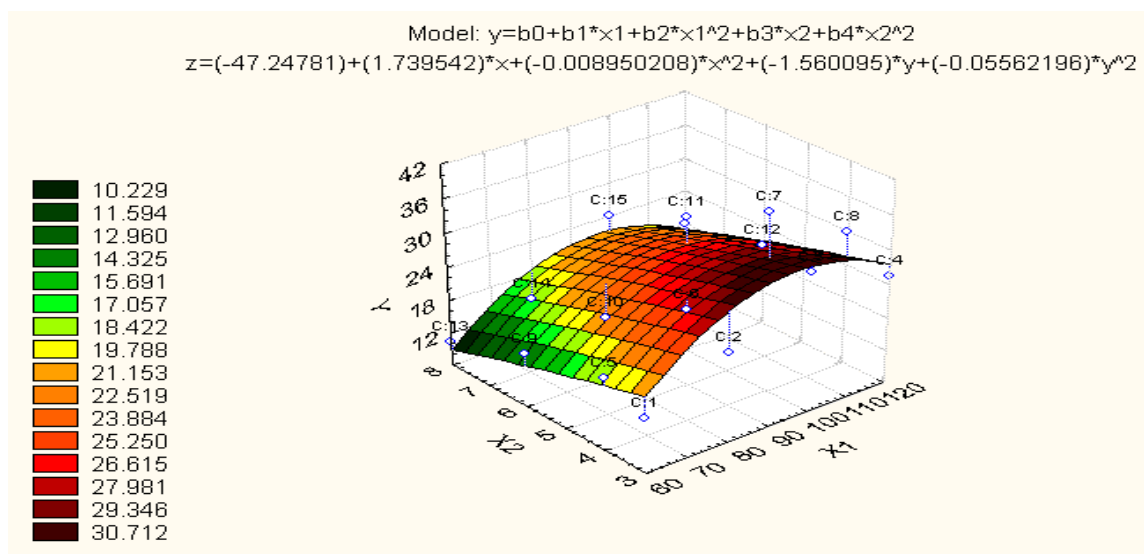
Синтез қилинган ароматик ацетилен спиртининг винил эфири тиодигликоли резина ва резина маҳсулотларининг паст ҳароратда букилувчанлигини оширувчи оралиқ тикувчи агент сифатида қўллашга тавсия этилди.

5. 1-Фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ва унинг винил хосилалари жараёнини математик моделлаштириш

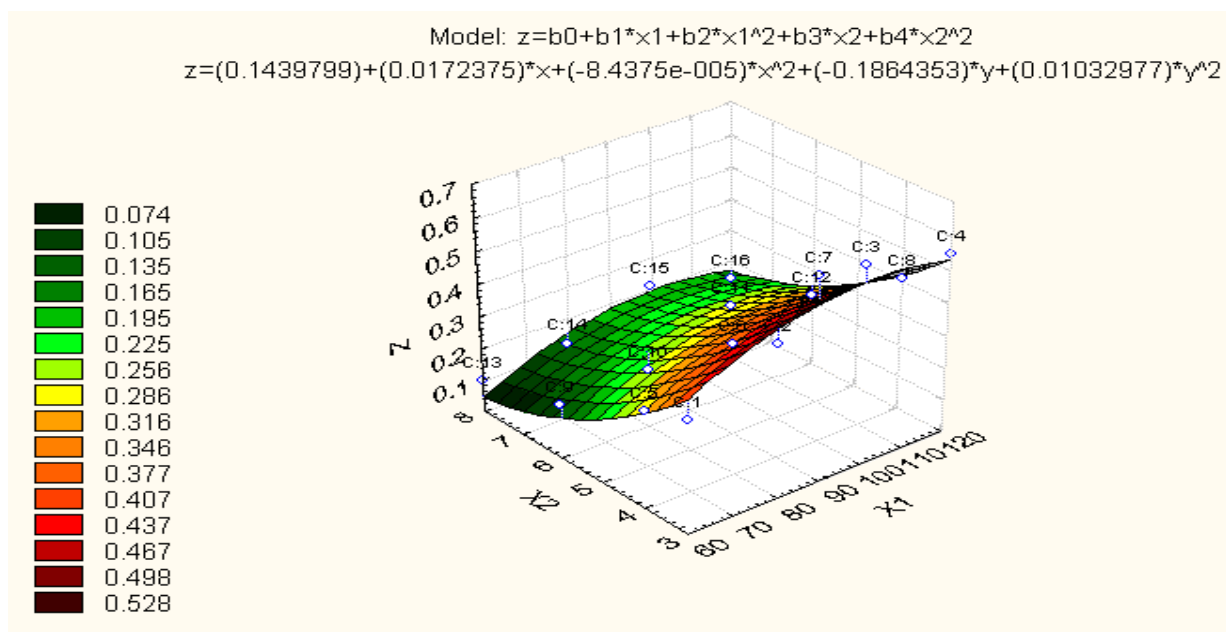
Тажриба натижаларини таҳлил қилишда, синтез қилинган маҳсулот унумига ёки реакция тезлигига турли хил омилларнинг биргаликдаги таъсирини аниқлашда реагентларнинг кванто-кимевий курсаткичларидан ташқари жараённинг математик моделлаштириш ҳам муҳим ўрин тутди [69, 70].

