

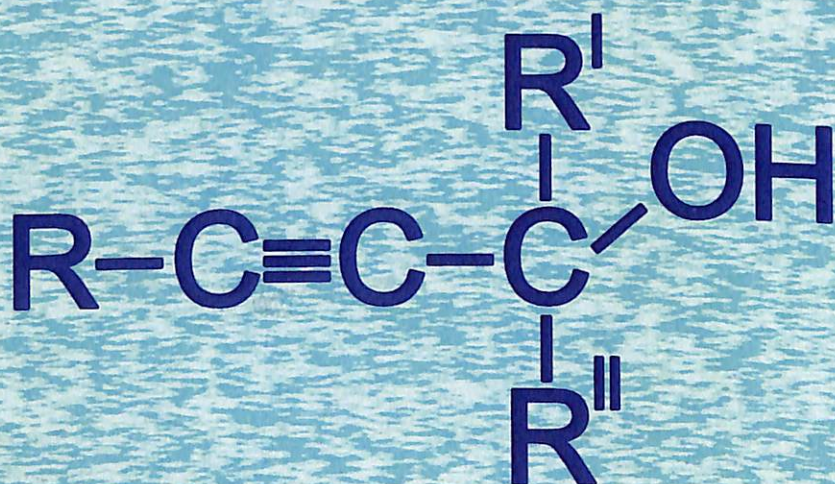
24,
3-69

О.Э ЗИЯДУЛЛАЕВ, С.Э. НУРМОНОВ,
С.С. АБДУРАХМАНОВА

АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИ:

ОЛИНИШИ, ХОССАЛАРИ,
ҚўЛЛАНИЛИШИ

(монография)



ТОШКЕНТ-2017

24
ЗИЯДУЛЛАЕВ О.Э., НУРМОНОВ С.Э.,
АБДУРАХМАНОВА С.С.

АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИ:
ОЛИНИШИ, ХОССАЛАРИ,
ҚЎЛЛАНИЛИШИ

(МОНОГРАФИЯ)

0013
O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
TOSHKENT VILOYATI CHIRCHIQ
DAVLAT PEDAGOGIKA INSTITUTI
AXBOROT RESURS MARKAZI
1-FILIALI

ТОШКЕНТ-2017

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
TOSHKENT VILOYATI CHIRCHIQ
DAVLAT PEDAGOGIKA INSTITUTI
AXBOROT RESURS MARKAZI

Зиядуллаев О.Э., Нурмонов С.Э., Абдурахманова С.С.

Ацетилен спиртлари: олиниши, хоссалари, қўлланилиши : Монография. – Т.: «TAMADDUN», нашриёти, 2017, - 196 б.

ТАҚРИЗЧИЛАР:*Абдушукуров А.К. - Ўзбекистон Миллий университети Органик кимё кафедраси профессори, кимё фанлари доктори.**Максумова О.С. - Тошкент кимё технология институтини Органик кимё ва асосий органик синтез кафедраси профессори, кимё фанлари доктори.*

Муаллифлар томонидан тайёрланган ушбу монография мамлакатимиз ва жаҳондаги ҳам-ошлар ва чиқиндилар асосида турли органик маҳсулотлар синтези, уларни ишлаб чиқариш технологияларини ҳамда саноатда мақсадли қўлланиш соҳаларига бағишланган бўлиб, тузилишига кўра кириш, хулоса ва тўртта бобдан ташкил топган.

Монографияда ацетилен бирикмалари кимёси, хусусан ацетилен, унинг гомологларининг турли хил органик бирикмалар билан реакциялари асосида ацетилен спиртларининг олиниши, уларнинг физик-кимёвий хоссалари ва қўлланилиши тўғрисида тизимли равишда фикр юритилган.

Монографияда ацетилен углеводородлари, ацетилен спиртлари уларнинг оддий ва мураккаб эфирлари ҳамда бошқа бир қатор ҳосилалари синтези ҳақида илмий маълумотлар келтирилган. Жумладан нефтнинг термик ва каталитик крекинги ва риформинги, ҳамда кокслаг жараёнида ҳосил бўладиган нафтадан ажратиб олинган фенилацетиленга Фаворский, Гриньяр-Иоцич ва диазотирлаш усуллари ёрдамида альдегид ва кетонларни таъсир эттириб мос равишдаги ароматик ацетилен спиртлари синтези ва уларни гомоген ва гетероген каталитик усулларда ацетилен иштирокида виниллаш, айрим тўйинмаган карбон кислоталар билан этерификация реакциялари ва ишлаб чиқариш технологиялари ҳамда қўлланилиш соҳаларига алоҳида эътибор берилган.

Жумладан ароматик ацетилен спиртларининг нефт ва газни қайта ишлаш корхоналарида фойдаланилаётган металл ва пўлат қурилмаларда биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши антикоррозион хоссалари, винил эфирларининг эса нефт ва нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни комплекс ажратиб олувчи препарат сифатида қўллаш мумкинлиги ҳақидаги илмий маълумотлар таҳлили келтирилган.

Монография «Ацетиленнинг гетероген ўзгаришлари учун маҳаллий хом ашёлар асосида катализаторлар ишлаб чиқаришнинг илмий асослари» (Ф7-13-ОТ-012420), «Коррозияга қарши, янги авлод биоцидларини технологиясини ишлаб чиқариш ва «Ўзбекнефтегаз» МХК нефт корхоналарида саноат тажриба синовидан ўтказиш» мавзусидаги илмий лойиҳалар доирасида тайёрланган.

Монография илмий фаолият билан шуғулланувчилар, педагоглар, ишлаб чиқариш ва олий таълим муассасалари мутахассислари учун мўлжалланган.

ISBN 978-9943-4968-2-8

© Зиядуллаев О.Э. ва бошқалар
© «TAMADDUN» нашриёти, 2017 йил**МУНДАРИЖА**

КИРИШ	5
I-БОБ. АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИНИНГ ОЛИНИШИ	
1.1.Алкинларни альдегид ва кетонлар билан реакциялари асосида ацетилен спиртлари синтези.....	10
1.2.Фаворский усули бўйича ароматик ацетилен спиртларининг олиниши.....	21
1.3.МОН+NH ₃ +РОН каталитик система бўйича ароматик ацетилен спиртларини синтези.....	37
1.4.Ацетилен спиртларини элемент органик бирикмалар ёрдамида синтез қилиш жараёнлари кимёси.....	46
1.5.Магний органик бирикмалар асосида ароматик ацетилен спиртларини синтези қилиш.....	65
1.6.Дазотирлаш реакцияси асосида аминлар ва ацетилен спиртларидан ароматик ацетилен спиртлари синтези.....	74
1.7.Ароматик ацетилен спиртларининг хусусий ва квант кимёвий катталиклари.....	80
1.8.Ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг ҳосилаларини.....	85
1.9.Алкинлар ва кетонлар асосида ароматик ацетилен спиртларини ишлаб чиқариш технологияси ишлаб чиқариш технологиялари.....	86
1.10.Магний органик бирикмалар асосида ароматик ацетилен спиртларини ишлаб чиқариш технологияси.....	89
1.11.Ароматик ацетилен спиртларини ишлаб чиқариш материал баланси.....	92
II-БОБ. АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ	
2.1.Ацетилен спиртларининг физик ва кимёвий хоссалари.....	97
2.2.Гомоген-каталитик усулда ароматик ацетилен спиртларининг винил эфирларининг олиниши.....	112
2.3.Юқори асосли система асосида ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларининг олиниши.....	120
2.4.Ароматик ацетилен спиртларини ацетилен иштирокида гетероген-каталитик виниллаш реакцияси.....	125
2.5.Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини гомоген-каталитик усулда ишлаб чиқариш технологияси.....	135

2.6. Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини гетероген-каталитик усулда ишлаб чиқариш технологияси.....	137
2.7. Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини ишлаб чиқариш материал баланси.....	139
2.8. Ароматик ацетилен спиртларининг тўйинмаган карбон кислоталар билан этерификация реакцияси.....	140
III-БОБ. АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИНИНГ ҚЎЛЛАНИЛИШИ	
3.1. Нефт ва газ саноатида ацетилен спиртларининг қўлланилиши.....	148
3.2. Ароматик ацетилен спиртларидан биоцидлар сифатида фойдаланиш.....	152
3.3. Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларининг нефт ва нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугурт бирикмаларини ажратиш оловчи препарат сифатида қўлланилиши.....	158
3.4. Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини водород сульфид билан гидросульфидлаш реакцияси.....	159
3.5. Ароматик ацетилен спиртлари асосида нефт-газни қайта ишлаш корхоналари оқова сувларини қатлам ҳосил қилувчи компонентлардан тозаловчи ингибиторлар олиш.....	168
ХУЛОСА	171
Фойдаланилган адабиётлар	173

КИРИШ

Бугунги кунда жаҳонда замонавий инновацион технологиялар ёрдамида нефт-газ саноатини диверсификациялаш асосида биологик фаол, ноёб хоссаларга эга бўлган турли туман органик бирикмалар олиш 62-67% ни ташкил қилади. Нефт ва газни кимёвий қайта ишлаш ҳамда нозик органик синтез асосида қишлоқ хўжалиги, кимё, фармацевтика, тўқимачилик, энергетика, автомобиль ва авиасозлик саноати учун турли хил препарат ва материаллар ишлаб чиқаришда юқори самарадорликни намоён қилади.

Республикамиз мустақилликка эришгандан буён кимё саноатида янги турдаги маҳсулотларни ишлаб чиқаришни ривожлантириш йўналишда илмий изланишларни юқори даражада ташкил этиш ва маҳаллий бозорни импорт ўрнини боса оладиган кимёвий препаратлар билан таъминлаш борасида кенг қамровли чоратадбирлар амалга оширилиб, муайян натижаларга эришилди. Бу борада маҳаллий хомашёлар асосида ишлаб чиқарилган нефт-газ саноати курилмаларида коррозия ва биокоррозия жараёни ҳамда қатлам ҳосил қилувчи тузларга қарши антикоррозион биоцидлар, ингибиторлар ва понитларни алоҳида таъкидлаш мумкин.

Бугунги кунда жаҳонда кимё саноатига замонавий технологияларни киритиш орқали янги турдаги органик бирикмалар синтез қилиш, улар асосида ноёб хоссаларга эга полимер ва пластик материаллар, эритувчилар, фунгицидлар, стимуляторлар, антибиотиклар, гармонлар, елим ва бўёқлар яратиш долзарб вазифалардан ҳисобланади. Фаворский, Гринъяр-Йоич ва диазотирлаш реакциялари асосида янги ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирларини синтез қилиш, маҳсулот унумини оширишда юқори самара берадиган механизмларни ишлаб чиқиш, экологик тоза, чиқиндисиз ресурс тежамкор технологияларни яратиш, ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирлари тозаллиги, тузилиши ва хоссаларини замонавий физик-кимёвий усулларда аниқлаш, улардан кимёвий коррозияда ингибиторлар, биокоррозия жараёнига қарши биоцидлар, қатлам ҳосил қилувчи компонентлар учун ионитлар ва қишлоқ хўжалигида дефолиантлар сифатида қўллаш каби масалалар долзарб ҳисобланади.

Ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирларини синтез қилиш, ишлаб чиқариш технологияларини яратиш ва қўлланилиш соҳаларини кенгайтиришга йўналтирилган илмий

изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, Delft University of Technology (Нидерландия), Institute of Bio-Chemistry (Германия), Institute of Organic Chemistry (Дания), University of Ferrara (Италия), University of Lyon (Франция), Federal University of Campina Grande (Бразилия), West Virginia University (АҚШ), The University of Tokyo (Япония), University of Gulbarja (Ҳиндистон), Ain Shams University (Миср Араб республикаси), Christchurch University of Technology (Янги Зеландия), Korea Institute Science and Technology (Жанубий Корея), Institute of Organic Chemistry ва Institute of Organoelement Compounds (Россия), Aristotle University of Thessaloniki (Греция) олиб борилмоқда.

Ацетилен спиртлари, уларнинг уларнинг винил эфирлари синтези ва ишлаб чиқариш технологияларини яратишга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, куйидаги илмий натижалар олинган: ароматик ацетилен спиртларини турли хом-ашёлар, эритувчи ва катализаторлар асосида синтез қилинган, уларни ишлаб чиқариш технологиялари яратилган (Federal University of Campina Grande, Бразилия; Korea Institute Science and Technology, Seoul, Republic of Korea); ишқорий металллар, ишқорлар, комбинацияланган оғир металллар, минерал тузлар ва нанокатализаторлар ёрдамида ароматик ацетилен спиртлари синтез қилинган (Aristotle University of Thessaloniki, Греция; The University of Tokyo, Япония); ацетилен ва унинг гомологлари, элемент органик бирикмалар асосида спиртлар олиш технологиялари яратилган (Institute of Organoelement Compounds, Россия; Vienna University of Technology, Австрия); ацетилен спиртлари кимё, фармацевтика ва нефть-газ саноатида турли мақсадларда, винил эфирлари эса мум, резина, елим ва пластмассаларни олишда фойдаланилган (University of Gulbarja, Ҳиндистон; Institute of Bio-Chemistry, Германия; University of Ferrara, Италия; University of Lyon, Франция).

Дунёда ацетилен бирикмаларини синтез қилиш соҳасида куйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда, жумладан ароматик ацетилен спиртларини синтез қилишда $\text{Et}_2\text{O} + \text{PhMe} + \text{Hex}$, $\text{TiCl}_4/\text{Me}_2\text{S}$, $\text{Et}_3\text{N}/\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ва $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$ селектив нанокатализатор қўллаш, нефть-газ ва кимё саноати чиқиндилари асосида ароматик ацетилен спиртлари ва винил эфирлари ишлаб чиқариш, ароматик ацетилен спиртларидан турли хил янги авлод витаминлар, гормонлар, антибиотиклар, антибактериологик биоцидлар яратиш, ҳароратга чидамли полимерлар, резина-каучук

маҳсулотлари ва молекуляр электроника наноматериаллари олишда ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини янги тикувчи ва чокловчи агентлар сифатида қўллаш орқали, йўналтирилган хусусиятга эга бўлган биологик фаол бирикмаларни яратиш.

Республикада ацетилен бирикмалари кимёси соҳасида бир қатор олимлар илмий изланишлар олиб борган, жумладан Т.С.Сирлибоев ацетилен асосида борадиган кимёвий жараёнларнинг фундаментал назарий қонуниятларини яратган. Д.А.Юсупов раҳбарлигида ацетилен углеводород-лари асосида янги комплексонлар, ионалмашинувчи смолалар, туз қатлам ва коррозияга қарши ингибиторлар синтез қилинган ва уларни саноатда қўллаш жорий этилган. А.Г.Махсумов раҳбарлигида пропаргил спирти асосида хил-ма хил тузилишдаги мураккаб гетероциклик бирикмалари синтез қилинган ва уларнинг тиббиётда қўлланилиш соҳалари аниқлаган. А.Икромов ацетилен углеводородлари кимёсида турли хил гетероген-каталитик системалар қўллаш орқали маҳсулот унумини оширишга эришган ва янги катализаторларни саноатда қўллашга жорий этган. С.Э.Нурмонов томонидан молекуласида гидроксил гуруҳи сақлаган органик бирикмаларни виниллаш реакцияларининг технологияларини тадқиқ қилиш бўйича бир қатор ишлар амалга оширилган.

Хорижда ушбу йўналишда Б.А.Трофимов ва О.Н.Темкиннинг илмий ишлари ацетилен спиртлари винил эфирларини юқори асосли системалар асосида синтез қилишга бағишланган. Л.В.Снегур элемент органик бирикмалар асосида тўйинмаган спиртлар олиш технологиясини яратиш, А.А.Frignani ацетилен спиртларидан темир ва пўлат материалларини кислотали коррозиясига қарши ингибиторлар яратиш, М.Ф.Rodrigues нефть маҳсулотларидан углеводород (алкин) ларни ажратиш олишда гетероген катализаторларнинг ролини таҳлил қилиш, С.С.Froese нефть микро-организмлари ва уларга қарши препаратлар ишлаб чиқиш, М.Wiggers ацетилен бирикмалари асосида смола, резина, елим ва пластмассаларни эритувчи препаратлар ишлаб чиқариш, А.Viola винил эфирлари асосида полимер моддалар олиш технологиясини, J.M.Petersen ацетилен спиртларининг мураккаб винил ҳосилаларини ишлаб чиқиш, J.Okawa ацетилен спиртларини нанокатализаторлар иштирокида синтез қилиш, М.А.Hassan фуранни хлорли ҳосилаларидан тетрагидро-фуран эритмасида, литий бутиллат катализаторлари иштирокида ацетилен спиртларини юқори унумда

олиш технологиясини яратиш, E.J.Corey ацетилен ва унинг гомологлари асосида олинадиган мономерларнинг резина саноатида қўллаш, R.V.Wannort ацетилен спиртларининг медицинада, Yumeng Xi нефт-газ саноатида қўллаш, B.A.Kulkarni эса ацетилен спиртлари замбуруғларга қарши биологик фаоллигини ўрганиш орқали ушбу йўналишнинг ривожланишига улкан ҳисса қўшганлар.

Ҳозирги пайтда ароматик ацетилен спиртлари ва винил эфирлари асосида турли хил эритувчилар, елимлар, бўёқлар, дори препаратлар, мономерлар, биоцидлар ва ингибиторлар сифатида қўлланилмоқда.

Мамлакатимизда олиб борилган тадқиқотларда ацетилен углеводородлари асосида янги органик бирикмаларни синтез қилиш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини тизимли равишда таҳлил қилиш, маҳаллий хом-ашёлардан кенг фойдаланиш, чиқиндиларни қайта ишлаш асосида қимматбаҳо, импорт ўрнини босувчи, саноатда мақсадли фойдаланиш мумкин бўлган материаллар ишлаб чиқариш технологияларини яратиш органик кимёнинг ушбу йўналишида тадқиқотларни амалга ошириш илмий-амалий аҳамиятга эга ҳисобланади.

Ушбу монографияда турли усуллар ёрдамида фенилацетиленга айрим альдегидлар ва кетонларни таъсир эттириш орқали ароматик ацетилен спиртларини ҳар хил катализаторларни қўллаш орқали юқори унум билан синтез қилиш усуллари таҳлили келтирилган;

ароматик ацетилен спиртларини ацетилен иштирокида $\text{MON} + \text{DMCO} + \text{DMFA}$; $\text{CsF} + \text{MON} + \text{DMCO}$ ва $\text{MON}/\text{C}_{\text{фаол}}$ каталитик системалари асосида виниллаш, шунингдек айрим тўйинмаган карбон кислоталар билан этерификация реакцияларини олиб бориш орқали мос равишдаги винил эфирларни синтез қилиш жараёни тадқиқотлари келтирилган;

ароматик ацетилен спиртлари ва винил эфирларни ишлаб чиқаришнинг иқтисодий самарадор, экологик хавфсиз, чиқиндисиз, энергия ва ресурстежамкорлик ишлаб чиқариш технологиялари баён қилинган;

ароматик ацетилен спиртларининг нефт ва газни қайта ишлаш металл ва пўлат қурилмаларида биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши антикоррозион хусусиятларини тўғрисидаги маълумотлар келтирилган;

ароматик ацетилен спиртлари винил эфирини нефт-газ маҳсулотларидан олтингугуртли бирикмаларни комплекс ажратиб

олувчи препаратлар сифатида қўллашнинг янада такомиллашган йўллари ёритиб берилган;

ароматик ацетилен спиртлари фосфатли тузларини ва винил эфирининг тиодигликоллариини синтез қилиш орқали улардан саноатда қатлам ҳосил қилувчи компонентларга қарши ингибиторлар ва резина-каучук ишлаб чиқаришда боғловчи (чокловчи) агентлар сифатида амалиётга тадбиқ этиш бўйича таклифлар кўрсатилган.

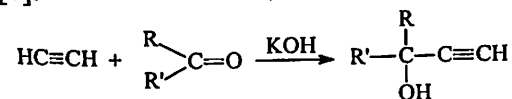
I-БОБ. АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИНИНГ ОЛИНИШИ

1.1. Алкинларнинг альдегид ва кетонлар билан реакциялари асосида ацетилен спиртлари синтези

Охирги ўн йилликда ацетилен ва унинг гомологлари асосидаги классик реакцияларни янада ривожлантириш мақсадида, маҳаллий хомашёлар асосида тайёрланган катализаторлар қўллаш ёки нефт, нефт маҳсулотлари ва углеводородларини қайта ишлаш асосида турли лойиҳалар ва дастурлар асосида ҳар хил янги органик маҳсулотлар ишлаб чиқариш бўйича мамлакатимизда тизимли равишда илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Жумладан маҳаллийлаштириш ва импорт ўрнини босадиган маҳсулотлар ишлаб чиқариш дастурларини ишлаб чиқариш ва уларни амалга ошириш – ҳозирги босқичда энг устувор вазифалар қаторида муҳим аҳамият касб этмоқда. 2000 йилдан буён мамлакатимизда импорт ўрнини босадиган маҳсулотлар ишлаб чиқариш ҳажми 220 баробардан ошгани ҳам маҳаллийлаштириш ва импорт ўрнини босишга қаратилган ишларимизнинг катта самара бераётганини кўрсатади [1].

Ароматик ацетилен спиртлари (ААС) молекуласида учбоғ ва гидроксил гуруҳи мавжудлиги уларнинг кимёвий хоссаларини ва қўлланиш соҳасини янада кенгайтиради [2]. ААС ацетилен углеводородлари ва бошқа гетереоатомли бирикмалар асосида турли хил – Фаворский [3] ва Гринъяр-Иоич [4] ҳамда бошқа усуллар орқали олиш мумкин.

Ацетилен ва унинг гомологларининг кетонлар билан КОН катализатори иштирокида ўзаро реакциялари асосида ацетилен спиртлари (АС) ни синтез қилиш жараёни А.Е.Фаворский томонидан 1905 йилда кашф этилган [5]. Бунда ишқорий шароитда ацетилен ва карбонил гуруҳли моддалар таъсирлашуви диэтилэфир эритмасида олиб борилган [6].

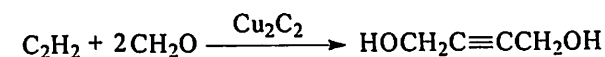
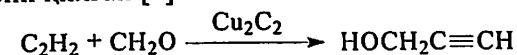


Бунда: $\text{R} = -\text{CH}_3$; $\text{R}' = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_3\text{H}_7^i, -\text{C}_4\text{H}_9, -\text{C}_4\text{H}_9^i$.

1933 йилда Фаворский усулида Италия олимлари томонидан АС ни синтез қилиш жараёнини модернизация қилиш орқали турли хил саноат маҳсулотлари ишлаб чиқарилган, жумладан ацетоннинг

ацетиленга нуклеофилъ бирикиши асосида синтез қилинган спиртдан изопрен олиш жараёни тадқиқ қилинган [7].

В.Р.Реппе эса Cu_2C_2 катализатори иштирокида ацетиленнинг турли нисбатларда формальдегид билан реакцияси асосида пропаргил спирти ва 2-бутиндиол-1,4 ни синтез қилган ва кейинчалик ишлаб чиқаришга жорий қилган [8].



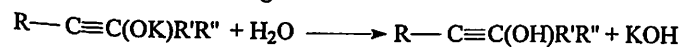
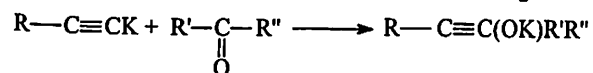
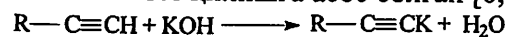
АС турли соҳаларда жуда кенг доирада фойдаланилади, жумладан бундай туркум бирикмалар амалий жиҳатдан муҳим аҳамиятга эга бўлиб нефт-газ [9], кимё [10], металлургия саноатида, ингибиторлар [11], эритувчилар, ионитлар [12], авиа бензинларнинг паст ҳароратга бардошлигини оширувчи присадкалар сифатида, ҳамда лок-буёқ саноати [13], тўқимачилик, қишлоқ хўжалиги, фармацевтика [14] ва радиотехникада турли мақсадларда фойдаланилади [15].

Охирги ўн йилда ацетилен бирикмалари кимёси – органик синтезда жадал суръатлар билан ривожланиб бормоқда. Ацетилен ва унинг ҳосилалари этиленга нисбатан реакцион қобилияти юқори ҳисобланади [16]. Ацетилен углеводородларидан кимё саноатида, тиббиётда ва қишлоқ хўжалигида замонавий технологиялардан кенг фойдаланилган ҳолда қимматбаҳо, ноёб хоссаларга эга бўлган биологик фаол моддалар ишлаб чиқарилмоқда. Бундан ташқари ацетилен ва унинг гомологларининг ҳосил бўлиш иссиқлиги, кимёвий реакцияларни боришини осонлаштирувчи, маҳсулот ҳосил бўлишига олиб борадиган енгил ва энергия тежашли таъминлайдиган қисқа йўлни кўрсатувчи юқори самарадорликка эга бўлган энергия манбаи сифатида қараш мумкин [17]. Ацетилен ва унинг ҳосилалари асосан нефт ва табиий газни лазер технологиялари, шунингдек куёш энергиясидан фойдаланиб электр разряди, плазмада оксидлаш орқали олинади. Бундан ташқари, ацетилен этилен саноатида асосий қўшимча маҳсулот ҳисобланади, ацетиленни кўмидан ҳам юқори унум билан олиш мумкин. Мутахассислар томонидан олиб борилган тадқиқотлар ва ҳисоб-китобларга кўра табиий энергия ташувчи ресурслар, жумладан нефт ва табиий газ захиралари камайиши кузатилмоқда, бундай вақтда кўмир захиралари юз йилларга етиши мумкин. Шунинг учун кўмидан фойдаланишга асосланган

инновацион технологияларни жорий қилиш ва такомиллаштириш устида илмий ва инновацион тадқиқотлар ривожланиб бормоқда [18]. Бундан ташқари биомассани турли кўринишлари, масалан лигнин, ҳар хил углерод тутган саноат ва маиший чиқиндилар асосида ацетиленни тезкор пиролиз ёки плазмада қайта ишлаш орқали экологик жиҳатдан тоза ва иқтисодий самарадор, ресурс тежамкор технологиялар яратилмоқда ва турли туман органик моддалар синтез қилиш ва уларни ишлаб чиқариш жорий қилинмоқда [19].

Ҳозирги вақтда дунёда иқтисодиёти мўтадил бўлган мамлакатларда жадал суръатлар билан ривожланиб келаётган синтетик усуллар, жумладан ацетилен ва унинг ҳосилалари асосида борадиган учбоғга нуклеофилъ бириқиш, ацетилен-аллен-диен изомерланиши, ацетилен ва аллен карбанионларга айланиши каби классик реакциялар асосида турли-туман янги, саноат учун зарур бўлган маҳсулот турларининг яратилишини алоҳида кўрсатиш мумкин [7].

Ацетилен спиртларини юқори унум билан синтез қилишнинг бир қанча усуллари бўлиб, улардан кенг тарқалгани ва кўплаб илмий изланишлар олиб борилган М.Ф.Шастокский томонидан яратилган реакциядир. М.Ф.Шастокский ишқорлар (LiOH, NaOH ва KOH) катализаторлигида ацетилен ва унинг гомологларининг карбонил гуруҳли органик бирикмалар билан нуклеофилъ таъсирлашувидан мос равишдаги АС ни синтез қилишга асос солган [6, 8]



Бунда: $R = -H, -CH_3$; $R' = R'' = -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7, -C_4H_9, -C_4H_9^i$.

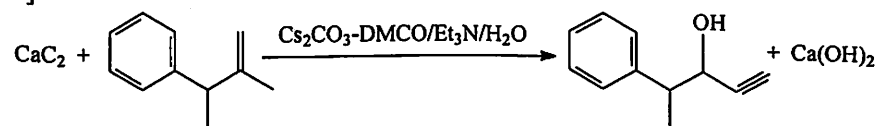
АС синтези жараёни асосан диэтилэфир эритмасида олиб борилади, аммо кейинги йилларда алкилсульфоксид, тетрагидрофуран (ТГФ) ва унинг ҳосилалари, диметилформамид (ДМФА), моноалмашилан тетрагидропиран (ТГП), гликоллаарнинг ацетал ва диалкил эфирларидан кенг фойдаланилмоқда ва маҳсулот унумини маълум даражага оширишга эришилмоқда [6].

$RR'C(OH)-C\equiv CH$ тузилишга эга бўлган ацетилен спиртларини олиш учун ацетилен ва мос равишдаги карбонил бирикмаларнинг

реакцияси 4-метилентетрагидрофуран эритмасида KOH катализатори иштирокида олиб борилган. Шунинг ҳам айтиб ўтиш керакки, альдегидларнинг тармоқланган занжирга эгаллиги ацетилен спиртларининг унумининг кесими пасайишига сабаб бўлади. Агар тармоқланиш α -ҳолатда бўлса унумга сезиларли таъсир кўрсатиши исботланган. Мисол учун этилгексонал ацетилен билан конденсацияланиб 4-этилоктин-1-ол-3 ҳосил қилиши унуми 60% бўлиб, бундай ҳолатда 2-этилгексен-2-олдан 4-этилоктен-4-ин-1-ол-3 нинг ҳосил бўлиши унуми 70% ни ташкил этади. Бундай ҳолат ацетиленнинг алифатик альдегидлар билан бириқиб иккиламчи ацетилен спиртлари ҳосил қилишида ҳам кузатилади, масалан $изо-C_3H_7CHO$ ишлатилганда маҳсулот унумини 72% гача оширади. Бу вақтда реакция аралашмага озгина алифатик спирти (этанол ёки *n*-бутанол)нинг ишқорлардаги суспензияси қўшилиши ацетилен спирти ҳосил бўлишини янада оширган ва бу ҳолат калий ионларини асослилиги юқорилиги билан изоҳланади [20;21].

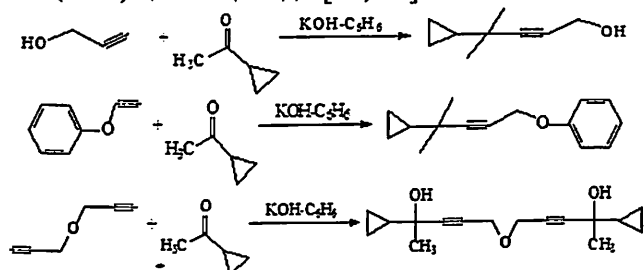
Куйидаги ишда [57] альдегид ва кетонларнинг ацетилен ва унинг ҳосилалари билан (одатда юқори босим, 0–10 °C ҳарорат ораллиғида) конденсациясида KOH билан биргаликда майдаланган CaC_2 ёки KOH ишлатиб кўрилган ва юқори унум билан спиртлар синтез қилинган [23].

Кальций карбидга ишқорий металллар карбонатлари катализатори иштирокида диметилсульфоксид ва триэтиламиннинг сувли азеотроп эритмасида 60 °C ҳароратда 8 соат давомида молекуласида ароматик ҳалқа мавжуд бўлган альдегидлар билан таъсирлашувидан максимум 61% унумгача ацетилен спиртлари синтез қилинган. Масалан, кальций карбиднинг юқорида келтирилган шароитда 2-фенилпропанал таъсир эттирилганда, цезий карбонатда 61%, поташда 43% унум билан ацетилен спирти олинган бўлса, катализатор сифатида Na_2CO_3 қўлланилганда системада етарли каталитик муҳит ҳосил бўлмаганлиги учун реакция деярли бормайди [24].



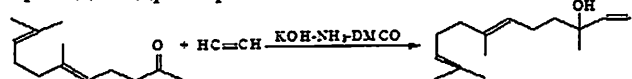
Метилциклопропилкетоннинг пропаргил спирти, 3-феноксипропин ва дипропаргил эфири билан Фаворский реакцияси бўйича реакцияга киришиб ацетилен диоллари ва эфирлари синтез

килинган. Бунда катализатор KOH, эритувчи сифатида эса бензолдан фойдаланилган, жараён учун ҳарорат 0 °C, реакция давомийлиги 120 минут қилиб танланганда маҳсулот унуми энг юқори бўлиши аниқланган. Метилциклопропилкетон пропаргил спирти билан 2-циклопропилпент-3-ин-2,5-диолни (41%), 3-феноксипропинга таъсир қилиб 2-циклопропил-2-гидрокси-5-феноксипентин-3 ни (80%) ва дипропаргил эфири билан нуклеофил бирикиб диацетиленгликол синфининг вакили ди-(4-циклопропил-)-4-гидроксипентин-2-ил-1 нинг эфирини (74%) ҳосил қилади [25, 26].

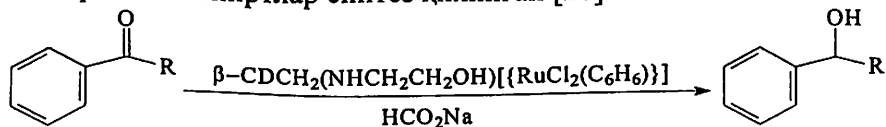


Ушбу реакция орқали турдош бўлган бир қанча маҳсулотларни синтез қилиш мумкинлиги аниқланган.

Фаворский усули асосида юқори молекуляр кетон геранилацетоннинг ишқорий мухитда суяқ аммиак иштирокида апротон эритувчилар (асосан ДМСО) эритмасида ацетилен билан бирикиш реакциясига киришиб биологик фаоллиги юқори бўлган ацетилен спирти дегидронаролидолни ҳосил қилган [27].



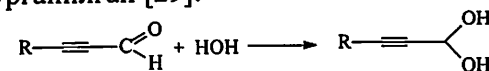
Ароматик кетонлар юқори энантиселектив бўлганлиги сабабли рутенийнинг хирал комплекси ва β -циклодекстриннинг аминоспиртлар билан ҳосил қилган модификацияси иштирокида хона ҳароратида натрий формиат тузи ёрдамида парчаланиб 69-91% унум билан ароматик спиртлар синтез қилинган [28].



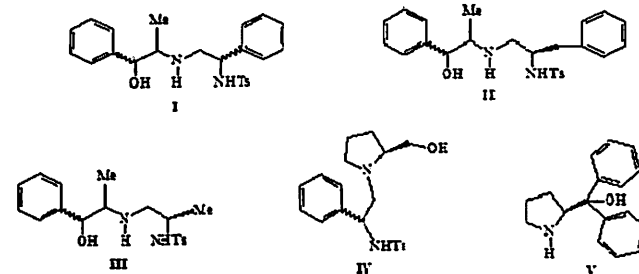
Бунда: $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_3\text{H}_7^i, -\text{Bu}^{\text{ret}}$.

Молекуласида учбоғ сақлаган алифатик ва ароматик альдегидлар ва уларнинг кремний ва германийли ҳосилалари ($\text{RC}\equiv\text{CCHO}$, $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}, \text{Et}_3\text{Ge}, \text{Ph}, \text{t-Bu}, \text{Bu}, \text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{OHC}$,

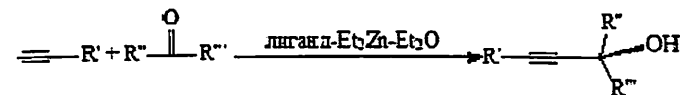
$\text{CH}_3\text{AlkylC}(\text{OH})$) карбонил гуруҳига (асосан, альдегидлар) эритувчи ва катализаторлар таъсирида сувнинг нуклеофил бирикишидан ацетилен диоллари синтез қилинган. Кетонлар эса ушбу реакцияга киришмаслиги тадқиқотлар натижасида аниқланган. Бошланғич маҳсулотлар сифатида молекуласида кремний ва германий сақлаган альдегидлар асосида олинган ацетилен диолларининг унуми нисбатан пастроқ чиқиши ўрганилган [29].



Ароматик ацетилен углеводородлари кетонлар билан юқори энанттиоселектив бўлган каталитик фаол диэтилрухнинг стабилловчи агентлар сульфамид аминнинг спиртли лигандлари иштирокида, диэтилэфир эритмасида нуклеофил бирикиш реакциясига киришиб максимум 62% унумгача мос равишда ароматик ацетилен спиртларини олиш устида илмий тадқиқотлар олиб борилган. Жараёнда стабилловчи агентлар ва маҳсулот унумини оширувчи компонентлар сифатида қуйидаги (I-V) лигандлардан фойдаланилган [30].



Реакция схемаси Jincheng Mao, Boshun Wam, Fan Wu, Shiwei Lu томонидан қуйидагича таклиф қилинган.



Ушбу жараёнда бошланғич маҳсулотлар сифатида олинган-фенилацетилен/рухдиэтилат/кетон/лигандлар мос равишда 2,4:2,2:1:0,1 нисбатларда, реакция давомийлиги 48 соат қилиб олинган. Масалан, ацетофенон фенилацетилен билан реакцияга киришиб, 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 синтез қилинди. Бунда маҳсулот унумига лигандларнинг табиати сезиларли даражада таъсир қилиши аниқланди. Олинган натижаларга таяниб маҳсулот энг юқори

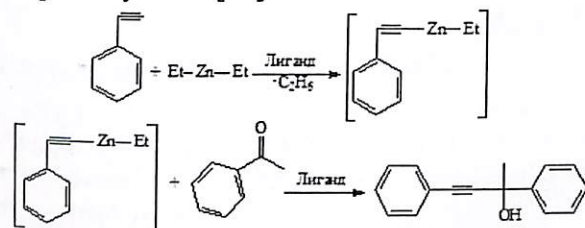
молекулада ёпиқ ҳолда сақлаган лиганд қўлланилганда (IV) 61% унум билан чиқиши кузатилган, шунингдек танланган компонентлар иштирокида ароматик ацетилен спирти- 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 мос равишда I– 38; II– 33; III–48 ва IV– 26% унум билан синтез қилинган.

1.1-Жадвал

2,4-Дифенилбутин-3-ол-2 унумига лигандлар табиатининг таъсири (реакция давомийлиги 48 соат, ҳарорат 20 °C)

Лигандлар	Реакцияга киришмаган фенилацетилен/ацетофенон аралашмаси, %	Маҳсулот унуми, %
I	8	38
II	49	33
III	42	48
IV	17	61
V	45	26

J.Mao, B.Wan, F.Wu ва Sh.Lu томонидан олиб борилган илмий тадқиқотлар асосида таклиф қилинган усулда ароматик ацетилен спиртларини синтез қилишда юқори селективликка эга бўлган IV лиганд иштирокида алкинларнинг кетонлар билан ассиметрик бирикиш реакцияси ўрганилган. Жумладан, ФА ва ацетофенон асосида синтез қилинган 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 ни намуна сифатида келтириш мумкин [31].



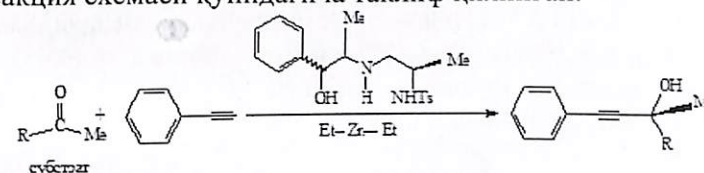
Жараён боришига эритувчилар– ДЭЭ, гексан ва толуолнинг таъсирлари тизимли таҳлил қилинган. Олинган натижалар шуни кўрсатадики қўлланилган эритувчилар орасида гександа маҳсулот унумининг нисбатан юқори чиқиши аниқланган.

1.2-Жадвал

2,4-Дифенилбутин-ол-3 унумига эритувчилар табиати таъсири (Ҳарорат 0 °C, реакция давомийлиги 48 соат)

Эритувчи	PhCCH/Et ₂ Zn	Маҳсулот унуми, %
Диэтилэфир	240/220	61
Гексан	240/220	70
Толуол	240/220	36

Алкинларнинг ароматик кетонлар ва уларнинг ҳосилалари билан ассиметрик нуклеофил бирикиш реакциялари 0 °C ҳароратда олиб борилганда нисбатан юқори унум билан ароматик ацетилен спиртлари синтез қилинган. Субстрат сифатида олинган ацетофенон, 2-хлорацетофенон, 2-метилацетофенон, 3-хлорацетофенон, 1-нафтаацетофенон ва 2-нафта-ацетофеноннинг фенилацетилен билан реакцияга киришиб 53-83% оралиғида юқори фармакологик хоссаларга эга бўлган ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг турли функционал гуруҳлар сақлаган ҳосилалари синтез қилинган [32]. Реакция схемаси куйидагича таклиф қилинган.



Жараёнда бошланғич моддалар ва реагентлар фенилацетилен/рухдиэтилат/кетон/лиганд 1,5:1,5:1:0,12 нисбатда олинган, реакция давомийлиги 48 соат, ҳарорат 0,5 °C қилиб танланган. Реакцияда ҳосил бўладиган қўшимча маҳсулотлар, бошланғич моддалар ва ацетилен спиртлари ва уларнинг ҳосилалари Chiralcel OD-H колоннасида ҳайдаш орқали ажратиб олинган, тозалиги хроматографик усулларда аниқланган, тузилиши Bruker DRX – 400NMR спектрометрида исботланган.

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIV VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
TOSHKENT VILOYATI CHIRCHIQ
DAVLAT PEDAGOGIKA INSTITUTI
AXBOROT RESURS MARKAZI
FILIALI

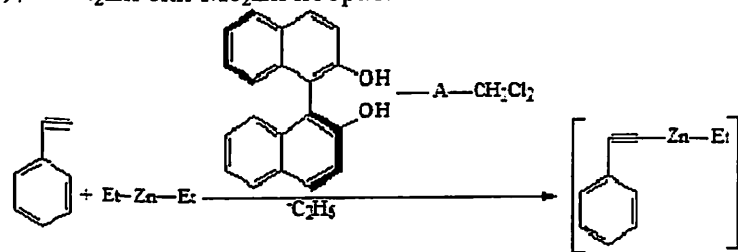
O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIV VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
TOSHKENT VILOYATI CHIRCHIQ
DAVLAT PEDAGOGIKA INSTITUTI
AXBOROT RESURS MARKAZI

1.3-Жадвал

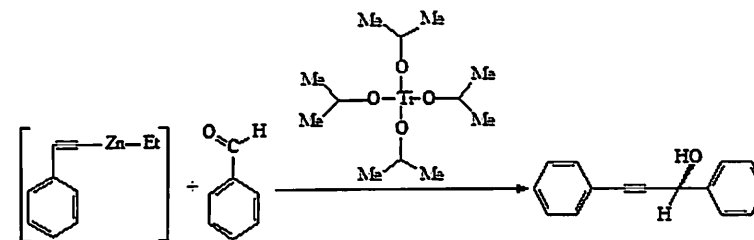
Фенилацетиленнинг ароматик кетонлар ва уларнинг ҳосилалари билан ассиметрик бирикиш реакцияси натижалари

Субстрат	Маҳсулот унуми, %
Ацетофенон	78
2 ¹ -хлорацетофенон	65
2-фторацетофенон	53
2-метилацетофенон	67
3-хлорацетофенон	70
1-нафтаацетофенон	55
2-нафтаацетофенон	83

Chengdu Sichuan University (Хитой) ва University of Chicago (АҚШ) олимлари томонидан ўзаро ҳамкорликда узоқ йиллар давомида турли хил ароматик ацетилен спиртларини синтез қилиш устида илмий тадқиқотлар олиб борилган. Улар томонидан ҳар хил эритувчилар ДМСО, ДМФА, гексаметилфосфорамид (ГМТФА) ёрдамида, катализатор сифатида бир нечта каталитик фаол органик бирикмалар асосида тайёрланган компонентлардан фойдаланиб 90% дан юқори унум билан маҳсулот синтез қилишга эришилган. Бунда каталитик фаол компонент табиати 1,1-би-2-нафтол (BINOL), $Ti(O^iPr)_4$ ва Et_2Zn ёки Me_2Zn иборат.



Жараёнда эритувчи сифатида дихлорэтан, тетрагидрофуран, толуол ва диэтилэфирдан фойдаланилган, системадаги ҳарорат 20 °C қилиб олинган, реакция бир соат давомида олиб борилган. Масалан, дихлорэтан эритмасида, 20 °C ҳароратда фенилацетиленга $Et_2Zn-Ti(O^iPr)_4-BINOL-ГМТФА$, ДМСО, ДМФА каталитик компоненти ёрдамида бензальдегид таъсирдан ароматик ацетилен спирти— дифенилпропинилкарбинол синтез қилинган [33].



