



ISSN 2181-1296

ILMIY AXBOROTNOMA

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

SCIENTIFIC JOURNAL

2022-yil, 1-son (131) TABIIY FANLAR SERIYASI

Kimyo, Biologiya, Geografiya

Samarqand viloyat matbuot boshqarmasida ro'yxatdan o'tish tartibi 09-25.
Jurnal 1999-yildan chop qilina boshlagan va OAK ro'yxatiga kiritilgan.

BOSH MUHARRIR

R. I. XALMURADOV, t.f.d. professor

BOSH MUHARRIR O'RINBOSARLARI:

H.A. XUSHVAQTOV, f-m.f.n., dotsent

A. M. NASIMOV, t.f.d., professor

TAHRIRIYAT KENGASHI:

N. B. FERAPONTOV	- k.f.d., professor (Moskva davlat universiteti, Rossiya)
SH. M. TUGIZOV	- professor, Koliforniya universiteti, AQSh
H. I. AKBAROV	- k.f.d., professor (O'zMU)
E. A. ABDURAXMONOV	- k.f.d., professor (SamDU)
N. K. MUXAMADIYEV	- k.f.d., professor (SamDU)
VEENA AGRAWAL	- Dehli universiteti professori, Hindiston
K. G. TOKHADZE	- Sank Peterburg davlat universiteti professori, Rossiya
L. A. BULAVIN	- Kiev milliy universiteti professori, Ukraina
X. Q. XAYDAROV	- b.f.d., professor (SamDU)
Z. I. IZZATULLAYEV	- b.f.d., professor (SamDU)
Sh. T. XOLIQULOV	- g.f.d., professor (SamDU)
MIHAY BULAI	- Aleksandr Ioan Kuza universiteti professori, Ruminiya
GUN-SIK PARK	- Seul univeriteti professori, Koreya

Obuna indeksi – yakka tartbidagi obunachilar uchun - 5583,
tashkilot, korxonalar uchun - 5584

MUNDARIJA / СОДЕРЖАНИЕ / CONTENTS

KIMYO / ХИМИЯ / CHEMISTRY

<i>Nurqulov F.N.</i> Oligomer antipirenlar asosida yog'och qurilish materiallarni yong'inbardoshlik xossalarni tadqiq etish	3-6
<i>Hurbayev X.I., Xalikov K.M., Ruziev Э.А.</i> Изучение реакции 2-метилтио-6-метилпиримидин-4-она алкилирующими агентами с Н-бутил и Н-пентилбромидами	7-9
<i>Матмуродова Ф.К., Хасанов Ш.Б., Абдуллаева З.Ш.</i> Координация 2-(диэтиламино)этил-4-аминобензоата с хлоридом Никеля (II)	10-15
<i>Eshqurbonov F.B., Raximov A.X., Toirova G.X.</i> Xovdak bentoniti bilan to'ldirilgan poliakrilonitril kompozitining sorbsion xossalarni o'rganish	16-19
<i>Tagirova M.A., Muxamadiyev N.Q., Balabushevich N.G., Eremeev N.L., Klyachko N.L.</i> Ikki qatlamli bienzim poliion superoksiddismutaza 1/katalaza kompleksining sintezi va uning xossalari	20-27
<i>Сулаймонова З.А., Умаров Б.Б., Муталипова Д.Б.</i> Синтез и ик спектроскопическое исследование гидразонов 1-ферроценилбутандиона-1,3 и их комплексов	28-33
<i>Tursunova G.Kh., Karimov Kh.R., Trobov Kh. T., Rakhmanov Dj.A.</i> Calculation of the gibbs energy of water sorption on swelling of polymer gels in various solutions	34-38
<i>Ziyadullayev O.E., Abduraxmanova S.S., Boytemirov O.E., Ikramov A., Otamuxamedova G.Q., Bo'riyev F.X.</i> Ayrim atsetilen spirtlarini $Ti(O^iPr)_4/C_{akt}$ ishtirokida katalitik vinillash jarayoni	39-45
<i>Ismatov D.M., Arzimurodova X., Muxamadiyev A.N., Muxamadiyev N.Q., Uzoqov J.R.</i> Kversetin flavonoidining Fe(II) ionlari bilan hosil qilgan kompleks birikmasini kvant kimyoviy baholash	46-49
<i>Babojonova G.Q., Inxonova A., Yarmanov Sh., Muxamediev M.G.</i> Anion almashuvchi materialga kobalt ionlari sorbsiya izotermasi	50-53
<i>Муртазаев К. М., Мухиддинов Дж.Н., Нуркулов Ф.Н.</i> Наполненные эпоксидные композиты с повышенной огнестойкостью вспученные покрытия	54-57
<i>Jurayeva F.N., Abdikamalova A.B., Eshmetov I.D., O'tashev Y.I.</i> Boyutilgan va modifikatsiyalangan Bentonit gil minerallarini analitik tahlil qilish	58-62

BIOLOGIYA / БИОЛОГИЯ / BIOLOGY

<i>Haydarov I.A., Eshbekova G.G., Bozorov E.X.</i> O'zbekiston mahalliy yong'oq genotiplarini In Vitro usulda mikroklonal ko'paytirish	63-68
---	-------

GEOGRAFIYA / ГЕОГРАФИЯ / GEOGRAPHY

<i>Sherxolov O.I.</i> Navoiy viloyati aholisining yosh-jinsiy tarkibi	69-74
--	-------

Mualliflarga

UDK: 547.241.281.362.381.678.727.

AYRIM ATSETILEN SPIRTLARINI $Ti(O^iPr)_4/C_{akt}$ ISHTIROKIDA KATALITIK
VINILLASH JARAYONIO.E.Ziyadullayev¹, S.S.Abduraxmanova², O.E.Boytemirov²,
A.Ikramov³, G.Q.Otamuxamedova¹, F.X.Bo'riyev¹¹Toshkent viloyati Chirchiq davlat pedagogika instituti²O'zbekiston Milliy Universiteti, ³Toshkent kimyo-texnologiya instituti
bulak2000@yandex.ru

Annotatsiya. Turli o'lchamdagi faollangan ko'mirga $Ti(O^iPr)_4$ ni shimdirish orqali tayyorlangan katalitik sistemada ayrim atsetilen spirtlari vinil efirlarini sintez qilish jarayoni o'rganilgan. Atsetilen spirtlarini vinillash reaksiyalariga harorat, reaksiya davomiyligi, katalizatorlar, substrat va reagentlarning tabiati hamda miqdorlari ta'siri tadqiq qilingan.