Ацетилен спиртларини виниллаш жараёни мурраккаб реакция ҳисобланади, бунда катализатор табиати ва миқдори, ҳарорат эритувчи табиати, системанинг асослилик хусусияти, ацетилен берилиш тезлиги, эрувчанлиги ва бошқа омиллар реакция тезлиги ва маҳсулот унумига бир пайтда турлича таъсир қилади. Ушбу ҳолатларни оптималлаштириш мақсадида 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни виниллаш реакциясида лобаротория шароитида олинган тажриба натижалари STAT дастури ёрдамида математик моделлаштириш. Бунда мақсадли функция сифатида 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни винил эфири унум ва реакция тезлиги олинади. Ишчи функцияси сифатида эса ҳарорат ва реакция давомийлиги танланди. Қуйидаги расмларда 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 ни винил эфири унумига ҳарорат ва реакция давомийлиги синергетик таъсирни уч ўлчамли фазовий иконограммаси (7-расм) келтирилган. Бунда таъсир қилувчи омилларнинг ўрганилган интервалида ҳоҳлаган нуқтасида маҳсулот унумини аниқлаш мумкин бўлади. Бу эса ўлчамлар сонини камайтиришга ва мақсад функциясига нисбатан оптимал шароитини топишга имкон беради. 10-расмда эса 1-фенил-3,4-

диметилпентин-1-ол-3 ни винил эфири ҳосил бўлиш реакцияси тезлигига ҳарорат ва реакция давомийлиги синергетик таъсири кўрсатилган (8-расм).



7-Расм. 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфири синтези жараёнининг математик моделлаштириш иконограммаси



8-Расм. Реакция давомийлиги ва ҳароратнинг реакция тезлигига таъсири иконограммаси (1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфири синтези)