Бунда: А— ДМФА, ДМСО, ГМТФА

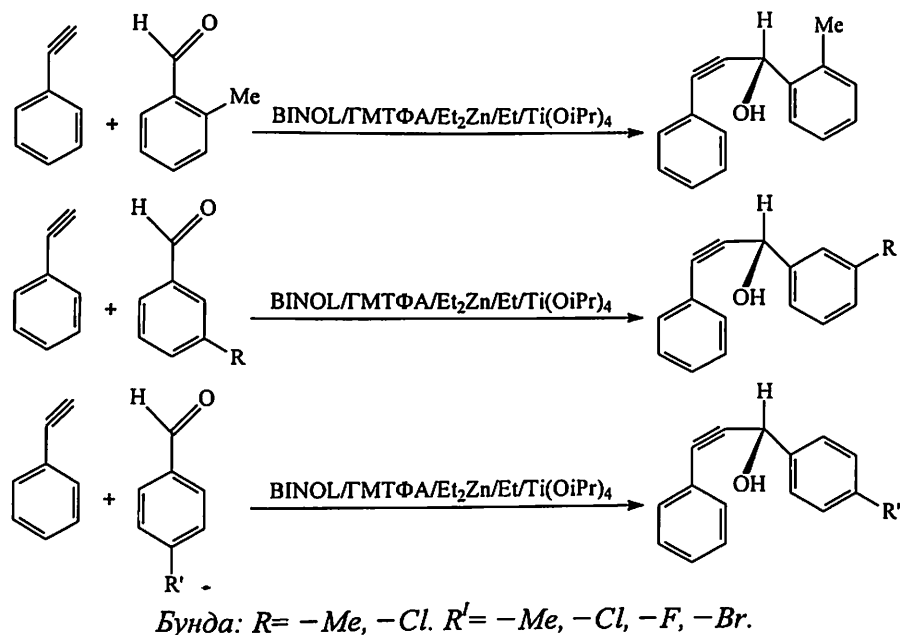
Жадвалда келтирилган тажриба натижаларидан кўриниб турибдики дифенилпропинилкарбинол энг юқори унум билан $BINOL/ГМТФА/C_2H_5-Zn-C_2H_5/Ti(O^iPr)_4/CH_2Cl_2$ каталитик системасида 20 °C ҳароратда олиб борилганда маҳсулот унумини 93% гача оширишга эришилган.

1.4-Жадвал

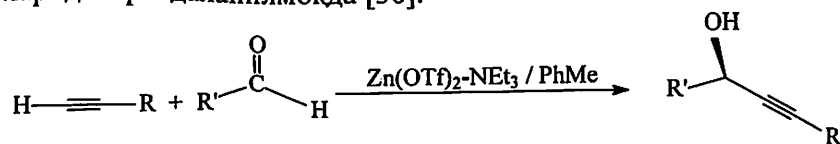
Дифенилпропинилкарбинол унумига эритувчи ва каталитик компонентлар табиати таъсири (Ҳарорат 20 °C, реакция вақти 60 минут)

$Ti(O^iPr)_4$ 4 моль, %	BINOL моль, %	А	PhCCH	Et_2Zn	Эритувчи	Маҳсулот унуми, %
50	20	ДМФА	2	2	CH_2Cl_2	75
50	20	ДМСО	2	2	CH_2Cl_2	71
50	20	ГМТФА	2	2	CH_2Cl_2	83
50	20	ГМТФА	2	2	ТГФ	76
50	20	ГМТФА	2	2	ДЭЭ	52
50	20	ГМТФА	2	2	Толуол	67

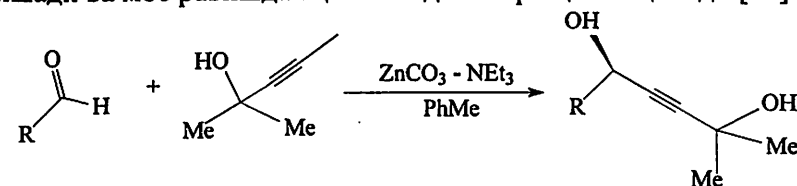
Фенилацетилен билан хона ҳароратида $BINOL/ГМТФА/Et-Zn-Et/Ti(O^iPr)_4$ системасида бензальдегид гомологлари ва галогенли ҳосилалари билан ассиметрик нуклеофил бирикиш реакцияси олиб борилган. Бунда фенилацетиленга *o*-, *m*- ва *n*-метилбензальдегид, *m*-, *n*-хлорбензальдегид, *пара*-бром- ва фторбензальдегид ҳамда пентафторбензальдегидлар таъсир эттириб, мос равишдаги ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг галогенли ҳосилалари тегишли кетма-кетлигида 77; 75; 69; 57; 52; 62 ва 72% унум билан синтез қилинган [34].



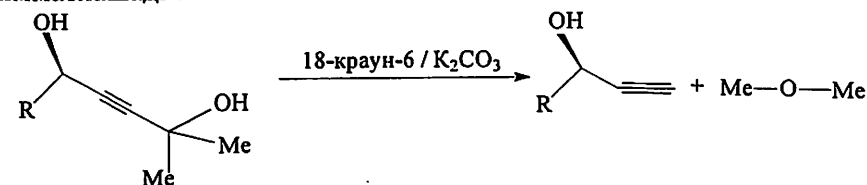
1999 йилда рух алкилатларнинг триэтиламин эритмасида терминал алкинларнинг альдегидлар билан 20 °C ҳароратда энантиоселектив нуклеофил бириктиш реакциялари олиб борилган. Бунда дастлаб терминал алкинлар ёки рух алкинлар билан триэтиламин эритмасидаги каталитик компонент билан ўзаро реакцияга киришиб оралик бирикма π -комплекслар ҳосил қилади ва алкинидларга айланади. Рух алкинидлар альдегидлар билан бириктишдан ацетилен спиртлари юқори унум билан синтез қилинади. Жараёнда ҳосил бўладиган π -комплексларнинг барқарорлигини оширган ва кўшимча маҳсулотлар миқдорини камайтириш мақсадида талуолдан аралашмага кўшилади, жараён 10 соат давомида 35 °C ҳароратда олиб борилади [35]. Ҳозирги вақтда ушбу усул ёрдамида бир қатор ацетилен спиртлари синтез қилинмоқда. Баъзи ҳолатларда $Zn(OTf)_2$ ўрнига $ZnCl_2$, $ZnCO_3$ тузларидан фойдаланилмоқда [36].



Ушбу жараёни олиб боришда реакциянинг кетишини назоратга олиш зарур бўлади, чунки реакцияга киришмаган альдегидлар ҳосил бўлган ацетилен спиртлари билан осон реакцияга киришади ва мос равишда ацетилен диоллари ҳосил қилади [37].



Реакцияда ҳосил бўлган ацетилен спиртлари учун аралашмага 18-краун-6 ва K_2CO_3 иборат катализатордан фойдаланилади, бу эса ўз навбатида ортиқча ресурслар талаб қилади, маҳсулот нархи қимматлашади.



Erick M. Carreira раҳбарлигидаги илмий лабораторияда олиб борилган тадқиқотлар шуни кўрсатадики, бу усулда синтез қилинган ацетилен спиртлари учбоғидаги водород ўрнида алкил, фенил ва бошқа радикаллар сақлаган бўлса ацетилен диоллари ҳосил бўлмаслиги аниқланган.

1.2. Фаворский усули бўйича ароматик ацетилен спиртларининг олиниши

Альдегид ва кетонлар молекуласидаги карбонил гуруҳига турли хил бирикмалар бириктиши мумкин, бунда карбонил гуруҳдаги углерод-кислород боғининг узилиши ҳисобига реакция кетади [38]. Карбонил гуруҳидаги электронлар булути (зичлиги) кислород атомига томон силжиган бўлади, яъни углерод атомида мусбат зарядларнинг зичлиги, кислородда эса манфий зарядларнинг зичлиги ортади ва у углеродга нисбатан электроманфий зарядланган бўлиб қолади ва карбонил гуруҳ кутбланади. Кутбланиш натижасида карбонил гуруҳининг углерод атоми электрофил хоссага эга бўлиб, нуклеофил реагентлар билан бирика оладиган бўлиб қолади [39]. Шу сабабли альдегид [40] ва кетонлар бириктиш реакциясига киришаётган

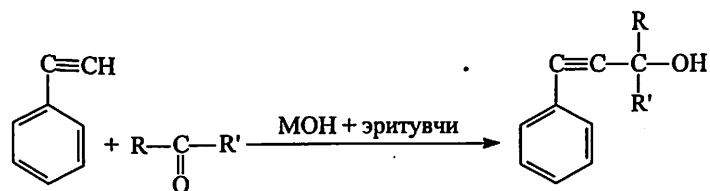
вакtda, бошқа моддаларнинг манфий қутбланган қисми карбонил гуруҳ углеродига, мусбат қутбланган қисми кислород атомига бирикади [41].

Ушбу монографияда муаллифлар томонидан Фаворский усулида ароматик ацетилен углеводороди фенилацетилен (ФА) га ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон, диэтилкетон, метилизопропилкетон, пинокалин, ацетофенон ва кротон альдегидини таъсир эттириб мос равишдаги ААС – 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 (I), 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 (II), 3-этил-1-фенилгексин-1-ол-3 (III), 3-этил-1-фенилпентин-1-ол-3 (IV), 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 (V), 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3 (VI), 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 (VII) ва 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 (VIII) синтез қилинган.

ААС синтез қилиш реакциялари оддий шароитда ишқорлар катализаторлигида [42] ва турли эритувчилар иштирокида олиб борилган [43].

Юқори унум билан ААС синтез қилиш мақсадида жараёнга турли омиллар; ҳарорат, реакция давомийлиги, эритувчи ва катализаторлар табиати, бошланғич моддалар моль миқдори таъсирлари тизимли равишда таҳлил этилди. Жараённинг боришига қулай муҳит яратиш, таркибий жиҳатдан тоза ва юқори унум билан маҳсулот олиш учун реакцияда турли протонли ва апротонли эритувчилар- метанол, этанол, диэтилэфир (ДЭЭ) ва ТГФдан фойдаланилди, катализаторлар сифатида эса асослилиги юқори бўлган LiOH, NaOH ва KOH қўлланилди [44].

Адабиёт манбалари асосида реакция схемаси таклиф этилган [45].



Бунда: $RR' = -CH_3$; $R = -CH_3$, $R' = -C_2H_5$; $R = -CH_3$, $R' = -C_3H_7$;
 $RR' = -C_2H_5$;

$R = -CH_3$, $R' = \text{изо-}C_3H_7$, $R = -CH_3$, $R' = -C(CH_3)_3$; $R = -CH_3$, $R' = -C_6H_5$,

$R = -H$, $R' = -CH=CHCH_3$, $M = Li, Na, K$, эритувчи-метанол, этанол, ДЭЭ, ТГФ

Дастлаб ААС унумига эритувчи ва катализаторлар табиати, ҳарорат, реакция давомийлиги таъсирлари ўрганилди.

Жадвалда келтирилган тадқиқот натижалари асосида ААС унумига реакция давомийлиги, ҳарорат, эритувчилар ва катализаторлар табиати таъсирлари қуйидагича:

Реакция давомийлиги 4 соатдан 8 соатга ошиб бориши билан маҳсулот унумдорлиги ҳам ортиб борди. Бунинг асосий сабаби сифатида реакция 4-6 соатда олиб борилганда бошланғич маҳсулотлар охиригача реакцияга кириша олмайди ва аралашмада қолиб кетиши, ҳамда катализатор билан реакцияга киришиб ацетиленидлар ҳосил қилиши ҳисобига катализатор миқдорини ва каталитик фаоллигини камайтиради, бу эса маҳсулот унумига салбий таъсир кўрсатади.

Реакция 8 соатда олиб борилганда бошланғич маҳсулотлар етарли даражада ўзаро бир-бири билан таъсирлашиб ААС унумида ўсиш кузатилди. Реакция натижасида ҳосил бўлган спиртлар ишқорлар билан алькоголятлар ҳосил қилади ва сув таъсирида гидролизланиб яна ААС га айланади. Жараёнда маҳсулот ҳосил бўлишига катализаторнинг табиати ҳам муҳим

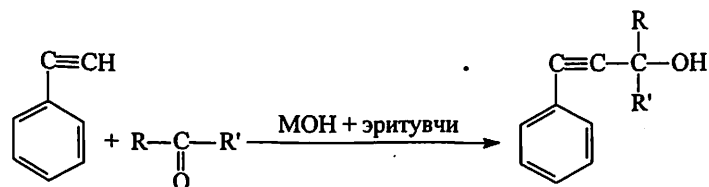
вақтда, бошқа моддаларнинг манфий кутбланган қисми карбонил гуруҳ углеродига, мусбат кутбланган қисми кислород атомига бирикади [41].

Ушбу монографияда муаллифлар томонидан Фаворский усулида ароматик ацетилен углеводороди фенилацетилен (ФА) га ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон, диэтилкетон, метилизопропилкетон, пинокалин, ацетофенон ва кротон альдегидини таъсир эттириб мос равишдаги ААС – 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 (I), 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 (II), 3-этил-1-фенилгексин-1-ол-3 (III), 3-этил-1-фенилпентин-1-ол-3 (IV), 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 (V), 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3 (VI), 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 (VII) ва 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 (VIII) синтез қилинган.

ААС синтез қилиш реакциялари оддий шароитда ишқорлар катализаторлигида [42] ва турли эритувчилар иштирокида олиб борилган [43].

Юқори унум билан ААС синтез қилиш мақсадида жараёнга турли омиллар; ҳарорат, реакция давомийлиги, эритувчи ва катализаторлар табиати, бошланғич моддалар моль миқдори таъсирлари тизимли равишда таҳлил этилди. Жараённинг боришига қулай муҳит яратиш, таркибий жиҳатдан тоза ва юқори унум билан маҳсулот олиш учун реакцияда турли протонли ва апротонли эритувчилар- метанол, этанол, диэтилэфир (ДЭЭ) ва ТГФдан фойдаланилди, катализаторлар сифатида эса асослилиги юқори бўлган LiOH, NaOH ва KOH қўлланилди [44].

Адабиёт манбалари асосида реакция схемаси таклиф этилган [45].



Бунда: $\text{RR}' = -\text{CH}_3$; $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{C}_3\text{H}_7$;

$\text{RR}' = -\text{C}_2\text{H}_5$;

$\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{C}_6\text{H}_5$,

$\text{R} = -\text{H}$, $\text{R}' = -\text{CH}=\text{CHCH}_3$, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, эритувчи-метанол, этанол, ДЭЭ, ТГФ

Дастлаб ААС унумига эритувчи ва катализаторлар табиати, ҳарорат, реакция давомийлиги таъсирлари ўрганилди.

Жадвалда келтирилган тадқиқот натижалари асосида ААС унумига реакция давомийлиги, ҳарорат, эритувчилар ва катализаторлар табиати таъсирлари қуйидагича:

Реакция давомийлиги 4 соатдан 8 соатга ошиб бориши билан маҳсулот унумдорлиги ҳам ортиб борди. Бунинг асосий сабаби сифатида реакция 4-6 соатда олиб борилганда бошланғич маҳсулотлар охиригача реакцияга кириша олмайди ва аралашмада қолиб кетиши, ҳамда катализатор билан реакцияга киришиб ацетиленидлар ҳосил қилиши ҳисобига катализатор миқдорини ва каталитик фаоллигини камайтиради, бу эса маҳсулот унумига салбий таъсир кўрсатади.

Реакция 8 соатда олиб борилганда бошланғич маҳсулотлар етарли даражада ўзаро бир-бири билан таъсирлашиб ААС унумида ўсиш кузатилди. Реакция натижасида ҳосил бўлган спиртлар ишқорлар билан алкогольатлар ҳосил қилади ва сув таъсирида гидролизланиб яна ААС га айланади. Жараёнда маҳсулот ҳосил бўлишига катализаторнинг табиати ҳам муҳим

Маҳсулот унумига реакция давомийлиги, ҳарорат, эритувчи ва катализаторлар табиати таъсири

Ҳарорат, °C	Катали- затор	Реакция вақти, соат	ААС унуми, %							
			Эритувчи ДЭЭ				Эритувчи ТГФ			
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
-10	LiOH	8	22,3	19,0	18,5	18,0	17,6	15,8	26,2	14,6
		10	20,0	17,3	17,2	17,1	16,0	15,0	24,8	14,0
		6	26,2	24,0	22,8	22,2	21,0	18,3	31,0	25,5
		8	29,8	28,0	27,6	27,4	26,0	25,6	39,5	33,4
		10	27,3	26,3	26,0	25,3	24,6	22,5	38,0	32,1
	NaOH	6	51,3	53,7	48,7	46,5	44,0	39,6	61,2	45,1
		8	66,6	57,6	52,3	50,0	48,6	46,2	69,0	53,0
		10	56,2	54,0	52,2	48,7	46,5	43,3	63,3	48,2
		6	34,0	31,4	28,8	25,3	24,4	22,0	32,6	26,5
		8	39,4	33,5	32,4	32,1	30,0	24,6	42,4	32,0
0	LiOH	10	33,4	28,5	27,4	27,0	26,7	23,4	38,0	23,7
		6	41,1	42,4	39,2	36,5	35,8	30,0	45,0	29,1
		8	48,6	45,0	42,0	42,3	41,1	37,4	52,4	42,2
		10	37,5	35,7	34,2	33,2	33,0	32,5	49,0	26,0
		6	69,5	65,1	58,2	56,6	49,5	45,1	70,2	55,5
	NaOH	8	74,1	66,2	65,0	63,1	62,3	54,1	78,3	65,0
		10	61,8	55,5	54,2	54,0	53,2	48,8	75,2	58,5
		6	24,8	22,2	21,5	21,0	20,3	18,5	26,8	21,0
		8	23,0	21,1	19,5	18,0	17,3	16,8	24,6	18,7
		10	31,0	28,7	26,9	25,3	24,7	22,4	41,0	23,7
10	NaOH	6	33,0	30,6	29,0	27,0	26,8	24,2	43,1	25,7
		8	32,2	29,3	27,7	26,8	25,0	23,6	42,2	25,1
		10	58,5	43,5	42,1	40,1	39,4	41,3	62,0	44,2
		6	71,5	47,9	46,6	46,0	45,5	44,1	58,3	48,0
		8	66,0	45,0	44,8	44,4	44,2	43,2	56,0	44,3

аҳамиятга эга бўлади, яъни катализатор қанчалик фаол бўлса жараёнда ҳосил бўлаётган ААС тезда алкогольга айланади, натижада реакцияга киришмаган бошланғич маҳсулотларнинг ўзаро бир-бир билан бирикиши учун қулай шароит яратиб беради.

Реакция давомийлиги 10 соатга ортиши билан ААС қисман олигомерланишга учрайди, шунингдек спиртлар молекуласидан сув чиқиши ҳисобига қўшимча маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши натижасида маҳсулот унумининг камайишига олиб келади. Бундан ташқари аралашмада ҳосил бўлган ААС яна қайтадан бошланғич маҳсулотларга айланиб кетиши ва бошланғич моддаларнинг (кетонлар) конденсацияга, ФА қисман полимерланишга учраши кузатилади [46].

Жараён 12 соат давомида олиб борилганда системадаги ААС ва реакцияга киришмаган бошланғич маҳсулотларнинг эритувчи ҳамда катализаторлар таъсирида оралиқ маҳсулотларга айланиб қолиши натижасида маҳсулот унумида кескин камайиш кузатилади.

Жумладан эритмада электронларга ўч бўлган карбкатионларнинг ҳосил бўлишидан протонлашиш жараёни вужудга келади, натижада системада ААС дегидратланиб, молекуласида учбоғ ва қўшбоғ сақлаган тўйинмаган углеводородларга ёки оддий эфирларга айланиши, шунингдек, кетонларнинг $>C=O$ гуруҳига бирикиш реакцияларининг бориши, системада ҳосил бўлган ААС реакцияга киришмаган ФА билан ўзаро таъсирлашиб винил гуруҳи сақлаган эфирларни ҳосил қилиши, кетонлар ишқорлар таъсирида конденсацияга учраши ҳисобига маҳсулот унумини камайишига олиб келади.

Тадқиқотлар $-10-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ оралиғида олиб борилганда маҳсулот унуми $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ да максимум чиқиши кузатилди. Реакция $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ да олиб борилганда ишқорнинг эритмада эрувчанлиги пасив бўлиши натижасида системада каталитик фаол марказларни камлиги, заррачаларнинг ўзаро таъсирлашуви секин бўлишидан ААС унуми паст чиқади. $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ да эса бошланғич моддалар ва эритувчининг молекулаларида ҳаракат тезлиги ортиб, уларнинг заррачалари юқори энергияга эга бўлган фаол молекулалар ҳосил қилади. Фаол молекулалар сони ортиши билан улар орасида ўзаро нуклеофил бирикиш реакцияси ҳам осон бора бошлайди, ацетиленидлар ва алкогольлар беқарорлиги ортиб боради, натижада ААС юқори унум билан ҳосил бўлади. Шунингдек жараён $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ҳароратда олиб борилса,

системадаги алькоголят ва ацетиленидларнинг молекуласидаги ион боғлари осон узилиб эркин катионлар ҳосил бўлади, бу эса ФА кетонлар билан бирикишини тезлаштиради. Ҳарорат 10 °C га оширилса системадаги ААС қисман полимерланиши, смоласимон ва чиқинди маҳсулотларнинг пайдо бўлиши, катализаторлар, эритувчи ва кетонлар билан реакцияга киришиб қўшимча маҳсулотлар, жумладан ацеталлар, полуацеталлар, винил спиртлар ҳосил бўлиши ҳисобига кутилган ААС унумининг камайиши кузатилди.

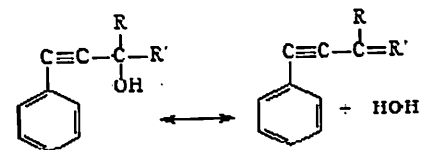
Катализаторлар орасида LiOH ва NaOH га нисбатан асослилиги юқори бўлган КОН да максимум унум билан ААС ҳосил бўлиши кузатилди.

Жараёнда ҳосил бўладиган алькоголятлар эса осон гидролизга учрайди, бунда калий алькоголяти литий ва натрий алькоголятларига нисбатан осон гидролизланиши ҳисобига, ААС катализатор КОН қўлланилганда юқори унум билан синтез қилиш мумкинлиги аниқланди.

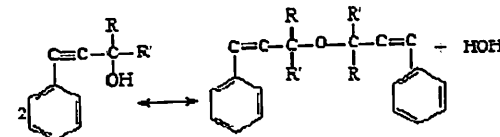
Фаворский усулида ААС синтез қилиш жараёнида оралик ва қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлишини қуйидагича изоҳлаш мумкин [47].

- спиртлар одатда кислотали муҳитда дегидратланади, аммо ушбу реакция натижасида ҳосил бўлаётган ААС ишқорий муҳитда ҳам қисман дегидратланиш реакциясига учраши кузатилди ва мос равишда 3-19% атрофида, молекуласида аралаш боғ сақлаган тўйинмаган углеводородлар ҳосил қилди. Жумладан VII гидратланишидан 2 - метил - 4 - фенилвинил-ацетилен, II ҳамда V дан 3 - метил - 5 - фенилпропенилацетилен ва 2,3 - диметил - 5 - фенилпропенилацетилен, ҳамда кам миқдорда 2-этил-4-фенилвинил-ацетилен ва 2-изопропил-4-фенилвинилацетилен ҳосил қилиши аниқланди.

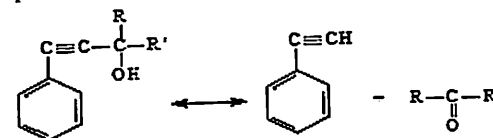
Молекуласида учламчи бутил радикали ва ароматик ҳалқа сақлаган спирт, яъни гидратланишга мойиллиги жуда юқори бўлган VI ва нисбатан қийин гидратланадиган VII лар ўз навбатида 2-учламчибутил - 4 - фенилвинилацетилен ва 2,4-дифенилвинилацетиленларни, кротон альдегиди асосида олинган VIII эса ўз молекуласидан бир молекула сув чиқариб 1-фенилгексин-1-диен-3,4 га айланиши тажриба натижалари асосида аниқланди. Реакция схемаси қуйидагича таклиф этилди.



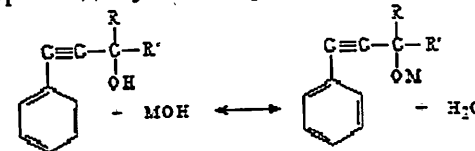
- синтез қилинган ААС эритмада узоқ вақт қолиб кетиши натижасида улар кам миқдорда бўлса ҳам оддий эфирларга айланиб қолади.



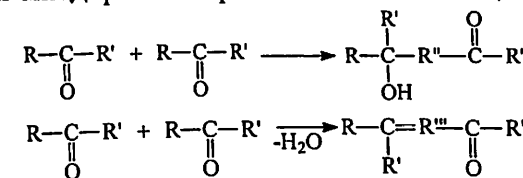
- бундан ташқари эритмада ААС дастлабки моддаларни қайтадан ҳосил қилиш жараёни кузатилди.



- ААС системадаги каталитик фаол бўлган ишқорлар билан осон таъсирлашиб мос равишдаги алькоголятларга айланади ва бир вақтнинг ўзида эритмада сув миқдорини оширади.

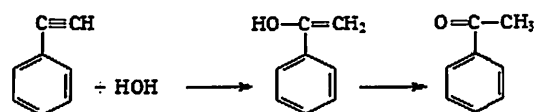


- илмий изланишлар асосида ААС синтез қилишда альдегид ва кетонларнинг конденсация жараёнига учраб оралик ва қўшимча маҳсулотларнинг миқдорининг ортиб кетганлиги аниқланди.

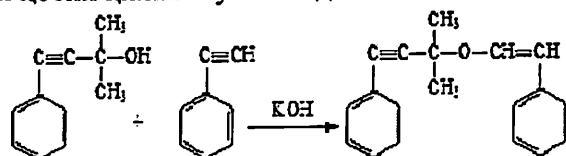


- реакцияга киришмаган ва жараёнда қайтадан ҳосил бўлган ФА системадаги ортиқча сув билан бирикиб дастлаб беқарор винил спиртни, сўнгра метилфенилкетонга айланиб қолганлигини кузатиш мумкин. Тадқиқот натижаларини ўзаро таққослаганимизда шу нарса

аниқ бўлдики, ушбу жараённинг бориши маҳсулот унумига сезиларли даражада ҳам ижобий, ҳам салбий таъсирини кўришимиз мумкин, яъни ижобий томондан энг юқори унум билан VII (85,3%) синтез қилинганлигини, салбий тарафдан эса системада сув микдорининг камайиши жараёнда ҳосил бўлаётган ААС алкогольтларининг гидролизланишини қийинлаштириб маҳсулот унумининг камайишига таъсир этганлигини кўришимиз мумкин.



- реакцияга киришмай қолган ФА ААС билан таъсирлашиб винилокси бирикмаларнинг пайдо бўлишига хизмат қилиши аниқланди, жумладан I спирти ФА билан таъсирлашиб 1-фенил-3-метил-3-(2-фенилвинилокси)-бутин-1 ни ҳосил қилди. Шунингдек қолган ААС ҳам ФА билан ўзаро таъсирлашиб мос равишдаги винил ҳосилаларини ҳосил қилиш кузатилади.



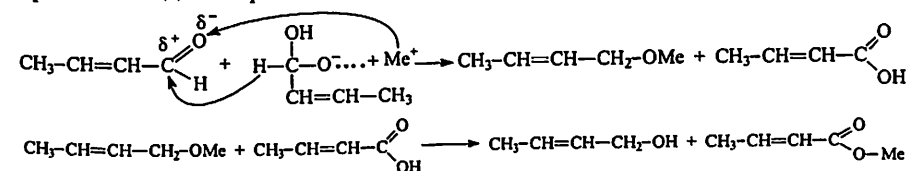
- жараёнда реакцияга киришмаган кротон альдегидининг молекуласида қўшбоғ сақлаганлиги ҳисобига унинг полимерланишга учраши, ишқорий муҳитда смоласимон моддага айланиб қолиши ёки синтез қилинган VIII спирти билан таъсирлашиб оралик маҳсулот-полуацетални ҳосил қилиши аниқланди. Жараёнда ҳосил бўлган полуацетал ҳам спирт, ҳам оддий эфир бўлганлиги учун беқарор бўлиб, улар ажратиб олинмади.

- ортиқча микдорда олинган кротон альдегид ишқорлар таъсирида молекуласида □- водород атоми тутмаганлиги сабабли конденсация жараёнига учрамайди, аммо у ишқорий муҳитда Канницаро реакциясига киришади [48]. Бунда дастлабки босқичда ишқорнинг OH⁻ аниони кротон альдегиди молекуласига бирикиб, альдегид гидрат аниони ҳосил қилади.



- анион альдегиднинг иккинчи молекуласи ва металл катиони билан реакцияга киришиб, унинг водороди гидрид ион ҳолида кротон

альдегидининг иккинчи молекуласига ўтади ва сув билан парчаланганда спирт ва кислота тузини ҳосил қилади [49];



Каталитик жараёнларнинг боришида муҳитни, албатта ҳисобга олиш керак. Эритувчи катализатор вазифасини ўтайдиган реакциялар кўп кузатилган. Шунинг учун органик синтезда реакция тезлигини ва маҳсулот унумини оширишни назарда тутган ҳолда эритувчини тўғри танлаш реакция йўналишини мақсадга мувофиқ ўзгартиришга имкон беради. Шундан келиб чиқиб ААС унумига эритувчилар таъсири тадқиқ қилинди. Бунда жараён 8 соат давомида 0 °С ҳароратда олиб борилди, бошланғич моддалар эквимоляр нисбатда олинди.

Жадвалдан кўриниб турибдики ААС унуми эритувчи сифатида ТГФ дан фойдаланилганда энг юқори чиққан. Этанол ва метанолга нисбатан абсолют ДЭЭ ААС юқори унумдорлик билан чиқишининг асосий сабаблари сифатида қўлланилган катализаторлар этанол ва метанол билан суспензия ҳосил қилиш билан бир вақтда улар реакция киришиб алкогольтларга айланади, катализаторнинг микдори камаяди, унинг каталитик роли қисман йўқолади, бу эса бошланғич маҳсулотлар ўзаро таъсирлашувининг қийинлашишига олиб келади, натижада ААС унуми самарадорлиги камаяди.

1.6-Жадвал

Ароматик ацетилен спиртлари унумига эритувчилар табиатининг таъсири (реакция давомийлиги 8 соат ҳарорат 0 °С, бошланғич моддалар эквимоляр нисбатда, катализатор КОН)

Эритувчи	Ароматик ацетилен спиртлари унуми, %							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Этанол	41,3	39,0	36,4	35,2	34,2	28,7	47,3	36,2
Метанол	54,0	48,4	44,2	41,0	38,9	33,0	62,0	46,0
ДЭЭ	74,1	66,2	65,0	63,1	62,3	54,1	78,3	65,0
ТГФ	81,4	72,1	69,0	66,8	65,3	57,6	85,3	70,4

Аммо шуни айтиб ўтиш лозимки, метанол ва этанолнинг ишқорий металллар сақлаган алкогольтлари асос хоссасини берганлиги сабабли улар ҳам ниҳоятда каталитик фаол ҳисобланади,

бунинг учун системадаги ҳарорат камида -30°C ва ундан ҳам паст бўлиши талаб этилади.

Абсолют эфир эса катализаторлар билан соф суспензия ҳосил қилиб, катализаторнинг миқдорини камайтирмасдан унинг каталитик фаоллигини янада ошириши баробарида маҳсулот ҳосил бўлишини осонлаштиради, натижада аралашмада ҳосил бўладиган оралиқ, ҳамда органик ва ноорганик моддаларни бир-биридан ажралиб туришига ҳам хизмат қилади. Бу омиллар эса ААС унумига ижобий таъсир кўрсатади.

Бундан ташқари этанол ва метанол водород боғ ҳосил қилувчи протонли эритувчи бўлганлиги учун, ўзидан H^+ ажратиб улар катализатор гидроксил гуруҳи билан бирикиб олиб, системада эркин ҳолда металл ионини пайдо қилади. Металл ионлари жуда фаол ва кучли қайтарувчи бўлганлиги учун синтез қилинаётган спиртлар билан алькоголятлар ҳосил бўлишига замин яратиб, жараённинг боришини тезлаштиради, аммо шу билан бир қаторда ушбу металллар (литий, натрий, калий) бошланғич модда- ФА билан ацетиленидлар ҳосил қилади, кротон альдегидини эса смолага айлантиради, эритувчи билан металлметилат ва этилатларни ҳосил қилади, эритувчини сольватлаб, унинг асослилигини яъни нуклеофиллигини камайтириб жараённинг боришини қийинлаштиради. ДЭЭ да диэлектрик доимийлиги метанол ва этанолга нисбатан паст бўлсада, ўзида кислоталилик хоссасига эга бўлган водород атомини тутмайди, натижада бошланғич моддалар ўзининг юқори реакцион фаоллигини сақлаб қолади, бу эса ААС ҳосил бўлишига ижобий таъсир этади.

Қўлланилган эритувчилар орасида апротон эритувчилар ҳисобланган ДЭЭ ва ТГФ да маҳсулотнинг сезиларли даражада юқори унум билан чиқишини қуйидагича изоҳлаш мумкин.

- диэлектрик доимийлиги ДЭЭга ($\epsilon = 4,5$) нисбатан юқори бўлган ТГФ да ($\epsilon = 7,5$) муҳитнинг қутблилиги ортиши натижасида активланган комплексларнинг ҳосил бўлиши ҳисобига, реакция тезлик константаси ортиб боради [50], бу эса ААС унуми юқори чиқишига хизмат қилади;

- ТГФ да катализаторлар эритма ҳолига тез ва осон ўтиб, реакциянинг бориши, яъни бошланғич моддаларда фаол марказ бўлиши учун қулай гомоген каталитик муҳит яратади [47];

- ДЭЭ ва ТГФ асос хоссага эга бўлган эритувчилар ҳисобланиб, уларда кислород атоми умумлашмаган электрон жуфт сақлайди. Эритувчилардаги мана шу кислород атомининг умумлашмаган

электрон жуфтлар ДЭЭ да текисликда тақсимланган, ТГФ да эса манфий заряд ҳалқа бўйлаб делокалланган ҳолатда бўлади, бу ўз навбатида ишқорларнинг каталитик фаоллигини, яъни асослилигини янада ошириб бериши натижасида маҳсулот унумининг ортишига олиб келади;

- диэлектрик доимийлиги нисбатан юқори бўлган ТГФ қўлланилганда реакцияда ҳосил бўладиган оралиқ ва қўшимча маҳсулотлар (ацеталлар, ацетиленидлар ва алькоголятлар) ни гидролизланишини оширади;

- донор-акцептор боғ ҳосил қиладиган апротон эритувчилар диполь моменти ошиб бориши билан ($\text{ДЭЭ} = 4,5$ ва $\text{ТГФ} = 7,5$) уларда қутблилиқ ортиб боради, бу эса маҳсулот унумининг максимум орқали ўтишига олиб келади. Метанол ва этанол эса протон эритувчи бўлиб, водород боғ ҳосил қилганлиги ва кислота хоссасини бериши ҳисобига ўзидан осон H^+ ни ажратиб катализаторнинг металл ионлари билан алмашилиб алькоголятлар ҳосил қилади, бу эса катализаторларнинг фаоллигини камайтиради, натижада реакциянинг фаолланиш энергияси ортади, реакция тезлиги камаяди, бу эса маҳсулот унумига салбий таъсир кўрсатади;

- органик кимёда, айниқса органик бирикмаларни синтез қилишда реакциянинг бориши ва маҳсулот унумига турли хил омиллар жараённинг боришига ва маҳсулот унумига таъсир кўрсатади, жумладан ААС синтез қилишда карбанионларнинг ҳосил бўлиши ва уларнинг барқарорлиги муҳим аҳамият касб этади. Реакция ТГФ эритмасида олиб борилганда карбанионларнинг ҳосил бўлиши, барқарорлиги ва яшаш даври узоқ бўлади. Бу эса реагентнинг исталган томондан таъсир қилиши учун имконият яратади. ААС унуми қуйидаги қатор бўйича $\text{I} > \text{II} > \text{III} > \text{IV} > \text{V} > \text{VI}$ камайиб бориши ҳам жараёнда ҳосил бўладиган карбанионларнинг барқарорлиги ва фазивий тузилишига боғлиқдир, яъни ацетонда метил радикаллар $>\text{C}=\text{O}$ га нисбатан симметрик бўлиб, сольватланиш кучли бўлади, ҳамда рецематланиш содир бўлиб оптик фаоллиги сақланиб қолади, бу эса ФА молекуласидан $>\text{C}=\text{O}$ гуруҳи кислородига H^+ келиб бирикишига қулай шароит ҳисобланади, этил-, пропил-, изопропил- ва учламчибутил- радикаллари молекуласида сақлаган кетонларда ҳам ацетондаги ҳолат кузатилади, аммо уларда носимметрик сольватланиш вужудга келади, радикаллар тармоқланганлиги сабабли H^+ нинг $>\text{C}=\text{O}$ га келиб бирикишига фазовий тўсқинлик қилиб нуклеофил бирикиш реакциясининг бориши қийинлашади.

Масаланинг иккинчи томони ҳам борки, $>C=O$ гуруҳдаги углерод атоми тригональ (sp^2) гибридланган: $>C=O$ гуруҳ углероди ва унга боғланган гуруҳлар (радикаллар) ясси тузилишли, яъни битта текисликда ётади, айниқса ацетондаги иккита метил радикали бир текисликда, бир хил масофада жойлашганлиги учун унинг молекуласига водород атоми осон яқинлашади, ацетондан ташқари танланган бошқа кетонларда углерод атомлар сони ва тармоқланиши кўплиги ҳисобига кутбланиш ва $>C=O$ гуруҳи кислороди бироз пассив бўлади, яъни электрон акцепторлиги ҳажмдор (тармоқланган ёки углерод атомлари сони кўпроқ бўлган) радикаллар таъсирида сустлашади, бу эса маҳсулот унумининг камайишига сабабдир [51];

- синтез қилинган спиртлар орасида 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 нинг унуми нисбатан юқори чиқиши, бошланғич маҳсулот ацетофенон молекуласида диссоциация константаси юқори, кучли индукцион таъсирга эга бўлган фенил (C_6H_5-) гуруҳининг мавжудлигидир;

- Фаворский реакциясида оралик ва қўшимча маҳсулот сифатида ҳосил бўладиган алькоголятларнинг эрувчанлиги асосий занжир ва тармоқланиш сони ортиб бориши билан қийинлашиб борганлиги учун асосий маҳсулот (ААС) унуми камайиб боради, аммо молекуласида учбоғ ва қўшбоғ сақлаган 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 алкоголяти осон гидролизланувчан бўлганлиги учун спирт ҳосил бўлиши селективлиги IV, V ва VI га нисбатан юқори;

- кротон альдегидининг ФА билан реакцияси асосида синтез қилинган 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 унуми 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2, 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 ва 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 га қараганда кам чиқиши кузатилди. Кротон альдегиди молекуласидаги қўшбоғнинг полимерланишга мойиллиги юқори бўлганлиги, синтез қилинган 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 нинг изомери 1-фенилгексен-3-ин-1-ол-3 нинг кўп миқдорда ҳосил бўлиши ва уларнинг қисман полимерланиб қолиши, ишқорий муҳитда смоласимон моддага ўтиши ва 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 ҳамда унинг изомери икки атомли спиртларга айланиши кузатилади;

- кротон альдегидининг карбонил гуруҳига системада ҳосил бўлган 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 молекуласининг нуклеофил бирикишидан дастлаб қарорсиз полуацеталга, сўнгра ацеталга айланади. Ацетал эса сувда ёмон эрийдиган, ишқорлар таъсирида гидролизланмайдиган бирикма бўлиб, 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 нинг ҳосил бўлиш самарадорлигига салбий таъсир кўрсатади, ААС

синтез қилиш жараёнида энг кўп миқдорда смоласимон моддаларнинг VII да ҳосил бўлиши ҳам балки шунда бўлиши мумкин;

- V ва VI га нисбатан юқори унум билан VIII нинг чиқиши, метилизопропилкетон ва метилучламчибутилкетонларнинг молекуляр массасининг кротон альдегидга нисбатан юқорилиги, уларда фаолланган молекулаларнинг ҳаракатчанлик ва тўқнашишлар сонининг кам бўлишидир. Шунингдек, кетонларнинг фазовий тузилиши ҳам, уларнинг ФА молекуласи билан муайян ориентацияланиб таъсирлашиш даражаси, яъни эффектив тўқнашувлар сонининг камлигидир;

- тадқиқот натижалари асосида эритувчиларнинг самарадорлик қатори реакция тезлигига, жараённинг селективлигига ҳамда фазовий тўқнашишлар кечиши (стереоселективлиги) га таъсир этиши қуйидаги; этанол < метанол < ДЭЭ < ТГФ қатори бўйича ортиб бориши аниқланди.

Илмий изланишлар, тажриба натижалари ва назарий қонуниятлар асосида ААС синтези учун энг муқобил шароит қилиб, яъни КОН нинг ТГФ даги эритмасида, реакция $0^\circ C$ ҳароратда, 8 соат давомида олиб борилганда ААС унуми мос равишда максимум (%), I= 81,4; II= 72,1; III=69,0; IV=66,8; V=65,3; VI= 57,6; VII= 85,3 ва VIII= 70,4 унум билан синтез қилинган ҳолат танланди [52].

Маълумки, органик синтезда ҳосил бўладиган оралик ва қўшимча маҳсулотлар турларини, уларнинг миқдорини аниқлаш ва улар асосида янги органик бирикмаларни олиш ёки қайтадан кутилаётган маҳсулотга айлантириш, реакцияга киришмаган бошланғич моддаларни иккиламчи қайта ишлаш асосида улардан такрор фойдаланиш орқали кутилаётган маҳсулот унумини ошириш муҳим аҳамият касб этади.

Намуна сифатида V ва VII ни синтез қилишда ҳосил бўладиган оралик қўшимча маҳсулотлар ва хомашёлар миқдори ўрганилган.

Тадқиқотларда кузатилдики, жараён ТГФ эритмасида олиб борилганда қўшимча маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши ДЭЭ қўлланилган жараёнларга нисбатан кам миқдорда бўлиши аниқланди. Фойдаланилган катализаторларда эса асослилиги юқори бўлган КОН да ААС максимум, қўшимча маҳсулотлар минимум миқдорда ҳосил бўлади. Жараёнда ҳосил бўлган қўшимча маҳсулотлар таркиби ўрганилди, бунда асосан алькоголятлар, ацеталлар, полуацеталлар, ацетиленидлар, винил спиртлар, оддий эфирлар ва турли хил

Масаланинг иккинчи томони ҳам борки, $>C=O$ гуруҳдаги углерод атоми тригональ (sp^2) гибридланган: $>C=O$ гуруҳ углероди ва унга боғланган гуруҳлар (радикаллар) ясси тузилишли, яъни битта текисликда ётади, айниқса ацетондаги иккита метил радикали бир текисликда, бир хил масофада жойлашганлиги учун унинг молекуласига водород атоми осон яқинлашади, ацетондан ташқари танланган бошқа кетонларда углерод атомлар сони ва тармоқланиши кўплиги ҳисобига кутбланиш ва $>C=O$ гуруҳи кислороди бироз пассив бўлади, яъни электрон акцепторлиги ҳажмдор (тармоқланган ёки углерод атомлари сони кўпроқ бўлган) радикаллар таъсирида сустлашади, бу эса маҳсулот унумининг камайишига сабабдир [51];

- синтез қилинган спиртлар орасида 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 нинг унуми нисбатан юқори чиқиши, бошланғич маҳсулот ацетофенон молекуласида диссоциация константаси юқори, кучли индукцион таъсирга эга бўлган фенил (C_6H_5-) гуруҳининг мавжудлигидир;

- Фаворский реакциясида оралик ва қўшимча маҳсулот сифатида ҳосил бўладиган алькоголятларнинг эрувчанлиги асосий занжир ва тармоқланиш сони ортиб бориши билан қийинлашиб борганлиги учун асосий маҳсулот (ААС) унуми камайиб боради, аммо молекуласида учбоғ ва қўшбоғ сақлаган 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 алкоголяти осон гидролизланувчан бўлганлиги учун спирт ҳосил бўлиши селективлиги IV, V ва VI га нисбатан юқори;

- кротон альдегидининг ФА билан реакцияси асосида синтез қилинган 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 унуми 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2, 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 ва 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 га караганда кам чиқиши кузатилди. Кротон альдегиди молекуласидаги қўшбоғнинг полимерланишга мойиллиги юқори бўлганлиги, синтез қилинган 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 нинг изомери 1-фенилгексен-3-ин-1-ол-3 нинг кўп микдорда ҳосил бўлиши ва уларнинг қисман полимерланиб қолиши, ишқорий муҳитда смоласимон моддага ўтиши ва 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 ҳамда унинг изомери икки атомли спиртларга айланиши кузатилади;

- кротон альдегидининг карбонил гуруҳига системада ҳосил бўлган 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 молекуласининг нуклеофиль бирикишидан дастлаб қарорсиз полуацеталга, сўнгра ацеталга айланади. Ацетал эса сувда ёмон эрийдиган, ишқорлар таъсирида гидролизланмайдиган бирикма бўлиб, 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 нинг ҳосил бўлиш самарадорлигига салбий таъсир кўрсатади, ААС

синтез қилиш жараёнида энг кўп микдорда смоласимон моддаларнинг VII да ҳосил бўлиши ҳам балки шунда бўлиши мумкин;

- V ва VI га нисбатан юқори унум билан VIII нинг чиқиши, метилизопропилкетон ва метилучламчибутилкетонларнинг молекуляр массасининг кротон альдегидга нисбатан юқорилиги, уларда фаолланган молекулаларнинг ҳаракатчанлик ва тўқнашишлар сонининг кам бўлишидир. Шунингдек, кетонларнинг фазовий тузилиши ҳам, уларнинг ФА молекуласи билан муайян ориентацияланиб таъсирлашиш даражаси, яъни эффектив тўқнашувлар сонининг камлигидир;

- тадқиқот натижалари асосида эритувчиларнинг самарадорлик қатори реакция тезлигига, жараённинг селективлигига ҳамда фазовий тўқнашишлар кечиши (стереоселективлиги) га таъсир этиши қуйидаги; этанол < метанол < ДЭЭ < ТГФ қатори бўйича ортиб бориши аниқланди.