Kalit so'zlar: atsetilen spirtlari, vinil efirlar, faollangan ko'mir, geterogen katalitik sistemalar, mahsulot unumi.

**Процесс каталитического винилирования некоторых ацетиленовых спиртов с участием
 $Ti(O^iPr)_4/C_{akt}$.**

Аннотация. Изучен процесс синтеза виниловых эфиров некоторых ацетиленовых спиртов в каталитических системах, приготовленных посредством всасывания $Ti(O^iPr)_4$ в различные размеры активированного угля. Исследовано действие температуры, продолжительности реакции, катализаторов, природы субстрата и реагентов на реакции винилирования ацетиленовых спиртов.

Ключевые слова: ацетиленовые спирты, виниловые эфиры, активированный уголь, гетерогенные каталитические системы, выход продукта.

Catalytic vinylation of some acetylene alcohols in the presence of $Ti(O^iPr)_4/C_{act}$.

Abstract. The process of synthesizing vinyl esters of some acetylene alcohols in a catalytic system prepared by soaking $Ti(O^iPr)_4$ in activated carbon of different sizes has been studied. The effects of temperature, reaction duration, catalysts, nature and amount of substrates and reagents on the vinyl reactions of acetylene alcohols have been studied.

Keywords: acetylenic alcohols, vinyl ethers, activated carbon, heterogeneous catalytic systems, yield products.

Kirish

Atsetilen spirtlari molekulasida uchbog' gidroksil guruhi, gidroksil guruhida harakatchan faol vodorod hamda turli xil tabiatga ega bo'lgan o'rinbosarlar va funksional guruhlar mavjudligi ularga muhim xususiyat bag'ishlaydi. Ma'lumki, atsetilen spirtlari gidroksil guruhidagi vodorodi hisobiga almashinish reaksiyasi ketadi, shuning uchun bunday spirtlar asosida har xil qimmatbaho organik birikmalar sintez qilinmoqda [1, 2].

Atsetilen spirtlari molekulasidagi gidroksil guruhi kuchli nukleofil reagentlar ta'siriga chidamsiz bo'lib, nukleofillar bilan to'g'ridan-to'g'ri almashinish reaksiyasi ketadi. Jumladan Lyuis kislotalari atsetilen spirtlari gidroksil guruhiga shiddatli hujum qilishi, ya'ni gidroksil guruhi eliminatsiyasi natijasida elektronlari tanqis bo'lgan karbakationlar hosil qiladi. Ushbu karbkationlar esa nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishib turli xil yangi turdagi organik birikmalarni sintez qilishga xizmat qiladi [3-5]. Oxirgi yillarda turli xil tabiatga ega bo'lgan spirtlar, diollar va uglevodlarga atsetilen ta'sir ettirish orqali mos ravishdagi vinil efirlar sintez qilingan [6]. XIX asming oxiri va XX asming 80 yillariga qadar R.P.Redtenbaxer, V.V.Reppe, L.V.Ladenburg, J.R.Klemo, R.Perkin, Yu.A.Trager, F.F.Beylshteyn, B.Tyullens, L.Shefer, M.F.Shostakovskiy, A.E.Favorskiy, B.A.Trofimov va A.V.Orlovlar [7- 11] tomonidan turli funksional guruh saqlagan organik birikmalarning vinil efirlarini sintez qilish ustida ilmiy tadqiqotlar olib borilgan. Bugungi kunda atsetilen spirtlari vinil efirlari asosida turli xil yangi avlod vitaminlar, gormonlar, antibiotiklar, antibakteriologik preparatlar (biotsidlar), haroratga chidamli polimerlar, rezina-kauchuk mahsulotlari va molekular elektronika nanomateriallari, tikuvchi va choklovchi agentlar hamda biologik faolligi yuqori bo'lgan organik birikmalar sintez qilinmoqda, sanoat miqyosida ishlab chiqarilmoqda va amaliyotda keng qo'llanilmoqda [12, 13].

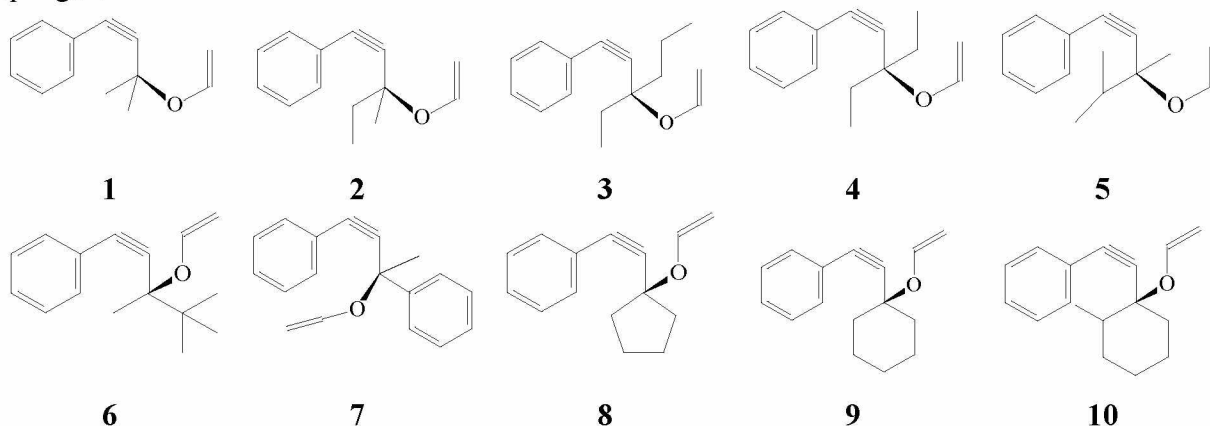
Atsetilen spirtlari molekulasida turli xil tabiatga ega o‘rinbosarlar va uchbog‘dan tashqari gidroksil guruhida harakatchan faol vodorodning borligi, ularning vinillash reaksiyasi oson ketishiga sababchi bo‘ladi. Ushbu ishda ham ayrim atsetilen spirtlarini ilk bor $Ti(O^iPr)_4/C_{akt}$ katalizatori yordamida atsetilen ishtirokida vinillash reaksiyalari o‘rganilgan.