ХУЛОСА

1. Биринчи марта Фаворский, Гриньяр-Иоич ва диазотирлаш усуллари ёрдамида ароматик ацетилен спирти- 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 синтез қилинди.
2. Синтез қилинган 1-фенил-3-метилбутин-ол-3 ни гомоген ва гетероген каталитик усулда “Навоийазот” ОАЖ да ишлаб чиариладиган маҳаллий маҳсулот- ацетилен иштирокида виниллаш жараёни ўрганилди.
3. Ароматик ацетилен спирти винил эфирини табиий газ таркибида мавжуд бўлган водород сульфид билан ишқорий ва кислотали шароитда гидросульфидлаш реакцияси тадқиқ қилинди ва жараённинг энг муқобил шароити топилди..
4. Синтез қилинган маҳсулотлар унумига таъсир қилувчи омиллар: бошланғич моддалар мол миқдори, реакция давомийлиги, ҳарорат ва катализаторлар (LiOH , NaOH , KOH) ва эритувчилар табиати таъсирлари системали равишда таҳлил қилинди ва барча жараёнлар учун энг муқобил шароитлар топилди, олинган натижалар назарий таҳлилларга мос келиши исботланди.
5. Синтез қилинган бирикмаларнинг квант-кимёвий ҳисоблашлари амалга оширилди, молекулаларнинг фазовий ҳолати, заряд ва электрон зичлигининг тақсимланиши аниқланди, ҳамда жараёнларнинг бориши математик моделлаштирилди. Ушбу реакцияларнинг бориш механизми адабиётларга асосланган ҳолда таклиф қилинди, тузилиши ПМР- ва ИҚ- спектрлар ёрдамида исботланди, тозалиги ЮҚХ усулларда аниқланди.
6. Ароматик ацетилен спирти- 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 нинг винил эфири водород сульфид билан осон реакцияга киришиб, нефт ва табиий газ таркибидаги олтингугурт ҳосилалари миқдорини камайтириши мумкинлиги ҳақидаги илмий фикрлар таклиф этилди.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. Тверцители И.М., Микадзе Ш.Г., К вопросу о механизме реакции Фоворского // Докл. АН СССР. -1993.Т.89.№5.с.861-864
2. Султанов Н.Т., Мамедов М.К., Мехтиев С.Д., Рустамов М.И. Винилирование уксусного альдегида.//Азарб.хим.ж.1971.№3.с. 46-50
3. Кириллова Л.П., Речкина А.В., Вершагин Л.И. Синтез вторичных ацетиловых спиртов.Жорх.1971.7.№12. 2469-2470 С.
4. А.С. 6233850 СССР.Кл.С 07, С33/04, С29/00. Способ получения ацетиленовых спиртов/ А.А.Теворкян, А.С.Меликян, П.И.Козорян, Ю.М.Бражин, С.К.Огородников, Ю.И.Смолин//РЖХим. 1983. 10 Н31 П.
5. Пат. 1077 ГДР. Способ получения ацетиленовых спиртов/Долль Призе // РЖХим. 1957. 2069 П.
6. Пат.3082260 США.Кл.260-638. Способ получения ацетиленовых спиртов/ Tadesh, Robert J., Russel James P. // РЖХим. 1965. 5Н30 П.
7. Пат. 2712560 США. Получения алкинолов // РЖХим. 1956. 62718 П.
8. Пат. 217440 Австр. Получения вторичных алкинолов.// РЖХим. 1962. 20 Л24 П.
9. Пат. 927687 ФРГ. Спосов получения спиртов ацетиленового ряда / Реппе, Фридрих // РЖХим. 1956.48230 П.
- 10.Ногайдели А.И., Ткашелашвили Р.Ш., Хитарашвили И.С. Конденсация ацетилена с кетонами и альдегидами в паровой фазе в присутствии едкогоготатра нанесенного на активированном гумбрине // Ж.прикл.х. 1968. 41.№ 6.с.1358 1360 .
- 11.А.С. 14/ Б 83 СССР. Способ получения ацетиленовых спиртов/ Комаров Н.В., Шостаковский М.Ф., Ярош О.Г.// РЖХИМ. 1962.20 Л25.
- 12.Репе. Этилирование .// Ann.Chim/1956. № 596-Bd/C/25-38.
- 13.Превост, Сечен, Шовелье, Валетт, Гут, Катала, Гадмор. Исследование некоторых реакций оксиалкилирования. II. Оксиалкилирование в бензоводной среде. // Bull. Sjc. France / 1954. P.981-982.