Илмий изланишлар, тажриба натижалари ва назарий қонуниятлар асосида ААС синтези учун энг муқобил шароит қилиб, яъни КОН нинг ТГФ даги эритмасида, реакция $0^\circ C$ ҳароратда, 8 соат давомида олиб борилганда ААС унуми мос равишда максимум (%), I= 81,4; II= 72,1; III=69,0; IV=66,8; V=65,3; VI= 57,6; VII= 85,3 ва VIII= 70,4 унум билан синтез қилинган ҳолат танланди [52].

Маълумки, органик синтезда ҳосил бўладиган оралик ва қўшимча маҳсулотлар турларини, уларнинг микдорини аниқлаш ва улар асосида янги органик бирикмаларни олиш ёки қайтадан кутилаётган маҳсулотга айлантириш, реакцияга киришмаган бошланғич моддаларни иккиламчи қайта ишлаш асосида улардан такрор фойдаланиш орқали кутилаётган маҳсулот унумини ошириш муҳим аҳамият касб этади.

Намуна сифатида V ва VII ни синтез қилишда ҳосил бўладиган оралик қўшимча маҳсулотлар ва хомашёлар микдори ўрганилган.

Тадқиқотларда кузатилдики, жараён ТГФ эритмасида олиб борилганда қўшимча маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши ДЭЭ қўлланилган жараёнларга нисбатан кам микдорда бўлиши аниқланди. Фойдаланилган катализаторларда эса асослилиги юқори бўлган КОН да ААС максимум, қўшимча маҳсулотлар минимум микдорда ҳосил бўлади. Жараёнда ҳосил бўлган қўшимча маҳсулотлар таркиби ўрганилди, бунда асосан алькоголятлар, ацеталлар, полуацеталлар, ацетиленидлар, винил спиртлар, оддий эфирлар ва турли хил

полимерлар ҳосил бўлганлиги кузатилди, уларнинг миқдори аниқланди, реакцияга киришмай қолган бошланғич маҳсулотлар ажратиб олинди, иккиламчи қайта ишлаш асосида улардан яна фойдаланиш мумкинлиги ўрганилди, натижада маҳсулот (ААС) унуми оширилиб, уларнинг таннархини туширишга эришилди.

1.7-Жадвал

Ароматик ацетилен спиртларини синтез қилишда ҳосил бўладиган оралик ва қўшимча маҳсулотлар

Ката- лиза- тор	Реакция давомийлиги, соат	Катализат таркиби, масс.%				Катализат таркиби, масс.%			
		V	ФА	МИК	ҚМ	VII	ФА	АФ	ҚМ
Эритувчи ДЭЭ									
KOH	6	49,5	14,3	14,1	22,1	70,2	6,00	7,70	16,1
	8	62,3	12,1	11,8	13,8	77,6	3,50	4,60	14,3
	10	63,2	13,4	12,4	11,0	75,2	3,00	4,90	16,9
Эритувчи ТГФ									
LiOH	6	28,4	22,0	24,4	25,2	39,4	16,3	26,1	18,2
	8	34,0	20,2	21,8	24,0	46,4	14,9	21,7	17,0
	10	32,7	17,6	24,1	25,6	45,5	14,0	21,4	19,1
NaOH	6	39,0	18,4	18,6	24,0	49,7	15,2	19,7	15,4
	8	47,3	16,4	16,3	20,0	55,8	13,2	16,9	14,1
	10	45,8	15,2	12,6	26,4	54,2	11,3	18,8	15,7
KOH	6	55,3	13,4	15,0	16,3	78,4	3,40	5,90	12,3
	8	65,3	10,3	9,40	15,0	85,3	1,70	2,60	10,4
	10	64,0	9,60	8,90	7,50	83,8	1,40	3,20	11,6

Изоҳ: МИК- метилизопропилкетон, АФ-ацетофенон, ҚМ-қўшимча маҳсулотлар.

Маҳсулот унумига ҳарорат ва реакция давомийлигининг таъсирини ўрганиш асосида реакциянинг ўртача тезлиги аниқланди ва кинетик катталиклари ўрганилди. Натижалар шуни кўрсатдики жараён 0 °C ҳароратда 4-6 соат интервалларида олиб борилганда реакциянинг тезлиги юқори, маҳсулот унуми максимум орқали ўтиши кузатилди.

1.8-Жадвал

Ароматик ацетилен спиртлари синтез қилиш кинетик натижалари (эритувчи ДЭЭ, катализатор KOH, бошланғич маҳсулотлар эквиволяр нисбатда)*

Реакция давомийлиги, Соат	Маҳсулот унуми				Реакциянинг ўртача тезлиги (W)			
	I		II		I		II	
	%	моль/соат	%	моль/соат	%/соат	моль/соат	%/соат	моль/соат
Ҳарорат, -10°C								
4	36,4	1,99	32,2	1,54	9,10	0,49	8,05	0,38
6	51,3	2,38	53,7	2,53	8,55	0,40	8,95	0,42
8	66,6	3,17	57,6	2,69	8,32	0,39	7,20	0,33
ҳарорат, 0°C								
4	46,4	2,26	39,4	1,80	11,6	0,56	9,85	0,45
6	69,5	3,17	65,1	2,89	11,5	0,31	10,8	0,48
8	74,1	3,15	66,2	2,91	9,26	0,39	8,27	0,36
ҳарорат, 10°C								
4	39,8	2,05	28,5	1,44	9,95	0,51	7,12	0,36
6	58,5	2,74	43,5	2,16	9,75	0,36	7,25	0,35
8	71,5	3,22	47,9	2,32	8,94	0,40	5,98	0,29
ҳарорат, 20°C								
4	22,3	1,36	16,1	0,82	5,58	0,34	4,02	0,20
6	37,6	1,86	24,8	1,27	6,26	0,31	3,10	0,21
8	60,1	2,86	27,2	1,36	7,51	0,35	3,40	0,17

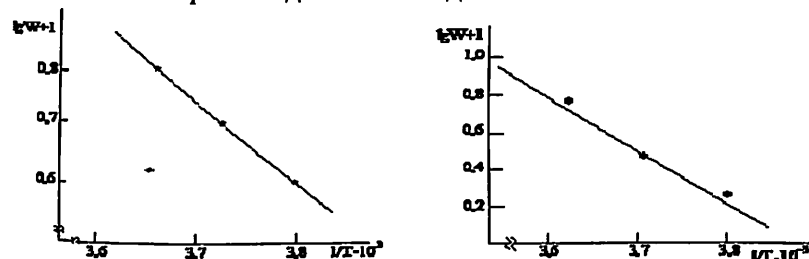
*-намуна сифатида I ва II синтез қилиш жараёни натижалари келтирилди.

Бундан шундай хулосага келиндикки, реакция 4 соат давомида олиб борилганда ААС ҳосил бўлиш унуми самарали чиқиши, яъни ацетон асосида олинган 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 69,5% унумда, нисбатан фаоллиги пассив бўлган метилэтилкетон асосида олинган 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 эса 65,1% унумдорлик билан ҳосил бўлиши аниқланди. Реакция 20 °C ҳароратда олиб борилганда маҳсулот унумининг кам чиқиши, реакциянинг тезлиги ва фаолланиш энергияси жуда паст бўлиши кузатилди.

Олинган кинетик натижалар асосида lgW нинг 1/T боғлиқлик графиги асосида Аррениус усули бўйича барча реакцияларнинг

фаолланиш энергиялари, жумладан I ва II ҳосил бўлиш реакциясининг фаолланиш энергияси (E) ҳисобланди, унинг қиймати мос равишда 10,06 ккал/моль ва 9,16 ккал/молга тенг [53].

Олинган натижалар асосида маҳсулот ҳосил бўлиш унумдорлигига кетонлар массаси, тузилиши, улар молекуласидаги радикалларнинг сони ва тармоқланиши, катализатор ва эритувчилар табиати, реакция давомийлиги ва ҳароратнинг таъсирини тизимли таҳлил этиш асосида, жараённинг бориши учун энг қулай каталитик муҳит аниқланди. Жумладан, катализаторларнинг маҳсулот унумига таъсир этиш $\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH}$ қатори, эритувчиларнинг ААС унумига таъсир этиш селективлик этанол < метанол < ДЭЭ < ТГФ қатори илмий тадқиқотлар асосида исботланди.



1.1-Расм. Ароматик ацетилен спиртлари синтезида $\lg W$ ни $1/T$ га боғлиқлиги

Кетонлар молекуласининг тузилиши ва молекуляр массасининг ортиб бориши билан, ацетон < метилэтилкетон < метилпропилкетон < диэтилкетон < метилизопропилкетон < пинокалин ААС унумида камайиш кузатилди. Кетонлар молекуласида радикаллар сони ва ҳажмдорлиги ортиб бориши уларнинг ФА билан таъсирлашувида фазовий таъсирлар ҳамда кетонларнинг фаоллиги сусайиши натижасида маҳсулот унумини камайишига олиб келди.

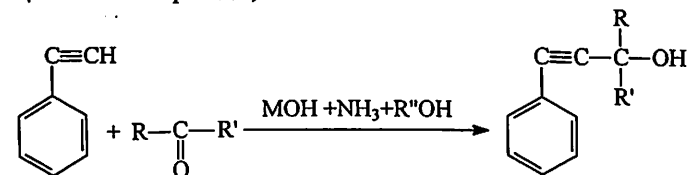
Бошланғич маҳсулотлар, реакцияда ҳосил бўладиган алькоголятлар табиати, хоссалари, тузилиши, барқарорлиги ва маҳсулот унумлари асосида ААС ҳосил бўлиш нисбий самарадорлик қатори топилди, ҳамда қуйидагича VI < V < IV < III < VIII < II < I < VII таклиф қилинди.

1.3. $\text{MOH} + \text{NH}_3 + \text{ROH}$ каталитик система бўйича ароматик ацетилен спиртларини синтези

Алкинларнинг кимёвий хоссалари молекуладаги учбоғнинг табиати ва углерод атомларининг учинчи валент ҳолатдаги *sp* гибридланиш хусусиятлари билан белгиланади. Молекуласида иккита π -боғ борлиги сабабли ацетилен углеводородлари қутбланишга мойил бўлади, бу эса уларнинг Ad_N ва Ad_E реакцияларига киришиш хусусиятини оширади [54].

Алкинларнинг ўзига хослиги шундаки, улар тўйинмаганлигига қарамай, электрофилъ реагентлар билан сустроқ, нуклеофилъ реагентлар билан эса реакцияга фаолроқ киришади. Бу ҳолат алкинлардаги электрон булутларнинг ўзига хос тузилиши билан тушинтирилади. Айтиш лозимки алкинлар, алкенлар ва алканларга қараганда кислоталилик хоссаси анча юқори. Алкинлар кислота хоссасини беришга асосий сабаб $\equiv \text{C}-\text{H}$ боғнинг кучли қутбланганлигидир. Шунинг учун учбоғ билан боғланган углерод атоми ёнида турган водород атоми бирикиш реакцияларига киришишдан ташқари, ўзининг водород атомини бошқа гуруҳлар билан алмашиб, Ad_N ва Ad_E реакцияларига ҳам осон киришади [55].

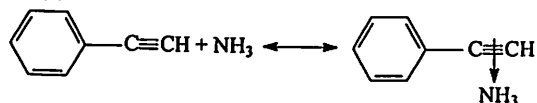
Биринчи марта танланган ААС гомоген шароитда суюқ аммиак иштирокида синтез қилиш тадқиқ қилинди ва реакция схемаси қуйидагича тасвирланди [56]. Адабиётларда келтирилган илмий маълумотлар [57] ва олинган натижалар асосида ААС суюқ аммиак иштирокида синтез қилиш реакция механизмлари қуйидагича таклиф қилинди (Намуна сифатида 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 синтез қилиш реакцияси келтирилди).



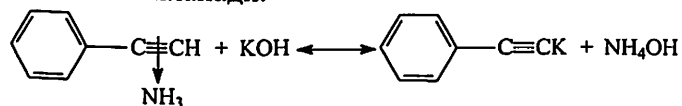
Бунда: $\text{RR}' = -\text{CH}_3$; $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{C}_3\text{H}_7$; $\text{RR}' = -\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7$; $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = -\text{H}$, $\text{R}' = -\text{CH}=\text{CHCH}_3$,
 $\text{MOH} = \text{LiOH}, \text{NaOH}, \text{KOH}$.

Реакция механизми 1.

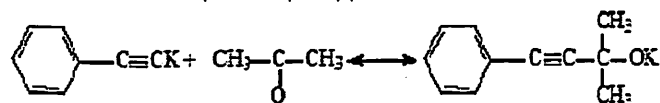
Дастлаб аммиак ФА нинг учбоғи билан ориентацияланиб оралик бирикма ҳосил қилади.



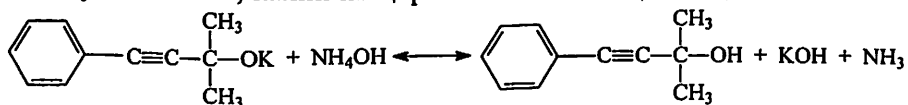
Реакциянинг кейинги босқичида оралик бирикма молекуласининг учбоғидаги ҳаракатчан водород атоми калий метали билан боғланиб барқарор, калий фенилацетиленид ёки кучли нуклеофиль реагент “ацетиленид” ионига айланади.



Реакциянинг кейинги босқичида эса калий фенилацетиленид ацетон билан таъсирлашиб каталитик фаоллиги жуда юқори бўлган, осон гидролизга учрайдиган 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 нинг калийли алькоголятини ҳосил қилади.



ААС нинг калийли алькоголяти ўз навбатида системадаги аммоний гидроксиди билан реакцияга киришиб 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2, калий ишқори ва аммиакни ҳосил қилади.



Системада ҳосил бўлган 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 ажратиб олинади, калий ишқори эса жараёнда катализатор сифатида такрор фойдаланилади, аммиак эса атмосферага чиқариб юборилади.

ААС суяқ аммиак иштирокида синтез қилиш жараёни NaOH ва KOH катализаторлари, эритувчи сифатида метил, этил, изопропил ва изоамил спиртларидан фойдаланилди. Жараён 30 – 120 минут давомида, ҳарорат-10:-50 °C интервалларда, 30 атм. босимда олиб борилди.

ААС унумига катализатор ва эритувчиларнинг табиати таъсирини аниқлаш мақсадида илмий тадқиқотлар олиб борилди, унга кўра кетон:аммиак:фенилацетиленнинг моль миқдорлари 1:6:3 нисбатда олинди, реакция 90 минут давомида -20 °C ҳароратда олиб борилди.

1.9-Жадвал

Ароматик ацетилен спиртлари унумига катализатор ва эритувчилар табиати таъсири (Ҳарорат -20 °C, реакция давомийлиги 90 минут)

Эритувчи	Катализатор	Маҳсулот унуми, %						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
Метил спирти	NaOH	88,8	84,6	83,0	77,8	71,6	69,6	92,0
	KOH	94,6	91,2	87,0	85,3	77,6	74,3	96,3
Этил спирти	NaOH	86,0	82,0	77,0	74,2	69,6	66,8	87,3
	KOH	88,2	85,0	82,2	78,2	71,0	70,2	93,0
Изопропил спирти	NaOH	76,0	72,0	70,0	66,5	62,2	61,0	79,0
	KOH	83,0	79,5	76,8	72,6	67,7	65,1	87,3
Изоамил спирти	NaOH	66,4	61,1	58,0	56,3	51,3	49,8	68,4
	KOH	68,0	64,2	62,3	59,3	55,0	53,4	75,0

Жадвалдан кўриниб турибдики, танланган спиртлар орасида метанол водород боғ ҳосил қилувчи кучли протон эритувчи бўлганлиги учун, ўзидан H⁺ ажратиб у катализаторнинг OH⁻ гуруҳи билан бирикиб олади ва системада эркин ҳолда металл ионини пайдо қилади. Металл ионлари жуда фаол ва кучли қайтарувчи бўлганлиги учун ААС алькоголятларининг кўп миқдорда ҳосил бўлишига замин яратади, натижада жараён бориши тезлашади.

ААС унуми асослилиқ хоссаси кучли бўлган KOH катализаторида, метанол эритмасида максимум унумда чиқишининг сабаби фикримизча, унинг юқори кислота хоссасини бериши, кучли сольватловчилик хусусияти ёки калий алькоголятнинг осон эриши ва гидролизланиши сабабли ўзида юқори фаолликни сақлайди ва ААС ҳосил бўлишига ижобий таъсир этади.

Кетонлар молекуласида углерод атомлари ва тармоқланиш сони ортиб бориши билан маҳсулот унумининг камайиб бориши, таркибида фенил радикали тутган кетон (ацетофенон) да эса энг максимум унум (85,3%) билан спиртнинг синтез қилиниши аниқланди.

-ФА да электрон булутлар фенил радикалидан учбоғ томон силжиган бўлади, чунки углерод атоми ацетиленда *sp*, фенил радикалида эса *sp*² бўлади, π-боғларнинг электрон булути ҳаракатчан бўлгани учун π-боғли бирикмалардаги индукцион эффект δ-боғли

бирикмалардагига қараганда кучлироқ бўлганлиги учун кетонларнинг ФА реакцияси катализатор иштирокида осон бориши кузатилди;

- ААС молекуласида электроманфийлиги юқори бўлган радикалларни сақлаши билан уларнинг унуми камайиб борди, бунга сабаб жараёнда ҳосил бўладиган кўп миқдорда беқарор оралик маҳсулотларнинг ҳосил бўлишидир;

-маълумки карбкатионларни эркин ҳолда ажратиб бўлмайди, лекин уларнинг ҳосил бўлишини амалда кузатиш мумкин. Тадқиқотда фойдаланилган кетонлар карбкатионлари барқарорлиги метил < этил < пропил < изопропил < учламчибутил қатори бўйича ортиб боради, бу эса ўз навбатида карбкатионларнинг мусбат заряд миқдорини камайтирувчи турли омиллар таъсирида оралик ва қўшимча маҳсулотларнинг ҳосил бўлишига замин яратади. Карбкатионлар қанчалик барқарор бўлса, шунча осон ҳосил бўлади ва уларнинг реакцион фаоллиги юқори бўлади. Реакцияда ҳосил бўладиган карбкатионлар системадаги катализатор ва оралик маҳсулотлар билан тезда бирикиб олади ва қўшимча маҳсулотлар миқдорини оширади.

ААС унумига бошланғич моддалар моль миқдори таъсирлари ўрганилди, бунда реакция 90 минут давомида, -20 °C ҳароратда, метанол эритмасида олиб борилди ва энг юқори унум билан ААС синтез қилинди.

Жадвалдан кўриниб турибдики аммиак миқдори кетонларга нисбатан 6 марта, ФАга нисбатан 2 баробар кўп олинганда ААС максимум, қўшимча ва оралик маҳсулотлар унуми минимум даражада ҳосил бўлиши аниқланди.

1.10-Жадвал

Ароматик ацетилен спиртлари унумига бошланғич моддалар моль миқдорларининг таъсири

Микдорий нисбатлар			Махсулот унуми, %						
RCOR'	NH ₃	C ₆ H ₅ C≡CH	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	1	1	62,3	56,4	54,2	51,2	47,6	45,0	71,3
1	3	1	76,9	72,0	69,2	68,0	61,3	58,3	79,5
1	3	3	79,3	75,0	72,3	69,6	64,8	61,7	82,3
1	6	1	86,5	84,0	82,0	79,5	75,0	72,0	89,5
1	6	3	94,6	91,2	87,0	85,3	77,6	74,3	96,3
3	6	1	87,2	85,3	83,5	80,2	77,2	73,8	89,8

Кетонлар молекуласида углерод атомлари ва тармоқланиш сони ортиб бориши билан маҳсулот унумининг камайиб бориши,

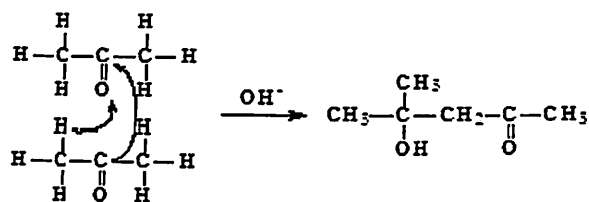
таркибида фенил радикали тутган ацетофенонда энг максимум унум билан VII синтез қилинди. Синтез қилинган VII нинг унуми нисбатан юқори чиқиши, бошланғич маҳсулот ацетофенон молекуласида диссоциация константаси юқори, кучли индукцион таъсирга эга бўлган фенил гуруҳининг мавжудлигидир.

Тадқиқот натижалари асосида бошланғич маҳсулотларнинг миқдори эквимоляр нисбатдан фарқли равишда олинганда ААС унумининг қисман ошиб кетишини куйдагича изоҳлаш мумкин [58, 59]:

- агар жараёнда ФА миқдори кўп миқдорда олинса, унинг молекуласида ҳаракатчан водород ишқорларнинг металл атоми билан алмашиб, бирикиш реакциясини тезлаштирувчи кўп миқдорда металл ацетиленид ҳосил бўлишига олиб келади;

- ацетиленид молекуласидаги кучли мусбат заряд сақлаган металл атоми борлиги учун, карбонил гуруҳидаги кислород томон хужум қилиб ион боғ сақлаган алькоголят ҳосил қилади. Алькоголятлар осон гидролизланувчан бирикма бўлганлиги учун системада тезда ААС га айланиб қолади. Алькоголятлар молекуласидан чиққан металллар қайтадан ҳам ишқор, ҳам ацетиленид ҳосил қилади. Шунини алоҳида таъкидлаш керакки, ФА кўп миқдорда олинганда ишқорларнинг каталитик фаоллиги қисман камаяди;

- кетонлар миқдори ФА га нисбатан ортиқча олинганда (3:6:1) ААС унумида самарадорлигининг кескин даражада кўтарилиши кузатилмади. Бунинг сабаби системада ортиқча миқдорда олинган кетонлар реакцияга киришиши талаб қилинган ФА миқдори етарли даражада мавжуд бўлмайди, бундан ташқари ишқорий муҳитда улар қисман полимерланиши яна конденсацияга учраб қолади. Кетонлар жараёнда ҳосил бўлаётган ААС билан таъсирлашуви натижасида оралик бирикмалар (полуацеталларга) қўшимча бирикмалар альдолларга айланиши кузатилади. Намуна сифатида икки молекула ацетоннинг ўзаро бирикиб 4-окси-4-метил-2-пентанон ҳосил қилинишини мисол келтиришимиз мумкин;



Хулоса қилиб айтиш мумкинки, бошланғич маҳсулотлар эквимольар нисбатда олинганга қараганда ФА ёки кетонлар ўзаро бири-бири билан нозквимольар олинганда маҳсулот унумида самарадорлик ошиб борди, аммо шу билан бир қаторда оралиқ ва қўшимча маҳсулотлар миқдори ҳам ўз ўрнида ортиши кузатилди, ҳамда чиқинди маҳсулотлар ҳосил бўлишига замин яратилди.

Бошланғич маҳсулотлар эса ўзаро 1:6:3 миқдорда олинганда ААС унуми бошланғич маҳсулотлар эквимольар миқдорда олинган ҳолатга қараганда сезиларли даражада юқори чиқиши кузатилди ва ушбу жараён учун энг муқобил шароит қилиб танланди. Бу ҳолатда биринчидан, оралиқ ва қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлиши миқдори кам бўлди; иккинчидан, реакцияга киришмаган ФА ва кетонларни қайтадан системага бериш имконияти кўпроқ сақланиб қолади.

Жараён суюқ аммиакда олиб борилганда ААС унумининг ошиши;

-аммиак ФА нинг учбоғига ориентацион таъсири этиб, унинг молекуласидаги водород атомининг ҳараткатчанлигини янада оширади, натижада ишқорлардаги металл атомлари ҳаракатчан водород ўрнига осон келиб бирикиб фенилацетиленидлар ҳосил бўлишига замин яратади;

-аммиак ишқор молекуласидан OH^- гуруҳини осон сиқиб чиқариб каталитик фаол MNH_2 ни ҳосил қилади, MNH_2 ҳам ФА билан осон таъсирлашиб мос равишда фенилацетиленид ҳосил қилади;

-кетонлар ФА нисбатан фенилацетиленидлар билан осон нуклеофил бирикиш реакциясига киришади, чунки ФА водородига нисбатан фенилацетилениднинг металл атомлари кучли каталитик фаол бўлиб, унинг карбонил гуруҳидаги кислород атомига таъсир этиши юқори бўлади;

-системада фенилацетиленидлар миқдори қанчалик кўп миқдорда бўлса, шунча кўп алкогольлар ҳосил бўлади, улар аммиак эритмаси осон гидролизланиб ААС унумига ижобий таъсир қилиши билан изоҳланади.

Маҳсулот унумига катализатор миқдори фаол таъсири этиши адабиётлардан маълум. Танланган ААС синтез қилишда каталитик фаоллиги энг юқори бўлган калий ишқорининг миқдори маҳсулот унумига таъсир этиши аниқланди, унга кўра катализатор KOH нинг миқдори фенилацетилен миқдорига нисбатан 2,5- 7,5 масса % ларда олинди.

1.11-Жадвал

Ароматик ацетилен спиртлари унумига катализатор миқдори таъсири (кетон:аммиак:фенилацетилен миқдори (1:6:3), реакция давомийлиги

90 мин., катализатор KOH , эритувчи CH_3OH , босим 30 атм.)

ААС	ААС унуми, %		
	KOH – 2,5 масс.%	KOH – 5 масс.%	KOH – 7,5 масс.%
I	88,0	94,6	66,2
II	84,2	91,2	62,0
III	81,0	87,0	53,5
IV	76,1	85,3	51,0
V	73,0	77,6	42,4
VI	70,0	74,3	41,6

Тажриба натижаларига асосланган бўлсак маҳсулот унуми катализатор миқдори 5 масса % да энг юқори чиқиши кузатилди. Бунга сабаб ишқор миқдори танланган нисбатларда минимум олинганда калий амидининг кам миқдорда ҳосил бўлиши натижасида кучли нуклеофил реагент фенилацетилениднинг системада етарли миқдорда фаоллиги кузатилмайди, бунинг натижасида кетонларнинг ФА га бирикиш учун фаол каталитик муҳит пайдо бўлишига субъектив таъсир этади.

Илмий изланишлар асосида аниқландики, системада калийфенилацетиленид тез ва етарли даражада ҳосил бўлса реакциянинг фаолланиш энергияси ҳам юқори бўлади, аммо катализатор миқдори системада ортиқча олинса реакциянинг бошланиши билан кўп миқдорда калий амиди ҳосил бўлади ва реакциянинг тезлиги жуда юқори бўлиб у эритувчилар билан ҳам таъсирлашиб алкогольлар ҳосил қилади, бу эса аралашмада эритувчининг миқдорини камайишига, сувнинг кўпайишига олиб келади. Ортиқча сув ўз навбатида фенилацетилен билан реакцияга киришиб дастлаб винил спирт, сўнгра метилфенилкетонга айланиб қолади, натижада кутилган маҳсулотдан ташқари қўшимча

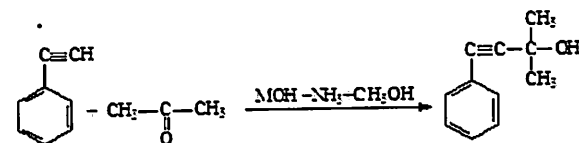
маҳсулотлар ҳосил бўлиши кузатилди. Жараёнда аммиакнинг ролини реакция тезлигини ошириш учун каталитик фаол калий амидни ҳосил қилиш билан бир вақтда фенилацетилендаги водород атомининг ҳаракатчанлиги янада оширади, эритувчилар билан ишқорларнинг таъсирини камайтиради, ААС алькоголятлари молекуласидан калий металини осон ажралишига шароит яратади, карбонил гуруҳидаги кслород атомига ишқорларнинг, углерод атомига эса ФА бирикишини тезлаштиради.

Фаворский усулида ААС синтези учун муқобил шароит топилган бўлиб, яъни оддий шароитда жараён каталлизатор КОН нинг ТГФ эритмасида, реакция 0 °С ҳароратда, 8 соат давомида олиб борилганда ёки ААС ни суюқ аммиак иштирокида синтез қилиш жараёни учун каталлизатор КОН, эритувчи метанолдан фойдаланиб, реакция давомийлиги 90 минут давомида, 30 атм. босимда, ҳарорат -20 °С да, кетон:аммиак:фенилацетилен моль миқдорлари 1:6:3 нисбатда олинганда маҳсулот унумининг максимум орқали ўтишига эришилди ва жараён учун энг муқобил шароит қилиб олинди.

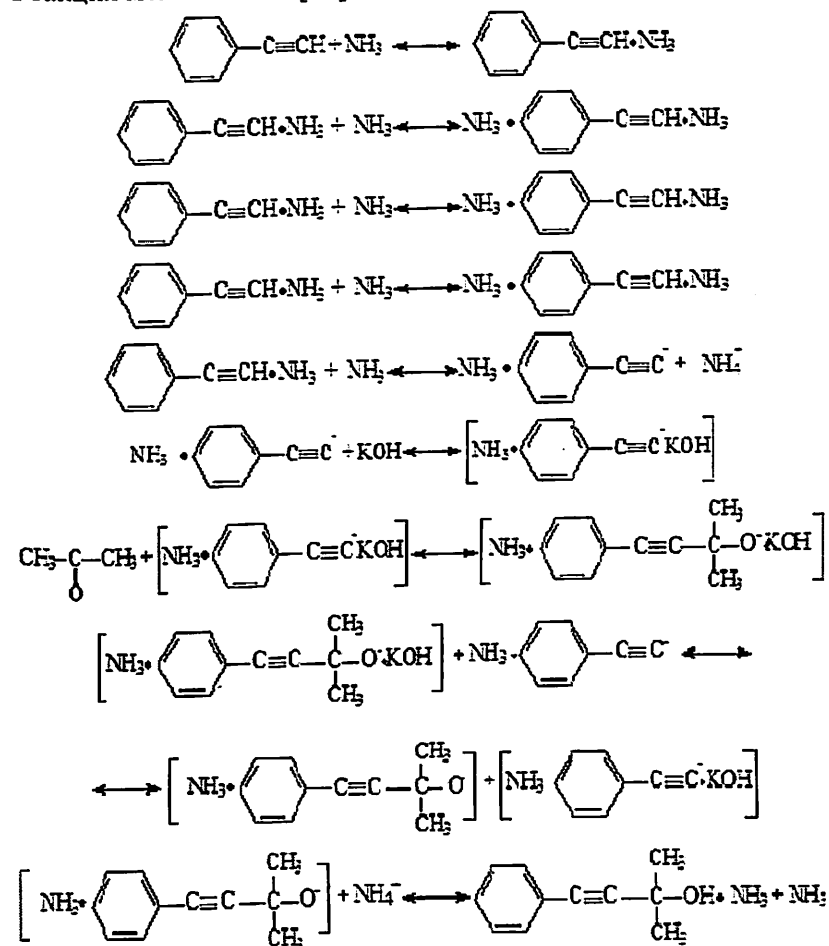
Тадқиқот натижаларига кўра оддий шароитга нисбатан суюқ аммиак иштирокида ААС синтез қилинганда маҳсулот ҳосил бўлишини— 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 81,4 дан 94,6%, 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 72,1 дан 91,2%, 3-метил-1-фенилгексин-1-ол-3 69,0 дан 87,0%, 3-этил-1-фенилпентин-1-ол-3 66,8 дан 85,3%, 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 65,3 дан 77,6%, 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3 57,6% дан 74,3% ва 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 85,3% дан 96,3% унумгача оширишга эришилди.

Турли органик бирикмалар асосида ацетилен спиртларини синтез қилиш ва олиш устида дунёда олиб борилган илмий тадқиқотлар натижалари ва илмий адабиётларда келтирилган маълумотлар, жумладан Yin Ngai Sum [60], Shuai Pu [61], Kana Tanaka [62], A.E.Diaz-Alvares [63], Eric. M. Carriera [64], R.W. Wannort [65], L.Brandshma [66], Б.А.Трофимов [67], О.Н.Темкин [68] ва бошқаларнинг [69] илмий изланишлари, ҳамда улар томонидан исботланган назарий қонуниятлари ва хулосаларига таянган ҳолда ААС синтез қилиш, қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлиш жараёни ва реакция механизмлари таклиф қилинди [70].

Намуна сифатида фенилацетиленнинг ацетон билан таъсирлашуви реакция схемаси ва механизми келтирилмоқда.



Реакция механизми 1 [69].



ААС ишлаб чиқариш жараёнида ҳосил бўладиган асосий маҳсулот 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2, қўшимча ва оралик маҳсулотлар хроматографик ҳамда спектроскопик усулларда ўрганилганда таклиф этилган реакция механизмларида тасвирланган бирикмаларнинг мавжудлиги аниқланди.

1.4. Ацетилен спиртларини элемент органик бирикмалар ёрдамида синтез қилиш жараёнлари кимёси

1901 йилда француз олими Виктор Гринъяр томонидан магний орагник бирикмалар асосида кислоталар, спиртлар ва углеводородларни синтез қилишни яратган бўлиб, унинг илмий тадқиқотлари жаҳондаги етук илмий марказлар ва мутахассислар томонидан юксак даражада эътироф этилган ва кимёгар олим 1912 йилда Нобель мукофоти билан тақдирланган [71].

Ароматик карбон кислоталар, уларнинг тузлари, алкенлар, нитриллар, кетонлар, альдегидлар, углерод ва олтингугурт (IV) оксидларига Гринъяр реактивини таъсир эттириш орқали қатор молекуласида кислород сақлаган циклик органик бирикмалар, жумладан спиртлар, оддий эфирлар, иминлар ва сульфидлар синтез қилинган ва улардан турли мақсадларда фойдаланилиб келинмоқда. Ушбу усул бўйича ароматик ацетилен спиртлари синтез қилиш ёки уларни саноатда ишлаб чиқариш технологиялари ўрганилмаган.

$>C=O$ гуриҳига ацетиленнинг нуклеофил бирикиш реакцияси бўйича ҳозирги пайтда дунёнинг ўттизга яқин мамлакатларида таркибида турли хил функционал гуруҳлар тутган спиртлар синтез қилинмоқда. Ушбу реакция асосида органик бирикмаларни (асосан алифатик, циклик ва ароматик) спиртларни синтез қилишда катализаторларнинг таъсири ҳақида кўплаб илмий назариялар яратилган [5].

Жумладан А.В.Афонин ва унинг шогирдлари альдегидлардан таркибида фосфор, олтингугурт ва селен сақлаган спиртларни катализаторлардан фойдаланмасдан синтез қилган [72];

Франциялик олимлар томонидан $TiCl_4/Me_2S/Cu_2Cl_2$ каталитик системасида юқори унум билан ацетилен спиртларининг галлоидли ҳосилаларини олишга эришилган [73];

Хитойлик Li Lin раҳбарлигида “Нозик органик синтез” илмий тадқиқот лабораториясида, улар томонидан яратилган $Et_3N/Zn(OH)_2$ каталитик фаол компонентлари асосида ҳажмдор радикаллар тутган юқори молекуляр тузилишга эга бўлган биологик фаол ҳисобланган ацетилен спиртларини олишга эришилган [74];

Япония олимлари Yin N.S., Dingli Y.L., Iwasakit T.J. кальций карбиднинг ароматик альдегидлар билан реакцияси ўрганилган бўлиб, бунда $Cs_2CO_3/DMCO/Et_3N/H_2O$ дан катализатор сифатида фойдаланилган, А.М.Сахаров эса юқори молекуляр кетонлардан

$KOH-NH_3-DMCO$ системасида ацетилен спиртларини синтез қилган [24; 28].

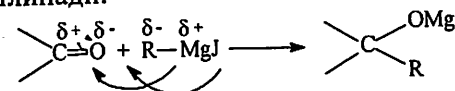
Шунингдек қатор европалик олимлар томонидан ацетилен спиртлари ва диолларини титан, алюминий, кўрғошин, мис ва палладий металлларининг каталитик фаол комплекслари ёрдамида синтез қилиш усуллари устида илмий тадқиқотлар олиб борилган [75].

Умуман Фаворский реакцияси асосидаги барча илмий тадқиқотларда юқори унум билан маҳсулот синтез қилиш учун ишқорий муҳит ҳосил қилиш шарт эканлиги, бунинг учун турли ишқорий хоссага эга бўлган каталитик компонентлардан фойдаланишга алоҳида урғу берилган.

Шунингдек Фаворский реакцияси асосида нафақат ацетилен спиртлари, балки молекуласида бошқа функционал гуруҳлари сақлаган спиртларни ҳам синтез қилиш мумкинлиги ҳақида илмий адабиётларда кейинги йилларда жуда кўп илмий маълумотлар келтирилмоқда.

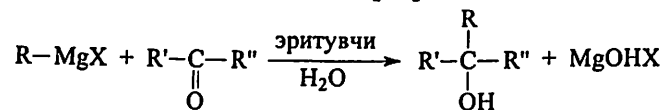
Бундан ташқари илмий адабиётларда элемент органик бирикмалар асосида ацетилен спиртлари синтез қилиш жараёнлари баён қилинмоқда, бунда асосан алкилмагний галогенидларнинг кетонлар билан симоб тузлари, рух алкилатлари ва бошқа катализаторлар ёрдамида алифатик, циклик ва ароматик спиртлар синтез қилинган. Илмий адабиётларда циклик тўйинган спиртларни юқори унум билан синтез қилиш имкониятининг юқорилиги кўп учраши кузатилган [76].

Магний органик бирикмалар молекуласида қуйидаги функционал гуруҳлар сақлаган $=C=O$, $-C\equiv N$, $=C=S$ органик бирикмаларнинг қутбланган боғларига осонлик билан бирикади. Булардан металл органик бирикмаларнинг карбонил гуруҳига бирикиш реакциялари катта аҳамиятга эга бўлиб, маҳсулот унуми юқори чиқадиған моддалар синтез қилинади.



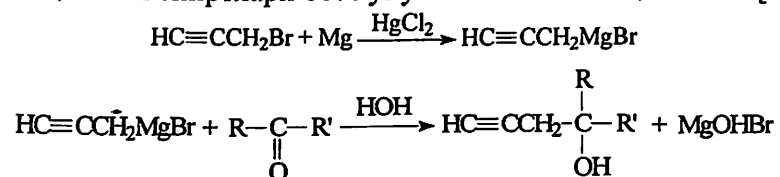
Ушбу реакцияда магний – органик бирикма нуклеофил реагент бўлиб, унинг углеводород радикали карбонилнинг углеродига, қолган қисми эса кислород атомига бирикади. Ҳосил бўлган маҳсулот гидролизланганда тегишли спиртлар ҳосил бўлади [77].

Гринъяр реакцияси бўйича $R-C\equiv C-MgX$ бирикмаларининг тетрагидрофуран ва диэтилэфир эритмасида карбонил (альдегидлар, кетонлар) бирикмаларига таъсир эттирилиб мос равишдаги ацетилен спиртлари 57-85% унум билан олинган [78].



Бунда: $R = \text{алкинил}$, $R'R'' = \text{алкил, арил}$, $X = Cl_2, Br_2, J_2$.

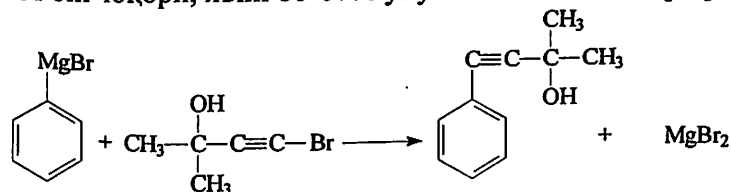
Бу ишда $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ га катализатор HgCl_2 иштирокида магний таъсир эттирилиб $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{MgBr}$ ҳосил қилиниб альдегид ва кетонлар билан бирикиб $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}$ ва $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{RR}'$ типдаги ацетилен спиртлари 60% унум билан синтез қилинган [79].



Бунда: $R'R'' = \text{алкил, арил.}$

Юқоридаги реакция асосида энантол ва фенилацетилендан моноциклик ва ароматик ацетилен спиртлари синтез қилиш усуллари ўрганилган. Бунда 75% унум билан ААС синтез қилинган [80].

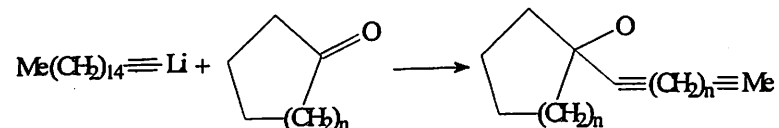
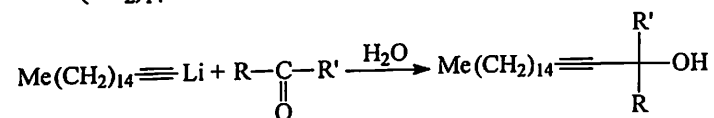
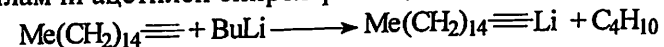
Фенилмагнийбромиднинг турли эритувчилар ёрдамида ацетилен спиртлари галогенли ҳосилалари таъсир эттириб, мос равишдаги ароматик ацетилен спиртлари олинган, бунда жараён бензол эритмасида олиб борилганда 18%, толуолда 35%, тетрагидрофуранда эса маҳсулот энг юқори, яъни 60-67% унум билан олинган [81].



Куйидаги ишда [82] 1-октин, ФА ва бутиллидийдан 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-

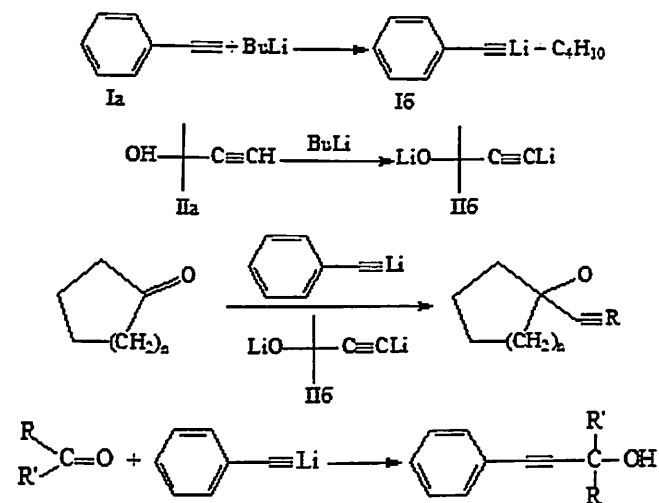
октинил- ёки 2-фенил-1-этинил)-2-экзоэтилийокси-1,7,7-триметилбицикло [2.2.1] гептан синтези амалга оширилган. Олинган литийалькоголяти гидролиз қилинганда экзо- ва эндо- ацетилен фрагменти тутадиган камфора, изокамфоралар ҳосил бўлади. Агар фосфат кислотанинг гексометилтриамиди иштирокида метил-, этил- ва бутилйодидлари таъсир эттирилса оддий эфирлар, бензоил хлорид таъсир эттирилганда эса диалмашинган бензой кислота эфири ҳосил бўлади [81].

Куйидаги ишда [83] 1-октадицин бутиллитий билан реакцияга киришиб 1-октадециниллитий ҳосил қилади. У эса алифатик, ароматик, алициклик ва терпен синфининг айрим кетонлари билан бирикиб учламчи ацетилен спиртларини ҳосил қилади.

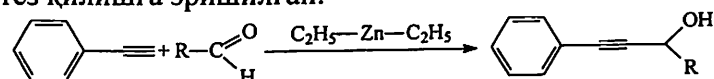


Бунда: $R=R'=-CH_3$; $R=-CH_3$, $R'=-C_2H_5$; $R=-H$, $R'=-CH=CHCH_3$

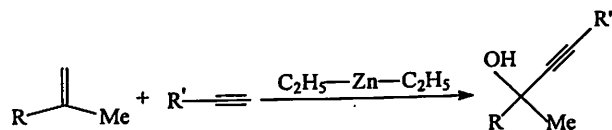
Ушбу ишда эса [84] углеводород занжирида алициклик ёки фенил қолдиқлари тутган, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ боғига нисбатан β - ҳолатда гидроксил гуруҳи бўлган учламчи спиртлар ва диолларнинг олиниши ўрганилган. Реакция олиб бориш учун фенилацетилен (I а) ва 2-метилбутин-3-ол-2 (IIа) га мос равишда бир 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:



Куйидаги ишда [85] моноалмашинган ацетилен бирикмасига рухэтилат ва тетрагидрофуран иштирокида альдегидларни таъсир эттириб иккиламчи ацетилен спиртлари олинган. Реакция 0 °С ҳароратда олиб борилган ва ацетилен спиртларини 81-98% унум билан синтез қилишга эришилган.