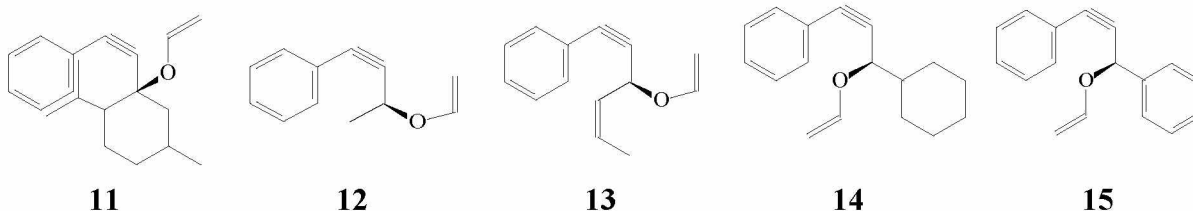
Tajriba qismi

$Ti(O^iPr)_4/C_{akt}$ katalizatori yordamida atsetilen spirtlari vinil efirlari sintezi: Atsetilen spirtlarini geterogen-katalitik usulda atsetilen ishtirokida vinillash jarayoni gaz fazada kvarts shishadan yasalgan vertikal oqimda ishlaydigan reaktor (hajmi 1000 ml) da o‘tkazildi. Diametri 2 mm. bo‘lgan faollangan ko‘mir va $Ti(O^iPr)_4$ foydalanib $Ti(O^iPr)_4/C_{akt}$ katalitik sistemasi tayyorlandi. Reaktor diametri esa 24 mm. ni tashkil qiladi. Dastlab atsetilen spirtlari (2-metil-4-fenilbutin-3-ol-2, 3-metil-1-fenilpentin-1-ol-3, 3-etil-1-fenilgeksin-1-ol-3, 3-etil-1-fenilpentin-1-ol-3, 3,4-dimetil-1-fenilpentin-1-ol-3, 3,4,4-trimetil-1-fenilpentin-1-ol-3, 2,4-difenilbutin-3-ol-2, 1-(2-feniletinil)-siklopentanol, 1-(2-feniletinil)siklogeksanol, 2-metil-1-(2-feniletinil)siklogeksanol, 2-izopropil-5-metil-1-(2-feniletinil)siklogeksanol, 4-fenilbutin-3-ol-2, 1-fenilgeksin-4-in-1-ol-3, 1-siklogeksil-3-fenilpropin-2-ol-1 va 1,3-difenilpropin-2-ol-1) dozatoridan aralashtirgich orqali reaktorning yuqori qismidan beriladi. Atsetilen graduirlangan gazgolderdan tozalash sistemasi va reometr orqali aralashtirgichga va undan reaktorga beriladi. Yuqori haroratda hosil bo‘lgan gaz-bug‘ aralashmasi inert qatlam (shisha yoki chinni bo‘lakchalari) to‘ldirilgan reaktorda kerakli haroratga ega bo‘lgach, katalizator sirtida atsetilenning diffuziya jarayoni ketadi. Reaktor harorati termopara yordamida nazorat qilindi, avtotransformator orqali esa boshqariladi. Hosil bo‘lgan mahsulot sovutgichda kondensatsiyalanib, yig‘gichga tushadi va seperatsiya qilinadi. Gazsimon moddalar esa atmosferaga chiqarilib yuboriladi. Zarur holatda gazgolderga yig‘iladi. Hosil bo‘lgan katalizat suvli va organik qismdan iborat bo‘ladi. Katalizatning organik qismi suvdan ajratiladi, reaksiyaga kirishmagan atsetilen spirtlari kaliy ishqori bilan neytrallandi, distillangan suv bilan yuvilib, suvsizlantirilgan natriy sulfat bilan quritiladi va rektifikatsion kolonna orqali atsetilen spirtlari vinil efirlari– 2-metil-4-fenilbutin-3-ol-2 vinil efiri (92,5%), 3-metil-1-fenilpentin-1-ol-3 vinil efiri (88,0%), 3-etil-1-fenilgeksin-1-ol-3 vinil efiri (86,4%), 3-etil-1-fenilpentin-1-ol-3 vinil efiri (85,1%), 3,4-dimetil-1-fenilpentin-1-ol-3 vinil efiri (84,2%), 3,4,4-trimetil-1-fenilpentin-1-ol-3 vinil efiri (80,0%), 2,4-difenilbutin-3-ol-2 vinil efiri (95,0%), 1-(2-feniletinil)-siklopentanol (88,8%), 1-(2-feniletinil)siklogeksanol (85,0%), 2-metil-1-(2-feniletinil)siklogeksanol (83,3%), 2-izopropil-5-metil-1-(2-feniletinil)siklogeksanol (82,4%), 4-fenilbutin-3-ol-2 vinil efiri (75,0%), 1-fenilgeksin-4-in-1-ol-3 vinil efiri (67,8%), 1-siklogeksil-3-fenilpropin-2-ol-1 vinil efiri (71,0%) va 1,3-difenilpropin-2-ol-1 vinil efiri (84,6%) sintez qilindi, qo‘shimcha va qoldiq mahsulotlar alohida ajratib olindi.