14. Джонс, Скаттебель, Уайтинг. Исследование Производных ацетилена. Част VI / Получение и применение для синтезов этинилмагнийбромида. / J. Chem. Soc. 1956. P.p.4765-4768. // РЖХим. 1958.3257.
15. Jwai Zssci, Vura Vasuo, Konotsuke Takio, Tomita Kazuo. Изучение ацетиленовых соединений. VIII. Синтез ацетиленовых спиртов. IX. Абсолютная конфигурация ацетиленовых спиртов / J. Phamac. Soc. Japan // РЖХим. 1965. 10 Ж 100.
16. Курчатова Г.П., Лаумянскас Г.А., Красильникова Г.К. Мозолис В.В., Кальвямите В.И. // В сб.: «Вопросы химии терпенов и терпеноидов». Вильнюс. 1960. с.65-72 .
17. Маленок И., Сологуб И. // Синтез гексилфенил-ацетилен карбинола // Журнал органической химии. 1940. Т. 10.2.с. 150-153 .
18. Sodi Kenso, Niwa Seiji. Каталитические ассиметрические синтезы оптически активных спиртов / 1989. № 3. P.481-484. // РЖХим. 1989. 17 Ж 28.
19. Landor S.R., Miller B. J., Tnatchell A,R. Ассиметрические синтезы. V Абсолютная конфигурация некоторых ацетиленовых спиртов // J. Chim. Soc. 1971. Chem. № 12. P.2339-2341 // РЖХим. 1971. 24. М 35.
20. Nishizawa M., Vamoda M., Nouri R. Высоко энантиоселективное восстановление алкиниловых кетонов с помощью бинафтолмодифицированного алюмогидридного реагента. Ассиметрический синтез некоторых феромонов насекомых / Tetrahedron left 1981. Vol. 22. № 3. P.247-250 // РЖХим. 1981. 14Е 194.
21. С.С.Ковальская, Н.Г.Козлов, Е.А.Дикусар. Синтез в реакция Риттера 2-эндоэтил- 1,7,7-триметил 4, 2 –экзоэтинил-5,5,6-триметилцикло [2.2.1] гептан-2-олов. Журнал органической химии. 2000.36.Т.3, с. 399-405.
22. И.А.Балова, С.Н.Морозкина. С.В.Воскресенский, Л.А.Ремизова. Последовательные реакции диацетиленов: «Ацетиленовая молния» и оксиалкилирования альдегидов лития 1,3-диинов как путь синтеза α и

- β-длинноцепных диацетиленовых спиртов. // Журнал органической химии. 2000. 36 Т.10 С.1466-1473.
- 23.С.А. Щелкунов, О.А.Сиволобова, С.О.Матаева. Д.Б.Минбаев, З.М.Мулдахмедов. Взаимодействие реактивов Гриньяра с 2-метил-4-хлорбут-3-ин-2-олом в средах, заменяющих диэтиловы эфир. // Журнал органической Химии. 2001. 37.Т.1 с.17-20 .
- 24.Е.А. Дикусар, Н.Г.Козлов, К.Л.Майсейчук R(-) и S (+) –карвон в синтезе оптически активных спиртов простых эфиров и дихлоркремний содержащих производных. // Журнал органической химии. 2002. 38 Т. 10 с. 1493-1496 .
- 25.Е А.Дикусар, Н.Г.Козлов, К.Л.Майсейчук. Комфора и изокомфанон в синтезе дизамещенных ацетиленовых спиртов, простых и сложных эфиров. // Журнал органической химии. 2002 38.Т.с.202-206 .
- 26.Е А.Дикусар, Н.Г.Козлов, К.Л.Майсейчук, В.И.Поткин. Третичные ацетиленовые спирты на основе 1-октадецина. // Журнал органической химии. 2002. 38 Т. с.1144-1147 .
- 27.В.И.Поткин, Е.А.Дикусар, Н.Г.Козлов. Перекисные ацетиленовые спирты и диолы на основе фенилацетилена и 2-метил-3-бутин-2-ола.// Журнал органической химии. 2002. Т.38.№ 9.с. 1316-1317.
- 28.Kang Yong- Fend, Luiu lei, Wang Bui, Yang Wen-Jin, Zhou Yi-Fing. Использование бифункциональных каталитических систем в асимметрическом присоединении алкилцинкка к альдегидам.//РЖХим. 2005. 11-19 ж.48.
- 29.Cjzzi Pier Diorgio. Энантиоселективное алкинировании кетонов, катализируемое Zn комплексами. // РЖХим. 2004. 01-19 ж.38.
- 30.Pater Samir K., Py Sandrine, Pandya Shanshi U, Chavant Pierre Y., Vallee Yannick. Диастереоселективное присоединение терминальных алкинов к хиральным нитронам: ассиметрический синтез пропаргиловых N-гидроксиламинов // РЖХим. 2005. 07-19 ж.66.