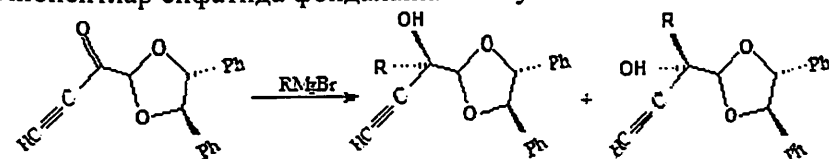
Ацетилен спиртлари синтези жараёнида [86] кетонларга рухметилат катализатори иштирокида моноалмашинган ацетилен углеводородлари таъсир эттирилган. Реакция толуол эритмасида 20 °С да олиб борилганда 40-89% унумда ацетилен спиртлари синтез қилинган.



Бунда: $\text{R} = 4\text{F}/\text{Cl}; \text{Br}/\text{NO}_2/t\text{-BuC}_6\text{H}_4; \text{PhCH}_2\text{CH}_2$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $-\text{CH}_2\text{Cl}$

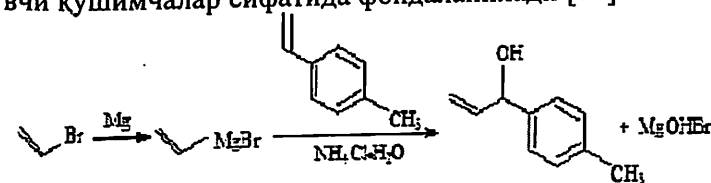
Алкилмагнийбромид иштирокида $\square$ -кетоацеталлар 78 °С ҳароратда толуол эритмасида ўзаро бирикишидан хелат тузилишига эга бўлган юқори молекуляр ацетилен спиртлари синтез қилинган.

Синтез қилинган бирикмалар асосида медицинада тери-таносил касалликлари учун қўлланиладиган суртма препаратларига қўшимча компонентлар сифатида фойдаланилиш мумкинлиги аниқланган [87].

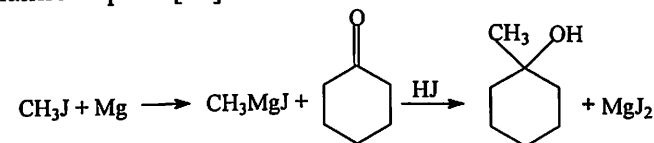


Бунда: $\text{R} = \text{алкил ва изоалкил}$

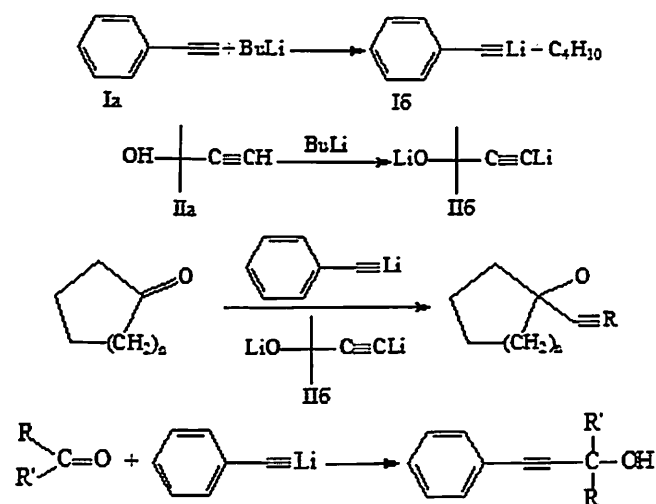
Винилбромиднинг магний метали билан таъсирлашиб ҳосил қилган винил магний бромиди юқори молекуляр ароматик кетонлар билан NH_4Cl нинг сувли эритмасида реакция олиб борилганда молекуласида ароматик ҳалқа сақлаган винил спиртлари синтез қилинган. Ушбу моддалардан тўқимачилик саноатида газламаларга тушириладиган шаклларнинг сувга ва ҳароратга бардошини оширувчи қўшимчалар сифатида фойдаланилади [88].



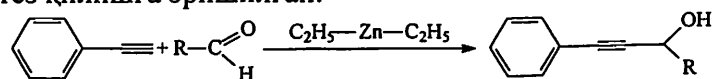
Магнийметилйодиднинг циклик тузилишга эга бўлган, жумладан циклогексанон билан йодид кислота эритмасида реакция олиб борилганда мос равишдаги ёпиқ занжирли тўйинган спиртларни олишга эришилган. Олиб борилган илмий тадқиқотлар натижалари кўрсатадики, кетонлар молекуляр массасининг ортиши ёки ҳалқада радикаллар сонининг ортиши ёки ҳажмдорлигини кенгайтиши (тармоқланиши) билан жараён бориши қийинлашиб, маҳсулот ҳосил бўлиши камайиб борган [89].



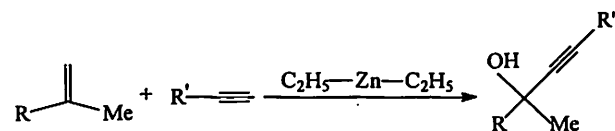
6-Оксигенат альдегидлар ва кетонларнинг алкилмагнибромидлар билан таъсирлашиб, дастлаб кислород атомига магний бромидининг бирикишидан оралиқ комплекс тузни



Куйидаги ишда [85] моноалмашинган ацетилен бирикмасига рухэтилат ва тетрагидрофуран иштирокида альдегидларни таъсир эттириб иккиламчи ацетилен спиртлари олинган. Реакция 0 °С ҳароратда олиб борилган ва ацетилен спиртларини 81-98% унум билан синтез қилишга эришилган.



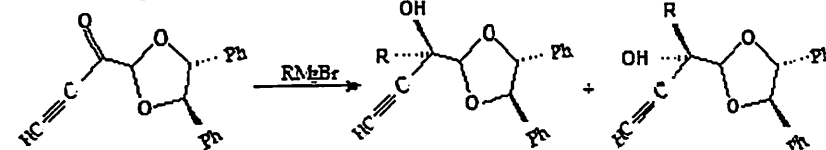
Ацетилен спиртлари синтези жараёнида [86] кетонларга рухметилат катализатори иштирокида моноалмашинган ацетилен углеводородлари таъсир эттирилган. Реакция толуол эритмасида 20 °С да олиб борилганда 40-89% унумда ацетилен спиртлари синтез қилинган.



Бунда: $\text{R} = 4\text{F}/\text{Cl}; \text{Br}/\text{NO}_2/t\text{-BuC}_6\text{H}_4; \text{PhCH}_2\text{CH}_2$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $-\text{CH}_2\text{Cl}$

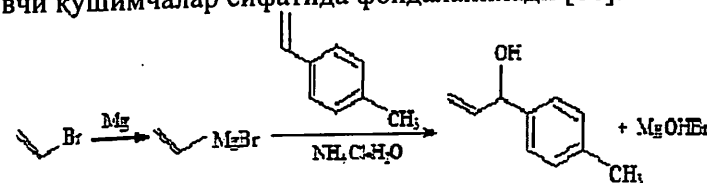
Алкилмагнийбромид иштирокида □-кетоацеталлар 78 °С ҳароратда толуол эритмасида ўзаро бирикишидан хелат тузилишига эга бўлган юқори молекуляр ацетилен спиртлари синтез қилинган.

Синтез қилинган бирикмалар асосида медицинада тери-таносил касалликлари учун қўлланиладиган суртма препаратларига қўшимча компонентлар сифатида фойдаланилиш мумкинлиги аниқланган [87].

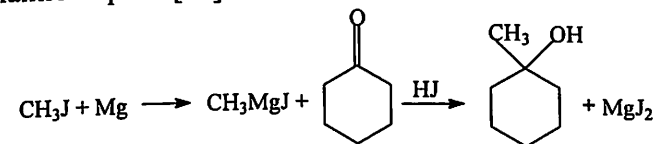


Бунда: $\text{R} = \text{алкил ва изоалкил}$

Винилбромиднинг магний метали билан таъсирлашиб ҳосил қилган винил магний бромиди юқори молекуляр ароматик кетонлар билан NH_4Cl нинг сувли эритмасида реакция олиб борилганда молекуласида ароматик ҳалқа сақлаган винил спиртлари синтез қилинган. Ушбу моддалардан тўқимачилик саноатида газламаларга тушириладиган шаклларнинг сувга ва ҳароратга бардошини оширувчи қўшимчалар сифатида фойдаланилади [88].

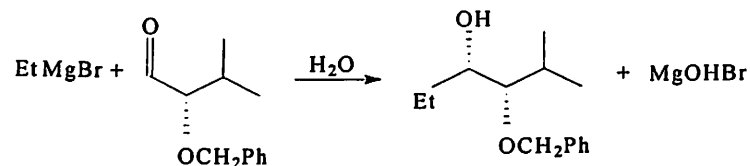
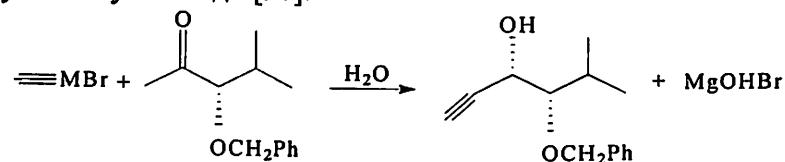


Магнийметилйодиднинг циклик тузилишга эга бўлган, жумладан циклогексанон билан йодид кислота эритмасида реакция олиб борилганда мос равишдаги ёпик занжирли тўйинган спиртларни олишга эришилган. Олиб борилган илмий тадқиқотлар натижалари кўрсатадики, кетонлар молекуляр массасининг ортиши ёки ҳалқада радикаллар сонининг ортиши ёки ҳажмдорлигини кенгайтириши (тармоқланиши) билан жараён бориши қийинлашиб, маҳсулот ҳосил бўлиши камайиб борган [89].

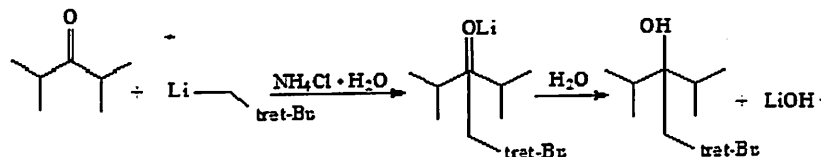


6-Оксигенат альдегидлар ва кетонларнинг алкинилмагнийбромидлар билан таъсирлашиб, дастлаб кислород атомига магний бромидининг бирикишидан оралиқ комплекс тузни

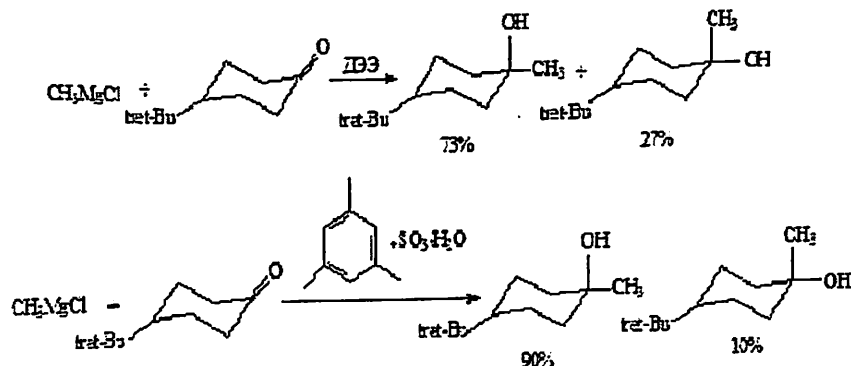
ҳосил қилади. Оралик комплекс гидролизланиб ацетилен спиртлари ҳосил бўлиши кузатилади [90].



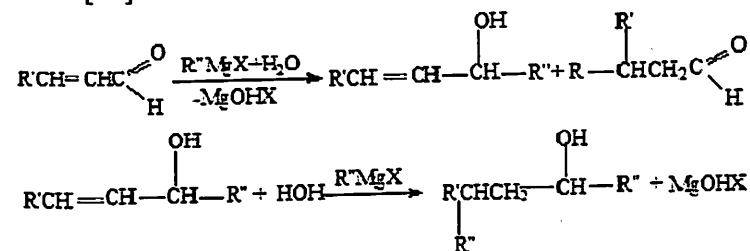
Тармоқланган симметрик тузилишга эга бўлган кетонлар билан аммоний хлориднинг сувли эритмасида -5 : -30 °C ҳароратда учламчи бутиллитий таъсирлашиб мос равишдаги тўйинган спиртлар 70-80% унум билан синтез қилинган [91].



Учламчи бутил сақлаган ёпиқ занжирли кетонларнинг (4-учламчибутилциклогексанон) метилмагнийхлориди билан таъсирлашиб икки хил кўринишдаги изомер спиртлар синтез қилинган. Бунда маҳсулот унуми диэтилэфир эритмасида мос равишда 73% ва 27% унум билан, триметилбензолнинг ва сульфат ангидрид эритмасида эса 90% ва 10% унум билан циклик спиртлар синтез қилинган [92].

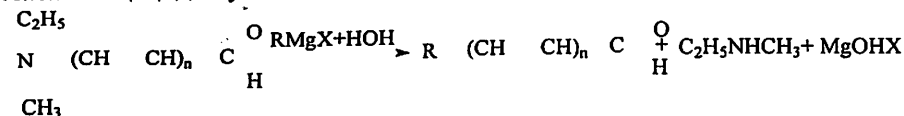


Кротон альдегиди ва унинг алкил ҳамда ароматик гомологлари тармоқланган алкилмагний галогенидлар билан нуклеофил бирикишидан мос равишдаги тўйинган ва тўйинмаган спиртлар ҳосил қилинган. Жараёнда тўйинган спиртлар унуми 60% дан юқори бўлиб, барқарорлиги юқори бўлганлиги учун системадан оддий ҳайдаш орқали ажратиб олинган. Тўйинмаган спиртлар унуми 30% дан ошмайди, бундан ташқари уларнинг осон полимерланиб қолиши кузатиладиган [93].

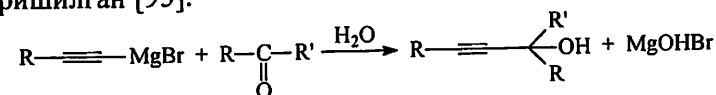


Бунда: R = Me; Et; Pr; Prⁱ; Bu^{tert}; Ar

Бирламчи ёки иккиламчи тўйинмаган амина альдегидларнинг Гриньяр реактиви билан, жумладан алкил- ва арилмагний галогенидларнинг диэтилэфир эритмасида хона шароитидан паст ҳароратда реакцияга киришиб алкинлар ва тўйинмаган альдегидлар ҳосил қилиниши аниқланган. Бунда алкилальдегидлар 15-80%, арилальдегидлар эса 30-95% унум билан синтез қилинган. Бу реакция орқали Гриньяр-Йоцич усулида амина альдегидлардан спиртлар олиб бўлмаслиги ҳақида хулосага келинган [94].



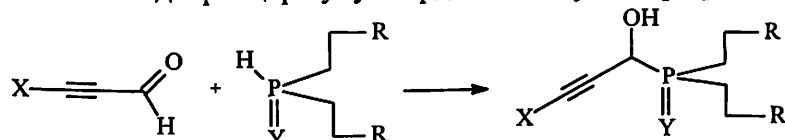
Кетонларнинг тетрагидрофуран эритмасида ацетилен ва унинг гомологлари алкинилмагний галогенидли (магнийбромидли) бирикмалари билан таъсирлашиб ацетилен спиртлари синтез қилиш реакциялари ўрганилган бўлиб, юқори унум билан (70%) маҳсулот олишга эришилган [95].



Охирги йигирма йилликда дунёда элемент органик бирикмалар асосида турли-туман функционал гуруҳлари сақлаган органик бирикмалар асосида тегишли турлардаги ацетилен спиртлари синтез қилиш ва ишлаб чиқаришга жорий қилиш жадаллик билан ривожланиб бормокда [96; 97]. Жумладан, оксиалкинларни алкиллаб ацетилен спиртлари олинмокда. Реакция галлоидалкил билан катализатор LiNH_2 иштирокида суюқ аммиакда олиб борилган. Бунда бирламчи ва иккиламчи ацетилен спиртлари осон, юқори унум билан ҳосил бўлиб, учламчи ацетилен спиртлари қийин шароитда жуда кам унум билан синтез қилинган [98].

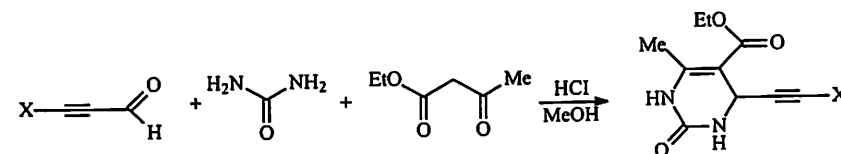
Кетонларни қайтариб, яъни бутин-1-он-2, гексин-1-он-3, 4-метилпентин-1-он-3 ва октин-3-он-2 ларга 3-*o*-бензил-1,2-*o*-циклогексалидин- α -*D*-глюко-фураноза комплекси таъсир эттирилиб ацетилен спиртлари олинган [99].

Иккиламчи фосфинхалькогенидлар мисолида Р-марказлашган нуклеофиллар пропинолларга ва хемоселектив равишда карбонил гуруҳга қулай -шароитда - ҳарорат 10-15°C, эритувчи ТГФ, катализатордан фойдаланилмаган ҳолатда самарали бирикади, бунда аввалдан номаълум бўлган ўзида этинил ва гидроксил функцияларини тутган полифункционал хирал учламчи фосфинхалькогенидлар юқори унумларда ҳосил бўлади [72].



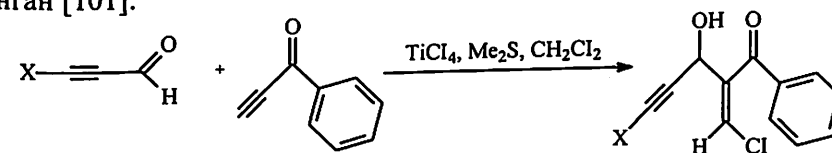
Карбонил гуруҳи иштирокида пропинолларни этилендиамин ва 1-*N*-1,2,4-триазол-3-иламин билан реакцияси олиб борилган. Натижада мос равишдаги бис(азометинлар) ва триазолилаальдиминлар ҳосил бўлади.

Юқорида келтирилган пропиноллар мисолида Биджинелли реакцияларига ацетилен альдегидларини қўллаш мумкинлиги аниқланган. Уларни мочевино ва ацетосирка эфир билан метанолда HCl (5 мол.%) иштирокида қиздириш орқали юқори унумларда полифункционал тетрагидропиримидинлар синтез қилинган. Ушбу бирикмалар асосида юқори молекуляр ацетилен спиртлари синтез қилинган.



Хлорид кислота ўрнига ушбу реакцияда LiClO_4 ишлатилиши Кневенегел аддуктлари 3-этил-2-ацетил-5-(триэтилгермил)пент-2-ен-4-иноатлар селектив равишда ҳосил бўлишига олиб келади [100].

Бейлис-Хилмон ($\text{TiCl}_4, \text{Me}_2\text{S}$) реакциялари асосида пропиналлар ва 1-фенилпроп-2-ин-1-он билан таъсирлашиб, 3-гидрокси-1-фенил-2-((*Z,E*)-хлорметилиден)-5-*X*-пент-4-ин-1-онлар олинган. Ушбу моддалар асосида ҳар хил фармацевтик препаратлар синтез қилиб олинган [101].

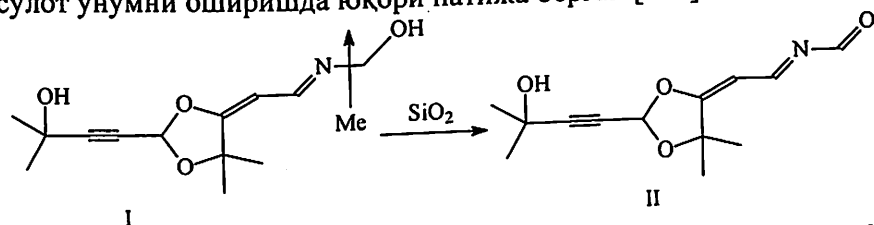


Ацетилен иштирокида борадиган классик реакцияларга янгича ёндашув асл мономерлар ва ярим тайёр маҳсулотлар олишнинг оддий, қулай ва самарадор технологик усуллари ишлаб чиқишга олиб келди, уларни тажриба-саноат қурилмаларида қўллашга имкон яратди. Натижада саноатда муҳим аҳамиятга эга бўлган бир қанча бирикмалар: пентаэритрит тетравинилэфири, этиленгликол винилглицидил эфири ("винилокса"), 2-(винилоксиэтил) метакрилат, *N* - [2 - (винилокси) этил] - дитиокарбаматкалий (натрий) ("виндитат" пестициди), дивинилсульфид, дивинилсульфоксид, тетрагидроиндол ва *N*-винилтетрагидроиндол каби муҳим биологик хоссаларга эга бўлган органик бирикмаларни ишлаб чиқариш технологиялари яратилди ва амалиётга жорий қилинди [102].

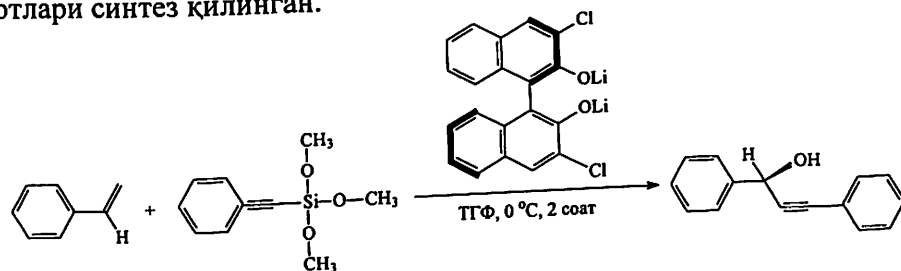
Кейинги ўн беш йилда ацетилен углеводородлари асосида бир қатор қимматбаҳо мономерлар ва интермедиатлар: винилметил ва винилэтил эфирлар, пропаргил спирт, *N*-винилкарбазол, 3-метилбут-1-ин-3-ол, 1-этинилциклогексанол, дегидроинолоол, шунингдек ацетилен спиртлари ва уларни ҳосилаларининг олишни янги самарали усуллари ишлаб чиқилди ва махсус қурилмаларда синаб кўрилди [103].

Молекуласида учбоғ тутган полифункционал органик моддалар асосида, жумладан 4-гидрокси-4-метил-2-пентиналбилан 2-амино-2-

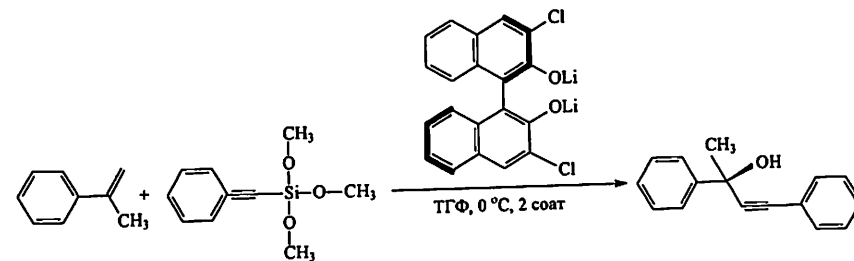
2-метилпропан-1-олнинг CHCl_3 даги реакцияси 25°C да олиб борилганда кутилган азоизо метан $\text{MeC}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{NC}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ ёки унинг ички молекуляр циклланиши маҳсулоти 1,3-оксазолидин эмас, балки 1,3-диоксалан ҳосиласи (I) 70% унум билан ҳосил бўлиши аниқланган. Олинган аралашма SiO_2 орқали колонкали хроматограмма қилинганда γ -гидроксильдегиднинг ($\text{M}_2\text{CONHC}\equiv\text{CCONH}$) димеридиоксалан (II) ажратиб олинган. Реакция каталитик миқдордаги 2-амино-2-метилпропан-1-ол, 2-аминопиридин ёки триэтиламин таъсирида осон боради, айниқса 2-аминопиридин маҳсулот унумни оширишда юқори натижа берган [104].



Кимомота университети (Япония) кимёгарлари томонидан альдегид ва кетонларнинг триметоксисилалкинлар билан 3,3-дифенилбинафхелат-хлорокситий катализаторлигида нуклеофил бирикиш реакциясига киришиб юқори унум билан (80-90%) ацетилен спиртлари синтез қилинган.

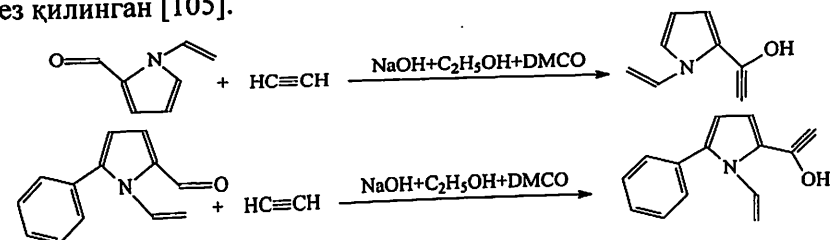


Жараён ТГФ эритмасида 0°C ҳароратда, 2 соат давомида олиб борилган. Масалан бензальдегид ва ацетофеноннинг триметилокси-фенилэтинилсилан ($\text{PhCCSi}(\text{OCH}_3)_3$) билан таъсирлашиб мос равишдаги ацетилен спиртлари 97 ва 76% унум билан синтез қилинган ва саноатда кенг масштабда ишлаб чиқарилмоқда [62].

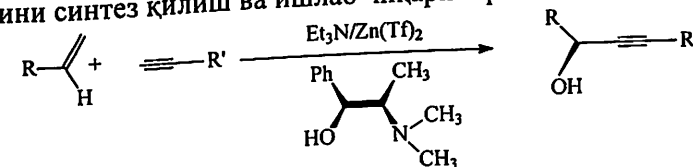


Япон олимлари томонидан яратилган ушбу усул орқали молекуласида бир нечта ароматик ҳалқа ва гидроксил гуруҳи сақланган, биологик фаол ҳисобланган янги ароматик ацетилен спиртларини олиш мумкинлиги исботлаб берилган.

Фаворский усулида 1-винилпиррол-2-карбальдегид ва фенол-2-винилпиррол-2-карбальдегиднинг ацетилен билан $\text{NaOH}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{DMCO}$ каталитик системасида атмосфера босимида $7-10^\circ\text{C}$ ҳароратда реакцияга киришиб мос равишдаги спиртлар; 2-(1-гидроксипропин-2-ил)-1-винилпиррол ва фенол-2-(1-гидроксипропин-2-ил)-1-винилпирроллар 53 ва 68% унум билан синтез қилинган [105].

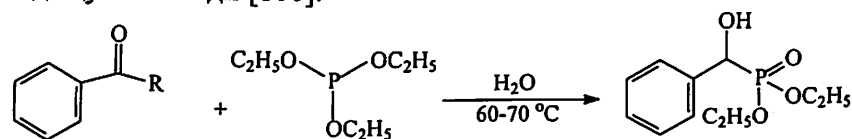


Альдегидларнинг ацетилен ва унинг гомологлари билан $\text{Et}_3\text{N}/\text{Zn}(\text{OTf})_2$ катализатори иштирокида, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ эритмасида $25-45^\circ\text{C}$ ҳароратда нуклеофил бирикишидан хирал ацетилен спиртлари 99% унумгача синтез қилинган [74]. Бугунги кунда ушбу реакция орқали ацетилен спиртларини синтез қилиш ва ишлаб чиқариш ривожланиб бормоқда.



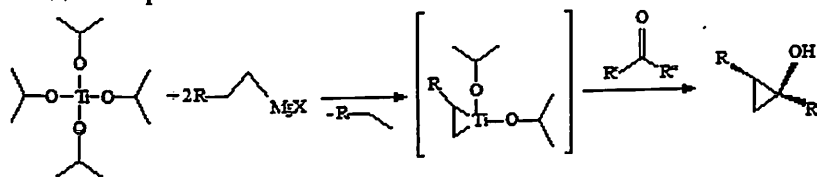
Бунда: $R = \text{H}, \text{CH}_3$; $R' = R'' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_3\text{H}_7^i, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_4\text{H}_9^i$.

Ароматик альдегидларнинг триэтилфосфит билан 60-70 °C ҳароратда α -циклодекстриннинг сувли эритмаси иштирокида ўзаро реакцияга киришиб ароматик спиртларнинг β -гидроксифосфонат бирикмаларини ҳосил қилади. Ароматик спиртларнинг β -гидроксифосфонат бирикмаларини юқори биологик фаол моддалар бўлиб, улардан вирус ва бактерияларга қарши доривор препаратлар сифатида қўлланилади [106].



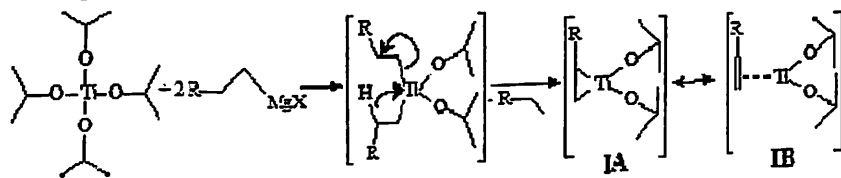
Бунда: $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_3H_7^i, Bu^{ret}$.

1989 йилда Кулинкович томонидан алкилциклоалканолларни синтез қилиш реакцияси тадқиқ қилинган. Бунда бошланғич маҳсулотлар сифатида олинган Гриньяр реактиви, яъни икки моляр алкил магний галогенидларнинг $Ti(OiPr)_4$ билан таъсирлашиб оралик комплекс бирикма (I) ҳосил қилади. Шунинг алоҳида таъкидлаш керакки, I комплекс ҳосил бўлишидан олдин дастлаб $Ti(OiPr)_4$ икки молекула Гриньяр реактиви билан таъсирлашиб диалкилдиизопропилоксититан комплексини ҳосил қилади [107].

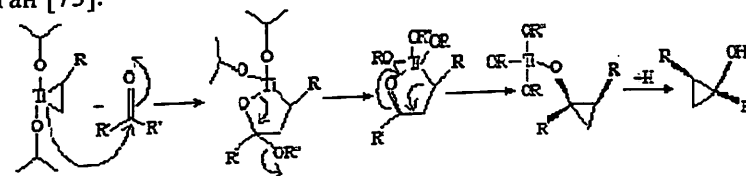


Бунда: $R = H, CH_3; R' = R'' = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_3H_7^i, C_4H_9, C_4H_9^i$.

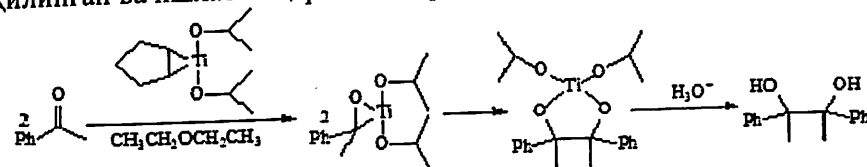
Бу оралик комплекс бирикма молекуласидан бир молекула алканни чиқариш ҳисобига ёки дисмутация жараёнига учраб икки хил изомер тузилишига эга бўлган IA ва IB (IB юқори беқарорликка эга) ҳосилаларини ҳосил қилади.



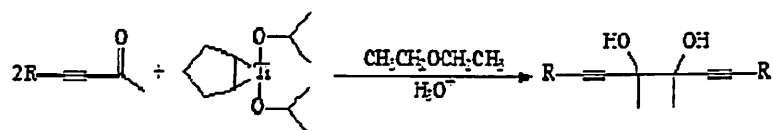
Кулинкович ва унинг илмий жамоаси барқарорлиги юқори бўлган IA га диэтилэфир эритмасида карбон кислоталарнинг ангидридларини таъсир эттириб ёпиқ занжирли алкилциклоалканоллар синтез қилинган. Ушбу реакция каталитик жараён бўлиб турли кўринишдаги оралик бирикмалар ҳосил бўлиши билан, тўрт босқичда амалга оширилади; дастлаб алкокси гуруҳининг эльминацияга учраб оралик бирикма ҳосил қилиши; оралик бирикманинг парчаланишидан алкилциклопропан ва титан алькоголятлари ҳосил бўлиши; $Ti(OiPr)_4$ нинг ҳосил бўлиши ва унинг Гриньяр реактиви билан бирикиб, каталитик фаоллиги юқори бўлган циклик, агрегат ҳолати кукун кўринишдаги, магний алькоголятига айланади. Ниҳоят жараённинг охири босқичида магний алькоголяти гидролизга учраб алкилциклоалканоллар ҳосил қилинади. Ҳозирги кунда ушбу реакция орқали юздан ортиқ спиртлар синтез қилинган бўлиб кимёгарлар томонидан Кулинкович реакцияси деб юритилмоқда ва ушбу реакциянинг механизми куйидагича таклиф этилган [73].



Кулинкович реакцияси асосида 2002 йил Франция кимёгарлари (Страсбург Технология ва муҳандислик университети ва Париж Техника университети) томонидан молекуласида ароматик ҳалқа сақлаган кетонлар билан, жумладан бензофенон билан диэтилэфир эритмасида $Ti(OiPr)_4$ ва циклопентилмагнийхлориднинг таъсиридан пинасол синфига тегишли бўлган 2,3-дифенилбутандиол-2,3 синтез қилинган ва ишлаб чиқаришга жорий қилинган [75; 108].

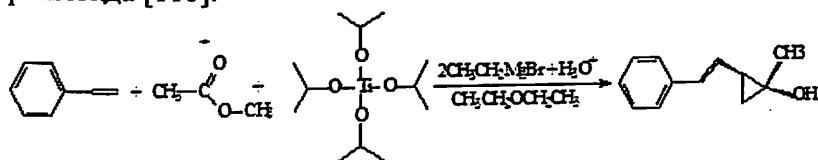


Айнан ушбу реакция асосида 2012 йил Парижда Yvan Six шогирдлари Christian Schaver, Michel Miesch томонидан ацетилен кетонлари асосида мос равишдаги ацетилен спиртларини 65-78% унум билан синтез қилишга эришилган [109].

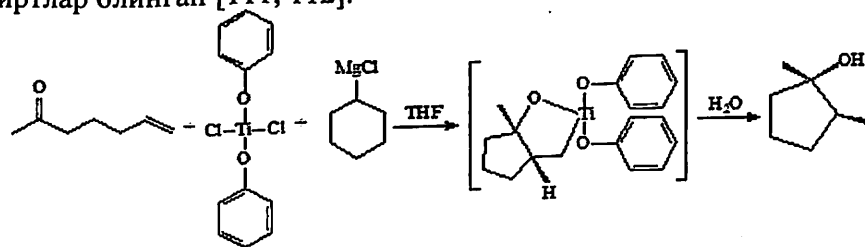


Бунда: $R = H, CH_3$; $R' = R'' = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_3H_7^i, C_4H_9, C_4H_9^i$.

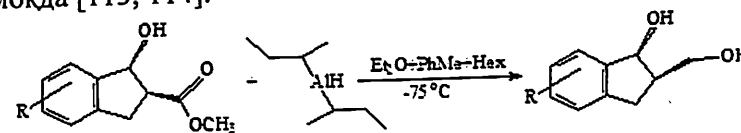
Кулинкович реакцияси асосида 2013 йилда этилацетатга стирол, $Ti(OiPr)_4$ ва CH_3CH_2MgBr системасида таъсир эттирилиб, юқори унум билан (*E*)-1-метил-2-фенилциклопропанол синтез қилинган. Жараёнда эритувчи сифатида диэтилэфирдан фойдаланилган, этилмагнийбромид миқдори $Ti(OiPr)_4$ га нисбатан икки марта кўп миқорда олинган. Кулинкович реакцияси асосида бугунги кунда дунёнинг йигирмадан ортиқ илмий марказ ва муассасаларда фармакологик хоссаларга эга бўлган янги препаратлар ишлаб чиқарилмоқда [110].



Тўйинмаган кетонларнинг циклогексилмагнийхлорид ва $Cl_2Ti(OPh)_2$ иштирокида, тетрагидрофуран эритмасида реакция олиб борилганда тўйинган ёпиқ занжирли спиртларни синтез қилиш реакциялари ўрганилган. Бунда кетонлар молекуласида кислороднинг жойлашган ўрни маҳсулот унумига таъсир қилиши кузатилди, яъни $>C=O$ атрофида ҳажмдорлиги кичик бўлган $-CH_3$ бўлса, яъни α -ҳолатдаги кетонларнинг β - ва γ -ҳолатдагиларга қараганда реакцияга осон киришиб юқори унум билан маҳсулот олинган. Учбоғ сақлаган юқори молекуляр кетонлардан эса ёпиқ занжирли тўйинмаган спиртлар олинган [111; 112].

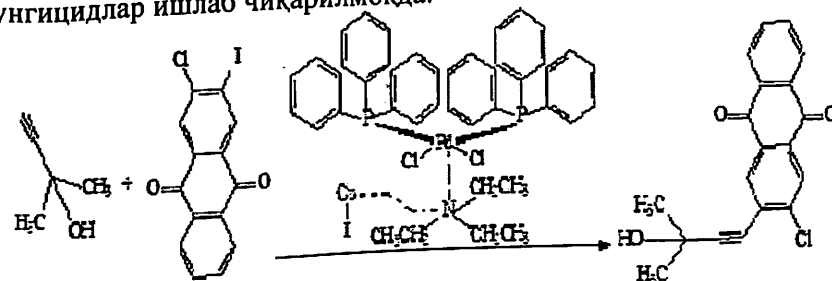


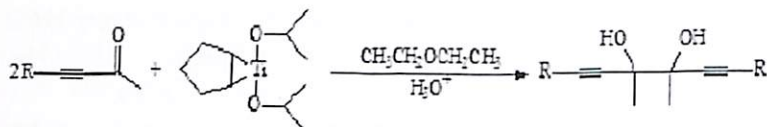
Карл Заиклер (Германия) томонидан юқори молекуляр алифатик ва ароматик карбоксил кислоталарнинг мураккаб эфирлари -55 ва -75 °C ҳароратда диэтилэфир, толуол ва гексаннынг азеотроп эритмасида атмосфера босимида дисульфобутилалюминийгидрид (DIBAL-H) ёки триизобутилалюминий (TIBAL) билан ўзаро таъсирлашиб тегишли равишда 90-95% унум билан хирал тузилишли диоллар синтез қилиб олинмоқда [113; 114].



Бунда: $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7^i, C_4H_9^i$.

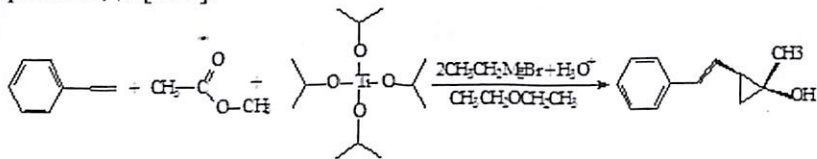
Ароматик углеводородларнинг дигетерогалогенид ёки аминогалогенидларига бензол эритмасида “Соногашир” каталитик системасидан фойдаланиб ацетилен спиртлари 12 соат давомида таъсир эттирилганда ароматик ацетилен спиртларининг галогенли ҳосилалари 65-90% унум билан синтез қилинган. Жумладан ацетилен спирти диметилэтинилкарбинолга 2-йод-3-хлор-9,10-антрахиноннинг ўзаро реакцияси асосида дастлаб оралик комплекс бирикма ҳосил бўлади ва “Соногашир” катализатори бу комплекс билан юқори ҳароратда таъсирлашувидан ҳосил бўлган катализат совутилиб, этилацетат ёрдамида ювилади ва Al_2O_3 (2,5×0,5 см) ёрдамида филтрланиб олинади. Филтратдан ажратиб олинган экстракт вакуум шароитида эритувчи этилацетатдан тозаланади, сўнггра бензолда қайта кристалланиб 2-хлор-3-(3-гидрокси-3-метилбут-1-инил)-9,10-антрахинон 90% унум билан синтез қилиб олинган [115]. Ушбу туркумдаги моддалар асосида ҳашоратларга қарши турли хил фунгицидлар ишлаб чиқарилмоқда.





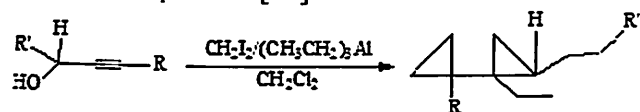
Бунда: $R = H, CH_3$; $R' = R'' = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_3H_7^i, C_4H_9, C_4H_9^i$.

Куликович реакцияси асосида 2013 йилда этилацетатга стирол, $Ti(OiPr)_4$ ва CH_3CH_2MgBr системасида таъсир эттирилиб, юқори унум билан (*E*)-1-метил-2-фенилциклопропанол синтез қилинган. Жараёнда эритувчи сифатида диэтилэфирдан фойдаланилган, этилмагнийбромид миқдори $Ti(OiPr)_4$ га нисбатан икки марта кўп миқорда олинган. Куликович реакцияси асосида бугунги кунда дунёнинг йигирмадан ортиқ илмий марказ ва муассасаларда фармакологик хоссаларга эга бўлган янги препаратлар ишлаб чиқарилмоқда [110].



Тўйинмаган кетонларнинг циклогексилмагнийхлорид ва

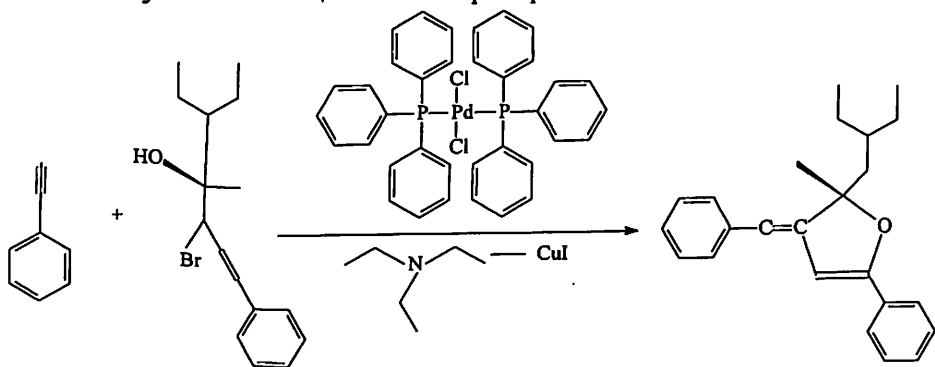
Молекуляр массаси юқори бўлган тўғри занжирли ацетилен спиртларини дийодметан ва триэтилалюминий каталитик компонентлар аралашмаси билан дихлорметан-гексан эритмасида уч соат давомида хона ҳароратида бир-бири билан таъсир эттирилганда 77-89% унум билан бис-циклоалканларга айланиши ўрганилган. Ушбу жараён тетрагидрофуран ёки диэтилэфир эритмасида олиб борилганда реакция бормаган [76].



Бунда: $R = n\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, n\text{-C}_8\text{H}_{17}, n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$; $R' = \text{H}, \text{CH}_3$.

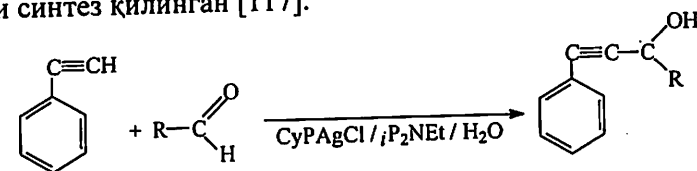
Умуман охириги йилларда ацетилен ва унинг гомологларининг альдегид ва кетонлар билан турли хил катализаторлар, айниқса нанокатализаторлардан фойдаланиб юқори унум билан янгидан-янги ацетилен спиртлари ва уларнинг ҳосилалари синтез қилинмоқда ва уларнинг ишлаб чиқаришда инновацион технологиялардан кенг фойдаланилмоқда.

Тўйинмаган спиртларнинг галогенли ҳосилаларига алкинларни таъсир эттириш орқали молекуласида ҳам қўшбоғ, ҳам учбоғ сақлаган тўйинмаган ацетилен спиртлари синтез қилинган.

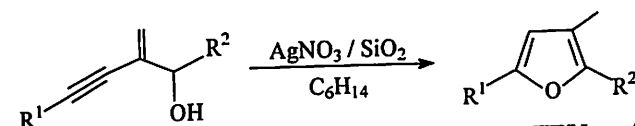


Жумладан V.R.Ashoka илмий мактаби (Гронинген Университети, Нидерландия) (+)-(Z)-2-бром-5-этил-3-метил-1-фенилгептен-1-ол-3 ни 26 соат давомида, 70 °C ҳароратда $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ катализатори иштирокида CuI ёрдамида триэтиламин эритмасида таъсир эттириб (+)-(E)-3-бензилден-6-этил-4-метил-1-фенилоктин-1-ол-4 ни 96% унум билан синтез қилишга эришилган [116].