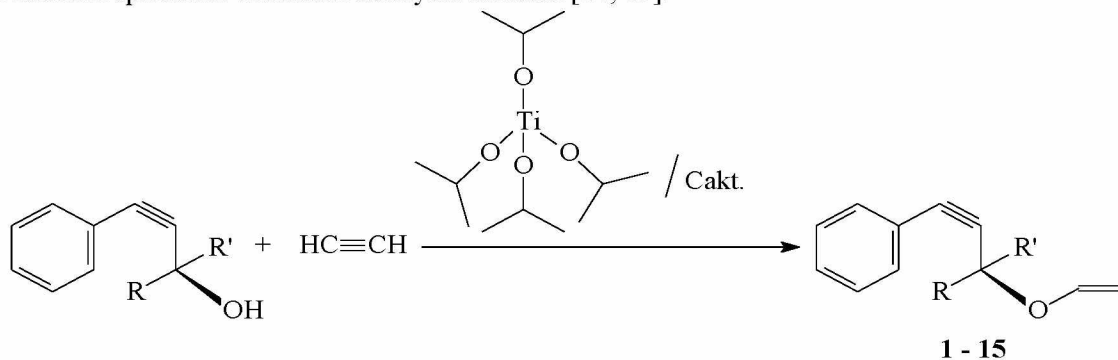
Reaksiya sxemasi va mexanizmi

Ushbu ishda ilk bor turli xil tabiatga ega bo‘lgan atsetilen spirtlarini geterogen-katalitik usulda $Ti(O^iPr)_4/C_{akt}$ sistemasi yordamida atsetilen ishtirokida vinillash reaksiyasi asosida 2-metil-4-fenilbutin-3-ol-2 vinil efiri (1), 3-metil-1-fenilpentin-1-ol-3 vinil efiri (2), 3-etil-1-fenilgeksin-1-ol-3 vinil efiri (3), 3-etil-1-fenilpentin-1-ol-3 vinil efiri (4), 3,4-dimetil-1-fenilpentin-1-ol-3 vinil efiri (5), 3,4,4-trimetil-1-fenilpentin-1-ol-3 vinil efiri (6), 2,4-difenilbutin-3-ol-2 vinil efiri (7), 1-(2-feniletinil)-siklopentanol vinil efiri (8), 1-(2-feniletinil)siklogeksanol vinil efiri (9), 2-metil-1-(2-feniletinil)siklogeksanol vinil efiri (10), 2-izopropil-5-metil-1-(2-feniletinil)siklogeksanol vinil efiri (11), 4-fenilbutin-3-ol-2 vinil efiri (12), 1-fenilgeksin-4-in-1-ol-3 vinil efiri (13), 1-siklogeksil-3-fenilpropin-2-ol-1 vinil efiri (14) va 1,3-difenilpropin-2-ol-1 vinil efiri (15) lari sintezi jarayoni tahlil qilingan.



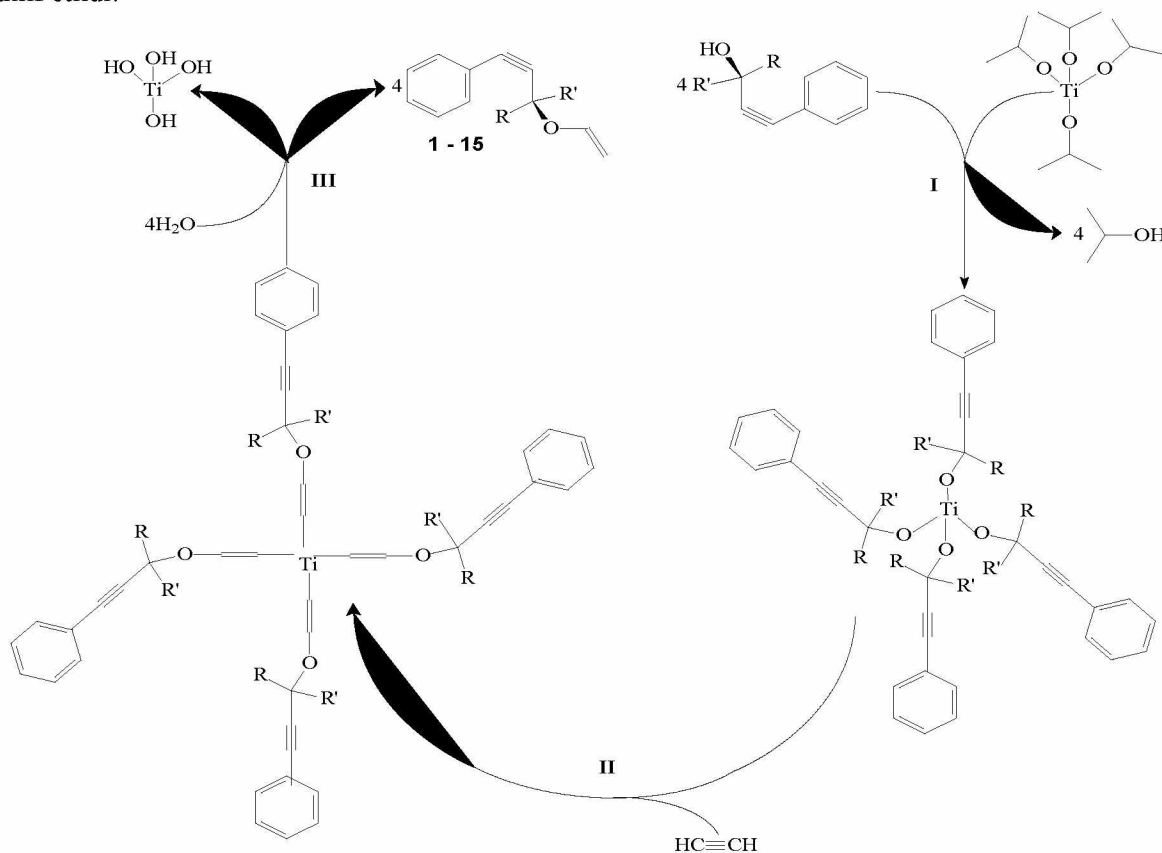


Atsetilen spirtlarini vinillash reaksiyasi sxemasi [14, 15].



Bu erda: $RR' = -Me$; $R = -Me, R' = -Et$; $R = -Me, R' = -Pr$; $RR' = -Et$; $R = -Me, R' = -iPr$;
 $R = -Me, R' = -tBu$; $R = -Me, R' = -Ph$; $RR' = -cPt$; $RR' = -cHex$; $RR' = -Me^cHex$;
 $RR' = -Me^iPr^cHex$; $R = -Me, R' = -H$; $R = -CHCHMe, R' = -H$;
 $R = -cHex, R' = -H$; $R = -Ph, R' = -H$.

Atsetilen spirtlarini $Ti(O^iPr)_4/C_{akt.}$ katalizatori yordamida geterogen katalitik usulda atsetilen ishtirokida vinillash reaksiyasi mexanizmi adabiyot manbalariga tayangan holda uch bosqichda borishi taklif etildi.