31. Ohmori Ken, Hachisu Yashifumi, Suzuki Tanakao, Suzuki Keisuke. Синтез стереоченных треть-спиртов через гидроалюминарование, област применения. // РЖХим. 2004.11-19 ж.25.
32. Новокшонова М.А., Медведова А.С., Афонин А.,В., Сафронова Л.П. Необычная димеризация ацетиленовых γ -гидроксиальдегидов. // РЖХим. 2005. 09-19 ж.132.
33. Nakamura Shuichi, Kusada Shinya, Kawamura Kiyoshi, Toru Takeshi. Получение оптически чистых пропиловых и аллиловых спиртов из-2-(триметилсинил) винилсульфоксидов как хиральных синтонов этинильного аниона: расчетные исследования по реакции элиминирования 2-(триметилсинил) винилсульфоксидов. // РЖХим. 2004. 21-19 ж.12.
34. Alcaide Benito, Almendros Pedro, Aragonillo Cristina, Rodriguez-Acebes Raquel. Новые аспекты химии карбонил лактамов в присутствии индия // РЖХим. 2005. 14-19 ж.38.
35. Л.А.Опарина, М.Я.Хилько, Н.А.Ченишева, С.И.Шайхудинова, Л.Н.Паршина, Th. Preiss, J.Nehelmann, Б.А.Трофимов. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. XIV. Винилирование диолов в системе CsF-NaOH . // Журнал органической химии. 2005. 41.Т.5.с 77-82 .
36. А.А.Опарина, С.И.Шайхудинова, Л.Н.Поршина, О.В.Высоцкая, Th. Preiss, J. Henkelmann, Б.А.Трофимов. / Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. XIII. Системы, содержащие фторид цезия- эффективные катализаторы винилирования алканолов. // Журнал органической Химии. 2005. 41.Т.5. с.672-675 .
37. Паршина Л.Н., Опарина Л.А., Горелова О.В. Preiss Th., Henkelmann J., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. VII. Винилирование некоторых спиртов с ацетиленом. // Журнал органической Химии. 2001. 37.Т.993 бет.

- 38.Опарина Л.А., Паршина Л.Н., Хилько М.Я., Горелова О.В., Th. Preiss, J.Nehelmann, Б.А.Трофимов Винилирование спиртов ацетиленом при повышенном давлении. // Журнал органической химии, 2001. 39.Т.с.1629 .
- 39.Шостоковский М.Ф. Простые виниловые эфиры. //М.: Изд.АН СССР 1952.с. 280.
- 40.Б.А.Трофимов. Гетероатомные производные ацетилена. Новые мономеры, реагенты и полупродукты. // М.: Наука. 1981. с.319 .
- 41.Михантиева О.Н., Михатьев В.Б., Понов Н.А., Розе Д.Д. Ацетилен: реакции и производные.// Авт. свид.620472 (1977) СССР // Б.И.1978, №37.
- 42.Трофимов Б.А. Реакции ацетилена в суперосновных средах// Успехи Химии. 1981. 50 Т. с.248-272.
- 43.Трофимов Б.А., Лавров В.И., Опарина Л.А., Паршина Л.Н., Григоренко В.И. Синтез виниловых мономеров. Авт.св.1363770 (1989) СССР // Б.И. 1987 , №43.
- 44.Трофимов Б.А., Лавров В.И., Опарина Л.А., Паршина Л.Н. Каталитическое гидрирование ацетиленовых γ -гликолей. Авт.св.1338327 (1986) СССР // Б.И. 1988 , №9.
- 45.Фаворский А.Е., Шостоковский М.Ф.// Журнал органической химии. 1993.№1.с. 13.
- 46.Лявченко А.И., Супрул В.З. Синтез виниловых соединений аценафтена. В кн.Химия ацетилена. М.Наука.1968.218-222 С.
- 47.Трофимов С.В., Амосова А.И., Михалева Н.К., Гусарева Е.П., Вяльех В. Сб. Фундаментальные исследования. Хим. Наук. «Наука» Новосибирск.1977. 174 С.
- 48.Зиядуллаев О.Э., Нурмонов С.Э., Сирлибоев Т.С. Ароматик винил эфирлар синтези. // Ўзбекистон кимё журнали. -Тошкент.; № 3. 2009. 7-12 б.