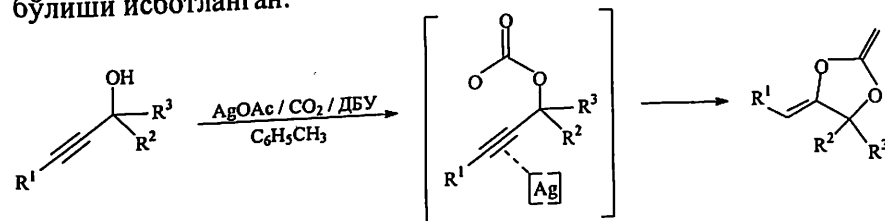
Альдегидларнинг алкинлар билан реакцияларида катализаторларнинг роли муҳим аҳамиятга эга, жумладан фенилацетиленнинг альдегидлар билан реакцияси Cu_3PAgCl катализатори иштирокида этилизопропиламин эритмасида, 100 °C ҳароратда олиб борилганда 35-98% унум билан ароматик ацетилен спиртлари синтез қилинган [117].



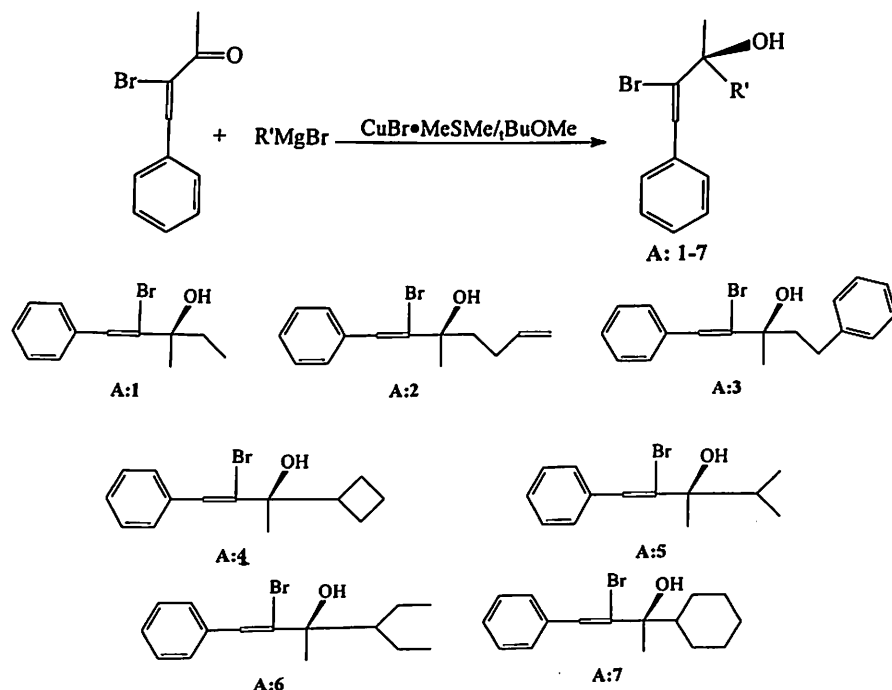
Субстрат сифатида олинган β-алкинил аллил спиртларига гексан эритмасида $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$ нинг хона ҳароратида ўзаро таъсирлашуvidан фуран бирикмалари синтез қилинган. Жараёнда ҳосил бўлаётган маҳсулотлар унуми максимум 89 % билан чиқиши кузатилган.



Агар катализатор сифатида $\text{AgOAc}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{ДБУ}$ (ДБУ-1,8-диазибицикло-[5,4,0]-ундекен-7) каталитик компонентда олинса, реакция толуол эритмасида 20°C ҳароратда олиб борилса диолланиш жараёни жуда тез бориши натижасида циклик карбонатлар ҳосил бўлиши исботланган.



Ароматик α-броменонларнинг магний органик бирикмалар билан -60 ÷ -78°C интервалларда мис(I)бромиднинг диметилсульфиддан тайёрланган катализатори иштирокида молекуласида тармоқланган радикаллар сақлаган эфирларнинг эритмаларида 5-10 соат давомида 1,2-бирикиш реакциясига киришиб тўйинмаган спиртларни галогенли ҳосилалари олинган [118].



М. Shibasaki (Япония) элемент органик бирикмалар асосидаги синтезлар лабораториясида олиб борилган илмий тадқиқотларда магний органик бирикмаларнинг бир қатор гамологларидан фойдаланилган ва 90% дан юқори унумгача турли туман стерео тузилишга эга бўлган еноллар синтез қилинган.

1.12-Жадвал

Гринъяр реактиви асосида α-бром алмашган еноллардан ароматик енолларнинг гологенли ҳосилалари синтези. (реакция давомийлиги 10 соат, эритувчи метилучламчибутил эфири, ҳарорат 70°C)

R'MgBr	Синтез қилинган бирикма	Маҳсулот унуми
CH ₃ MgBr	A:1	96
CH ₂ CH(CH ₂) ₂ MgBr	A:2	66
Ph(CH ₂) ₂ MgBr	A:3	72
ⁿ BuCH ₂ MgBr	A:4	82
ⁱ PrCH ₂ MgBr	A:5	90
(CH ₃ CH ₂) ₂ CHCH ₂ MgBr	A:6	96
ⁿ HexMgBr	A:7	94

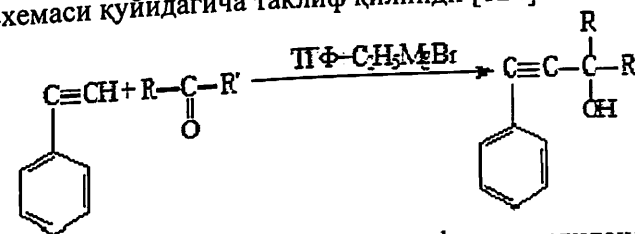
1.5. Магний органик бирикмалар асосида ароматик ацетилен спиртларини синтези қилиш

Элемент органик бирикмаларнинг ўрни органик кимёда муҳим аҳамиятга эга. Ҳозирги вақтда органик синтезда элемент органик бирикмалар асосида турли хил янги бирикмалар синтез қилинмоқда.

Металл органик бирикмаларни биринчи марта 1849 йилда А.Д.Франклин томонидан синтез қилинган [119]. 1829 йилда Ш.Р.Барье аралаш металл органик бирикмаларни синтез қилди [120]. Француз олими В.М.Гринъяр эса алкил галогенидларнинг сувсизлантирилган эфирдаги эритмасига кукун ҳолидаги магний металини таъсир эттириб, аралаш магний органик бирикмаларни (Гринъяр реактиви) синтез қилган ва уларни турли хил органик синтезларда қўллаш шароитини ишлаб чиққан [121]. Гринъяр реактивининг алкинлар билан таъсирлашуви асосида эса янги барқарор бирикмалар Иоич томонидан синтез қилинган (Иоич реактиви) [122]. Шундан келиб чиққан ҳолда Гринъяр-Иоич усули деб юритилмоқда [123].

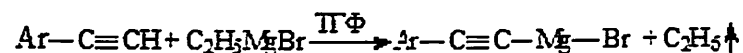
Адабиёт манбааларига таянган ҳолда, ААС синтез қилишнинг нисбий самарадорлик қаторини аниқлаш мақсадида уларни металл органик бирикмалар асосида ҳам синтез қилиш тадқиқ қилинди. Жумладан органик синтезда кенг масштабда саноат миқёсида қўлланиладиган металл органик бирикмалар синфига кирувчи магний органик бирикмалар асосида, яъни Гринъяр-Иоич реакцияси бўйича ААС синтез қилиш жараёни устида тадқиқотлар олиб борилди.

Гринъяр-Иоич реакцияси бўйича тадқиқот объекти сифатида танланган кротон альдегиди ва кетонлар (ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон, диэтилкетон, метилизопропилкетон, пинокалин, ацетофенон ва кротон альдегиди) нинг магний органик бирикмалар билан таъсирлашуви асосида мос равишдаги ААС синтез қилинди. Реакция схемаси куйдагича таклиф қилинди [124].



Иоич комплекси ҳосил бўлиши фенилацетилендаги актив водород ҳисобига боради. Бунда фенилацетилен этилмагнийбромид

(Гриньяр реактиви) нинг ТГФ даги эритмасига томизилиб, фенилацетиленнинг магний бромидли ҳосиласи (Иоич реактиви) тайёрлаб олинди.

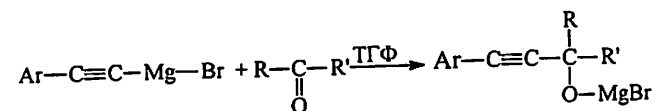


Ҳосил бўлган Иоич реактиви альдегид ва кетонлар билан таъсирлашиб оралиқ ААС металл галлоидли тузлари ҳосил бўлади.

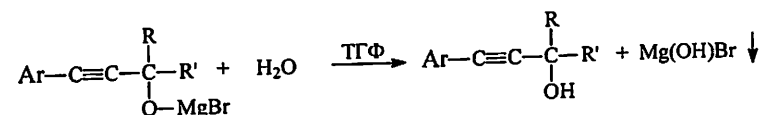
1.13-Жадвал

Ароматик ацетилен спиртлари унумига эритувчилар табиати ва реакция давомийлиги таъсири (ҳарорат -5-0 °С)

Синтез қилинган ААС	Маҳсулот унуми, %	
	Эритувчи ДЭЭ	Эритувчи ТГФ
Реакция давомийлиги, 2 соат		
I	75,0	87,4
II	68,4	83,5
III	64,4	82,0
IV	61,3	76,0
V	56,4	74,5
VI	53,0	69,3
VII	50,0	66,0
VIII	64,3	79,0
Реакция давомийлиги, 4 соат		
I	78,6	89,6
II	71,8	85,0
III	69,6	80,0
IV	65,2	78,2
V	60,6	75,2
VI	55,9	71,0
VII	54,7	68,7
VIII	68,0	81,2
Реакция давомийлиги, 6 соат		
I	67,3	82,2
II	62,4	77,6
III	57,0	73,0
IV	54,8	71,3
V	52,4	69,5
VI	45,2	63,2
VII	42,7	57,3
VIII	58,6	70,6



Олинган модда музли сувда гидролиз қилинганда ААС ҳосил бўлди.



Гриньяр-Иоич усулида ААС синтез қилиш жараёни, -5- 10 °С ҳарорат оралғида ДЭЭ ва ТГФ эритмаларида, 2-4 соат давомида олиб борилди, бошланғич маҳсулотлар эквимоляр нисбатда олинди.

Жадвалдан кўриниб турибдики ДЭЭ га нисбатан жараён ТГФ эритмасида олиб борилганда юқори унум ААС синтез қилинган, бундан ташқари реакция давомийлиги 2 дан 4 соатга ошиб бориши билан ҳам кутилган маҳсулот унуми максимум ўтиши кузатилди. Реакция учун энг муқобил шароитни топиш мақсадида 6 соат давомида тадқиқотлар ўтказилганда эса ААС унумида самарадорлик кескин камайиши аниқланди. Кетонлар молекуласидаги радикалларнинг табиати ва тузилиши ҳам маҳсулот унумига таъсир қилиши аниқланди.

ААС унумига реакция давомийлиги ва эритувчи табиатининг таъсирини қуйидагича изохлашимиз мумкин.

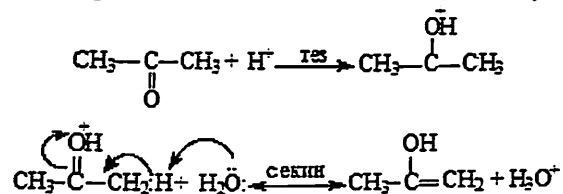
ТГФ эритмасида реакция давомийлиги 4 соатда олиб борилганда энг юқори I- 89,6%; II- 85,0%; III- 80,0; IV- 78,2; V- 75,2%; VI- 71,0%; VII- 68,7 ва VIII- 81,2% унум билан синтез қилинган [125].

Жараён 2 соат давомида олиб борилганда тўлиқ реакцияга кириша олмаган альдегид ва кетонлар конденсацияга учраб қолиши ёки енолланиши натижасида барқарор оралиқ ва кўшимча бирикмаларни ҳосил бўлиши кузатилди.

Жумладан ацетофенон кротон конденсациясига жуда осон учраб, икки хил модда яъни дипнон ва трифенилбензолни ҳосил қилади. Улар барқарор бўлиб, VII га айланмасдан эритмада кўшимча маҳсулот сифатида қолади.

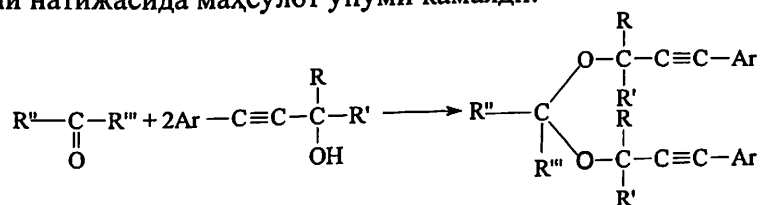
Ацетон ва унинг гомологлари ҳам конденсатланиш реакциясига учрайди, аммо уларда бу реакция бироз қийинроқ боради, масалан ацетон қисман мезитилен оксид ва форонга айланади. Фикримизча I нинг унуми VII га нисбатан ≈21% юқори чиқиши балким шундандир.

Тўғри занжирли кетонлар эса, масалан ацетон енолланиши натижасида дастлаб оксоний типидagi туз, сўнгра сув таъсирида δ -протон ажралади ва реакцияда бевосита енол ҳосил бўлади.

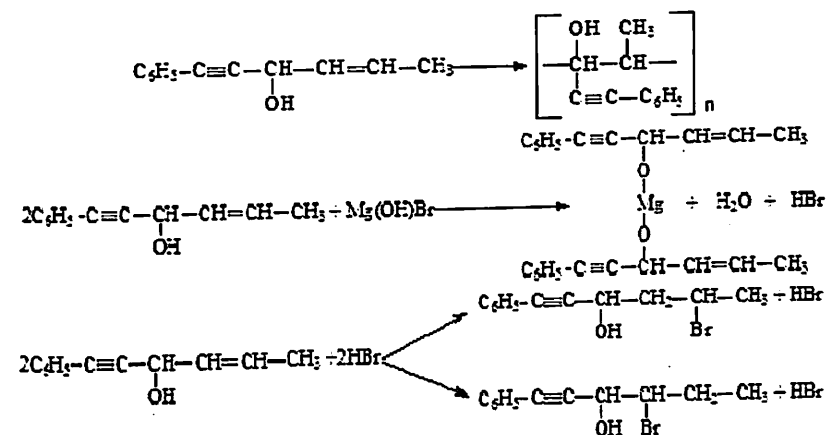


Кучсиз ишқорий муҳитда, яъни енолланиш реакцияларида эса, енол енолят-анион ҳосил бўлиш босқичи орқали юзага келади. Карбонил гуруҳ кислородига водород ионининг бирикиши туфайли жараёнда ҳосил бўлган оралиқ бирикмадаги $\square$ -углерод атомидан протоннинг ажралиши тезлашади. Чунки мусбат зарядланган кислород атоми ($>\text{C}^+=\text{OH}$) электрон булутларни ўзига кучли тортгани боис, протоннинг чиқиши осонлашади [126].

Гринъяр-Иоич реакцияси 6 соат давомида олиб борилганда танланган эритувчиларда бир хил қонуният асосида маҳсулот унумининг камайишини эътироф этиш керак. Бунда жараёнда ҳосил бўлган ААС реакцияга киришмаган кетонлар билан ўзаро таъсирлашиб ацеталлар ҳосил қилиши, ААС қисман полимерланиши ёки эритмадаги $\text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$ билан таъсирлашиб алькоголятларга айланиши натижасида маҳсулот унуми камаяди.



Кротон альдегиди асосида ацетилен спирти 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 4 соатда 81,2%; 6 соатда эса 70,6% унум билан, яъни 10,6% кам самарадорлик билан чиқишининг сабаби, 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 молекуласида қўшбоғ мавжудлиги учун осон ва тез полимерланиши, эритмадаги асосли туз билан таъсирлашиб алькоголят ҳосил қилиши, водород бромид билан ўзаро реакцияга киришиб *цис*- ва *транс*-ҳолатдаги галогенли ҳосилага айланиши натижасида унумнинг камайиши аниқланди.



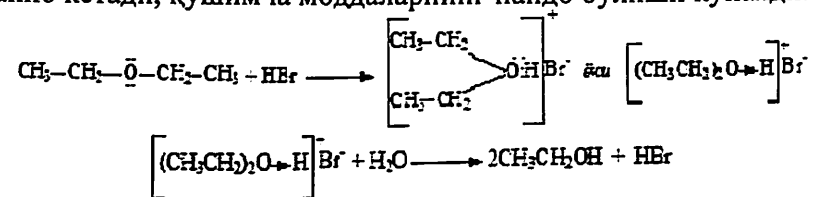
Олиб борилган тадқиқот натижаларига асосланиб Гринъяр-Иоич усулида ААС синтез қилиш учун жараён 4 соатда олиб борилган ҳолат энг самарали қилиб таклиф қилинди.

Жадвалдан кўриниб турибдики реакция ДЭЭ ва ТГФ эритмаларида олиб борилган, жараён ТГФ эритмасида ўтказилганда ААС юқори унум билан ҳосил қилинган. Масалан, реакция 4 соатда - 5-0 °C ҳароратда ДЭЭ да олиб борилганда ААС- I- 78,6%; II- 71,8%; III- 69,6%; IV- 65,2%; V- 60,6%; VI- 55,9%; VII- 54,7% ва VIII- 68,0% билан, ТГФ да эса мос равишда 89,6; 85,0; 80,0; 78,2; 75,2; 71,0; 68,7 ва 81,2% унумдорлик билан, яъни ўртача 13,5% юқори селективликда чиқиши кузатилди. Бунинг сабаби ДЭЭ эритмасидаги алкил галогенидга магний метали таъсир эттирилганда реакция жуда секин бориши, ТГФ эритмасида жараён жуда тез бориши ва кўп миқдорда Гринъяр реактивининг ҳосил бўлиши аниқланди. ДЭЭ даги кислород атоми умумлашмаган электрон жуфти ҳисобига асос ҳоссасига эга, ТГФ да эса манфий заряднинг ҳалқада кучли делокаллангани учун у жуда кучли асос ҳоссасига эга бўлганлиги учун Гринъяр реактивининг катион қисмини, яъни кислота қисмини сольватлайди. Бундан ташқари ушбу эритувчилар нафақат эритувчи, улар катализатор вазифасини ҳам бир вақтда бажариб беради. Каталитик реакцияларда асослиги юқори бўлган катализаторларнинг каталитик фаоллиги ҳам юқори бўлиши, бу эса маҳсулот унумининг ортишига хизмат қилиши маълум.

ДЭЭ системада кам миқдорда ҳосил бўладиган кислотанинг ва сувнинг мусбат зарядланган водород иони, эфир кислородидаги битта эркин электрон билан бирикиб оксоний ионини ҳосил қилади.

Оксоний иони сув таъсирида осон гидролизга учраб этанолга айланиб қолади.

Этанол эса эритмадан магний металини ўзига тортиб олиши натижасида барқарор, эрувчанлиги қийинроқ бўлган алькоголятга айланади. Бу эса ўз навбатида реакцияда оралиқ маҳсулот сифатида ҳосил бўладиган ААС галогенли тузларини гидролизлайдиган сув миқдорини камайишига олиб келади, натижада маҳсулот унуми камайиб кетади, қўшимча моддаларнинг пайдо бўлиши кўпаяди.



ТГФ да реакция олиб борилганда оралиқ ва қўшимча маҳсулотлар кам миқдорда ҳосил бўлади, Иоич реактивининг ТГФ эритмасида эрувчанлиги жуда юқори бўлиб, унинг альдегид ва кетонлар билан фазовий тўқнашуви учун қулай муҳит яратиб беради. Жараёнда ҳосил бўладиган ААС галогенли тузи гидролизга учраш жараёнида ТГФ катализаторлик вазифасини бажариб беради ва унинг молекуласидаги умумлашмаган электрон жуфти тузни сольватлаб, тезда ААС га айланишига хизмат қилади. ТГФ системадаги сувда ДЭЭ га нисбатан кам эрийди, кучсиз кислотали муҳитда сув билан беқарор бўлган тетраметиленгликол, кислота билан тетраметиленхлоргидрин каби қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлади. Қўшимча маҳсулотлар синтез қилинган ААС да эриган ҳолда бўлган магний гидроксобримид билан реакцияга киришиб оралиқ маҳсулотга айланади, бу эса ААС нинг реакцияга киришиб оралиқ маҳсулотга айланади, бу эса ААС нинг асосли туз билан алькоголятлар ҳосил бўлиш миқдорини камайитириш баробарида спиртларнинг юқори унум билан синтез бўлишига замин яратиб беради.

Гринъяр-Иоич реакцияси апротон эритувчилар ҳисобланган ДЭЭ ва ТГФ эритмаларида олиб борилганда, диэлектрик доимийлиги ва диполь моменти юқори бўлган ТГФ да маҳсулот унуми юқори чиқиши исботланди.

Металл органик бирикмалар асосида ААС синтез қилинганда, бошланғич маҳсулотларнинг (кетонлар) молекуляр массаси, тузилиши ва радикалларнинг табиати ҳам маҳсулот унумига таъсир кўрсатиши жадвалдан кўриниб турибди. Олинган натижалар шуни

кўсатадики, кетонлар молекуляр массасининг ортиб бориши ёки карбонил гуруҳ атрофида ҳажмдор радикалларнинг кўпайиши жараёнларнинг боришини қийинлаштиради. Симметрик тузилишга эга бўлган ацетонда карбонил гуруҳ атрофида электрон булутларнинг зичлиги тенг тақсимланганлиги ва кутбли молекула бўлганлиги учун Иоич комплексининг бирикиши осон боради. Карбонил гуруҳи атрофида турли хил радикалларнинг жойлашиши унинг фазовий ҳаракатини сусайтиради, бу эса фаол марказнинг таъсир доирасига салбий таъсир қилганлиги сабабли метилэтилкетон, метилизопропилкетон ва метилучламчибутилкетоннинг Иоич реактиви билан реакцияга киришиши бироз қийин боришига сабабчи бўлади [127].

Кетонлар молекуласида ароматик ҳалқа сақлаган ацетофенон асосида Гринъяр-Иоич усулида танланган ААС орасида энг кам VII 68,7% унум билан синтез қилинди. Ароматик ҳалқа карбонил гуруҳга нисбатан электродонор ҳисобланади. У намоён қиладиган мусбат мезомер таъсир (+М) нуклеофилнинг карбонил гуруҳга бирикишини ва реакцияларнинг кетишини қийинлаштиради [128]. Ароматик ҳалқанинг углерод атомлари sp^2 гибридлангани боис электроманфийлиги анча юқори бўлишига қарамасдан, ацетофенон карбонил гуруҳига нуклеофил бирикиш реакциялари алифатик қатордагига қараганда анча қийин бориши ва қўшимча маҳсулотларнинг кўп миқдорда ҳосил бўлиши аниқланди.



Бундан ташқари жараёнда оралиқ маҳсулот сифатида ҳосил бўлган VII нинг галлоидли алькоголяти суюлтирилган хлорид кислота иштирокида парчаланиб мос равишдаги спиртни ҳосил қилади, у эса Иоич комплекси билан қўшимча модданинг ҳосил бўлишига олиб келади.



Шуни алоҳида таъкидлаб ўтиш керакки, тадқиқот натижаларига кўра ТГФ эритмасида ацетон асосида олинган I энг юқори 89,6%, ацетофенондан фойдаланиб синтез қилинган 2,4-дифенилбутин-3-ол-

2 минимум 68,7% унум билан синтез қилинди, кротон альдегид асосида синтез қилинган 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 эса уларнинг ўртасида, яъни 81,2% билан синтез қилишга эришилди.

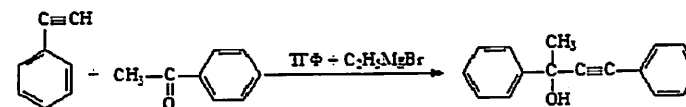
Бир хил шароитда ТГФ эритмасида 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 га нисбатан 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 8,4% унум билан кам чиқишига, реакцияга киришмай қолган кротон альдегиди 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 билан таъсирлашиб қўшимча маҳсулот бўлган ацетал ҳосил қилиши, кротон альдегидининг қисман полимерга айланиб қолиши, ҳаво кислороди таъсирида оксидланиши, сув билан таъсирлашиб гидратга айланиши натижасида маҳсулот унумида камайиш кузатилди. Бундан ташқари синтез қилинган 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 молекуласида қўшбоғ сақлаганлиги учун эритмадаги кислота билан реакцияга киришиб қўшимча маҳсулотга айланиб қолади ва ААС микдорини камайтириб юборади.

2,4-дифенилбутин-3-ол-2 нисбатан 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 нинг юқори чиқиши кротон альдегиди ацетофенонга нисбатан бир неча баробар фаол, сувда ва ТГФ да чексиз эрийдиган модда бўлганлиги ва ҳосил қилган оралиқ ва қўшимча маҳсулотлари анча бекарор бўлиб, тезда кротон альдегидига айланиб олишидир.

Карбонил гуруҳи углероди атрофида жойлашган радикалларнинг табиати ва радикалларнинг фазовий таъсир этиш хоссасига кўра альдегид ва кетонларнинг Гринъяр-Йоцич реакциясига киришишини куйидаги- ацетофенон < пинокалин < метилизопропилкетон < кротон альдегиди < диэтилкетон < метилпропилкетон < метилэтилкетон < ацетон қатори бўйича ошиб бориши аниқланди.

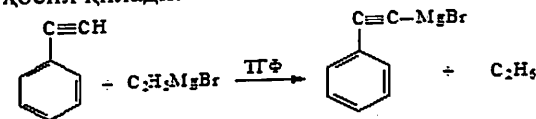
Гринъяр-Йоцич усулида ААС синтез қилиш жараёни бошланғич маҳсулотлар эквимоляр нисбатда, ТГФ эритмасида, -5- 0°C ҳароратда, 4 соат давомида олиб борилган ҳолат энг муқобил шароит қилиб танланди.

Элемент органик бирикмалар асосида ААС ҳосил бўлиш жараёнида кетонлар молекуласидаги карбонил гуруҳига Гринъяр реактивининг нуклеофил ҳужуми таъсиридан бир вақтнинг ўзида параллел равишда қўшимча реакциялар бориши ва натижада турли хил оралиқ ва қўшимча маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши кузатилди. Реакция схемаси куйидагича таклиф этилди. (2,4-дифенилбутин-3-ол-2 олиш жараёни келтирилмоқда).

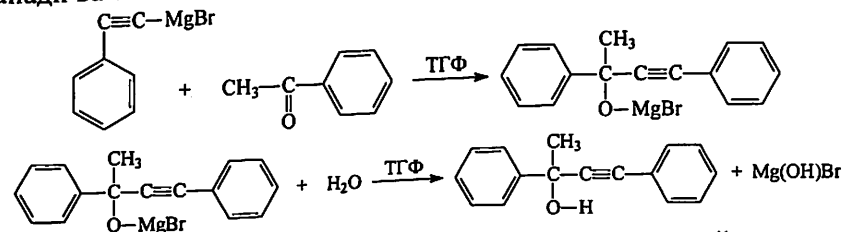


2,4-Дифенилбутин-3-ол-2 олиш жараёни натижалари асосида олинган маҳсулотлар турлари ва микдорига қараб куйидаги қўшимча реакцияларнинг бориши таклиф қилинди.

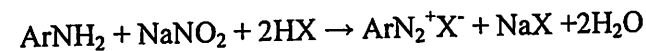
Дастлаб жараён бошланиши билан фенилацетилен Гринъяр реактиви билан таъсирлашиб ўзининг молекуласидаги ҳаракатчан водороди ҳисобига этилмагний бромиди билан таъсирлашиб Йоцич комплексини ҳосил қилади.



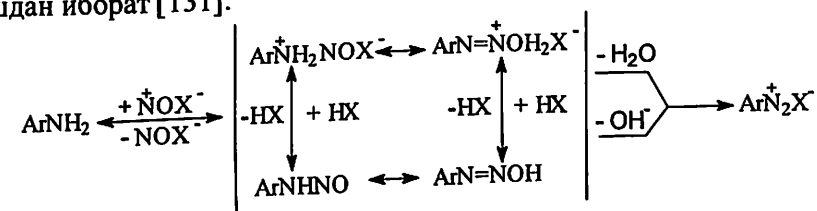
Реакциянинг кейинги босқичида Йоцич комплекси ацетофенон билан нуклеофил бирикмиш реакцияси орқали, яъни магний бромид кетон молекуласидаги кислороднинг жуфтлашган электронларига ҳужум қилиб оралиқ бирикма ҳосил қилади. Оралиқ бирикма эса ўз навбатида эритмадаги сув таъсирида осон гидролизга учраши натижасида ароматик ацетилен спирти 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 га айланади ва системада магний гидроксо бромид тузи чўкмага тушади.



Бундан ташқари олинган натижалар асосида магний органик бирикмалар асосида ААС синтез қилиш жараёнида бир вақтнинг ўзида қўшимча реакцияларнинг бориши натижасида турли хил органик бирикмалар ҳам ҳосил бўлиши кузатилди. Жумладан системадаги оралиқ бирикма сув билан гидролизланиб кутилган 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 дан ташқари куйидаги бошланғич моддалар фенилацетилен ва ацетофенон ҳамда қўшимча бирикмалар фенилвинил спирти, метилфенилкарбонол, 2-фенилбутанол-2 ва бошқа бекарор бирикмаларни ҳосил қилиши кузатилди.

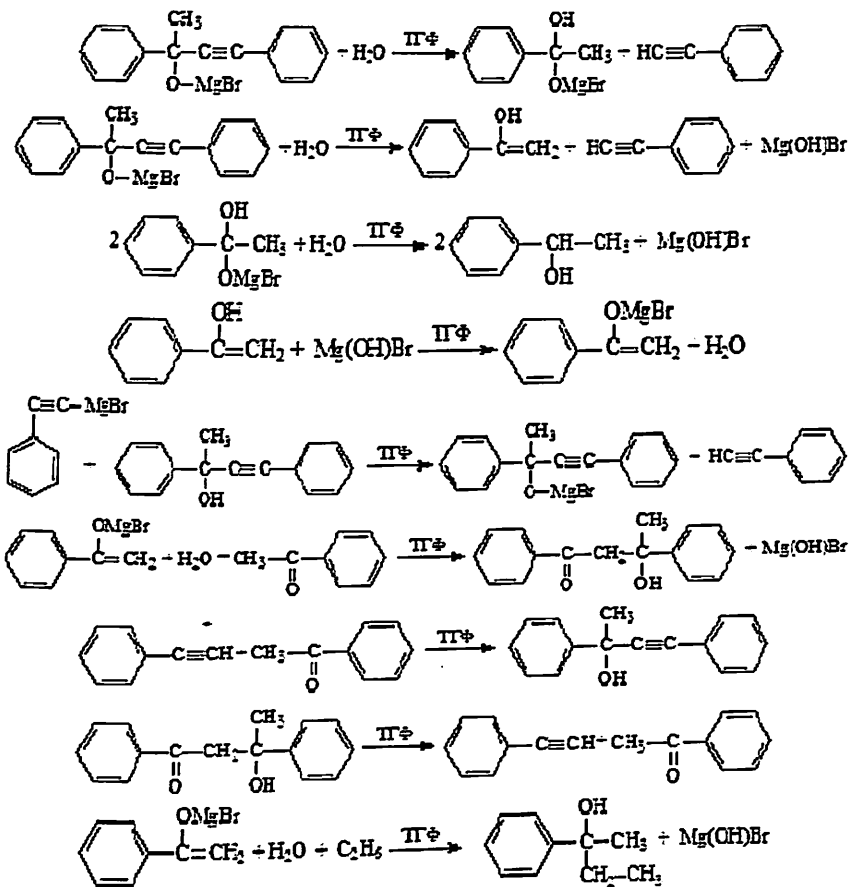
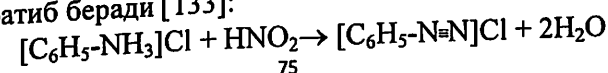


Диазотирлаш реакцияси сувда, концентрланган минерал кислоталарда ва сувсиз муҳитда амалга оширилади. Реакция экзотермик бўлганидан диазотирлаш қиздиришда осон парчланади, шунинг учун ҳарорат 0-10 °С интервалида ушлаб турилиб, одатда аралашма совитилади. Кислота миқдори етарли бўлмаса диазоамино-ва аминоксабирикмалар ҳосил бўлиши мумкин. *o*-Аминонафтоллар ҳосилалари диазотирланганда оксидланади, унинг олдини олиш учун реакция аралашмасига Cu ва Zn тузлари қўшилади. Диазотирлаш механизми эркин аминни нитрозирлаб, сўнгра сувни N-нитрозааммонийдан (I) ёки OH⁻ ни N-нитрозааминдан (II) тортиб олишдан иборат [131]:



Агар жараёнда NOX, N-нитрозааммоний катионидан тезроқ ҳосил бўлса, диазотирлаш тезлиги аминнинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Муҳитнинг кислоталиги қанча паст бўлса, NO₂⁻ ва OH⁻ ларнинг концентрацияси юқори бўлади, мос равишда диазотирлаш тезлиги камайиши керак, аммо, бир вақтда эркин аминнинг концентрацияси ошади, бу эса диазотирлаш тезлигини ошишига олиб келади. Муҳитнинг кислоталиги ошиши билан, кимёвий қонуниятларга биноан, анча фаол NOX концентрациясини оширади, аммо эркин амин концентрацияси камайишига олиб келади. Шунинг учун кучсиз кислотали муҳитда асосий аминлар кўпроқ, кучли кислотали муҳитда эса асослилиги камроқ аминлар, нитрозил сульфат кислота ёрдамида эса жуда кам асосли аминлар диазотирланади [132].

Бирламчи ароматик аминларнинг тузлари сувли эритмаларда совутилганда нитрит кислота билан диазоний тузларини ҳосил қилиб таъсирлашадилар. Диазоний тузлар жуда ҳам беқарор бўлганлиги сабабли хона ҳароратида парчланади ва азот ажратиб чиқаради. Унинг турғунмаслиги ва кимёвий фаоллиги юқори бўлганлиги сабабли диазоний тузларини турли-туман синтезларда қўллаш имконини яратиб беради [133]:

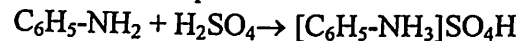


Жараёнда ҳосил бўлган оралик ва қўшимча бирикмалар хроматографик усулларда ажратиб олинди ва уларнинг таркиби ўрганилди. Оралик ва қўшимча бирикмаларни технологик жараёнга такрор бериш орқали маҳсулот унумининг янада оширишга эришилди.

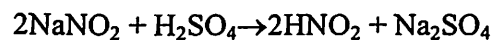
1.6. Диазотирлаш реакцияси асосида аминлар ва ацетилен спиртларидан ароматик ацетилен спиртлари синтези

Бирламчи ароматик аминларга минерал кислоталар (асосан HNaI) иштирокида NaNO₂ таъсир эттириб ароматик диазобирикмалар олиш усули диазотирлаш дейилади [129; 130]:

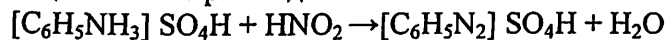
Фенол анилиндан уни диазобирикмага ўтказиш йўли билан ва сувда қайнатиб олингани [134] ишда келтирилган. Бунда анилин дастлаб сульфат тузига айлантирилган:



Сульфат кислота нафақат анилиннинг сульфат тузини ҳосил қилиш учун, бундан ташқари реакцион аралашмага қўшилаётган нитрит кислотани унинг тузидан сиқиб чиқаришга ва диазотирлашда кислотали муҳитни ҳосил қилиш учун ҳам керакли миқдорда олинади.



Нитрит кислота анилиннинг сульфат тузи билан фенилдиазоний сульфат ҳосил қилиб таъсирлашади:



Реакция нитрит кислота тузининг эритмасини оз-оз миқдорда доимий қўшиб ва реакция аралашмасини яхши совутилиб паст ҳароратда олиб борилади. Олинган диазобирикма қиздирилганда азот ажралади ва фенол ҳосил бўлади [134].

Шуни таъкидлаш лозимки, ҳозирги пайтгача аминлар асосида ёки диазотирлаш усули бўйича молекуласида ароматик ҳалқа, учбоғ ва гидроксил гуруҳи сақлаган ароматик ацетилен спиртларини синтез қилиш устида илмий тадқиқотлар олиб борилмаган, бундай туркум бирикмаларни синтез қилиш мумкинлиги ўрганилмаган ёки саноатда ушбу реакция орқали ацетилен спиртларини синтез қилиш ва ишлаб чиқариш жорий қилинмаган.

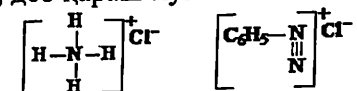
Ҳозирги кунга келиб технологик ва иқтисодий жиҳатдан қулай, маҳсулот сифати юқори ва арзон, кам чиқинди ҳосил бўладиган, субъектив экологик таъсирлар кам бўлган технологияларни ишлаб чиқиш ва амалда жорий қилиш кимёгар-технологлар олдида турган асосий вазифалардан бири ҳисобланади. Бундан ташқари кимёвий бирикмалар ва маҳсулотларни турли усуллар ёрдамида синтез қилиш имконияти мавжуд бўлиб, юқорида кўрсатилган омилларга тўлиқ жавоб берадиган технологик жараёнлар асосида рақобатбардош маҳсулотлар ишлаб чиқарилиши, кимё саноатининг ривожланишига хизмат қилиб келмоқда.

ААС Фаворский ва Гринъяр-Иоцич усулида юқори унум билан синтез қилиш жараёнларини тадқиқ қилиш билан бир қаторда биринчи марта диазотирлаш усули ёрдамида анилин асосида танланган спиртларни синтез қилиш реакциялари ўрганилди [135].

Диазобирикмалар молекуласида -N=N- гуруҳ бўлиб, бу гуруҳнинг бир азот атоми углерод радикали, иккинчи азот атоми эса органик ва аноорганик қолдиқ билан боғланган моддалар бўлиб, П.Грис томонидан бирламчи ароматик аминларнинг нордон тузлари эритмасига нитрит кислота таъсир эттириб олинган [136]. Ароматик диазобирикмалар беқарор бўлиб, улар асосан икки хил $\text{R-N}\equiv\text{N-x}$ ва $[\text{R-N}\equiv\text{N}]^x$ кўринишда бўлади.

Кўп вақтларгача ҳамма диазобирикмалар фақат $\text{R-N}\equiv\text{N-x}$ тузилишга эга, деб ҳисоблаб келинган. Кейинги йилларда, айниқса П. Бамбергер ва Ш.Ганчларнинг қилган ишлари шуни кўрсатадики ароматик диазобирикмалар ҳақиқий диазобирикмалар $\text{R-N}\equiv\text{N-x}$ ҳолида ҳам, diazonий тузлари $(\text{Ar-N}^+\equiv\text{N})x^-$ ҳолида ҳам бўлар экан [137].

Диазоний тузлари ҳам аммоний тузлари сингари тузилган, яъни diazonий тузидаги битта водород атоми битта фенил радикалига, қолган учта водород атоми эса битта азот атомига алмашилишидан ҳосил бўлган бирикма, деб қараш мумкин:

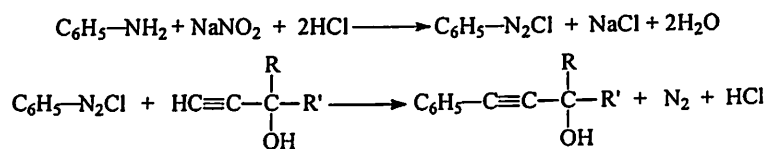


Бирламчи ароматик аминлардан diazonий тузларининг ҳосил бўлиш реакцияси диазотирлаш деб аталади [138].

Диазотирлаш усулида ҳозирги кунгача ароматик diazonий хлорид тузи молекуласида учбоғ сақлаган бирикмалар билан реакциялари ўрганилмаган. Диазотирлаш усули орқали ароматик diazonий хлорид тузига АС ни таъсир эттириб биринчи марта мос равишдаги ААС синтез қилинди.

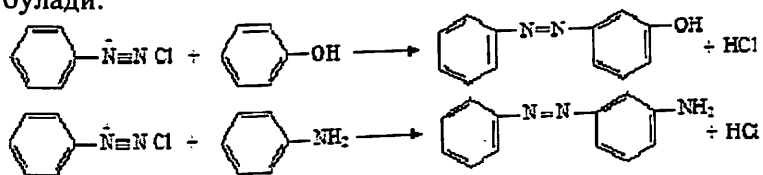
Диазотирлаш учун аминнинг минерал кислотадаги эритмасига натрий нитрит таъсир эттирилиб, диазобирикма ҳосил қилади [139]. Ҳосил бўлган диазобирикма туз формада бўлиб, diazonий катиони ҳамда хлор аниониға диссоцияланади. Жараённинг кейинги босқичида, паст ҳароратда diazonий тузи АС билан таъсирлашиб ААС ни ҳосил қилади [140].

Фаворский усулида молекуласида фаол водород тутган алифатик ацетилен спиртлари (АС) - 3-метилбутин-1-ол-3; 3-метилпентин-1-ол-3; 3-метилгексин-1-ол-3; 3-этилпентин-1-ол-3; 3,4-диметилпентин-1-ол-3; 3,4,4-триметилпентин-1-ол-3; гексен-4-ин-1-ол-3 ва фенилбутин-1-ол-3 ларни анилин билан диазотирлаш орқали ААС (I-VII) синтез қилинди [141].



Кўриниб турибдики, жараён диазобирикмаларнинг азот ажралиб чиқиши билан борадиган реакцияси ҳисобланиб, унга кўра диазоний тузи молекуласидаги диазоний гуруҳи АС молекуласидаги водород билан ўзаро таъсирлашиб азот, водород хлорид ва ААС ҳосил қилади. Диазотирлаш реакцияси паст ҳароратда, яъни 0-5 °С да олиб борилади, бунга сабаб диазоний тузи хона ҳароратида ва ундан юқори ҳароратда парчаланиши натижасида кўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлиш эҳтимоли ошади, бу эса ўз навбатида маҳсулот ҳосил бўлиш унумига салбий таъсир кўрсатади. Жараён сув ҳаммомида диазоний тузига 2 соат давомида АС бир маромда аралаштирилиб турилган ҳолатда олиб борилди.

Диазотирлаш реакциясини олиб бориш учун анилин билан нитрит эквимолекуляр миқдорда, минерал кислота эса ортиқча (камида 2,5 эквивалент) олинди, чунки кислотадан камроқ олинса кўшимча моддалар- диазоаминофенол, диазоазобензол- $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$ ҳосил бўлади.



Хлорид кислотада ортиқча олиншининг сабаби шундаки, унинг бир эквиваленти натрий нитритдан нитрит кислота ҳосил қилишига сарф бўлса, яна бир эквиваленти диазоний тузи ҳосил бўлишига сарфланади. Қолган ортиқча хлорид кислота эса диазоний тузини стабиллаш учун зарур бўлади. Бундан ташқари диазотирлаш жараёнида кўшимча маҳсулотлар сифатида фенилхлорид, диазофенилхлорид, ҳамда фенол, унинг гомолог ва тузлари ҳосил бўлиши аниқланди. Ораллиқ бирикмалар сифатида эса диазоний, оксоний, нитрозоний ва N-нитрозо аммоний ионлари, N-нитрозоамин, диазогидроксид молекулалари ҳосил бўлади [142], аммо улар кучли беқарор бўлганлиги учун ажратиб олинмади ва миқдори ўрганилмади.

Диазобирикмалар ҳатто хона ҳароратида ва ундан юқори ҳароратда беқарор моддалар бўлгани учун диазотирлаш реакцияси паст ҳароратда олиб борилишининг асосий сабаби ҳам шундадир.

1.14-Жадвал

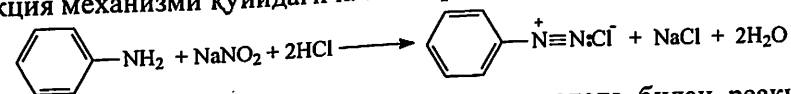
Ароматик ацетилен спиртларини диазотирлаш усулида синтез қилиш натижалари

Башланғич маҳсулотлар		Синтез қилинган ААС	Унум, %
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{HCCCC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCCC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	70,0
	$\text{HCCCC}(\text{CH}_3)\text{ONCH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCCC}(\text{CH}_3)\text{ONCH}_2\text{CH}_3$	59,0
	$\text{HCCCC}(\text{CH}_3)\text{ONCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCCC}(\text{CH}_3)\text{ONCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	58,1
	$\text{HCCCC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCCC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$	57,5
	$\text{HCCCC}(\text{CH}_3)\text{ONCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCCC}(\text{CH}_3)\text{ONCH}(\text{CH}_3)_2$	56,2
	$\text{HCCCC}(\text{CH}_3)\text{ONC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCCC}(\text{CH}_3)\text{ONC}(\text{CH}_3)_3$	52,7
	$\text{HCCCC}(\text{CH}_3)\text{ONC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCCC}(\text{CH}_3)\text{ONC}_6\text{H}_5$	73,4
	$\text{HCCSCH}(\text{OH})(\text{CH})_2\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCSCH}(\text{OH})(\text{CH})_2\text{CH}_3$	54,5

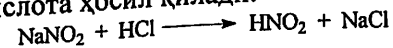
Диазотирлаш усулида эса ҳозирги кунгача ароматик диазоний хлорид тузи ацетилен спиртлари билан реакциялари ўрганилмаган. Феноллар ва оддий спиртлар билан дунёда бир қатор мутахассислар томонидан илмий изланишлар олиб борилган, бизнинг ишимизнинг фарқи, яъни янгилиги шундаки диазотирлаш усули орқали ароматик диазоний хлорид тузига биринчи марта ацетилен спиртларини таъсир эттириб мос равишдаги ААС синтез қилинишидир [143].