Atsetilen spirtlarini $Ti(O^iPr)_4/C_{akt.}$ katalizatori yordamida vinillash reaksiyasi boshlang'ich moddalar va katalizatorning agregat holati turlicha bo'lganligi sababli jarayon fazalar chegarasida uch bosqichda boradi. Bunda dastlabki bosqichda atsetilen spirtlari katalizator yuzasiga hujum qiladi, ya'ni

Ti(OⁱPr)₄/C_{akt.} yuzasida atsetilen spirtlari molekulari joylashadi va bu esa oʻz oʻmida deformatsiyaga uchraydi, natijada titan tetraizopropiloksid molekulasidagi anionning chiqib ketishi va unga spirtlari molekulasidagi vodorod kationini birikishi, yaʼni chegaralovchi (limitlovchi) bosqichi kuzatiladi. Titan kationi esa atsetilen spirtlari anioni bilan oʻzaro bogʻlanib reaksiyaning kinetik bosqichiga intilishi kuzatiladi va barqarorligi hamda faolligi yuqori boʻlgan alkogolyatlarga aylanadi. Keyingi bosqichda faol komponent hisoblangan atsetilen spirtlarining titanli alkogolyatiga atsetilenning adsorbsiyalanishi kuzatiladi. Bunda reaktorda bosimning ortishi hisobiga reaksiya tezligi va katalizatorning faolligi ortishi bilan Ti-O bogʻining uzilishi va unga atsetilenning hujum qilishi uchun qulay muhit yuzaga keladi. Natijada atsetilen spirtlarining oraliq kompleks birikmasi hosil boʻladi va reaksiya tezligining ortishiga sharoit yaratadi. Oraliq kompleks birikmaning hosil boʻlishida atsetilen spirtlarining titanli alkogolyatiga adsorbsiyalangan konsentratsiyaga teng boʻlgan va adsorbsiyalanish toʻyinguncha atsetilenning berilishini oshirib borish talab etildi va reaksiya tezligini ham ortishiga olib keldi. Natijada bosimning ortishi kuzatildi, bu esa bir vaqtda sistemada molekularlar sonining ortishi, reaksiya oʻz yoʻnalishida toʻgʻri borishini taʼminladi. Ammo atsetilen miqdorining haddan tashqari oshib ketishi katalizator aktivligini va faol markazlar sonini kamaytirishi, ularning oʻlchamlarini kichraytirishi, diffuziyalanishni sekinlashtirishi va tezda eskirib qolmasligini oldini olish maqsadida jarayonda atsetilenning berilishi doimiy nazorat qilib borildi. Sistemada hosil boʻlayotgan izopropanol katalitik zahar hisoblanganligi uchun uning miqdorini muntazam ravishda tahlil qilib turildi. Jarayonning oxirgi bosqichida atsetilen spirtlarining oraliq kompleks birikmasi gidrolizga uchrab mos ravishdagi vinil efirlarga aylanadi.

Olingan natijalar tahlili

Ushbu usul boʻyicha tanlangan atsetilen spirtlarini vinillash jarayoniga, mahsulot unumiga va reaksiyaning borishiga taʼsir qiluvchi omillar: harorat, reaksiya davomiyligi, erituvchi va katalizator tabiati, boshlangʻich moddalar, mol miqdori taʼsirlari tizimli ravishda tahlil etildi. Jumladan atsetilen spirtlari vinil efirlari unumiga harorat taʼsiri oʻrganildi (1-jadval).

1-jadval

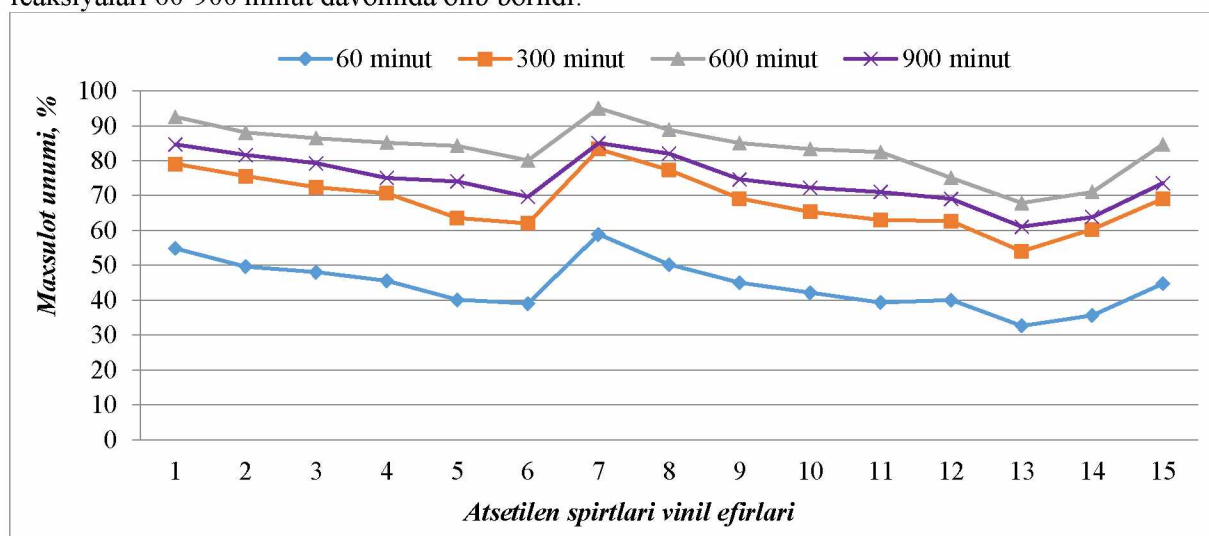
Atsetilen spirtlari vinil efirlari unumiga harorat taʼsiri
(reaksiya davomiyligi 10 soat, Ti(OⁱPr)₄ miqdori, C_{akt.} massasiga nisbatan 8%)