49. Трофимов Б.А., Кудрякова Р.Н., Опарина Л.Н., Паршина Л.И., Вийе В.В. Синтез дивиниловых эфиров диолов в системе КОН-ДМСО. // Журнал прикладной химии -1991, Т. 64. Вып 4. 873-877 б.
50. Тарасова О.А., Трофимов Б.А., Амасова С.В. Винилирование ацетиленовых спиртов как промежуточная стадия процесса // Журнал органической химии, 1991., Т. 27., Вып 6. 1172-1176 б.
51. Паршина Л.Н., Соколянская Л.В., Носырова В.В., Скотхейм Т.А., Зефилов Н.С. Анионы олигоэтиленгликолей и их монометиловых эфиров // Журнал органической химии, 1999., Т. 35., Вып 2. 221-227 б.
52. Афонин А.В., Кривден Л.Б., Тарасова О.А., Трофимов Б.А., Снигевская А.М. Гидротационная тримеризация ацетилена в суперосновных средах. // Журнал органической химии, 1991., Т. 27., Вып 6. 1425-1429 б.
53. Зиядуллаев О.Э., Сирлибоев Т.С., Нурмонов С.Э. Фенилацетилен асосида винил эфир синтези // Ўзбекистон кимё журнали. № 5. 2006, 11-15 б.
54. Зиядуллаев О.Э., Сирлибоев Т.С., Нурмонов С.Э. 1-Фенил-3-метилпентин-1-ол-3 асосида янги винил бирикмалар синтези // Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси маърузалари журнали. 2007. №4, 59-64 б.
55. Келлер Р.Э., Рычкова А.Г., Прудниченко Е.К. Виниловые эфиры, их полимеры и сополимеры на основе синтетических спиртов Шебекинского комбината СЖК и ЖК // ЖПХ. 1960. № 12. 2801-2809 б.
56. Трофимов Б.А., Опарина Л.А., Лавров В.И., Паршина Л.Н. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. VII. Винилирование низших спиртов // ЖОрХ. 1995. - Т. 31, вып. 5. 647-650 б.
57. Зиядуллин О.Э., Нурмонов С.Э., Сирлибоев Т.С. Ароматик ацетилен спиртлари асосида янги винил ҳосилалар синтези жараёнига таъсир этувчи омиллар // Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув. 2008 №4, 18-22 б.

58. Юсупова Л.А., Зияев М.А., Зиядуллаев О.Э. Бутин-2-диол-1,4 ни ацетилен билан виниллаш // ЎзМУ Хабарлари, 2010. №4, 104-107 б.
59. Трофимов Б.А., Опарина Л.А., Лавров В.И., Паршина Л.Н. Винилирование аллилового спирта ацетиленом и хлористым винилом в сверхосновных средах // ЖОрХ. 1990. - Т. 26, вып. 4. 725-738 б.
60. Кузнецова С.В., Анисимов А.В., Викторова Е.А. Образование 2,3-дизамещенных фуранов при 3,3.-сигматропной перегруппировке винилфурфуриловых эфиров // ЖОрХ. 1988. - Т. 24, вып. 4. 861-863 б.
61. Волков А.Н., Волкова К.А. Реакции циклизации на основе простых виниловых эфиров и тиоэфиров // Иркутск: «Асприт». 2009. 252 б.
62. Миллер С.А. Ацетилен, его свойства, получение и применение. Ленинград.; Химия, 1969. Т.1. 309 б.
63. www. Chemmed, ru. Yandex. Direct. Исследование возбужденных состояний органических соединений. Авт. Эллинджер М.Ю. -Казань.; - 2008. 2-14 б.
64. Ляпина Н.К. Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов. Москва:. Наука. -1984, 125-129 б.
65. Радионов А.И., Кузнецов Ю.П., Зенков В.В., Соловьев Г.С.. Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов. Москва:. Химия. -1985, 35-42 б.
66. Уильям Д. Леффлер. Переработка нефти. Москва:. Олимп-Бизнес. - 2004, 68-78 б.
67. Ластовника Г.А., Радченко Е.Д., Рудина М.Г. Справочник нефте-переработчика. Ленинград:. Химия. -1986, 124-126 б.
68. Новиков А.А., Федяева И.А. Физико-химические основы процессов первичной переработки нефти газа. Ханты-Мансийск:. -2008, 145-152 б.
69. Кнунянс.И.Л, Бояринов А.Д. Математическое моделирование. Химическая энциклопедия. Москва:. -2008, Том 3. 1454-1465 б.

70. Фурсова П.В., Левич А.П. Математическое моделирование химических процессов. Проблемы окружающей среды (обзорная информация ВИНТИ). Самара:.. -2002. № 9, 28-39 б.

ИЛОВА