Тадқиқот натижаларига кўра танланган ААС- I=70,0; II=59,0; III=58,1; IV=57,5; V=56,2; VI=52,7; VII=73,4; VIII=54,5% унум билан диазотирлаш реакцияси асосида синтез қилишга эришилди.

Адабиёт манбааларига таянган ҳолда диазотирлаш реакцияси реакция механизми қуйидагича таклиф қилинди [144].



Бунда дастлаб натрий нитрит хлорид кислота билан реакцияга киришиб нитрит кислота ҳосил қилади.



Ҳосил бўлган нитрит кислота оксоний иони таъсирида тегишли нитрозоний иони ҳосил бўлади [145].

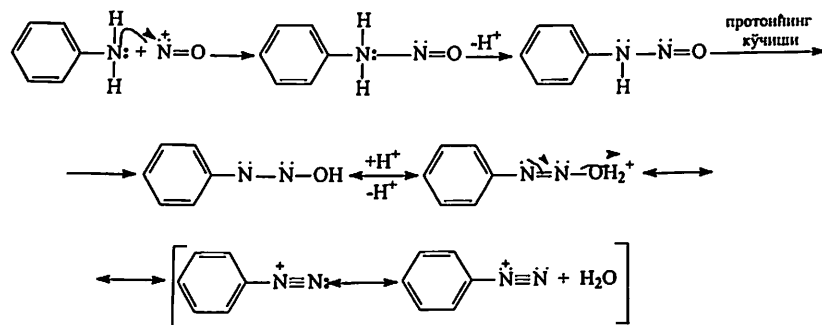
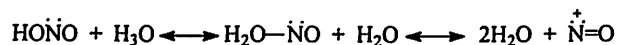
Ароматик ацетилен спиртларининг квант-кимёвий ҳисоблашлари

AAC	Умумий энергияси, ккал/моль	Ҳосил бўлиш энергияси, ккал/моль	Иссиқлик энергияси ккал/моль	Электрон энергияси, ккал/моль	Ядро энергияси, ккал/моль	Диполь моменти (D)	Кислород атоми заряди
I	-41055,7	-2549,6	10,06	-216463,0	175407,4	1,573	-0,302
II	-44503,2	-2829,1	10,53	-249527,6	205024,4	1,710	-0,306
III	-46581,4	-3054,3	11,06	-240521,3	185777,2	1,782	-0,308
IV	-45087,6	-2984,4	13,54	-238778,0	190051,0	1,806	-0,309
V	-45308,3	-3033,5	17,31	-232114,1	183891,0	1,930	-0,310
VI	-46712,7	-3386,7	19,92	-244480,3	198266,5	2,140	-0,329
VII	-40213,3	-2350,0	12,24	-210321,4	162304,5	2,730	-0,376
VIII	-43771,4	-2700,3	35,15	-231339,9	187568,5	1,642	-0,301

Жадвалдан кўриниб турибдики, синтез қилинган спиртлар молекуласидаги кислород атоми ўзида юқори энергияни сақлаганлиги ёки молекуланинг диполь моменти пассив бўлганлиги учун AAC унумида максимум орқали ўтиш аниқланди.

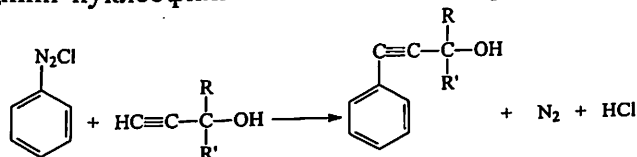
Кислород атоми заряди энг юқори бўлган ҳамда молекуласида ароматик ҳалқа сақлаганлиги сабабли 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 нинг ҳосил бўлиш селективлиги анча самарадорлигини кўришимиз мумкин. Ёки бўлмаса спиртлар молекуласида гидроксил гуруҳидаги водород атоми электрон заряди ошиб бориши билан уларнинг ҳосил бўлиш унумдорлиги ҳам ортиб борганлигини айтишимиз мумкин. Масалан, 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 нинг гидроксил гуруҳидаги водород атомининг электрон заряди 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 нинг водородига нисбатан юқорилиги аниқланди, шунинг учун ҳам 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 нинг реакцияга кириши қобилияти ва ҳосил бўлиш селективлиги юқори.

Карбонил гуруҳи углероди атрофида ҳажмдор радикалларнинг пайдо бўлиши ва уларда умумий энергиянинг камайиб бориши билан спиртларни синтез қилиш жараёни қийинлашиб боради, натижада AAC нинг иссиқлик энергияси юқори бўлади, бу эса фаол марказларни ҳосил бўлиши ҳисобига реакцияда қўшимча маҳсулотларнинг пайдо бўлишига олиб келади.



Нитрозоний ионининг анилин билан таъсирлашувидан аввал N-нитрозо аммоний иони, кейин N-нитрозоамин, сўнгра протоннинг миграцияси натижасида диазогидроксид ҳосил бўлади ва ниҳоят реакция сўнгида тегишли ароматик диазоний иони ҳосил бўлади [146].

Реакция натижасида ҳосил бўлган диазоний тузидаги C:N ковалент боғ бўлиб, унинг жуфт электрони азотга ўтади, натижада диазогуруҳнинг нуклеофил алмашилиши содир бўлади [147].

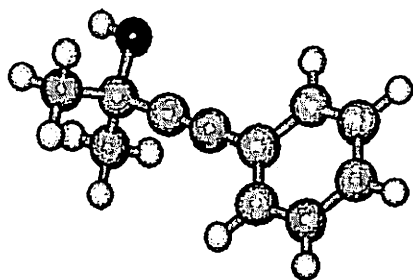


1.7. Ароматик ацетилен спиртларининг хусусий ва квант кимёвий катталиклари

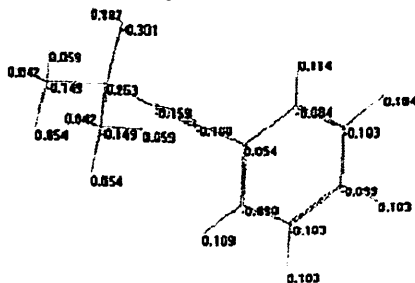
Синтез қилинган AAC квант-кимёвий кўрсаткичлари: молекуланинг умумий энергияси, бошланғич энергияси, иссиқлик энергияси, электрон энергияси, ядро энергияси, дипол моменти ва кислород атоми заряди ҳам келтирилган. Ушбу қийматлар ҳам молекулани атрофлича тавсифлашга ёрдам беради ва олинган фикрларни тасдиқлайди. AAC квант-кимёвий катталиклари HyperChem Activation 7,0 пакети STAT дастурининг ярим эмпирик усули бўйича аниқланди [148].

Синтез қилинган моддаларнинг электрон тузилиши, атомларда электрон булутнинг, зарядларнинг ва зичликларнинг тақсимланиши аниқланди. Бу эса реакцияга киришаётган у ёки бу реагентнинг бири-бирига қандай таъсир этиши, реакция марказ ва фаол молекулаларнинг қанча миқдорда реакцияга киришишини аниқлаш имкониятини назарий жиҳатдан исботлайди [149].

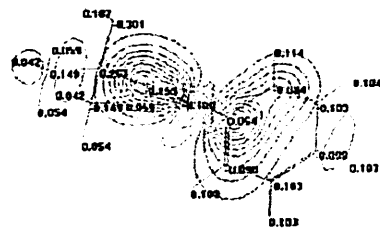
Ҳозирги кунда квант-химёнинг ACDFREE12, RHF, SCF-MO, MINDO/3, MNDO, AM1 каби махсус дастурлари мавжуд бўлиб [150], ишда PM3 дастуридан фойдаланди. Чунки PM3 дастури асосан кислота хоссасини берадиган ёки водород ҳисобига кетадиган реакциялар учун ишлаб чиқилган дастур ҳисобланади. Компьютер технологияларининг органик бирикмалар квант-химёвий катталиклари ва молекулаларнинг фазовий тузилишини тадқиқ қилувчи махсус дастури бўйича, синтез қилинган ААС молекулаларининг фазовий тузилиши, молекулаларда зарядларнинг ва электрон зичликнинг тақсимланиши ўрганилди (1.2-1.11 расмлар) [151].



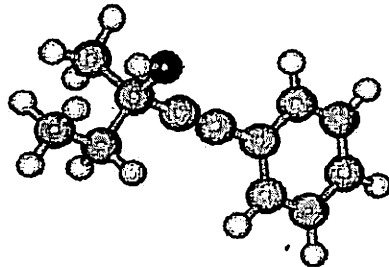
1.2-Расм. I нинг 3D структура тузилиши



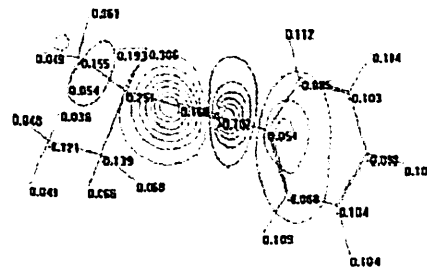
1.4-Расм. I молекуласи атомларида зарядларнинг тақсимланиши



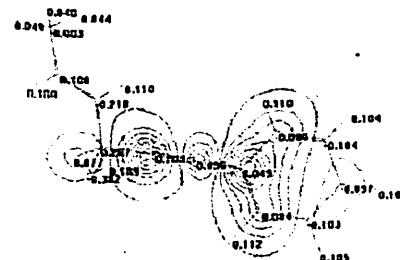
1.3-Расм. I молекуласида электрон зичликнинг тақсимланиши



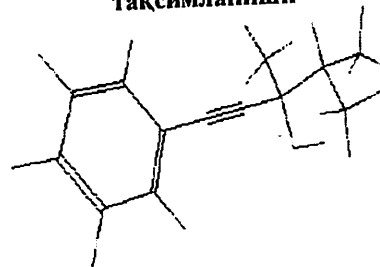
1.5-Расм. II нинг 3D структура тузилиши



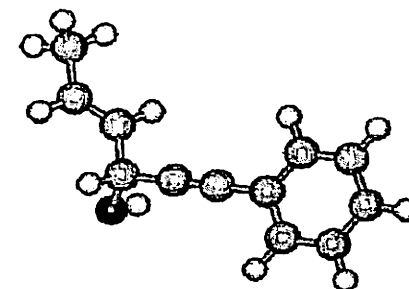
1.6-Расм. II молекуласида электрон зичликнинг тақсимланиши



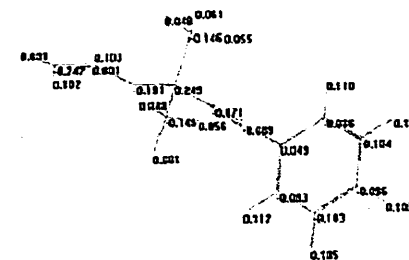
1.8-Расм. VIII молекуласида электрон зичликнинг тақсимланиши



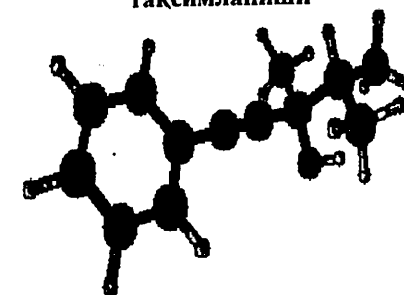
1.10-Расм. V молекуласи атомларида зарядларнинг тақсимланиши



1.7-Расм. VIII нинг 3D структура тузилиши

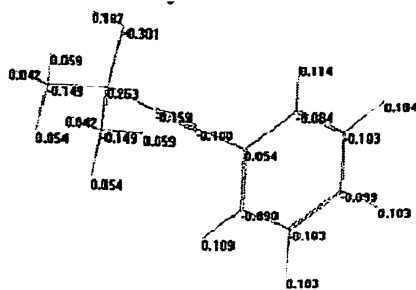


1.9-Расм. VIII молекуласи атомларида зарядларнинг тақсимланиши

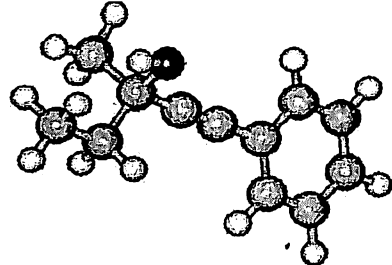


1.11-Расм. V нинг 3D структура тузилиши

Синтез қилинган ААС барча физик катталиклари, жумладан қайнаш ҳарорати, зичлиги, синдириш кўрсаткичи, сувда эрувчанлиги ва ҳароратга бардошлилиги ўрганилди («1.16-жадвалга қаранг»).



1.4-Расм. I молекуласи атомларида зарядларнинг тақсимланиши



1.5-Расм. II нинг 3D структура тузилиши

Синтез қилинган ароматик ацетилен спиртларининг айрим физик катталиклари

ААС	ААС номланиши	Брутто формуласи	Молекуляр массаси, г/моль	$T_{\text{қайн}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20} г/см ³	Сувда эрувчанлиги	Агрегат ҳолати/ ранги
I	2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$	160	145-147	1,9320	1,4560	Яхши эрийди	суюқ/рангсиз
II	3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$	174	160-162	1,4887	1,1658	яхши эрийди	суюқ/оч сарик
III	3-метил-1-фенилгексин-1-ол-3	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$	188	168-170	1,5126	1,1261	яхши эрийди	суюқ/ сарик
IV	3-этил-1-фенилпентин-1-ол-3	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$	188	174-175	1,5333	1,0765	эрийди	суюқ/ рангсиз
V	3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$	188	178-180	1,5400	1,0010	эрийди	учувчан суюқлик/ рангсиз
VI	3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$	202	187-188	1,5360	1,9223	кам эрийди	мойсимон суюқлик/ рангсиз
VII	2,4-дифенилбутин-3-ол-2	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$	222	191-192	1,0221	1,1280	кийин эрийди	мойсимон суюқлик/оч сарик
VIII	1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$	172	153-155	1,4031	1,1784	яхши эрийди	суюқ/рангсиз

1.8. Ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг ҳосилаларини ишлаб чиқариш технологиялари

Ацетилен спиртларини саноат миқёсида ишлаб чиқариш XX асрнинг 30 йилларидан бошланган бўлиб, бунда бошланғич маҳсулотлар сифатида турли хил органик бирикмалардан фойдаланилган. Жумладан ацетилен спиртларини ($\text{C}_{15} - \text{C}_{20}$) олиш тажриба синов қурилмалари биринчи бўлиб (1926 й.) «Калуга синтетик хушбўй бирикмалар» комбинатида йиғилган ва кам миқдорда лаборатория шароитида ишлаб чиқарилган. Саноат миқёсида эса илк бор (1931 й.) Болохов кимё комбинати ва Ереван витамин заводида амина ва ацетилен спиртлари ишлаб чиқарила бошланган [152]. 1933 йилдан бошлаб Италия, Франция ва Шотландияда кенг масштабда ацетилен спиртларини саноатда ишлаб чиқариш жорий қилинган [153].

Органик моддаларнинг винил эфирлари дастлаб 1934 йилда В.Реппе усулида ишлаб чиқарилган [154], 1966 йилга келиб эса эса «General and Farm Cooperation» (АҚШ) фирмаси томонидан [155], собиқ Иттифоқда эса 1978 йилда «Пластполимер» (Ереван) заводида қатор винил бирикмалар ишлаб чиқарила бошланган [156]. 1952 йилда АҚШ нинг «Union Carbaid» компанияси, кейинчалик «BASF» (ГФР), «Тоуа-Soga» (Япония) ва «ISI» (Буюк Британия) компаниялари томонидан қатор тўйинган спиртларнинг винил эфирларини саноат миқёсида ишлаб чиқара бошлаган [157].

Ҳозирги кунга келиб эса дунёнинг турли мамлакатларида, жумладан винилхлорид («Synthesis» кимё заводи, Россия), этилидендиацетат («Pan American Petroleum» компанияси, АҚШ), N-винилацетат («Imperial Chemical Industry» компанияси, АҚШ), N-винилпиридин, N-винилпирролидон, N-винилкарбазол («CURASACI Raeyon» компанияси, Япония), винилпиразол, винилимидазол, винилтриазол («Farbun&Industry» АК, Германия), винилнорборнен, винилтолуол («DAY Chemical» корхонаси, АҚШ), ва винилкетонлар («Ind.Chem.Plast» фирмаси, Ҳиндистон) ни саноатда кенг масштабда ишлаб чиқариш орқали етакчилик қилиб келмоқда [158]. Мамлакатимизда эса молекуласида фаол водород сақлаган органик Мамлакатимизда эса молекуласида фаол водород сақлаган органик бирикмаларнинг винил эфирларини ишлаб чиқариш охириги ўн йилликда жадаллик билан ривожланиб бормоқда. Жумладан бундай туркум бирикмаларни саноатда ишлаб чиқариш Т.С.Сирлибоев, Б.Ф.Муҳиддинов, С.Э.Нурмонов ва Х.М.Вапоевлар томонидан амалга

оширилган ва “Навоийазот” АЖ да юқори унум билан диоллар, феноллар ва карбон кислоталарнинг винил эфирларини ишлаб чиқариш технологиялари жорий қилинган. Жумладан Т.С.Сирлибоев мамлакатимизда ацетилен бирикмалари кимёсига асос солган бўлиб, ацетилен асосида борадиган кимёвий жараёнларнинг фундаментал назарий қонуниятларини яратган, бунда ацетилен углеводородлари ёрдамида полимерлар, елимлар, клейлар, пластификатор ва антисептик маҳсулотлар синтез қилиб олинган. Д.А.Юсупов раҳбарлигида ацетилен углеводородлари, аминлар, амидлар ва альдегидлар асосида янги комплексонлар, ион алмашинувчи смолалар, туз қатлам ва коррозияга қарши ингибиторлар синтез қилган ва уларни саноатда қўллашни жорий этган. А.Г.Махсумов ва унинг жамоаси пропаргил спирти асосида адабиётларга маълум бўлмаган хилма-хил тузилишдаги альдегид, кетон, аминотетил, гидроксил гуруҳлари бўлган, қўшбоғ, учбоғ ушлаган очиқ занжирли бирикмалар, ҳалқасида кислород, олтингугурт, азот атоми тутган мураккаб гетереоциклик бирикмаларни синтез қилган, уларнинг тиббиётда қўлланилиш соҳаларини топган. С.Э.Нурмонов ва Б.Ф.Мухиддиновлар томонидан молекуласида гидроксил гуруҳи сақлаган органик бирикмалар, жумладан феноллар, аминоспиртлар, диоллари ва юқори молекуляр углеводларни турли каталитик системаларда синтез қилиш жараёнлари ўрганилган, ишлаб чиқариш технологиялари яратилган. А.И.Икромов ацетилен углеводородлари асосида олинадиган органик бирикмаларни ишлаб чиқаришда турли хил маҳаллий гетероген-каталитик системалар, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш орқали маҳсулот унумини оширишга эришган, ушбу йўналиш бўйича янги катализаторларни яратган ва саноатда қўллашга жорий этган [159; 160].

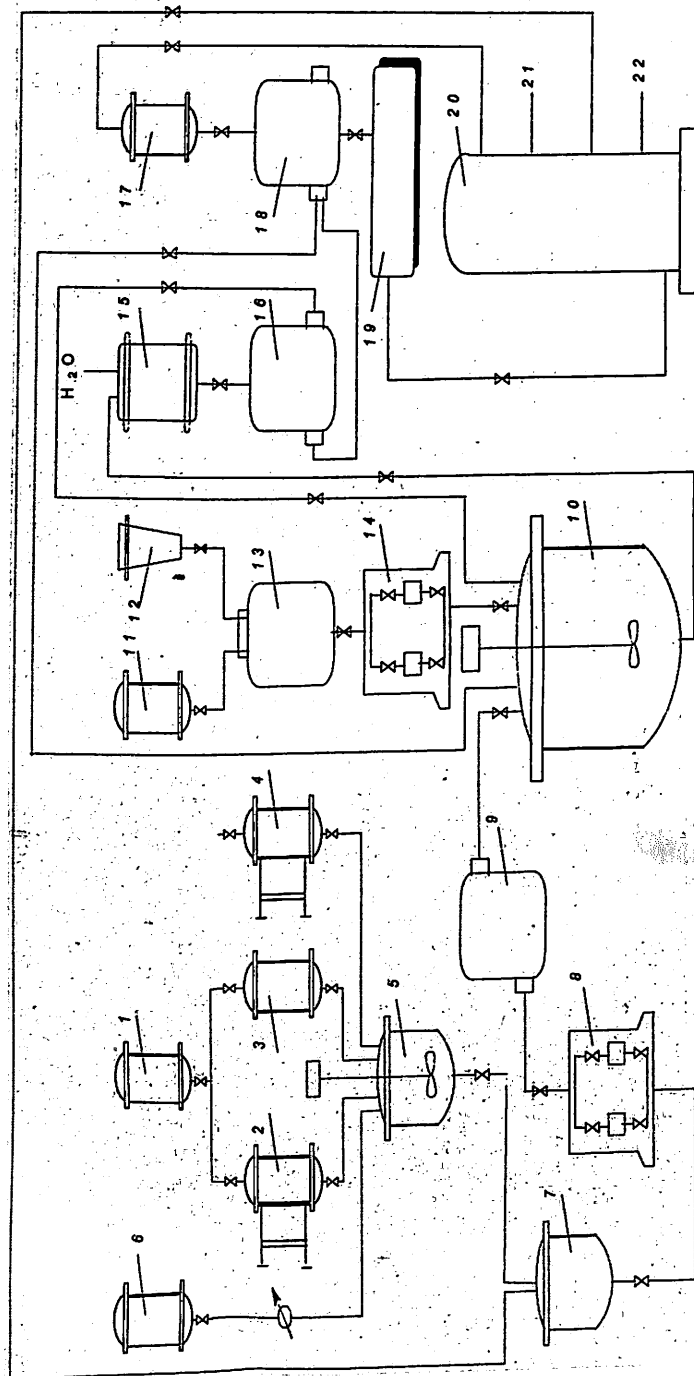
1.9. Алкинлар ва кетонлар асосида ароматик ацетилен спиртларини ишлаб чиқариш технологияси

Фенилацетилен ва кетонлар асосида 2 - метил - 4 - фенилбутин-3-ол-2; 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3; 3-этил-1-фенилгексин-1-ол-3; 3-этил - 1-фенилпентин - 1-ол-3; 3,4-диметил -1-фенилпентин-1-ол-3; 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3 ва 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 каби ароматик ацетилен спиртларини ишлаб чиқариш технологиялари яратилди.

ААС ишқорларнинг аммиакдаги эритмасида гомоген-каталитик усулда синтез қилиш жараёни куйидаги босқичларда амалга оширилади. Дастлаб баллон (1) дан суюлтирилган азот ФА ва кетон жойлаштирилган контейнер (2, 3) ларга берилади. Бошланғич маҳсулотлар ФА ва кетон контейнер (2, 3) лардан монометрлар орқали бошқарилиб бир хил миқдорда 0,15 соат давомида пўлатдан тайёрланган трубалар орқали (пўлатдан ясалган трубалар таркибида рангли металллар бўлмаслиги керак) сатураторга юборилади ва улар механик мешалка ёрдамида аралаштирилади.

Сатураторга жойлаштирилган ФА: кетон аралашмасига 30 атм. босим остида баллон (4) дан 0,15 соат давомида суюқ аммиак берилади. Сатураторга жойланган реагентлар 0,25 соат давомида берилади. Сатуратордаги ҳарорат -20 °С ва аралаштирилиб турилади (бунда сатуратордаги ҳарорат -20 °С ва аралашма босим қаттиқ назорат остида бўлиши талаб этилади) ва аралашма буфер резервуар (7) га юборилиб маълум муддатда тиндирилади. Ортикча азотдан тозаланган ва тиндирилган аралашма насос (8) ёрдамида оралик резервуар (9) га жойланади ва бир вақтда, буфер резервуарга жойлаштирилган метанол (11) ва ишқорлар (12) дан тайёрланган суспензия билан биргаликда реактор (10) га юборилади.

Реакторда система механик мешалка ёрдамида 0,5 соат давомида аралаштирилади. Реакторда ҳосил қилинган аралашма дистилланган сувда (15) гидролиз қилиниб (асосан жараёнда ҳосил бўлган алькоголятлар гидролизга учрайди) сеператор (16) га юборилади.



1, 4, 6 – газ баллонлар; 2, 3, 11, 17 – контейнерлар; 5 – сатуратор; 7, 9, 13 – резервуар;
8, 14 – насослар; 10 – реактор; 12 – бункер; 15 – гидролизёр; 16 – сепаратор; 18 – экстрактор;
19 – фильтр; 20 – ректификация колоннаси.

1.12 - Расм. Фенилацетилен ва кетонлар асосида ароматик ацетилен спиртларини олиш технологияси

Сеператорда ажратиб олинган органик моддалар қисми диэтилэфир (17) ёрдамида экстракция қилинади. Экстракция жараёнида экстрактор (18) да ажратиб олинган оралик, қўшимча ва реакцияга киришмаган моддалар қайтадан реакторга юборилади, қолган асосий аралашма филтрланиб (19) ректификацион колонна (20) га берилади. Колоннада реакцияга киришмаган ФА, кетон ва қўшимча маҳсулотлар, ААС (21) ва чиқинди бирикмалар (22) алоҳида фракцияларга ажратиб олинади.

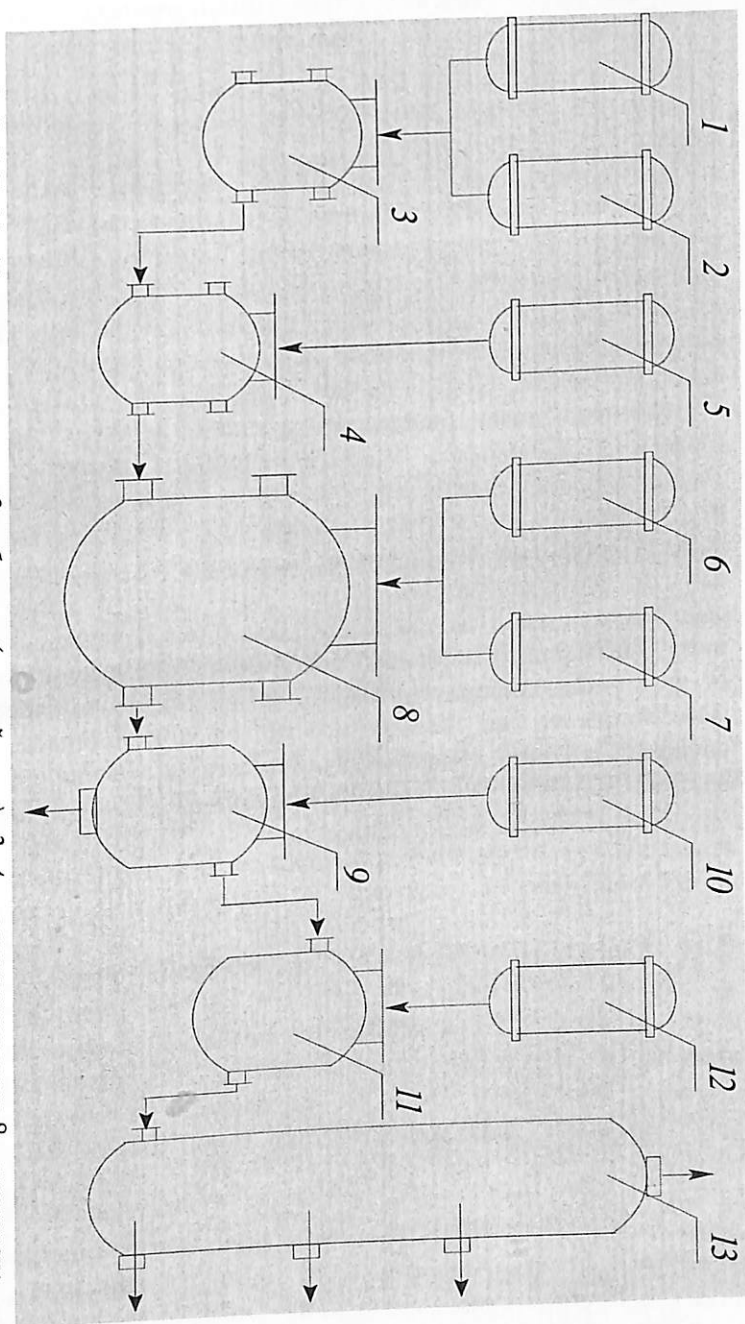
ААС синтез қилишда ҳосил бўладиган оралик ва қўшимча маҳсулотларнинг таркиби, миқдори аниқланди, улар иккиламчи қайта ишланиб технологик жараёнда такроран берилди, натижада маҳсулот унумини оширишга, унинг таннархини туширишга, чиқинди маҳсулотлар миқдорини камайтиришга ва экологияни кам зарарлантиришга эришилди.

1.10. Магний органик бирикмалар асосида ароматик ацетилен спиртларини ишлаб чиқариш технологияси

Гринъяр-Иоич усулида ААС синтез қилишда дастлаб сатуратор (3) га этилбромид (1) ва магний метали (2) нинг аралашмаси, яъни Иоич реактиви ҳосил қилиниб, сўнгга сатуратор (3) даги аралашма кейинги буфер сатуратор (4) га юкланади ва унга эритувчи ТГФ (5) қўшилиб ФА ҳамда кетонларнинг таъсирлашуви учун қулай каталитик система ҳосил қилинади, бунда сатуратордаги аралашма суюлтирилган азот ёрдамида совутилиб, реактор (8) га берилади. Реакторга ФА (6) ва кетон (7) лар монометрлар орқали ўзаро эквимольар миқдорда бир хил режимда 4 соат давомида берилиб, аралаштирилиб турилади. Бунда реактордаги ҳарорат 0- 5 °С аралаштирилиб турилади. Реакция тўхтатилгач аралашма гидролизёр (9) да музли сув (10) билан гидролиз қилинади ва суюлтирилган хлорид кислотадан чўкма эриб кетгунча қўзилади. Ҳосил бўлган эритма тўлалигича экстрактор (11) га берилади ва диэтилэфир (12) билан экстракция қилинади. Системадан эфирли қисми ажратиб олиниб тўғридан-тўғри ректификацион колоннага берилади. Эфир қисм ажратиб олингач сувли қисм яна икки марта эфир билан экстракция қилинади, ажратиб олинган эфирли қисм натрий сульфат билан қуритилиб ректификация колоннаси орқали фракцияларга ажратилади.

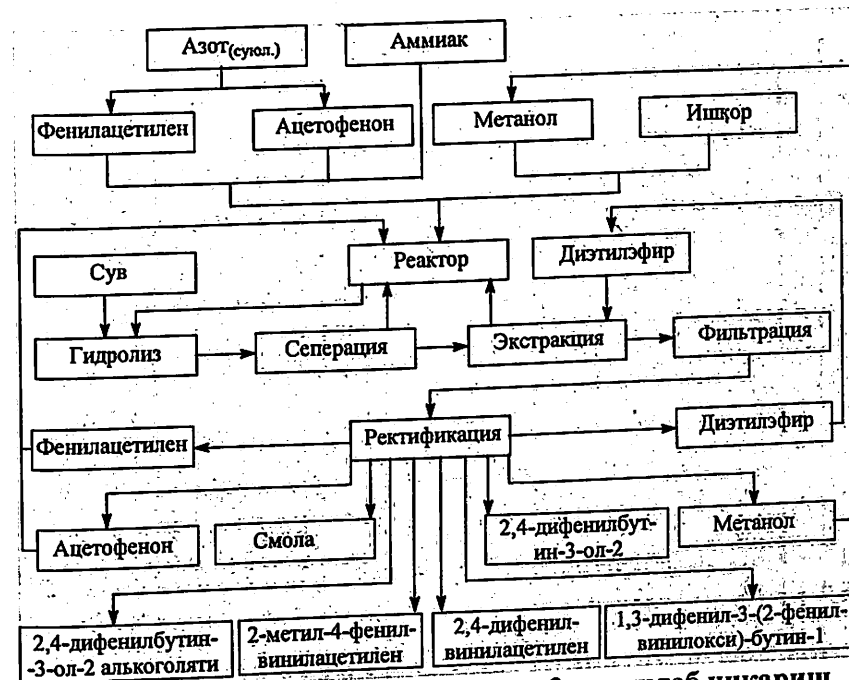
Ректификацион колоннадаги ҳарорат максимум 210 °С гача олиб борилади. Ҳайдаш жараёнида дастлаб ДЭЭ чиқади ва у сув, кетонлар ва осон учувчан қўшимча маҳсулотлардан тозаланиб, яна фойдаланиш учун олиб қўйилади. Сўнгра ТГФ нинг ААС билан азеотроп эритмалари ажратиб олинади ва улар бир-биридан вакуумда ҳайдаш орқали фракцияларга ажратиб олинади. Ректификацион коллоннадан охирида оралиқ ва қўшимча маҳсулотлар қолади ва улар бир-биридан алоҳида ҳайдаш, қуритиш ва экстракция орқали ажратиб олинади.

1, 5, 6, 7, 10, 12 – резервуарлар; 2 – бункер (магний учун); 3, 4 – сатураторлар; 8 – реактор;
9 – гидролизёр; 11 – экстрактор; 13 – ректификация колоннаси.
1.13 - Расм. Ароматик ацетилен спиртларини магний органик бирикмалар ёрдамида олиш
технологияси



1.11. Ароматик ацетилен спиртларини ишлаб чиқариш материал баланси

Суюқ аммиак иштирокида ароматик ацетилен спиртлари ишлаб чиқариш материал баланси: ААС, жумладан 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 ни ишлаб чиқариш жараёни куйдаги босқичларда амалга оширилади, яъни бошланғич маҳсулотлар, катализатор ва эритувчилар ўзаро бир-бири билан аралаштириб, реакторда катализат ҳосил қилинади. Ҳосил бўлган катализат кейинги босқичда гидролиз қилиниб жараёнда ҳосил бўлган алькоголятлар, ацетиленидлар ва бошқа қўшимча маҳсулотлар асосий маҳсулот ААС га айлантирилади ва сеператорга юборилади. Сеператорда оғир катализат, қолдиқ маҳсулотлар ва заҳарли газлардан тозаланиб, ДЭЭ иштирокида экстракция қилинади. Экстрактордан ажратиб олинган аралашма филтрланиб, ректификацион колоннага юборилади. Ректификация жараёнида ААС, бошланғич ва қўшимча маҳсулотлар алоҳида фракцияларга ажратиб олинади. Суюқ аммиак иштирокида ароматик ацетилен спиртлари ишлаб чиқаришнинг дастлабки 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 нинг эритмасини тайёрлаш босқичида 1000 кг ароматик ацетилен спирти – 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 ни ишлаб чиқаришда 718,0 кг фенилацетилен ва 1266,0 кг ацетофенон олинади. Катализатор сифатида калий ишқори (кукунланган) ва аммиакдан мос равишда 36,0 ва 300,0 кг миқдорда, эритувчилар 1200,0 кг метанол ҳамда 1400,0 кг ДЭЭ дан фойдаланилади.



1.14 – Расм. 2,4-Дифенилбутин-3-ол-2 ни ишлаб чиқариш технологик схемаси

Реакторни мунтазам равишда совутиб туриш ва бошланғич маҳсулотларнинг реакторга бир хил тезликда берилиши таъминлаш мақсадида суюқ азотдан 100,0 кг миқдорда олинади. Бунда реакторнинг ички қисми махсус шишадан ясалган, термик бардошли бўлиши, трубалар эса лигерланган пўлатдан тайёрланган бўлиши керак.

Кейинги босқич ҳисобланган 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 нинг эритмасини гидролиз қилиш жараёнида реакторда ҳосил бўлган 5020,0 кг миқдордаги аралашма таркибидаги калий амиди, калий хлорид, фенилацетиленид, калий метилат ва этилат миқдорини камайтириш, муҳитни нейтраллаш ва ААС миқдорини ошириш мақсадида 310,0 кг миқдорда дистилланган сув билан гидролиз қилинади.

2,4-Дифенилбутин-3-ол-2 нинг эритмасини сеперация қилиш босқичида гидролиз қилиб олинган 4911,0 кг миқдордаги катализат сеператорда сеперация қилиниб, аралашма таркибидан аорганик бирикмалар, қолдиқ маҳсулотлар ва ортиқча газлар ажратиб олинади

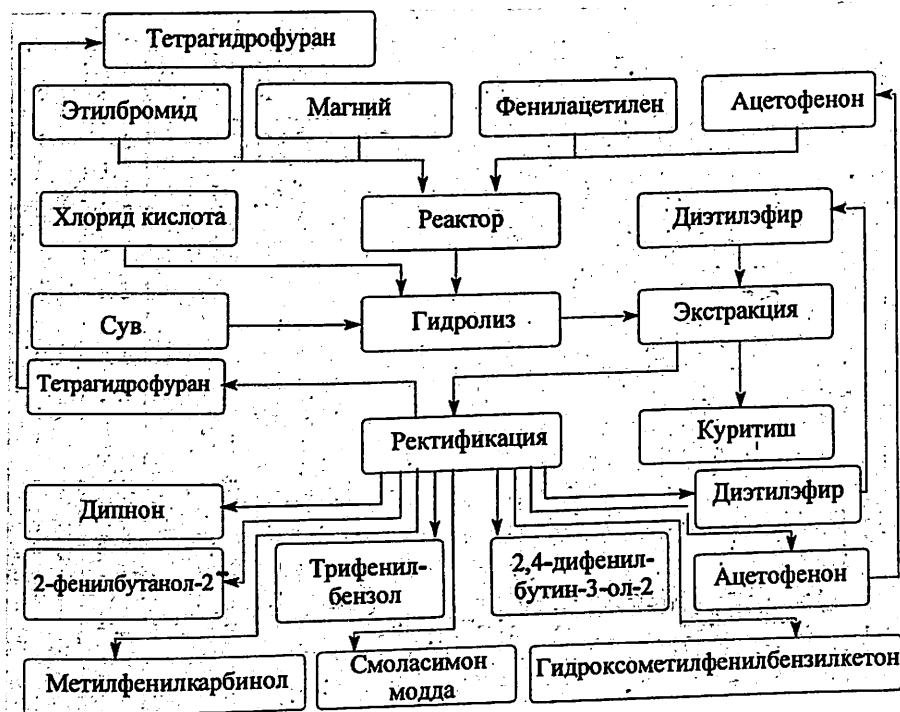
ва экстракция қилиш учун экстракторга, оғир катализат эса ААС унумини ошириш, чиқинди маҳсулотлар миқдорини камайтириш мақсадида қайта реакторга берилади.

ААС ишлаб чиқаришнинг тўртинчи 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 нинг эритмасини экстракция қилиш босқичида сепаратордан ажратиб олинган 4814,26 кг 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 эритмаси 436,5 кг абсолют ДЭЭ билан бир неча марта экстракция қилинади ва 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 нинг эритмасини филтрлаш босқичига юборилади. Бу босқичда 345,98 кг оғир катализат ва чиқинди маҳсулотлар ҳамда 41,12 кг миқдордаги захарли газлардан тозаланган экстрактни филтрлаш орқали аралашмадаги 64,9 кг массага эга бўлган смоласимон полимер моддалардан тозаланиб, ректификация қилишга юборилади. Ректификацион колоннада жараёнда ҳосил бўлган маҳсулотлар алоҳида фракцияларга ажратиб олинди. Жумладан, 1000 кг 2,4-дифенилбутин-3-ол-2, эритувчилар диэтилэфир ва метанол, бошланғич маҳсулотлар фенилацетилен ва ацетофенон, қўшимча маҳсулотлар 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 алькоголяти, 2-метил-4-фенилвинилацетилен, 2,4-дифенилвинилацетилен, 1,3-дифенил-3-(2-фенилвинилокси)-бутин-1 лар алоҳида фракцияларга ажратиб олинади. Бунда жараёнда қўшимча маҳсулотлар сифатида ҳосил бўлган ва реакцияга киришмаган бошланғич моддалар қайтадан такрорий равишда реакторга юборилади. Ректификация жараёни 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 ни ишлаб чиқаришнинг энг охирги босқичи бўлиб ҳисобланади. Намуна сифатида олинган 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 ни ишлаб чиқариш технологиясида 1000 кг тоза ацетилен спирти олиш учун 718,0 кг фенилацетилен ва 1266,0 кг ацетофенондан фойдаланилди ва ўз ўрнида мос равишда 90,95 кг ва 603,0 кг реакцияга киришмасдан қолиши аниқланди, аммо улардан ва жараёнда ҳосил бўлган қўшимча маҳсулотлардан такрор фойдаланиш орқали маҳсулот унумини ошириш мумкин. Шуни алоҳида таъкидлаб ўтиш керакки 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 ишлаб чиқариш жараёнида атмосферага чиқариб юбориладиган газлар миқдори 775,1 кг ни ташкил қилсада экологияга салбий таъсири деярли мавжуд эмас. Чунки атмосферага чиқарилаётган газлар асосан азот, аммиак, сув ва диэтилэфирдан иборат бўлиб, уларнинг умумий миқдори 483,6 кг атрофида чиқиши мумкин. Қолган 292 кг га яқин газлар захарли ҳисобланиб уларнинг атмосферага чиқарилиши натижасида флора ҳамда фаунага салбий

таъсир қилиши аниқланган ва уларни бартараф этиш устида илмий тадқиқотлар давом эттирилмоқда.

Магний органик бирикмалар иштирокида ароматик ацетилен спиртларини ишлаб чиқариш материал баланси: ААС магний органик бирикмалар иштирокида фенилацетиленга мос равишдаги кетонларни таъсир эттириш орқали ишлаб чиқариш (намуна сифатида 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 таклиф этилмоқда) эритма тайёрлаш, гидролиз, экстракция ва ректификация қилиш босқичларидан иборат. Бунда 1000 кг 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 ишлаб чиқариш учун 530,0 кг фенилацетилен, 620,0 кг ацетофенон, 608,0 кг этилбромид, 138,8 кг магний метали, эритувчилар 350 кг тетрагидрофуран ва 920,0 кг диэтилэфир, 600,0 кг сув, ҳамда полимерланишга қарши 7,0 кг гидрохинондан фойдаланилади.

Ишлаб чиқариш жараёнида 1170,0 кг қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлиши кузатилади, аммо шундан 816 кг миқдордаги маҳсулотларни қайта тозалаш орқали такрор фойдаланиш имконияти мавжуд, 462,0 кг захарли газларнинг атмосферага чиқарилиши ва 323,3 кг смоласимон моддалар, яъни умумий ҳисобда 25,5% атрофида чиқинди маҳсулотлар (йўқотиш) бўлиши кузатилади. Магний органик бирикмалар иштирокида ААС ишлаб чиқаришда қўшимча маҳсулотлар сифатида 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 магний бромидли тузи (34,6 кг), дипнон (22,0 кг), трифенилбензол (20,0 кг), метилфенилкарбинол (34,2 кг), 2-фенилбутанол-2 (12,3 кг), гидроксометил-бензилфенилкетон (33,5 кг) ҳосил бўлади ва улар бир-биридан ажратиб олинади, чиқинди маҳсулотлар сифатида эса ААС магнийли тузлари, магнийдифенилацетиленид, магнийгидроксобромид, магний гидроксид, стирол, этанол ва унинг тузлари ва бошқа бирикмалар бўлиши мумкинлиги ҳақида тахмин қилишимиз мумкин.