Sintez qilingan birikmalar	Atsetilen spirtlari vinil efirlari unumi, %				
	0 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
1	48,3	66,6	92,5	91,3	80,0
2	44,6	62,5	88,0	86,3	77,7
3	42,7	61,0	86,4	86,0	75,0
4	39,0	58,2	85,1	83,5	72,3
5	36,0	56,6	84,2	83,0	69,8
6	28,0	49,8	80,0	78,0	65,8
7	49,6	70,0	95,0	92,7	74,3
8	45,6	63,0	88,8	85,0	73,1
9	37,4	57,0	85,0	83,7	71,0
10	33,3	54,0	83,3	82,2	68,7
11	31,1	52,0	82,4	80,0	67,0
12	27,6	47,3	75,0	73,3	64,8
13	22,0	35,5	67,8	65,6	46,0
14	25,3	40,6	71,0	68,5	59,0
15	42,0	59,0	84,6	83,2	77,0

Tajriba natijalari shuni koʻrsatadiki, mahsulot unumiga haroratning taʼsiri sezilarli darajada taʼsir qilishi kuzatildi, jumladan, reaktordagi harorat 0 °C boʻlganda atsetilen spirtlariga atsetilen nukleofil hujum qilsada, samaradorlik reaksiyaning toʻliq va oxirigacha bormasligi, atsetilenning katalizatorlar yuzasiga adsorbsiyasi kuzatilsada katalitik markazlar faolligi pastligi natijasida mahsulot unumi yuqori chiqmadi. Reaktordagi haroratni 40 °C yoki 60 °C ga oshirganimizda esa mahsulot unumining ortishi kuzatildi, jumladan 60 °C haroratda vinil efirlar unumining eng maksimumda chiqishi aniqlandi. Bunda reaktordagi harorat 60 °C ga yetishi bilan Ti(OⁱPr)₄ katalizatori eng yuqori faollikga ega boʻldi hamda uning reaksiyaning borishiga taʼsiri kuchayib bordi, reaksiyada esa eng

muqobil katalitik effekt hosil bo'ldi. Bu esa o'z navbatida atsetilen spirtlari molekulasiga atsetilenning borib birikishi uchun eng qulay muhit yaratilishiga olib keldi. Ushbu muhitda atsetilen spirtlari molekulasi deformatsiyaga uchrab, atsetilen bilan bog'lanishlar maksimum miqdorga yetganligini ko'rsatib berdi. Bundan tashqari bu haroratda sistemada hosil bo'ladigan vinil efirlar barqarorligi ham stabillashdi, atsetilen spirtlari molekulasidagi gidroksil guruhidan vodorodni to'liq chiqib ketishi, $Ti(O^iPr)_4$ dagi barcha gidroksoizopropil radikallarining titandan uzilishi, o'z navbatida erkin holda qolgan gidroksoizopropil radikallari sistemada katalitik faol markazlar, molekulalar sonini hamda reaksiya tezligini oshishi uchun xizmat qildi. Tadqiqot natijalariga asosan harorat 60 °C bo'lganda $Ti(O^iPr)_4$ ning muqobil harorati ekanligi aniqlandi, hamda katalizator aktivligining eng sermahsul, foydali davri, deb hisoblandi. Harorat 80 °C bo'lganda esa kutilgan mahsulot unumi ortmasdan, qisman kamayishi kuzatildi. Reaktordagi harorat 100 °C ga vinil efirlar unumi eng minimum miqdorda hosil bo'ldi. Bunda haroratning $Ti(O^iPr)_4$ ning muqobil ishlaydigan ish haroratidan oshib ketganligi sababli katalizatorning katalitik faolligi kamayib ketishi, katalitik markazlarning passiv holatga tushib qolishi, vinil efirlarning qisman polimerlanishi, atsetilen spirtlarining degidratatsiyaga uchrashi kabi holatlar mahsulot unumining ortishiga to'sqinlik qilishi aniqlandi.

Atsetilen spirtlarini vinillash jarayoni uchun eng muqobil vaqtni aniqlash maqsadida vinillash reaksiyalari 60-900 minut davomida olib borildi.



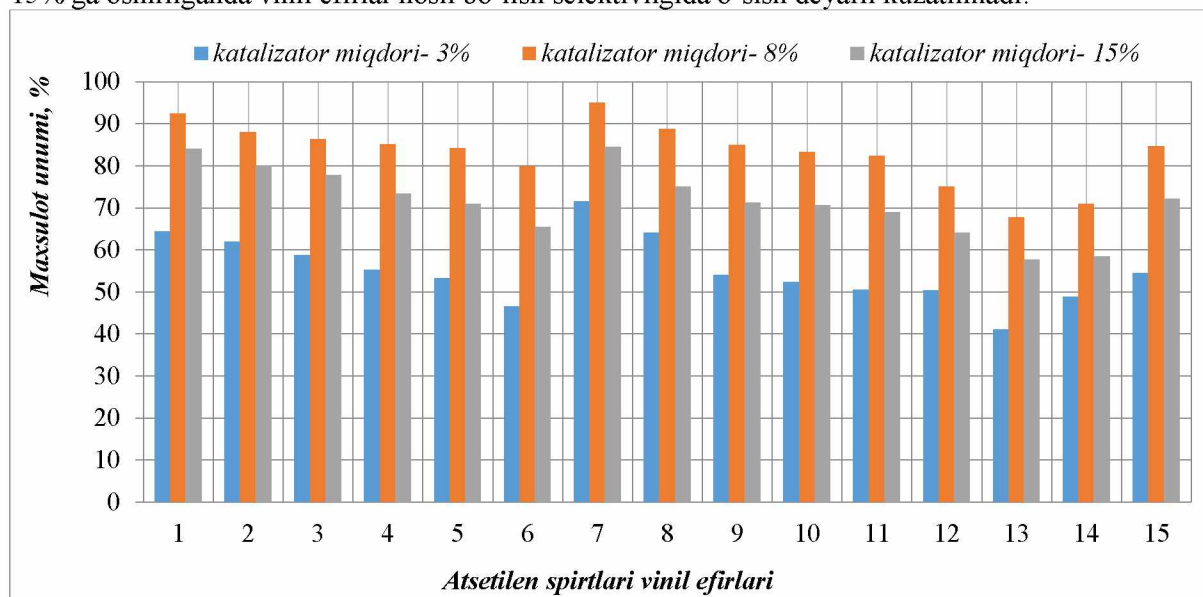
1-rasm. Atsetilen spirtlari vinil efirlari unumiga reaksiya davomiyligi ta'siri (Harorat 60 °C, $Ti(O^iPr)_4$ miqdori, C_{akt} massasiga nisbatan 8%)