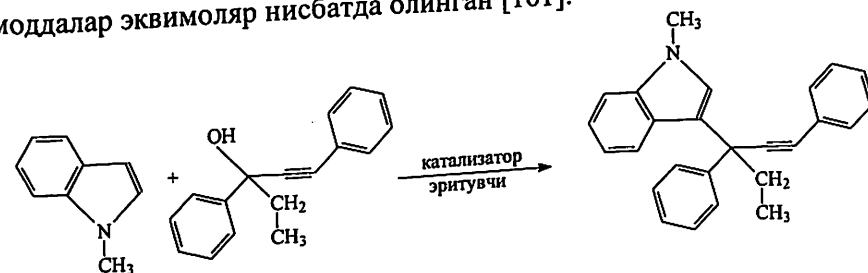


1.15 - Расм. 2,4-Дифенилбутин-3-ол-2 ни магний органик бирикмалар иштирокида ишлаб чиқариш технологик схемаси

II-БОБ. АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ

2.1. Ацетилен спиртларининг физик ва кимёвий хоссалари

Учламчи ароматик ацетилен спиртларининг каталитик фаол ҳисобланган бир қатор Бренстед ва Льюис кислоталари иштирокида N-метилиндол билан реакциялари тадқиқ қилинган. Жумладан, субстрат 1,3-дифенилпентин-1-ол-3 нинг CH_3CN ва CH_3NO_2 эритмасида хона ҳароратида N-метилиндол билан нуклеофиль амашиниш реакциясига киришиб, N-метилиндолнинг молекуласида учбоғ сақлаган ҳосиласини синтез қилиш жараёни олиб борилган. Бунда юқори унум билан маҳсулот олиш учун жараённинг муқобил шароитини топиш мақсадида катализатор сифатида Бренстед кислоталари— трафик кислотаси (TfOH), 2,4-динитробензолсульфат кислота (DNBSA) ёки p-толуенсульфат кислотаси (PTSA) қўлланилганда маҳсулот ҳосил бўлиши ошиши билан биргаликда реакция давомийлигининг бир мунча қисқартиришга эришилган. Льюис кислоталари— FeCl_3 , InBr_3 ва J_2 катализатор сифатида фойдаланиб жараён олиб борилса кутилган маҳсулот ҳосил бўлиши учун 14-24 соат сарф бўлиши аниқланган. Танланган Бренстед ва Льюис кислоталарининг миқдори 5 моль/% миқдорда, бошланғич моддалар эквимольяр нисбатда олинган [161].



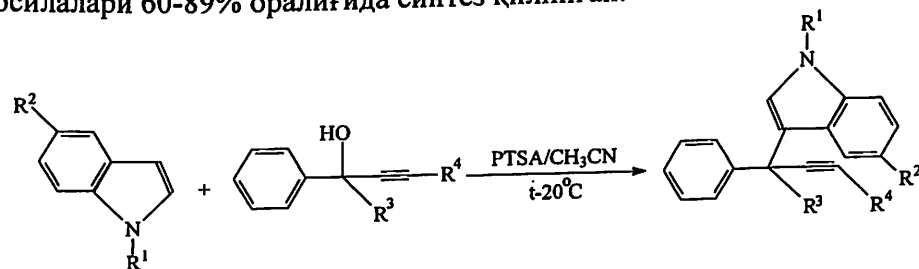
Ушбу реакцияда катализатор қўлланилмаса кутилган маҳсулотлар ҳосил бўлмаслиги кузатишган. N-метилиндолнинг 1,3-дифенилпентин-1-ол-3 нинг учинчи C атомдаги нуклеофиль алмашиниш реакциясининг самарали, селективлиги юқори унум билан, реакция 2,5 соат давомида CH_3NO_2 эритмасида, хона ҳароратида PTSA катализатори иштирокида олиб борилганда маҳсулот энг юқори (80%) унум билан синтез қилинган.

2.1-Жадвал

N-метилиндолнинг 1,3-дифенилпентин-1-ол-3 билан нуклеофиль алмашиниш реакциясига катализатор, эритувчи ва реакция давомийлигининг таъсири (ҳарорат 20 °C)

Катализатор	Эритувчи	Реакция давомийлиги	Маҳсулот унуми, %
TfOH	CH ₃ CN	2	75
DNBSA	CH ₃ CN	3	68
PTSA	CH ₃ CN	2	78
FeCl ₃	CH ₃ NO ₂	24	64
InBr ₃	CH ₃ CN	15	70
I ₂	DCE	14	68
—	CH ₃ CN	24	—
PISA	CH ₃ NO ₂	2,5	80

Каталитик фаоллиги энг юқори бўлган Бренстед кислотаси PTSA иштирокида индол ва N-метилиндолнинг бир қатор ароматик ацетилен спиртлари билан 20 °C ҳароратда, CH₃CN эритмасида нуклеофиль алмашиниш реакциялари тадқиқ қилинган. Бунда намуна сифатида олинган ароматик ацетилен спиртлари қуйидагилардан 1,3-дифенилбутин - 1 - ол - 3, 1,3 - дифенилгексин - 1 - ол - 3, 1,3-дифенил-4-метилпентин - 1 - ол - 3, циклопропил-дифенилпропилкарбанол, 4-фенилдецин - 5 - ол - 4, 3 - фенилнонин - 4 - ол - 3, циклопропилбутилфенилпропинилкарбонил, 2-фенилоктин-3-ол-2 олинган ва мос равишда индол ва N-метилиндолнинг алкинил ҳосилалари 60-89% оралиғида синтез қилинган.



2.2-Жадвал

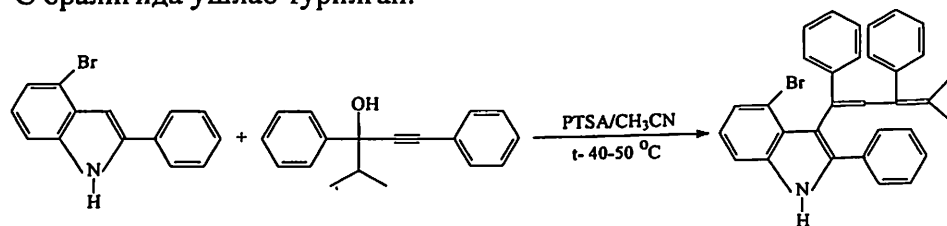
Индол ва N-метилиндолнинг ароматик ацетилен спиртлари билан реакциясига реакция давомийлигининг таъсири

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Реакция давомийлиги	Унум, %
Me	H	Me	Ph	2	81
Me	H	<i>n</i> Pr	Ph	2	60
Me	H	<i>i</i> Pr	Ph	0,5	80
Me	H	<i>n</i> C ₃ H ₅	Ph	0,5	89
Me	H	<i>n</i> Pr	<i>n</i> Bu	1	80
Me	H	<i>i</i> Pr	<i>n</i> Bu	3	81
Me	H	<i>n</i> C ₃ H ₅	<i>n</i> Bu	2	82
H	H	Me	Ph	2	70
H	H	<i>n</i> Pr	Ph	6	64
H	H	Me	<i>n</i> Bu	0,5	62

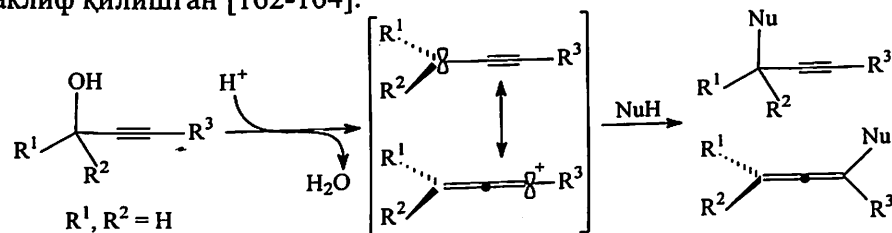
Жадвалдан кўриниб турибдики индолга нисбатан N-метилиндолнинг ацетилен спиртлари билан реакцияга киришиши осон кетиши қўшимча ва оралиқ маҳсулотларнинг нисбатан кам миқдорда ҳосил бўлиши аниқланган. Бундан ташқари ароматик ацетилен спиртлари молекуласидаги радикалларнинг табиати, уларнинг молекуляр массаси ва тармоқланиши маҳсулот унумига таъсир қилиши кузатилган, жумладан молекуласида ёпиқ занжир сақлаган циклопропилдифенилпропинилкарбанолнинг N-метилиндол билан энг юқори 89%, 1,3-дифенилгексин-1-ол-3 билан эса минимум 60% унум билан маҳсулот ҳосил қилинган. Олинган натижалар асосида ароматик ацетилен спиртлари молекуласида тармоқланган асосида ароматик ацетилен спиртлари молекуласида тармоқланган ёки циклик занжирли радикаллар мавжуд бўлса, улар учбоғ билан боғланган углерод атомидаги гидроксил гуруҳининг нуклеофиль алмашиниш реакциясига осон кириша олади деб ҳисобланган.

Индол ва унинг гамологларининг галогенли ҳосилалари ҳам ароматик ацетилен спиртлари билан нуклеофиль алмашиниш реакциясига осон киришиб 80-96% унум билан биологик фаол бўлган органик маҳсулотлар ҳосил қилган. Бунда индоллар молекуласида галогенлар мавжудлиги ҳисобига спиртлардаги учбоғнинг қўшбоғга айланиб кетиши аниқланган. Жумладан, 2-фенил-5-броминдолнинг CH₃CN эритмасида 5,5 соат давомида 1,3-дифенил-4-метилпентин-1-ол-3 билан реакциясида 80% унум билан 4-бром-3-диенилиндол ҳосил бўлади. Жараёнда катализатор сифатида PTSA қўлланилган,

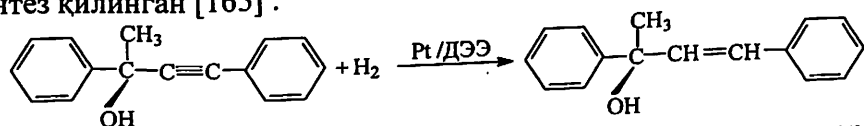
унинг миқдори 10 моль/% қилиб олинган, системадаги ҳарорат 40-50 °C оралиғида ушлаб турилган.



Ароматик ацетилен спиртларининг нуклеофилъ алмашиниш реакциясида реакцияга киришувчи фаол марказ бўлган пропаргил катионларнинг ҳосил бўлиш механизмини G.W.Kabalka, M.L. Yao, H.Niemstra ва E.E.Wenkert илмий мактаблари томонидан қуйидагича тақлиф қилишган [162-164].

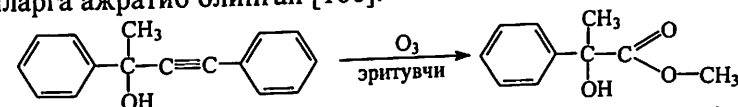


Ароматик ацетилен спиртларининг кучли қайтарувчилар билан реакциялари тадқиқ қилинган бўлиб, реакция натижасида ароматик тўйинмаган спиртлар, яъни молекуласида қўшбоғ сақлаган барқарор спиртлар ҳосил қилган. Жараёнларда эритувчи сифатида диэтилэфир ёки толуолдан фойдаланилган, катализатор сифатида d-металлари қўлланилган. Реакция 0 °C ҳароратда, 4 соат давомида олиб борилган. Масалан, америкалик олимлар томонидан (S)-2,4-дифенилбутин-3-ол-2 ни водород билан таъсирлашувидан 2,4-дифенилбутен-3-ол-2 синтез қилинган [165].

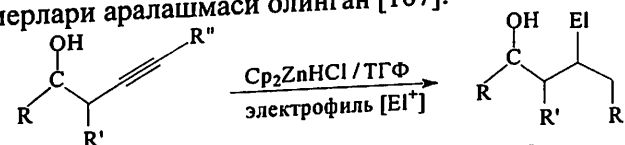


Япониялик олимлар томонидан ароматик ацетилен спиртларини катализатор ишқорлар ёрдамида турли эритувчилар эритмасида озонлаш жараёни ўрганилган. Жумладан, (S)-2,4-дифенилбутин-3-ол-2 ни 0 °C ҳароратда 4 соат давомида озонлизи қилинганда (S)-2-2-

гидроксил 2-фенилпропион кислотасининг метилэфир 90% унум билан синтез қилинган. Эритувчилар сифатида дихлорэтан, трифенилфосфин, метанол ёки йоддан фойдаланилган. Жараёнда ҳосил бўлган катализатор дастлаб фенилэтилэфир ёрдамида экстракция қилинган, сўнгга MgSO₄ ёрдамида қуритилиб, филтрланиб, системадаги маҳсулотлар ҳайдаш орқали турли фракцияларга ажратиб олинган [166].

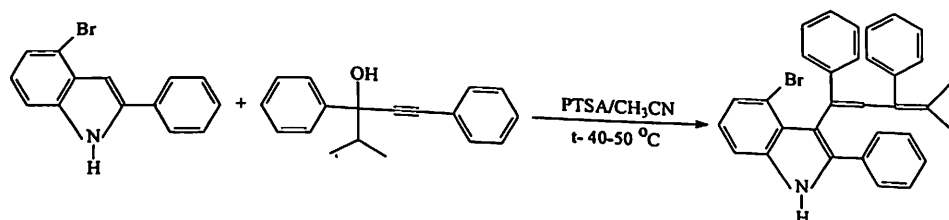


Ацетилен спиртларининг молекуласидаги учбоғ электрофиллар билан реакцияга киришиб, биологик фаол бўлмаган жумладан, ветеринарияда йирик шохли қора молларда учрайдиган тери касалликларига қарши қўллаш мумкин бўлган янги препаратлар синтез қилинган. Бунда эритувчи сифатида тетрагидрофурандан, катализатор сифатида Шварц реагенти (Cp₂ZrHCl) дан фойдаланиб ацетилен спиртлари қўшбоғига электрофилъ бирикиш (A₂⁺) реакцияси тадқиқ қилинган ва мос равишда тўйинмаган спиртларнинг *цис*- ва *транс*- изомерлари аралашмаси олинган [167].

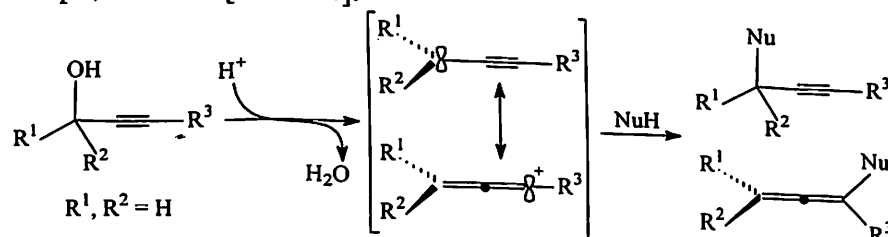


Терминал тузилишли ацетилен спирти $C_{10}H_{21}CCSCH_2CHCH(OH)_nC_4H_9$ нинг Cp₂ZrHCl иштирокида, тетрагидрофуран эритмасида кучли электроноацептор хоссасига эга бўлган йод билан 4 соат давомида 78 °C ҳароратда реакцияси ўрганилган. Бунда 7-йодоктадецен-7-ол-5 нинг E ва Z- (*транс*-, *цис*-) изомерларининг аралашмаси 40:30 нисбатда, ҳамда аралаш бирикишидан Z- (*цис*) ва E- (*транс*) изомерлар ҳосил бўлади. Реакцияга CH₃Li қўшилса (E)-7-йодоктадецен-7-ол-5 нинг ҳосил бўлиши кескин ошади ва 58% унум билан синтез қилинади [168].

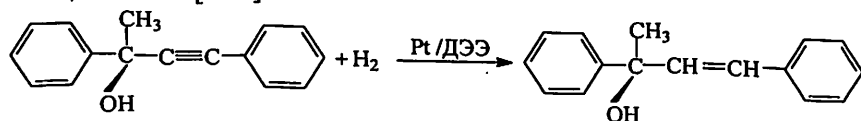
унинг миқдори 10 моль/% қилиб олинган, системадаги ҳарорат 40-50 °C оралиғида ушлаб турилган.



Ароматик ацетилен спиртларининг нуклеофил алмашилиш реакциясида реакцияга киришувчи фаол марказ бўлган пропаргил катионларнинг ҳосил бўлиш механизмини G.W.Kabalka, M.L. Yao, H.Niemstra ва E.E.Wenkert илмий мактаблари томонидан қуйидагича таклиф қилишган [162-164].

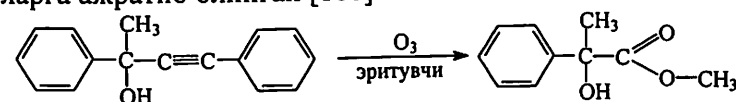


Ароматик ацетилен спиртларининг кучли қайтарувчилар билан реакциялари тадқиқ қилинган бўлиб, реакция натижасида ароматик тўйинмаган спиртлар, яъни молекуласида қўшбоғ сақлаган барқарор спиртлар ҳосил қилган. Жараёнларда эритувчи сифатида диэтилэфир ёки толуолдан фойдаланилган, катализатор сифатида d-металлари қўлланилган. Реакция 0 °C ҳароратда, 4 соат давомида олиб борилган. Масалан, америкалик олимлар томонидан (S)-2,4-дифенилбутин-3-ол-2 ни водород билан таъсирлашувидан 2,4-дифенилбутен-3-ол-2 синтез қилинган [165].

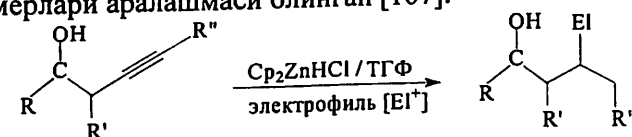


Япониялик олимлар томонидан ароматик ацетилен спиртларини катализатор ишқорлар ёрдамида турли эритувчилар эритмасида озонлаш жараёни ўрганилган. Жумладан, (S)-2,4-дифенилбутин-3-ол-2 ни 0 °C ҳароратда 4 соат давомида озонлизи қилинганда (S)-2-2-

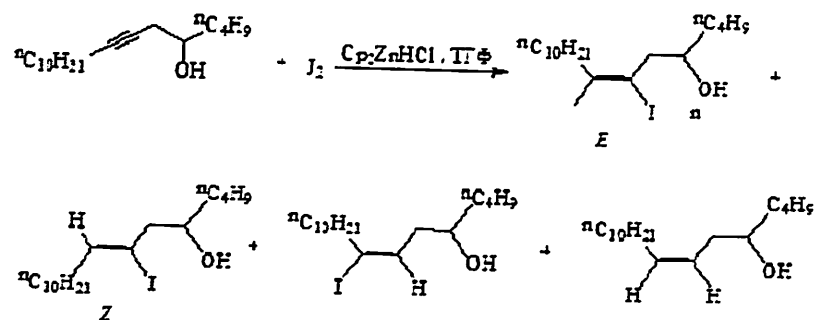
гидроксил 2-фенилпропион кислотасининг метилэфир 90% унум билан синтез қилинган. Эритувчилар сифатида дихлорэтан, трифенилфосфин, метанол ёки йоддан фойдаланилган. Жараёнда ҳосил бўлган катализатор дастлаб фенилэтилэфир ёрдамида экстракция қилинган, сўнгра MgSO₄ ёрдамида қуририлиб, филтрланиб, системадаги маҳсулотлар ҳайдаш орқали турли фракцияларга ажратиб олинган [166].



Ацетилен спиртларининг молекуласидаги учбоғ электрофиллар билан реакцияга киришиб, биологик фаол бўлмаган жумладан, ветеринарияда йирик шохли қора молларда учрайдиган тери касалликларига қарши қўллаш мумкин бўлган янги препаратлар синтез қилинган. Бунда эритувчи сифатида тетрагидрофурандан, катализатор сифатида Шварц реагенти (Cp₂ZrHCl) дан фойдаланиб ацетилен спиртлари қўшбоғига электрофил бирикиш (A₂⁺) реакцияси тадқиқ қилинган ва мос равишда тўйинмаган спиртларнинг *цис*- ва *транс*- изомерлари аралашмаси олинган [167].

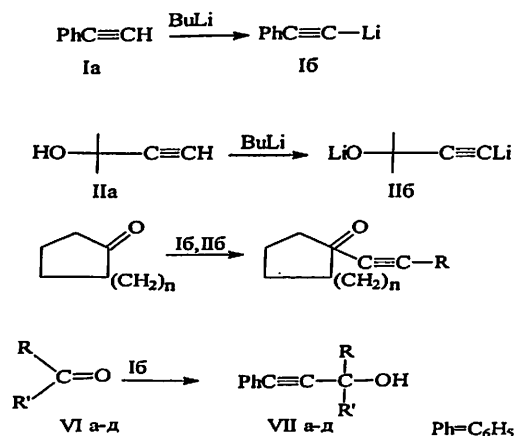


Терминал тузилишли ацетилен спирти $n\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CCCH}_2\text{CHCH}(\text{OH})_n\text{C}_4\text{H}_9$ нинг Cp₂ZrHCl иштирокида, тетрагидрофуран эритмасида кучли электроноацептор хоссасига эга бўлган йод билан 4 соат давомида 78 °C ҳароратда реакцияси ўрганилган. Бунда 7-йодоктадецен-7-ол-5 нинг E ва Z- (*транс*-, *цис*-) изомерларининг аралашмаси 40:30 нисбатда, ҳамда аралаш бирикишидан Z- (*цис*) ва E- (*транс*) изомерлар ҳосил бўлади. Реакцияга CH₃Li қўшилса (E)-7-йодоктадецен-7-ол-5 нинг ҳосил бўлиши кескин ошади ва 58% унум билан синтез қилинади [168].



Ушбу реакция Н.Такава, М.Уамаква ва К.Машима томонидан CH_2Cl_2 эритмасида 2 соат давомида 23°C ҳароратда олиб борилганда (Е)-7-йодоктадецен-7-ол-5 ни юқори (74%) унум билан синтез қилинган [169].

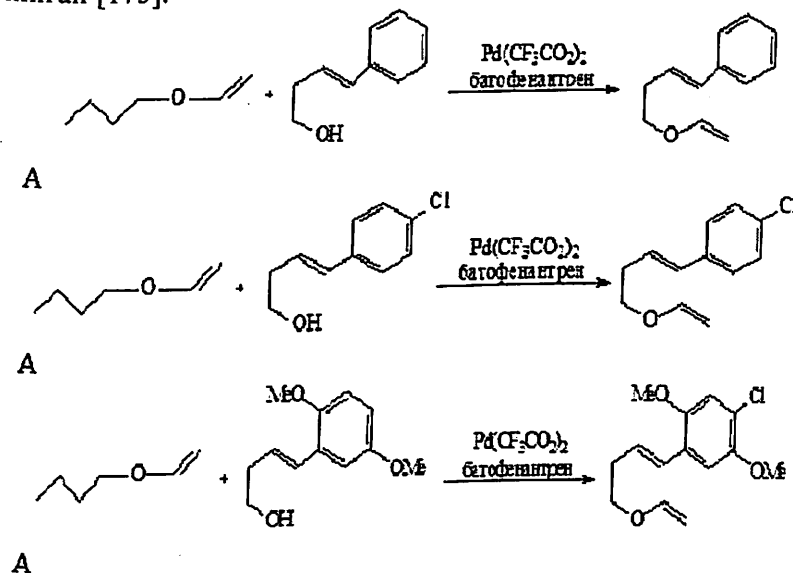
Ушбу ишларда эса [170, 171] углеводород занжирида алициклик ёки фенил қолдиқлари тутган, $\text{C} \equiv \text{C}$ боғига нисбатан β – ҳолатда гидроксил гуруҳи бўлган учламчи спиртлар ва диолларнинг олиниши ўрганилган. Реакция олиб бориш учун фенилацетилен (I а) ва 2-метилбутин-3-ол-2 (II а) га мос 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-д), ароматик (Va-д) кетонлар билан таъсирлашиб учламчи ацетилен спиртлари (IV а-2, VII а-д) ни 63-88 % унум билан ҳосил қилади:

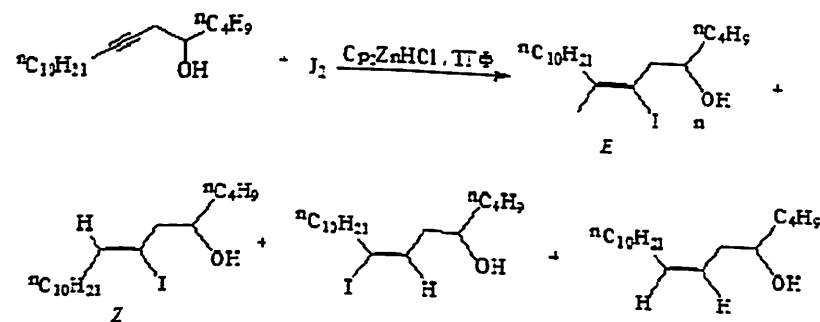


Ўзбекистон миллий университети олимлари, жумладан Т.С.Сирлибоев илмий мактаби томонидан узоқ йиллар давомида

ацетилен ва унинг гомологлари асосида бир қатор ацетилен спиртлари синтез қилиш устида тадқиқотлар олиб борилган ва юздан ортиқ янги органик бирикмалар синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилган [172-174]

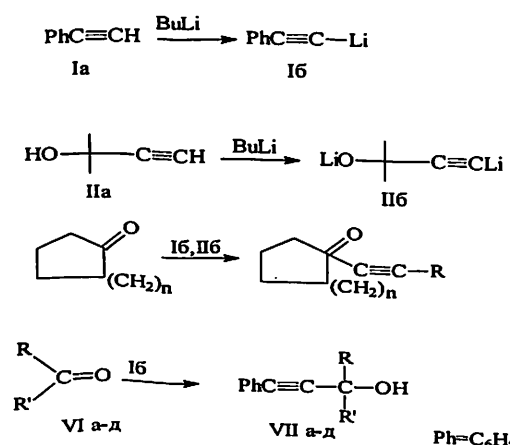
Тўйинмаган спиртлар, уларнинг галогенли ва кислородли ҳосилалари 70°C ҳароратда, юқори селектив эритувчи ҳисобланган батофенантролин ва катализатор сифатида $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ ёрдамида фойдаланиб бутилвинилэфири билан реакциялари тадқиқ қилинган. Колумбия университети (Нью-Йорк) олимлари томонидан (Е)-4-фенилбутен-3-ол-1, (Е)-4-(4-хлорфенил)-бутен-3-ол-1 ва (Е)-4(2,5-диметилоксифенил)-бутен-3-ол-1 га бутилвинилэфири (БВЭ) таъсир қилишидан мос равишда ((Е)-4-1-винилокси)бутен-1-ил-1-бензол (I), (Е)-1-хлор-4-(4-винилокси)-бутен-1-ил-1-бензол (II) ва (Е)-1,4-диметилокси-2-(4-винилокси)-бутен-1-ил-1-бензол (III) синтез қилиб олинган. Реакция схемалари қуйидагича таклиф қилинган [175].





Ушбу реакция Н.Такава, М.Ямакwa ва К.Машима томонидан CH_2Cl_2 эритмасида 2 соат давомида 23°C ҳароратда олиб борилганда (Е)-7-йодоктадецен-7-ол-5 ни юқори (74%) унум билан синтез қилинган [169].

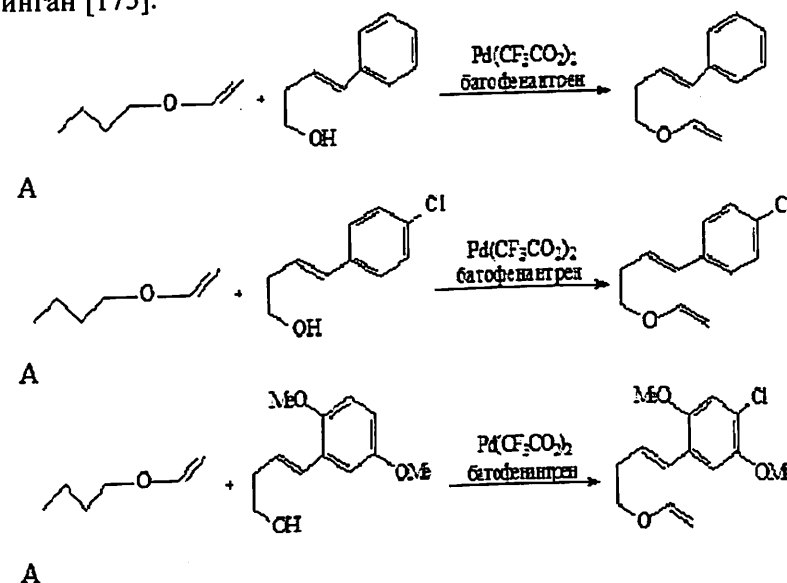
Ушбу ишларда эса [170, 171] углеводород занжирида алициклик ёки фенил қолдиқлари тутган, $\text{C} \equiv \text{C}$ боғига нисбатан β – ҳолатда гидроксил гуруҳи бўлган учламчи спиртлар ва диолларнинг олиниши ўрганилган. Реакция олиб бориш учун фенилацетилен (I а) ва 2-метилбутин-3-ол-2 (II а) га мос 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:



Ўзбекистон миллий университети олимлари, жумладан Т.С.Сирлибоев илмий мактаби томонидан узоқ йиллар давомида

ацетилен ва унинг гомологлари асосида бир қатор ацетилен спиртлари синтез қилиш устида тадқиқотлар олиб борилган ва юздан ортиқ янги органик бирикмалар синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилган [172-174]

Тўйинмаган спиртлар, уларнинг галогенли ва кислородли ҳосилалари 70°C ҳароратда, юқори селектив эритувчи ҳисобланган батофенантролин ва катализатор сифатида $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ ёрдамида фойдаланиб бутилвинилэфири билан реакциялари тадқиқ қилинган. Колумбия университети (Нью-Йорк) олимлари томонидан (Е)-4-фенилбутен-3-ол-1, (Е)-4-(4-хлорфенил)-бутен-3-ол-1 ва (Е)-4(2,5-диметилоксифенил)-бутен-3-ол-1 га бутилвинилэфири (БВЭ) таъсир қилишидан мос равишда ((Е)-4-1-винилокси)бутен-1-ил-1-бензол (I), (Е)-1-хлор-4-(4-(винилокси)-бутен-1-ил-1)-бензол (II) ва (Е)-1,4-диметилокси-2-(4-(винилокси)-бутен-1-ил-1)-бензол (III) синтез қилиб олинган. Реакция схемалари қуйидагича таклиф қилинган [175].

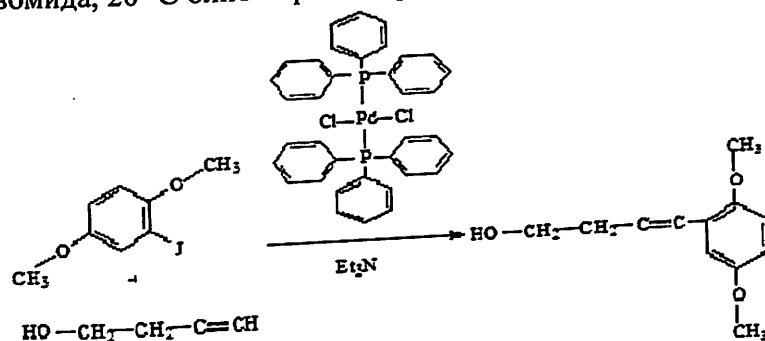


2.3-Жадвал

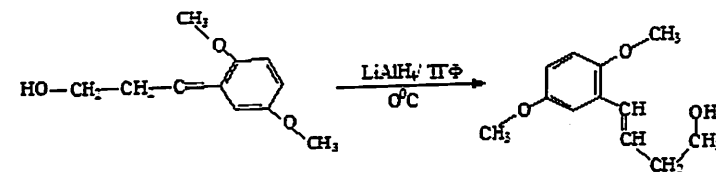
(Е)-4-фенилбутен-3-ол-1 нинг винилэфирлари синтези
(ҳарорат 70 °С, реакция давомийлиги 120 минут)

(Е)-4-фенилбутен-3-ол-1	Батофено нтролин	$\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$	БВЭ, мл.	ВЭ, массаси, гр	Маҳсулот унуми, %
200	25	25	400	I, 77	32
100	9	9	140	II, 40	38
100	10	10	110	III, 43	39

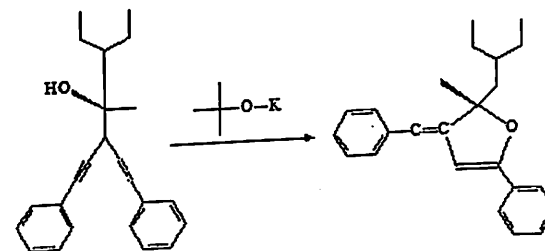
Ацетилен спирти 4-бутин-3-ол-1 нинг 2-йод-1,4-диметилоксибензол билан ўзаро реакцияга киришиб ароматик ацетилен спирти 4-(2,5-диметилоксифенил)-бутин-3-ол-1 93% унум билан синтез қилинган. Жараёнда триэтиламин эритувчи ва катализатор сифатида $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ дан фойдаланилган. Реакция 6 соат давомиди, 20 °С олиб борилган [176].



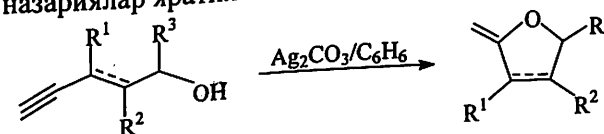
Синтез қилинган 200 грамм 4-(2,5-диметилоксифенил)-бутин-3-ол-1 га 88 грамм литийаммонийгидридни 800 мл тетрагидрофуран эритмасида таъсир эттириб 85% унум билан (Е)-4-(2,5-диметилоксифенил)-бутен-3-ол-1 синтез қилинган. Жараён 0 °С ҳароратда олиб борилган ҳосил бўлган катализат дастлаб дистилланган сув билан ювилиб, магний сульфат ёрдамида қуритилган. Қуритилган система диэтилэфир билан экстракция қилиниб, вакуумда ҳайдаш орқали фракцияларга ажратилган [177].



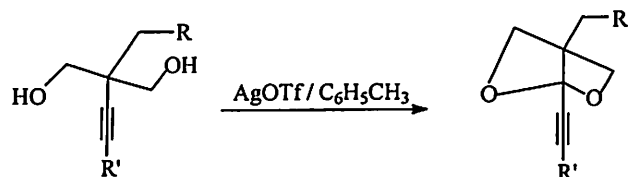
Snyder S.A., Gollner A.A. ва Chiriac M.J. томонидан синтез қилинган бир қатор ароматик тўйинмаган спиртларни ДМСО эритмасида 2 соат давомиди, 65 °С ҳароратда алькоголятлар эшитроқида циклаш жараёни олиб борилган, жумладан (+)-(Е)-3-бензилиден-6-этил-4-метил-1-пентилоктин-1ол-4 нинг бензиланишидан (+)-(Е)-3-бензилиден-2-(2-этилбутил)-2-метил-5-пентил-2-3-дигидрофуран 91 % унум билан синтез қилинган [178, 179].



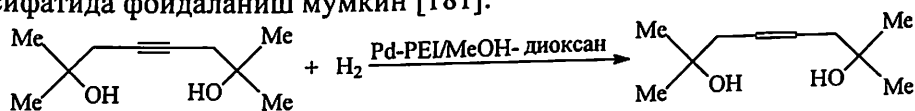
Ацетилен спиртлари Ag_2CO_3 нинг бензолдаги эритмасида 80 °С ҳароратда қайнатилганда, спиртлар молекуласининг бузилиши, яъни очик занжирга эга бўлган спиртлар бундай шароитда ёпиқ занжирли оксолан бирикмаларига айланиши исботланди. Бу эса ўз навбатида органик кимёда муҳим трансформацион илмий ўзгаришлари тўғрисида назариялар яратилишига замин яратди [180].



Молекуласида 2 та гидроксил гуруҳи сақлаган диолларни С.Н.Оһ ва унинг шогирдлари томонидан толуол эритмасида AgOTf хона ҳароратида таъсир эттирилганда 10-88 % ораллигида ёпиқ занжирли кўприк тузилишли кетонлар ҳосил қилиши аниқланган.

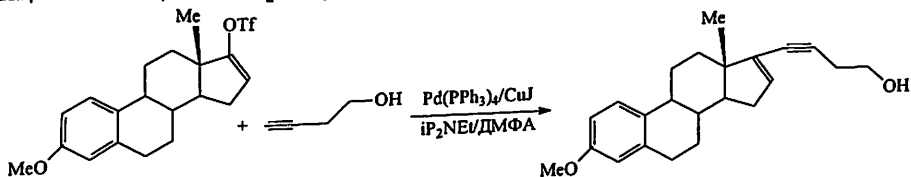


Ароматик ацетилен диолларини Pd-PEI нинг (PEI-polietileneimin) 10 % ли сувли эритмасидан катализатор сифатида фойдаланиб метанол-диоксан эритмасида водород ёрдамида атмосфера босимида хона ҳароратида гидрогенлаш орқали юқори унум билан алкенларнинг диолларини ҳосил қилган. Синтез қилинган бирикма асосида сополимерлар олиш учун, жумладан глисидилметакрилат, строен ва этиленгликолдеметакрилатлар бошланғич маҳсулотлар сифатида фойдаланиш мумкин [181].



Ацетилен спиртларининг стероидлар билан реакциялари Хитойлик олимлар томонидан тадқиқ қилинган бўлиб, юқори молекуляр алкинилстреоидлар синтез қилинган ва уларни ишлаб чиқариш технологиялари яратилган. Синтез қилинган бирикмалар асосида мақсадли йўналишларда фойдаланиш учун зарур бўладиган дори препаратлари олишда бошланғич маҳсулотлар сифатида фойдаланилмоқда [182].

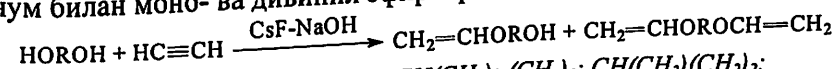
17-стероидтрифталатга терминал ацетилен спирти- бутин-3-ол-1 ни таъсир эттириб 82% унум билан маҳсулот синтез қилинган. Ушбу жараёнда катализатор сифатида комбинацияланган Pd(PPh₃)₄ (5 моль %)/CuI (20 моль %) компонентдан, эритувчи сифатида эса диизопропилэтиламин (iPr₂NEt) ва ДМФА дан фойдаланилган. Маҳсулот унумига ва реакциянинг боришига ҳарорат (-30– 30 °С) таъсирлари тадқиқ қилинган. Олиб борилган тадқиқотлар асосида ушбу жараён учун ҳарорат 20 °С бўлганда маҳсулот унуми энг юқори чиқиши аниқланган [183].



Ацетилен спиртлари сирка кислотанинг палладийли тузи ва мис (I) йодид асосида (0,01:0,2 моль нисбатда) тайёрланган каталитик компоненти асосида ацетилен углеводородлари галогенли ҳосилалари билан 20– 30 °С ҳароратда ДМФА ёки триэтиламин эритмасида ўзаро таъсирлашиб мос равишда молекуласида қўш учбоғ сақлаган ацетилен ёки диацетилен спиртлари синтез қилинган [184]. Ушбу шароитда Y.Weng ва унинг шогирдлари томонидан илк бор ацетилен спирти 2-метилбутин-3-ол-2 га бормэтинилбензолнинг таъсиридан симметрик тузилишга эга бўлган 2-метил-6-фенилгексадин-3,5-ол-2 ни 80% унум билан синтез қилишга эришилган. Ҳозирги вақтда диацетилен спиртларини синтез қилишда эритувчи сифатида диизопропиламин, ТВАВ, PdNPs ва ДАВСО каби турли хил эритувчилар ёрдамида синтез қилиш устида тадқиқотлар олиб борилмоқда [185].

Илмий тадқиқот объекти ҳисобланган бир неча функционал гуруҳга эга бундай бирикмалари, жумладан спиртларнинг винил эфирларининг олиниши ва қўлланилиш соҳаларини ўрганиш илм-фан, шунингдек саноат учун ҳам муҳим аҳамиятга эгадир. Бу соҳада кўплаб изланишлар олиб борилган [186].

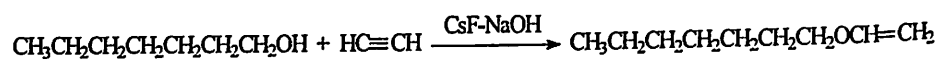
Қуйидаги [187] ишда гидроксил гуруҳлари орасида иккитадан еттитагача углерод атоми жойлашган диолларни CsF-NaOH каталитик системада ацетилен иштирокида виниллаш орқали, 50-65% унум билан моно- ва дивинил эфирлари синтез қилинган.



Бунда: R = (CH₂)₂; CH(CH₃)CH(CH₃); (CH₂)₃; CH(CH₃)(CH₂)₂; (CH₂)₄; CH(CH₃)(CH₂)₂CH(CH₃); (CH₂)₇.

Ушбу жараёнлар CsF-NaOH каталитик системасида турли концентрацияларда (5/5-10/10 моль.%), 135-160 °С ҳарорат оралиғида, 1-3 соат давомида олиб борилган. Маҳсулот унуми углерод атомлари 1-3 ортиб бориши билан ортиб бориши кузатишган. Масалан гексан-сони ортиб бориши билан ортиб бориши кузатишган. 48% унум билан, бутан-1,4-диолга ацетиленнинг бирикишидан 48% унум билан, бутан-1,4-диолга эса 68% унум билан маҳсулот ҳосил бўлган, қўшимча реакцияларнинг бориши кам кузатишган [186].

Ушбу ишда [188] юқори молекуляр бир атомли тўйинган спиртларни виниллаш жараёни юқори асосли CsF-NaOH ва CsF-МОН-ДМСО (M=Li, Na ва K) каталитик системаларда олиб борилган.

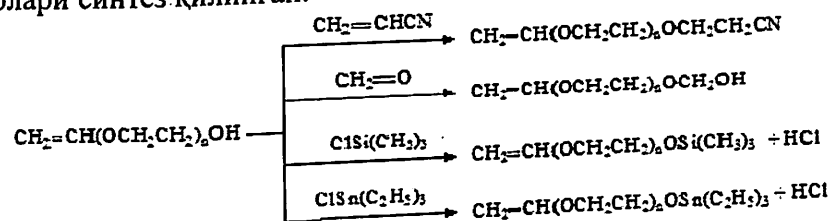


Тадқиқотлар натижасида қўлланилган катализаторларнинг фаоллиги қуйидаги қатор бўйича камайиб бориши аниқланган: $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O} \geq \text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O} > 2\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O} > \text{NaOH} > \text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O} > \text{LiOH}$.

$2\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ва $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ каталитик системаларда реакциялар олиб борилганда барча ҳолатларда сув миқдори диолларни виниллаш жараёнини қийинлаштиришини тасдиқлайди. Спиртларни виниллаш жараёнида ишқорий металлларнинг сувсиз гидроксидлари қўлланилганда асослилиги юқори бўлган CsOH фойдаланилганда маҳсулот унуми юқори чиқиши кузатилган. Бироқ рубидий ва цезий гидроксидларини сувсизлантириш жуда қийин бўлиб, иктисодий жиҳатдан маҳсулот таннархининг ошишига олиб келган [189]. Бунда сув билан азеотроп ҳосил қиладиган октан, толуол каби эритувчилар билан қайнатиб сув чиқариб юборилади.

Кислород сақлаган органик бирикмаларни ацетилен иштирокида каталитик виниллаш жараёнлари $\text{CsF}\cdot\text{MOH}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ ва K) системасидан фойдаланилган ва мос равишдаги винил ҳосилаларни синтез қилишга эришилган. Агар жараёнда катализатор сифатида сувсиз CsOH қўлланилса, NaOH ва KOH га нисбатан юқори унум билан маҳсулот олиш мумкинлиги асослаб берилган [190].

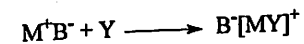
Ушбу ишда [191] органик бирикмаларнинг янги винилэфирларини олиш, шунингдек турли функционал гуруҳлар реакция қобилиятининг таъсирини ўрганиш учун, молекуласида винил гуруҳи сақлаган гликол эфирларига турли хил бирикмалар таъсири асосида янги функционал гуруҳларга эга бўлган винил эфирлари синтез қилинган.



Юқори асосли каталитик муҳитларни қўлланилиши нуклеофил реагентлар реакция қобилиятининг оширишини янги тамойилларини ишлаб чиқиши ацетилен иштирокида муҳим реакцияларни амалга ошириш билан бирга, учбоғ ҳисобига кетадиган

янги жараёнлар очилишига ва улар асосида синтетик усулларни яратилишига олиб келган [192; 193].

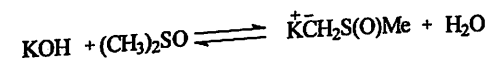
Б.А.Трофимов томонидан юқори асосли системаларга қуйидагича таъриф берилган: “Юқори асосли система” - деганда кучли асос ва эритувчи ёки реагентдан ташкил топган, катионни ўзига боғлаб олиш хоссасига эга бўлган муҳит тушунилади. Кейинчалик бу тушунча углерод-углеродли учбоғ тутган бирикмалар иштирокидаги классик реакцияларга систематик равишда қўлланилди [194; 195]. Бу тушунча юқори асосли системаларни “кўзгудаги акси” каби юқори кислотали системаларга ҳам мос келади. Юқори асос-ион ҳолатдаги кучли асосни (Бренстед асослари) лиганд билан комплексиدير. Бу асосни катионлар билан (Льюис асослари) таъсирлашувида кам сольватланган анионлар ҳолатига ўтади (қоидага мувофиқ, гидроксил гуруҳи тутмаган кутбли эритувчилар муҳитида).



Бунда: $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{B} = \text{H}, \text{OH}, \text{OR}, \text{NH}_2, \text{NR}_2$.

Юқори асосларга қуйидаги Гаммет кислоталари (H) қиймати 18,5 дан юқори бўлган функцияга эга бўлган системалар киради. Муҳитга кислотали хосса берувчи гидроксил гуруҳи тутган эритувчиларда бундай юқори асосли системалар ҳосил қилиб бўлмайди [196].