Rasmdan ko'rinib turibdiki, atsetilen spirtlarini vinillash reaksiyasi 600 minutda olib borilganda vinil efirlarning hosil bo'lish samaradorligi eng yuqori bo'lishi aniqlandi. Bunga sabab qilib dastlab atsetilen spirtlari $Ti(O^iPr)_4$ bilan ta'sirlashib kuchli nukleofil zarrachalar, ya'ni alkogolyatlar hosil qiladi, alkogolyatlar hosil bo'lishi to'rt bosqichdan iborat ($Ti(O^iPr)_4$ molekulasidagi to'rtta gidroksiizopropil anionining ajralib chiqishi) bo'lib, har bir bosqich uchun ma'lum bir vaqt talab etildi. Reaksiyaning keyingi bosqichida reaksiyaning tezligini belgilovchi muhim bosqichi, ya'ni oraliq mahsulotlar karbanionlar hosil bo'ladi. Karbanionlar beqaror bo'lib atsetilen bilan birikib oladi va faol katalitik kompleks birikmalarni hosil qiladi. Ushbu kompleks birikmalar sekin gidrolizlanganda to'liq atsetilen spirtlari vinil efirlariga aylanadi.

Ushbu jarayon uchun tanlangan $Ti(O^iPr)_4$ da vinillash reaksiyasi birdan boshlanmasligi aniqlandi. $Ti(O^iPr)_4$ katalizatorida vinillash sekinlik bilan, ya'ni biroz induksion (yetilish) vaqtdan so'ng boshlanadi. Bu davrda, reaksiya davomiyligi 600 minut davom etishi bilan katalizatorlarni aktivligi ortib bordi va maksimumga erishildi. Reaksiya davomiyligi 900 minut davom ettirilganda esa $Ti(O^iPr)_4$ ning aktivligi biroz pasayishi aniqlandi, vaqtning katalizator muqobil ish sharoitidan (600 minutdan) ortganligi sababli barqaror ishlay boshladi. Bundan tashqari reaksiya vaqtini uzaytirish katalizatorning tez eskirishiga, ko'p miqdorda katalitik zaharlarning hosil bo'lishiga, g'ovaklarning yemirilishiga va qo'shimcha moddalar bilan berkilib (to'lib) qolishiga, atsetilen spirtlari va sistemada hosil bo'layotgan vinil efirlarning polimerlanishga qulay sharoit yaratilishiga sababchi bo'lishi aniqlandi.

Atsetilen spirtlari vinil efirlarini sintez qilish reaksiyasining borishi va mahsulot hosil bo'lish unumiga tanlangan katalizator ($Ti(O^iPr)_4$) miqdorining ta'siri o'rganildi (2-rasm). Atsetilen spirtlari

vinil efirlarini sintez qilish reaksiyasi uchun tanlangan faollangan ko'mir va $Ti(O^iPr)_4$ asosida uch xil namunadagi $Ti(O^iPr)_4/C_{akt.}$ katalitik komponent tayyorlandi. Ya'ni tayyorlangan katalitik komponentda $Ti(O^iPr)_4$ miqdori faollangan ko'mir massasiga nisbatan 3, 8 va 15% miqdorda olindi. Olib borilgan tajriba natijalariga ko'ra atsetilen spirtlari vinil efirlari eng maksimum miqdorda $Ti(O^iPr)_4$ miqdori, $C_{akt.}$ massasiga nisbatan 8% olinganda hosil bo'lishi kuzatildi. $Ti(O^iPr)_4$ miqdorini 15% ga oshirilganda vinil efirlar hosil bo'lish selektivligida o'sish deyarli kuzatilmadi.



2-rasm. Atsetilen spirtlari vinil efirlari unumiga katalizator miqdorining ta'siri (Harorat, 60 °C, reaksiya davomiyligi 600 minut)

Katalizator miqdori minimum 3% miqdorlarda olinganda esa jarayonda yetarli miqdorda faol markazlar, molekullar va karbanionlar hosil bo'lmashligi natijasida atsetilen diffuziyasi ham samarali natija bermadi. Atsetilenning reaksiyaga kirishmasdan reaktordan chiqib ketishi yoki dimerlanishi, atsetilen spirtlarining polimerlanishi, parchalanishi, degidratlanishi va sikllanishga uchrashi kuzatildi. Ushbu holatlar o'z o'rnida yuqori unum bilan vinil efirlar sintez qilish uchun asosiy to'siqlar sifatida keltirildi.

Xulosa qilib aytganda atsetilen spirtlarini geterogen-katalitik usulda $Ti(O^iPr)_4/C_{akt.}$ katalitik komponenti yordamida atsetilen ishtirokida vinillash reaksiyasi 60 °C haroratda, 600 minutda, $Ti(O^iPr)_4$ miqdori, $C_{akt.}$ massasiga nisbatan 8% qilib olinganda maksimum unum bilan atsetilen spirtlari vinil efirlari– 1- 92,5%, 2- 88,0%, 3- 86,4%, 4- 85,1%, 5- 84,2%, 6- 80,0%, 7- 95,0%, 8- 88,8%, 9- 85,0%, 10- 83,3%, 11- 82,4%, 12- 75,0%, 13- 67,8%, 14- 71,0% va 15- 84,6% sintez qilindi va jarayon uchun muqobil sharoit qilib tanlandi.

Xulosalar

Atsetilen spirtlarini nanotuzilishli katalitik sistema- $Ti(O^iPr)_4/C_{akt.}$ yordamida ilk bor atsetilen ishtirokida vinillash reaksiyasi o'rganilgan, reaksiya mexanizmlari taklif etilgan, jarayonlarni eng muqobil sharoitlari topilgan, kinetik o'zgarishlari aniqlangan, sintez qilingan birikmalarning tuzilishi, tarkibi va tozaligi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullarida isbotlangan.

Atsetilen spirtlarini vinillash jarayoniga substrat molekulasining tuzilishi, undagi o'rinbosarlar tabiati va fazoviy joylashuvi, katalizator tabiati va miqdori asosida vinil efirlarning hosil bo'lish samaradorlik qatori ishlab chiqilgan, unga ko'ra 13 < 14 < 12 < 6 < 11 < 10 < 5 < 15 < 9 < 4 < 3 < 2 < 8 < 1 < 7 qatori bo'yicha mahsulot unumining ortib borishi aniqlangan.

Atsetilen spirtlari vinil efirlarini gomogen-katalitik usulga nisbatan geterogen-katalitik usul bo'yicha sintez qilish, ilmiy-tadqiqot natijalari, soha mutaxassislarining xulosalariga ko'ra iqtisodiy jihatdan arzon, qulay, ekologik xavfsiz, oraliq hamda qo'shimcha mahsulotlarning miqdori nisbatan kam chiqishi aniqlandi. Bundan tashqari sintez qilingan vinil efirlari tozaligining pastligi, oraliq va

qo‘shimcha mahsulotlarni ajratib olish uchun ortiqcha erituvchilar, qurituvchilar, suv va energiya sarf bo‘lishi aniqlandi.

Adabiyotlar

1. Saida Abduraxmanova, Abduvaxab Ikramov, Odiljon Ziyadullayev, Lochin Ablakulov, Sarvinoz Tirkasheva Yuqori asosli katalitik sistemalar yordamida ayrim aldegidlarni fenilatsetilen bilan etinillash reaksiyalari // *Kimyo va kimyoviy texnologiya jurnali*, 2020. №4, 39-46 b.
2. Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Skaltseva E.V., Bidusenko I.A., Zorina N.V. Mikhaleva A.I. Base-catalyzed O-vinylation of tertiary propargylic alcohols with acetylene: first examples // *Mendeleev Communications*, 2012. Vol. 22. pp. 62-63.
3. Rashmi Roya and Satyajit Saha Scope and advances in the catalytic propargylic substitution reaction // *The Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 8. pp. 31129–31193.
4. Wen-Ya Lu, Yong You, Ting-Ting Li, Zhen-Hua Wang, Jian-Qiang Zhao, Wei-Cheng Yuan CuI-Catalyzed Decarboxylative Thiolation of Propargylic Cyclic Carbonates/Carbamates to Access Allenyl Thioethers // *Journal Organic Chemistry*, 2021, Issue 86, Vol. 9. pp. 6711–6720.
5. Tao Wang, Xin-liang Chen, Li Chen, and Zhuang-ping Zhan. Atom Economical Chemoselective Synthesis of 1,4- Dienes and Polysubstituted Furans/Pyrrroles from Propargyl Alcohols and Terminal Alkynes // *Organic Letters*, 2011. Vol. 13, № 13. pp. 3324-3327.
6. Andreas J. Butzelaar, Sven Schneider, Edgar Molle, and Patrick Theato Synthesis and Post-Polymerization Modification of Defined Functional Poly(vinyl ether)s // *Macromolecular Rapid Communications*, 2021. Vol. 42. pp. 2100-2133 (1-5).
7. Reppe W. Neue entwicklungen auf dem gebiete der chemie des acetylens und kohlenoxyds: – Heidelberg.: Synthesis, 1999. p.700.
8. Plate N.A., Slivinsky E.V. Fundamentals of chemistry and technology of monomers: – M.: Nauka, 2012. p.619
9. Кармова Н.В Квантово химическое моделирование механизмов реакций ацетилена в сеперосновный системе МОН/ДМСО // *Журнал органической химии*, 2011. №6. – С. 72-75.
10. Трофимов Б.А., Малышева С.Ф., Гусарова Н.К., Белогорова Н.А., Никитин М.В., Гнедин Д.В. Реакции виниловых эфиров с вторичными фосфинами // *Журнал органической химии*, 1997. № 1. – С. 63-66.
11. Орлов А.В., Комиссарова М.Г., Шиткова О.В. Синтез виниловых эфиров бетулина прямым винилированием ацетиленом в суперосновной среде КОН/ДМСО // *Журнал Химия и устойчивого развития*, 2011. №19. – С. 223-226.
12. Mahatova G.B., Ziyadullaev O.E., Abdurahmanova S.S., Mavloniy M.I. Ayrim ketonlar va aminlar asosida yangi aromatik atsetilen spirtlari sintezi, taxnologiyasi va ularning naft-gaz sanoatida qo‘llanilishi // *O‘zbekiston naft va gaz jurnali*, 2017. №1. 58-62 b.
13. Trotush I.T., Zimmermann T., Schuth F. Catalytic Reactions of Acetylene: A Feedstock for the Chemical Industry Revisited *Chemical Reviews*, 2014. Vol. 114, № 3. pp. 1761-1782.
14. Отамухамедова Г.К., Абдирахимов М.И., Саматов С.Б., Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С. Гетерогенно–каталитическое винилирование ароматических ацетиленовых спиртов / III Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», Иваново, 2018. – С. 214-216.
15. Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Саматов С.Б., Эргашев Ё.Т., Абдирахимов М.И. Синтез ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров / V Международная конференция по химии гетероциклов «Новые направления в химии гетероциклических соединений», Владикавказ, 2018. – С. 768.

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI ILMIY AXBOROTNOMASI

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

SCIENTIFIC REPORTS

Texnik muharrir

A. I. Inatov

Muharrirlar:

X. Tashpulatov	- k.f.n., dotsent
A. Xo'janov	- PhD, dotsent
L. Ibragimov	- PhD, dotsent

Mas'ul muharrirlar:

A. Sh. Yarmuxamedov	- f.-m.f.n.
D. Xursandov	- PhD, dotsent

Muassis: Samarqand davlat universiteti
Manzil: 140104, Samarqand shahri, Universitet hiyoboni, 15.
Telefon: (0 366) 239-14-07, Faks: (0 366) 239-13-87
E-mail: axborotnoma@samdu.uz

SamDU «Ilmiy axborotnoma» jurnali tahririyati kompyuterida terildi.
Bosishga 30.03.2022 yilda ruxsat etildi. Qog'oz o'lchami A-4. Nashriyot hisob tabog'i 10,00.
Buyurtma raqami 38. Adadi 30 nusxa.

Manzil: 140104, Samarqand shahri, Universitet xiyoboni, 15.
SamDU bosmaxonasida chop etildi.