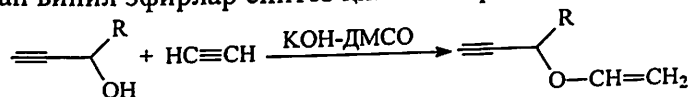
Ацетилен кимёсида жуда кўп қўлланилган юқори асосли системалардан $\text{KOH}\cdot\text{DMCO}$ каталитик муҳити энг оддий, универсал ва қулай деб ҳисобланади [195]. Бу системада DMCO кислоталилиги ($\text{Pka}=35,1$), одатда кислоталик хосса 32 дан (H шкала бўйича) ошмайди, бу ҳолатда $\text{KCH}_2\text{SO}(\text{O})\text{Me}$ ҳосил бўлишида ажралиб чиқадиган сувни йўқотиш чегараларини кўриш керак.



Ушбу системада сувнинг мавжудлиги $\text{KOH}\cdot\text{DMCO}$ системасини асослилигини ўзгартириб туриш мумкин. DMCO таркибидаги сув миқдори 25% га камайтирилса система юқори асослик ($H>20$) муҳитини беради. Сув концентрацияси камайтириб бориши билан H қиймати кескин ошади ва унинг қиймати 99% ли DMCO таркибида 30-32 га яқинлашади. $\text{KOH}\cdot\text{DMCO}$ системасини яна

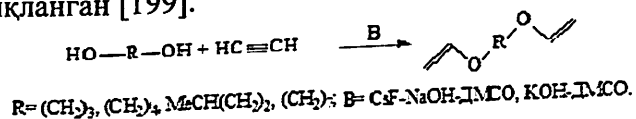
бир хусусияти – уни автостабилизацияси: қаттиқ фаза (KOH) билан сувни (агар реакция натижасида ажралиб чиқса) бир маромда ютилиши ҳисобига уни асослилиги ушлаб турилади. KOH концентрацияси суюқ фазада жуда кам (тоза ДМСО учун $0,04 \text{ моль}^{-1}$ л), автоматик равишда доимий ушлаб турилади. Системада борадиган реакциялар қўшимча фазалараро катализ характерида бўлади [197].

Юқори асосли катализаторлар асосида ацетилен спиртларини виниллаш жараёнини одатдаги асослар (ишқорий металлларни алкоксидлари ёки гидроксидлари) иштирокида олиб борилса, маҳсулот унуми жуда паст чиқиши ($\text{max}=12\%$) аниқланган, лекин KOH-ДМСО муҳитида $55-65^\circ\text{C}$ ҳароратда, 12-15 атм. босимда ацетилен спиртларини виниллаш жараёнининг осон бориши ва юқори унум билан винил эфирлар синтез қилишга эришилган [198].

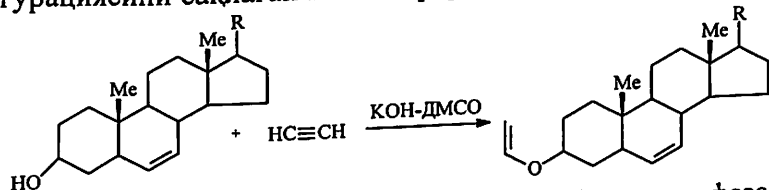


Бунда: $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^i$.

Гликоллари 100°C ҳароратда атмосфера босимида CsF-NaOH-ДМСО системасида каталитик виниллаш реакцияларидан мос равишда гликоллари молекуляр массаси ва тузилишига боғлиқ равишда дивинил эфирлар 45 дан 90% гача унум билан синтез қилинган. Гликоллари KOH-ДМСО системасида ацетилен билан реакцияси натижасида дивинил эфирлар унуми 30% атрофида чиқиши аниқланган [199].

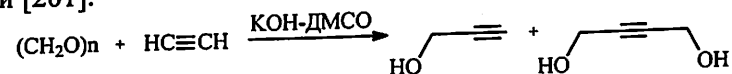


Юқори асосли каталитик система асосида прегненолон ва ацетилендан ўзида кетогурӯх ва барча ассиметрик марказларни конфигурациясини сақлаган винил эфири синтез қилинган [200].

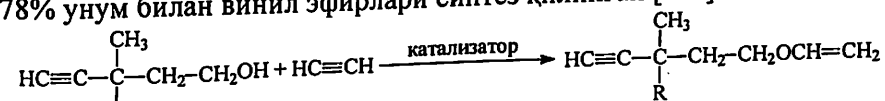


Квант-кимёвий анализ натижаларига кўра, газ фазада ёки кучсиз сольватланган муҳитда ацетилендан ацетиленид анионларини

ҳосил бўлиши юқори асосли муҳитда ва паст ҳароратда, анионларни учбоғга нуклеофил бириктиш реакцияларига нисбатан самарали ҳисобланади. KOH-ДМСО юқори асосли системада ацетилен параформ билан атмосфера босими ва хона ҳароратида шиддатли реакцияга киришиб, пропаргил спирт ёки бут-2-ин-1,4-диол ҳосил қилади [201].



Ушбу ишда ацетилен спиртларининг ацетилен билан гетероген каталитик виниллаш орқали винил ҳосилалар синтез қилинган, бунда катализатор сифатида ZnO ёки $\text{Zn}(\text{OR})_2/\text{C}$ дан фойдаланилган ва 55-78% унум билан винил эфирлари синтез қилинган [202].



Бунда: $\text{R} = -\text{CH}_3; -\text{C}_2\text{H}_5; -\text{C}_3\text{H}_7; -\text{C}_3\text{H}_7^i; -\text{C}_4\text{H}_9^n; -\text{C}_3\text{H}_7^{\text{tert.}}; -\text{C}_6\text{H}_5\text{ва} -\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$.

Илмий адабиётларда таҳлилида ацетилен спиртлари ва бошқа органик бирикмаларни виниллаш реакцияларини устида илмий изланишлар олиб борган Issa Yuvari, Б.А.Трофимов, Е.Ю.Ларионова, С.Е.Sanchez, Р.А.Nun, Т.М.Swaye ва О.Н.Темкинлар ишлари ёритилган. Маҳсулот унумини ошириш учун мос равишдаги эритувчилар ва катализаторлар қўллаш, уларнинг жараён боришига таъсири таҳлил қилинган. Жумладан органик бирикмаларни виниллаш реакциялари учун энг муқобил эритувчи- ДМСО эканлиги кўрсатиб берилган, бундан ташқари ацетилен иштирокида борадиган реакцияларда оралиқ металллар (Pd, Zn, Cu ва Ni) асосидаги катализаторлар маҳсулот унумига сезиларли даражада таъсир этиши изоҳлаб берилди. Илмий адабиётларда гетероген каталитик усулда ацетилен спиртларини виниллаш реакциялари ҳақида кам илмий маълумотлар келтирилган бўлиб, карбон кислоталарни виниллаш эса жуда кенг доирадаги маълумотлар мавжудлиги кузатилди [186; 195; 199; 200; 203; 204].

ацетилен спиртларининг винил эфирларининг олиниши

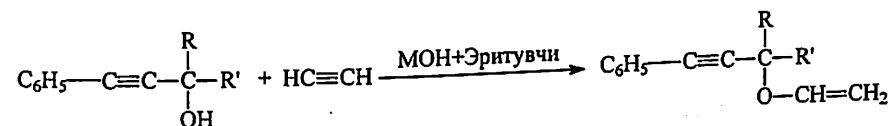
М.В.Бутлеров томонидан биринчи бўлиб 1870 йилда бир атомли тўйинган спиртларга ацетилен таъсир эттириш орқали мос равишдаги винил эфирлар синтез қилинган [205]. XIX асрнинг охири ва XX асрнинг 80 йилларига қадар Р.П.Редтенбахер, В.В.Реппе [206], Л.В.Ладенбург, Ж.Р.Клемо, Р.Перкин, Ю.А.Трагер, Ф.Ф.Бейльштейн, Б.Тюлленс, Л.Шефер [207], М.Ф.Шостаковский, А.Е.Фаворский, [208], Б.А.Трофимов [209] ва А.В.Орловлар [210] томонидан турли функционал гуруҳ сақлаган органик бирикмаларнинг винил эфирларини синтез қилиш устида илмий тадқиқотлар олиб борилган. Винил эфирлар асосан медицинада биологик фаол моддалар [211; 212], электрофотографик материаллар олишда оптик ойналар [213], полимер ва пластик материаллар ишлаб чиқаришда мономерлар, нефт-газ санъатида ингибиторлар, резина ва каучук олишда чокловчи агентлар [207; 233], қишлоқ хўжалигида дон маҳсулотларини сақлашда [214], микроэлектроника соҳасида елимлар, тўқимачиликда эритувчилар, ҳамда саноатнинг бошқа соҳаларида кенг фойдаланилмоқда [205; 215].

ААС молекуласида учбоғ, уларнинг винил эфирлари молекуласида эса винил гуруҳ борлиги уларга муҳим хусусият бағишлайди. Маълумки ароматик ацетилен спиртлари молекуласининг гидроксил гуруҳидаги водороди ҳисобига алмашилиш реакцияси кетади, шунинг учун бундай спиртлардан ҳар хил соҳалар учун зарур бирикмалар синтез қилиш мумкин [216]. Шундай бирикмалардан бири винил ҳосилалари ҳисобланиб, бундай бирикмалар ароматик ацетилен спиртларини ацетилен ва унинг гомологлари билан гомоген ёки гетероген усулда каталитик виниллаш, ҳамда айрим тўйинмаган карбон кислоталари билан этерификация реакцияси натижасида синтез қилинади [217].

ААС молекуласида ароматик ҳалқа ва учбоғдан ташқари гидроксил гуруҳида ҳаракатчан фаол водороднинг борлиги, уларнинг виниллаш реакцияси осон кетишига сабабчи бўлади. Синтез қилинган ААС ацетилен иштирокида турли хил шароитларда виниллаш реакциялари олиб борилди.

Танланган ААС ацетилен билан виниллаш реакциялари олиб борилди ва мос равишда 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 винил эфери (IX), 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 винил эфери (X), 3-метил-1-

фенилгексин-1-ол-3 винил эфири (XI), 3-этил-1-фенилпентин-1-ол-3 винил эфири (XII), 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 винил эфири (XIII), 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3 винил эфири (XIV), 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 винил эфири (XV) ва 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 винил эфири (XVI) синтез қилиб олинди. Реакция схемаси қуйидагича таклиф этилди [218; 219].



ААС ВЭ унумига ҳарорат, катализатор ва эритувчилар табиати таъсири системали равишда ўрганилди ва таҳлил қилинди (Намуна сифатида II, V, VI ва VII спиртларининг ВЭ синтези натижалари келтирилди).

Бунда ААС ацетилен билан виниллаш жараёнлари 6 соат давомида, 80— 140 °С ҳарорат интервалларида оралиғида олиб борилди. Катализаторлар сифатида LiOH, NaOH ва KOH қўлланилди, эритувчи сифатида ДМСО ва ДМФА дан фойдаланилди. Ўрганилган барча ҳолатларда виниллаш жараён ДМСО эритмасида олиб борилганда винил эфирлар ДМФА га нисбатан юқори унум билан чиқиши, ҳарорат 80 дан 120 °С га ошиб бориши билан маҳсулот унумнинг ошиши кузатилди. Масалан, калий ишқоридан фойдаланиб 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 ни виниллаш реакцияси ДМФА ва ДМСО эритмаларида 80 °С ҳароратда олиб борилганда ВЭ унуми мос равишда 25,5 ва 36,6% га тенг бўлди. 120 °С ҳароратда эса маҳсулот унуми 34,0 ва 43,6% унум билан синтез қилинди. Ҳарорат 140 °С га кўтарилганда эса 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 нинг кучсиз ишқорий муҳитда қайта фенилацетилен ва изопропилкетонга парчаланиши ва фенилацетиленнинг системадан чиқиб кетиши (қайнаш ҳарорати 140-142 °С), кетоннинг конденсацияга учраши ҳисобига винил эфири унуми кескин камайиши аниқланди.

2.4-Жадвал

Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирлари унумига ҳарорат, катализатор ва эритувчилар табиатининг таъсири (реакция давоми 6 соат, катализатор миқдори спирт массасига нисбатан 10%)

Катализатор	Ҳарорат, °C	Маҳсулот унуми, %					
		X	XI	XII	XIII	XIV	XV
Эритувчи ДМФА							
KOH	80	29,5	27,4	26,2	25,5	23,4	33,2
	100	34,2	33,3	33,0	32,5	26,6	37,8
	120	41,3	38,7	36,1	34,0	29,5	44,2
	140	20,4	19,2	18,8	16,3	14,8	27,4
Эритувчи ДМСО							
LiOH	80	29,6	28,0	27,0	26,3	22,8	30,4
	100	33,5	33,1	32,5	32,0	29,6	39,2
	120	40,8	40,1	39,8	39,6	35,4	44,5
	140	22,6	21,0	20,4	24,7	21,1	27,2
NaOH	80	33,4	32,2	31,4	29,6	24,4	34,2
	100	36,0	35,8	35,5	35,2	31,4	38,3
	120	40,5	38,4	37,0	42,7	37,4	46,0
	140	22,6	21,0	20,4	24,7	21,1	27,2
KOH	80	40,7	38,4	37,0	36,6	33,3	44,5
	100	41,7	39,6	39,0	42,4	35,4	46,4
	120	44,1	42,8	40,0	43,6	37,3	56,3
	140	26,4	26,0	25,8	25,3	20,1	35,3

ДМФА ва ДМСО кутбли апротон эритувчилар ҳисобланиб, нуклеофил 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 алькоголятларни, ацетиленидлар ва катализаторни осон эритади ва жараённинг боришини стабиллаштиради. Барча ҳолатларда кутблилиги ва диполь 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 [220].

Келтирилган каталитик системалар ичида ўрганилган жараён учун нисбатан фаоли KOH ҳисобланади Олинган натижалар шуни

кўрсатдики, катализатор сифатида ишқорлар қўлланганда металл атоми радиуси ошиши билан уларни виниллаш жараёнига нисбатан каталитик фаоллиги ортади.

Ҳарорат, катализатор ва эритувчилар табиатининг ААС ВЭ унумига таъсирини қуйидагича изохлаш мумкин [218].

- қўлланилган катализаторлар орасида асослилиги юқори бўлган KOH да ВЭ максимум унум билан чиқиши аниқланди. Жараёнда дастлаб ААС билан ишқорлар ўзаро таъсирлашиб оралик бирикмалар- алькоголятларга айланади ва улар ацетилен билан бирикиб ВЭ ни ҳосил қилади. Бунда калий алькоголятининг фаоллиги литий ва натрий алькоголятларига нисбатан юқори каталитик фаолликка эга бўлганлиги учун маҳсулот унуми юқори чиқади;

- танланган ҳароратларда (80– 140 °C) маҳсулот энг юқори унум билан 120 °C ҳароратда синтез қилинди. Жараён 80 °C да олиб борилганда ацетиленнинг эрувчанлик коэффиценти камлиги, эритувчилар алькоголятларни меъёрида эрита олмаганлиги, ҳамда ацетилен тўлалигича алькоголятлар билан бирикмасидан системадан чиқиб кетиши ҳисобига 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 [221].

- ҳарорат ортганда ААС ВЭ унумининг камайишини қуйидагича изохлаш мумкин. ААС гидроксил гуруҳидаги мусбат зарядланган водород, ацетиленнинг металл катионлари ацетиленнинг кутбланиши, катализаторларнинг металл катионлари ацетиленнинг ҳаракатчан водороди билан алмашилиб ацетиленидлар ҳосил қилишига боғлиқдир. Маълумки, ҳароратни кўтарилиши билан ориентацион кутбланиш камайиб, ацетилен молекуласининг ҳаракатланиши кучайиши, натижада унинг фазовий жихатдан 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 оралиқ комплекс ҳосил қилиб, хусусий сольватланиш вужудга келади. Оралиқ 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 сабабли реакциянинг бориши учун қулай гомоген муҳит ярата олмайди, натижада қисман паст унум билан маҳсулот синтез қилинди. ДМСО эса қаттиқ-кислород ва юмшоқ олтингургурт атомларидан иборат иккита нуклеофиль марказга эга. Ундаги водород атомлари нисбатан кучли протонланганлиги сабабли, ишқорлар ёрдамида тортиб олиниб каталитик фаол оралиқ комплекслар ҳосил қилади ва ацетиленнинг бирикиши учун қулай муҳит яратиш баробарида маҳсулот унумининг ортишига олиб келади.

ААС виниллаш жараёнида қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлиши кузатилди, жумладан реакцияда ҳосил бўлаётган спиртлар ишқорлар билан алькоголятлар, винил эфири эса оралиқ металл комплекслар, ацетилен эса кам миқдорда металл ацетиленидлар ҳосил қилади. Бундан ташқари ААС кучли ишқорий муҳитда нисбатан юқори ҳароратда фенилацетилен ва метилизопропилкетонга айланиши ёки кучсиз кислотали муҳитда эса ацеталлар ҳосил қилиши кузатилди [222].

Олинган натижалар шуни кўрсатдики, катализатор миқдорининг ўрганилган оралиқда (5-15%) ошиб бориши билан маҳсулот унумининг максимум орқали ўтиши кузатилди. Масалан, реакция давомийлиги 6 соатда, ДМСО эритмасида КОН нинг 5% миқдори олинганда 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 (II) винил эфири унуми 40,4% ни, 10% миқдорда олинганда 44,1% ни ташкил қилди. Катализатор миқдорининг янада оширилиши винил эфир унумига салбий таъсир кўрсатди (43,0%).

Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирлари унумига реакция давомийлиги ва катализатор миқдори таъсири (эритувчи ДМСО, катализатор КОН, ҳарорат 120 °С)

Катализатор миқдори, спирт масс.% да	Маҳсулот унуми, %							
	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
Реакция давомийлиги, 6 соат								
5	45,0	40,4	39,6	39,0	38,7	35,5	53,0	39,6
10	50,2	44,1	42,8	40,0	43,6	37,3	56,3	45,7
15	49,0	43,0	42,5	41,3	40,8	36,1	55,4	42,0
Реакция давомийлиги, 8 соат								
5	48,6	44,2	43,2	42,6	41,2	37,5	56,7	44,0
10	58,4	53,0	51,0	48,7	47,8	42,5	62,4	55,7
15	53,0	48,0	46,2	45,6	44,4	39,6	58,0	46,5
Реакция давомийлиги, 10 соат								
5	38,6	32,4	30,4	27,8	25,0	22,2	36,7	26,3
10	43,0	40,7	39,2	37,0	36,6	33,0	44,5	41,0
15	42,3	39,0	35,0	33,8	32,7	28,6	42,0	35,4

Реакция давомийлигининг 8 дан 10 соатга ортиши билан эфирларнинг қисман полимерланиши, уларнинг ишқорлар билан оралиқ металл комплекси ҳосил қилиш миқдорининг ортиши ва ацетиленнинг катализаторлар билан таъсирлашиб, ацетиленидларга айланиб қолиши натижасида. маҳсулот унумининг камайиши кузатилди.

Олинган натижалар асосида ДМСО эритмасида КОН (катализатор миқдори 10%) иштирокида ААС га 120 °С ҳароратда, 8 соат давомида ацетилен таъсир эттирилганда винил эфирларни энг юқори IX– 58,4; X– 53,0; XI– 51,0; XII– 48,7; XIII– 47,8; XIV– 42,5; XV– 62,4 ва XVI– 55,7% унум билан синтез қилишга эришилди [220].

ААС виниллаш реакциясида маҳсулот унумига, уларнинг тузилиши ва молекуласининг тармоқланиши таъсир этиши кузатилди. Ўрганилган ААС орасида уларнинг винил эфирлари 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 да максимум (62,4%), 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3 да эса минимум (42,5%) унум билан синтез қилишга эришилди.

• ААС молекуласининг асосий занжирида углерод атомлари сонининг ортиб бориши (масалан, 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2, 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 ва 3-метил-1-фенилгексин-1-ол-3) ёки

радикалларнинг тармоқланиши ошиши (масалан, 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2, 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 ва 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3) билан, уларнинг ацетилен билан бирикишига фазовий тўқинлик қилиши ҳисобига маҳсулот унумида камайиш кузатилди.

Шунингдек асосий занжирида углерод атомлари сони бир хил (3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3, 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 ва 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3), аммо метил радикаллари сонининг ортиши билан ВЭ ҳосил бўлиши қийинлашиб борди. Бундан ташқари молекуласида иккита ароматик ҳалқа тутган 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 да фенил радикаллари электрон булутларни ўзига кўпроқ тортиши ҳисобига маҳсулот унуми максимум ўтиши кузатилди. Бунинг сабаби этил, пропил, изопропил ва учламчибутилга нисбатан фенил гуруҳининг электроманфийлиги юқори бўлганлиги, гидроксил кислородида манфий заряд камайиб, спиртнинг кислоталилиги ортади, натижада юқори унум билан алькоголят ҳосил бўлади. Алькоголятларнинг кўп микдорда ҳосил бўлиши ацетиленнинг бирикишига қулай шароит бўлиб, юқори унум билан маҳсулот синтез қилиш мумкин.

• ААС молекуласида углерод атомлари ва метил радикаллари сони, ҳамда радикаллар тармоқланиши ортиб бориши билан мусбат индуктив эффект (+I) ҳам ортиб боради, яъни радикалларнинг электроманфийлиги ортиши ҳисобига спиртларнинг гидроксил гуруҳи электрон булутти углерод атоми томон кўпроқ силжиб металл атомларини ўзига бириктириб олиши қийинлашади ва микдорий жиҳатдан кам бўлган алькоголятларни ҳосил қилади ва уларнинг маҳсулот унумига таъсир этиши кузатилди [222].

• алькоголятларнинг молекуляр массаси ортиб бориши билан уларнинг эрувчанлиги камайиб бориши аниқланди, бу эса ацетиленнинг бирикишига тўқинлик қилади ва ВЭ ҳосил бўлишида камайиш кузатилади. Маҳсулот унумини ошириш мақсадида ацетилен ва эритувчи ортиқча микдорда системага берилса синтез қилинаётган маҳсулот таннархининг қимматлашишига олиб келади. Ортиқча микдорда ацетилен ва эритувчининг сарфланиши реакция давомийлигининг ортишига, чиқинди маҳсулотларнинг қўпайишига олиб келади, натижада уларни қайта ишлаш мураккаб технологик жараёнларни амалга оширишни талаб этади.

Назарий жиҳатдан ААС ВЭ ҳосил бўлиш унумдорлигининг IX> X > XIII қатор бўйича камайишини эркин радикаллар

назариясига таянган ҳолда тахминан қуйидагича таклиф қилишимиз мумкин.

Эркин радикаллар электронга мойил гуруҳ ҳисобланиб, уларнинг барқарорлиги бирламчи < иккиламчи < учламчи қатор бўйича ортиб боради [223]. Алкил радикалларининг барқарорлигига C—H боғнинг жуда кам бўлса ҳам қутблилиги, яъни мусбат индуктив эффект (+I) сабабчидир дейилган эди. Лекин алкил радикалларининг барқарорлиги δ-π-туташиши, яъни гиперконъюгация билан ҳам тушинтирилади. Этил радикали δ-орбиталидаги тоқ электрон булутлари ўзаро бир-бири билан “узокдан” копланеди. Шунга кўра этил радикали тўртта резонанс структурага эга деб қаралади [224]. Қопланиш натижасида C—H боғлар бироз қисқариб, қисман қўшбоғ табиатли бўлиб қолади. Яъни $\text{CH}_3-\text{C}^*\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}^+\text{N}_2\text{C}=\text{CH}_2$ резонанс структуралар туфайли вужудга келадиган этил радикалининг барқарорлиги аллил радикалиникидан жуда кам. Радикал занжири катталашиб, тармоқланиб борган сари резонанс структуралар сони ортгани учун радикалнинг барқарорлиги ҳам ортади. Изопропил радикали олтита резонанс структурага эга бўлса, учламчибутил радикалда улар тўққизта. Шуни таъкидлаш керакки, радикалларнинг барқарорлиги нисбий тушунча бўлиб, улар эркин ҳолда ажратиб олинган эмас [225].

2.6-Жадвал

1-Фенилгексен-4-ин-1-ол-3 винил эфири синтези жараёнининг кинетик параметрлари (эритувчи ДМСО, катализатор КОН)

Реакция давомийлиги, соат	Ҳарорат, °C	Маҳсулот унуми		Реакциянинг ўртача тезлиги	
		%	моль/л	%/соат	моль/л.соат
4	80	20,1	1,30	5,17	0,32
	100	23,3	1,42	5,82	0,35
	120	34,7	2,09	8,67	0,53
	130	21,0	1,29	5,25	0,33
6	80	33,3	2,07	5,55	0,34
	100	35,7	2,19	5,96	0,37
	120	45,7	2,66	7,63	0,44
	130	40,8	2,50	6,80	0,41
8	80	46,0	2,65	5,75	0,33
	100	51,3	2,83	6,41	0,35
	120	55,7	2,96	6,96	0,37
	130	52,0	2,74	6,50	0,34

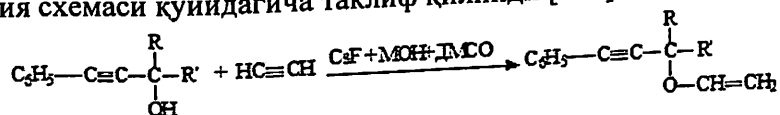
Хулоса қилиб молекуласида этил, пропил, изопропил ва учламчи бутил радикаллари сақлаган кетонлар асосида синтез қилинган ААС нинг катализаторлар билан бирикиб ҳосил қилган алькоголятларни беқарорлиги ошиб бориши, уларнинг гидролизланиши ва металлларнинг ацетилен билан таъсирлашиб ацетиленидлар ҳосил қилиши ҳисобига винил эфирларнинг унумдорлигида камайиш кузатилди.

Синтез қилинган ААС ВЭ кинетик параметрлари таҳлил қилинди, бунда реакцияларнинг ўртача тезлиги аниқланди ва фаолланиш энергиялари ҳисоблаб чиқилди. Намуна сифатида 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2, 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 ва 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 ларнинг ВЭ синтези жараёни келтирилди, унга кўра реакциянинг фаолланиш энергияси 7,45 ккал/моль, 6,96 ккал/моль ва 7,52 ккал/мольга тенг эканлиги аниқланди [225].

2.3. Юқори асосли система асосида ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларининг олиниши

Охирги ўн йилликда ацетилен асосидаги классик реакцияларни келгусида янада ривожлантириш мақсадида органик бирикмаларни виниллаш жараёни юқори асосли система асосида олиб борилмоқда ва мос равишда юқори унум билан ВЭ синтез қилинмоқда [226].

ААС MON-DMCO асосида гомоген- каталитик виниллаш реакцияси олиб борилганлиги [227] ва 40~60% оралиғида мос равишдаги ВЭ синтез қилинганлиги юқорида баён этилди. Органик синтезда юқори унум билан маҳсулот синтез қилиш учун мос катализаторлар танлаш, уларнинг жараён боришига таъсир этишини аниқлаш мақсадида ААС ацетилен билан гомоген усулда юқори асосли- каталитик система CsF+MON+DMCO иштирокида виниллаш реакцияси ўрганилди ва уларнинг IX – XVI ВЭ синтез қилинди. Реакция схемаси қуйидагича таклиф қилинди [228].



Бунда: $\text{MON} = \text{LiOH}, \text{NaOH}$ ва KOH

ААС ВЭ унумига CsF+MON+DMCO системанинг роли ва табиати ҳамда ҳарорат таъсири тадқиқ қилинди. Бунда жараён 6 соат давомида, DMCO эритмасида олиб борилди.

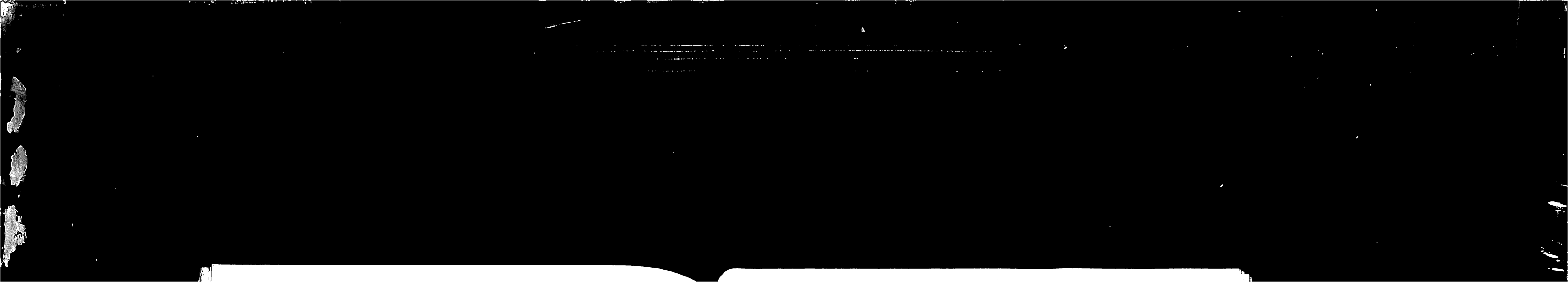
Олинган натижалар таҳлили шуни кўрсатадики MON-CsF-DMCO системасида қўлланилган каталитик-системаларда ҳар бир алоҳида ҳолатларда ҳарорат ошиши билан маҳсулот унуми максимум орқали ўтиши кузатилди. ААС ВЭ унуми танланган каталитик системалар ичида $\text{LiOH CsF} < \text{KOH CsF} < \text{NaOH CsF}$ қатор бўйича ошиб бориши аниқланди. Ҳарорат 80 дан 120 °C га ошиб бориши билан унумдорлик сезиларли даражада ўсиши кузатилди, жараён учун ҳарорат 100 °C бўлган ҳолатни селективлиги юқори бўлган система деб қаралди. ААС юқори асосли система асосида виниллаш жараёни бир неча босқич бўйича кўп компонентли аралашмалар ҳосил бўлиш баробарида, реакция юқори тезликда бориши кузатилади. Бунда ацетиленнинг ҳаракатчан водороди стерео ва региоселективлик асосида боради, ҳамда унинг алмашилиш жараёни осон амалга ошади. MON-CsF-DMCO системасида реакцияда ишқорий металллар сольватлари ҳосил бўлиши, улар фаол марказга эга оралиқ металл комплексга айланиб, катализатор функциясини муқобиллаштиради.

2.7-Жадвал

Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирлари унумига ҳарорат ва катализаторлар табиати таъсири (эритувчи DMCO , реакция давомийлиги 6 соат)

Катализатор	Ҳарорат, °C	Маҳсулот унуми, %						
		IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
LiOH·CsF	80	54,0	44,3	42,5	41,0	38,2	33,3	56,0
	100	58,1	49,0	48,0	47,1	46,6	42,9	59,4
	120	58,7	51,1	48,3	47,8	48,4	46,3	58,0
KOH·CsF	80	55,0	49,6	47,6	46,3	45,2	40,2	57,4
	100	64,0	57,4	55,3	53,0	52,0	40,7	66,4
	120	65,1	58,3	57,0	56,3	55,7	49,6	67,3
NaOH·CsF	80	77,3	74,2	74,0	73,5	73,2	67,3	79,6
	100	86,4	84,8	82,1	81,0	77,1	72,3	88,0
	120	87,5	86,0	83,4	82,2	79,7	75,0	89,5

Келтирилган системанинг каталитик фаоллигининг системада CsOH ва NaF ҳосил бўлиши, унинг эрувчанлиги нисбатан камлиги, CsOH нинг асослик хоссаси юқорилиги орқали тушунтириш мумкин.



LiOH ва KOH эса ҳосил бўлган тузларнинг эрувчанлиги юқори бўлиб системада ион ҳолида мавжуд бўлади ва мувозанат қарор топади. Бунда CsOH тўлиқ фаоллик номоён қилолмайди. Натижада LiOH+CsOH+LiF+CsF каталитик система ҳолатда катализаторлик вазифасини бажаради [229].

ААС ВЭ гомоген шароитда юқори асосли система орқали виниллаш жараёнида энергия сарфининг, катализаторлар миқдорининг ва полимерланиш жараёнининг кам кузатилиши, катализаторларни регенерациялаш ва эритувчиларни қайтадан тозалаш орқали улардан такрор фойдаланиш селективлиги юқорилиги ҳисобига оддий шароитга нисбатан иқдисодий жиҳатдан самарадор эканлиги исботланди.

Тадқиқот натижалари кўрсатдики, реакция давомийлиги маҳсулот унумига сезиларли даражада таъсир этиши аниқланди. Жумладан жараён 6 соатда олиб борилганда танланган барча системаларда винил эфирлар энг юқори унум билан чиқиши кузатилди. Жараён 8 соатда олиб борилганда системада кўп компонентли аралашмалар ҳосил бўлиши, ацетиленнинг димерланиши ва ВЭ полимерланиши натижасида маҳсулот унумининг камайиши кузатилди.

2.8-Жадвал

Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирлари унумига катализаторлар табиати ва реакция давомийлиги таъсири (ҳарорат 100 °C, эритувчи ДМСО)

Катализатор	Реакция давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %						
		IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
LiOH·CsF	4	51,3	43,8	42,0	40,6	39,0	36,8	54,8
	6	58,1	49,0	48,0	47,1	46,6	42,9	59,4
	8	48,7	42,4	41,0	39,4	37,8	34,1	52,2
KOH·CsF	4	58,4	48,4	47,4	47,0	46,3	44,4	62,0
	6	64,0	57,4	55,3	53,0	52,0	47,0	66,4
	8	55,0	47,2	45,8	44,2	42,2	40,1	58,4
NaOH·CsF	4	80,2	78,2	75,5	74,0	73,0	67,7	79,8
	6	86,4	84,8	82,1	81,0	77,1	72,3	88,0
	8	77,3	73,4	71,6	69,6	70,8	65,5	76,3

Катализаторлар LiOH·CsF, KOH·CsF ва NaOH·CsF орасида маҳсулот унуми NaOH·CsF қўлланилганда ВЭ лар юқори унумда чиқиши аниқланди.

KOH·CsF га нисбатан NaOH·CsF да ВЭ миқдорини нисбатан юқори чиқишини қуйидагича изоҳлаш мумкин [228].

– натрий ишқори ДМСО эритмасида эриши натижасида CsF билан алмашилиш реакцияси охиригача боради, CsOH миқдори нисбатан кўпроқ ҳосил бўлиб, фаол каталитик марказга эга бўлган металл комплекс ҳосил қилади ва у ўз ўрнида ацетилен билан осон реакцияга киришади.

– KF да ҳам юқори янги ҳолат кузатилади, аммо системада ААС нинг фаол марказ ҳосил қилган икки хил катализат яъни калий ва цезий алкогольatlари ҳосил бўлиши уларни бир-биридан ажратиб олиш қийинлиги ҳисобига қўшимча маҳсулотлар миқдори нисбатан кўпроқ ҳосил бўлади, бу эса ацетилен бирикишини қийинлаштириши билан биргаликда ортикча маҳсулот талаб қилади. Натижада маҳсулот унумини ошириш учун жараёни узок давом эттириш, ортикча ацетилен ва эритувчи сарфлашга, иқтисодий сарф-ҳаражатларни ошишига олиб келади, натижада ВЭ таннархи қимматлашади.

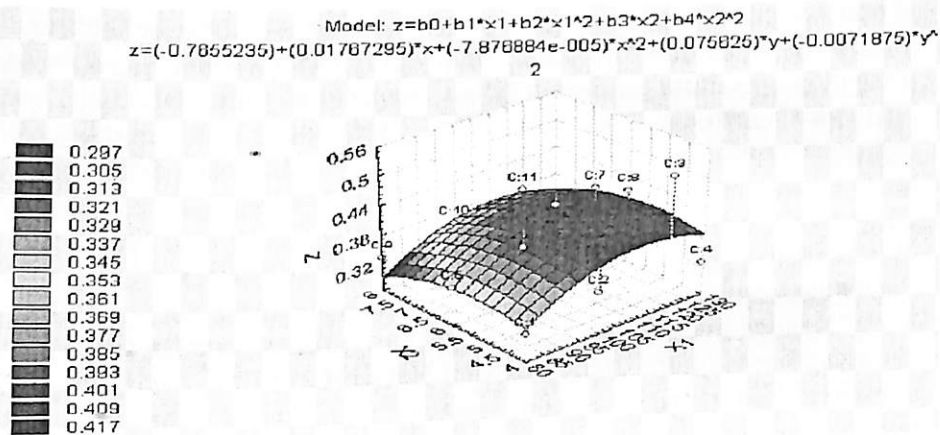
– KF нинг эрувчанлик даражаси NaF қараганда бироз юқори бўлганлиги сабабли ДМСО билан оралиқ бирикма ҳосил қилиб, CsOH нинг миқдори кам ҳосил бўлишига олиб келади.

Хулоса қилиб ААС ВЭ юқори унум билан синтез қилиш учун энг муқобил шароит қилиб, жараён NaOH+CsF+ДМСО юқори асосли каталитик системада 6 соат давомида, 100 °C ҳароратда олиб борилган ҳолатни, реакция учун энг муқобил шароит қилиб олинди. Бунда ААС ВЭ энг максимум; IX– 86,4; X – 84,8; XI– 82,1; XII– 81,0; XIII– 77,1; XIV– 72,3 XV– 88,0% унум билан чиқиши аниқланди.

Синтез қилинган ААС ВЭ тузилиши ЯМР ¹H ва – ИҚ– спектроскопик усулларда исботланди, бунда Bruker JFS-25 ва Bruker DPX-400 (ишчи частотаси 400,13 МГц, эритувчи – CDCl₃, ички стандарт – ГМДС) спектрофотометрларидан фойдаланилди.

Тажриба натижаларини таҳлил қилишда, синтез қилинган маҳсулот унумига ёки реакция тезлигига турли хил омилларнинг биргаликдаги таъсирини аниқлашда реагентларнинг квант-кимёвий кўрсаткичларидан ташқари жараёнининг математик моделлаштириш ҳам муҳим ўрин тутди.

ААС 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 ААС виниллаш реакциясида олинган тажриба натижалари STAT дастури ёрдамида математик моделлаштириш жараёни тадқиқ қилинди [230]. Бунда намуна ва мақсадли функция сифатида эса 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 ВЭ унуми ва реакция тезлиги олинди. Ишчи функцияси сифатида эса ҳарорат ва реакция давомийлиги танланди. Қуйидаги расмларда 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 ВЭ унумига ҳарорат ва реакция давомийлиги синергетик таъсирни уч ўлчамли фазовий иконограммаси (2.1-Расм) келтирилган.

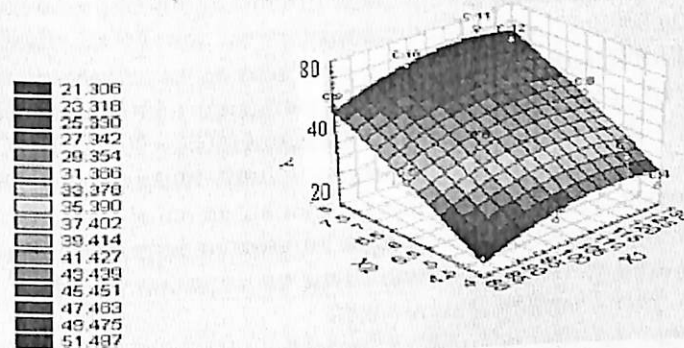


2.1 – Расм. 1-Фенилгексен-4-ин-1-ол-3 винил эфири синтези жараёни математик моделлаштириш иконограммаси

Бунда таъсир қилувчи омилларнинг ўрганилган интервалида хоҳлаган нуқтасида маҳсулот унумини аниқлаш мумкин бўлади. Бу эса ўлчамлар сонини камайтиришга ва мақсад функциясига нисбатан оптимал шароитини топишга имкон беради.

$$\text{Model: } y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_1^2 + b_3 \cdot x_2 + b_4 \cdot x_2^2$$

$$z = (-108.2752) + (1.772169) \cdot x_1 + (-0.007801508) \cdot x_1^2 + (10.21875) \cdot x_2 + (-0.321875) \cdot x_2^2$$



2.2-Расм. 1-Фенилгексен-4-ин-1-ол-3 ВЭ унумига реакция давомийлиги ва ҳароратнинг реакция тезлигига таъсири иконограммаси

2.2-Расмда эса 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 ВЭ ҳосил бўлиш реакцияси тезлигига ҳарорат ва реакция давомийлиги синергетик таъсири кўрсатилган. 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 ВЭ унумига ҳарорат ва реакция давомийлиги ва бошланғич моддалар моль нисбати таъсирини ўрганиш натижалари иконограммасидан шундай хулосага келиш мумкинки, ўрганилган таъсир этувчи омиллар интервалида маҳсулотнинг энг самарали усули аниқланди ва маҳсулот унуми қуйидаги $x_1 = 121,3$ °C; $x_2 = 7,8$ соат, $y = 78,8\%$; $z = 2,41 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с. ҳолатда энг унум билан чиқиши аниқланди.

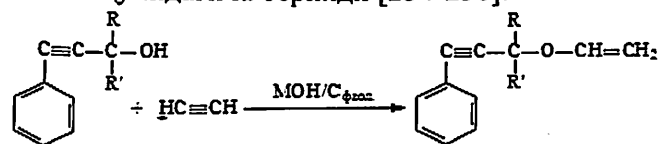
ААС ВЭ гомоген шароитда юқори асосли система орқали виниллаш жараёнида энергия сарфининг, катализаторлар миқдорининг ва полимерланиш жараёнининг кам кузатилиши, катализаторларни регенерациялаш ва эритувчиларни қайтадан тозалаш орқали улардан такрор фойдаланиш селективлиги юқорилиги ҳисобига оддий шароитга нисбатан икдисодий жиҳатдан самарадор эканлиги исботланди.

2.4. Ароматик ацетилен спиртларини ацетилен иштирокида гетероген-каталитик виниллаш реакцияси

Алкинларнинг қатор бирикмалар билан бирикиш реакциялари ўрганилган бўлиб, бунда асосан гомоген ва гетероген катализаторларнинг роли муҳим аҳмиятга эга бўлади [231].

Жумладан алкинларнинг сув ёки $\text{CO} + \text{HX}$ лар билан реакцияларида AlCl_3 ва AlF_3 катализаторлари [232], ROH , RSH ва R_2NH бирикмалари билан эса нуклеофил бирикиш реакцияларида эса MON-DMCO , MON-ГМФТ (ГМФТ- гексаметил-фосфортриамид) катализаторлари [217], нитриллар билан эса CuCl катализатори [105], карбон кислоталар ва водород галогенидлар билан HgCl_2 , $\text{HPt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3$, RhCl_3 ва HgCl_2/C каби катализатор асосида илмий тадқиқотлар олиб борилган ва юқори унум билан винил ҳосилалар синтез қилишга эришилган [233], аммо ААС ишқорларнинг фаоллантирилган кўмир билан ҳосил қилган каталитик компоненти асосида винил эфирлар синтез қилиш жараёни тадқиқ қилинмаган.

Ушбу ишда танланган ААС нинг (IX - XV) ВЭ гетероген-каталитик усулда синтез қилиш жараёни ўрганилди ва бунда маҳсулот унуми бир мунча юқори чиқиши аниқланди. Жараённинг реакция схемаси қуйдагича берилди [234-236].



ААС гетероген усулда виниллаш реакциясида маҳсулот унумига катализаторлар табиати ва масса улуши, бошланғич маҳсулотлар моль 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 катализаторни совутиш, сеперация қилиш, қуриштириш, тозалаш ва ажратиш олиш, катализаторларни регенерациялаш, уларни ишлаш давомийлиги, принциплари ва қайта ишлатиш, реакцияни назорат қилиш, фойдаланилган қурилмалар, жиҳоз ва ускуналарнинг хусусий катталиклари, уларнинг ҳажми, габарит ўлчамлари, реакторда бир вақтда борадиган механик, диффузион, иссиқлик ва кимёвий ўзгаришлари ўрганилди.

Маҳсулот унумига катализаторлар табиати ва бошланғич маҳсулотларнинг моль миқдори нисбати таъсири ўрганилган бўлиб, бунда катализаторлар сифатида $\text{NaOH}/\text{C}_{\text{акт}}$ ÷ $\text{KOH}/\text{C}_{\text{акт}}$ 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, $\text{NaOH}/\text{C}_{\text{акт}}$ катализатори иштирокида спиртлар ва ацетилен миқдори 1:1 дан 1:5 нисбатларга ортиб бориши билан винил эфирларнинг ҳосил бўлиши тегишлича IX– 31,6; X– 34,2; XI– 33,0; XII– 32,5; XIII– 32,6; XIV– 35,5 ва XV– 26,0% унумгача ўсиши кузатилди.

2.9-Жадвал

Маҳсулот унумига катализатор табиати ва бошланғич моддалар моль миқдори нисбати таъсири

η	Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирлари унуми, %													
	IX	Q	X	Q	XI	Q	XII	Q	XIII	Q	XIV	Q	XV	Q
Катализатор– $\text{KOH}/\text{C}_{\text{акт}}$														
5:1	14,3	38,2	12,3	43,0	11,3	45,2	10,2	45,8	10,8	46,0	9,75	49,3	19,6	36,3
3:1	28,6	31,1	25,4	36,2	24,2	36,5	22,5	37,2	21,2	38,4	18,4	41,0	31,0	23,1
1:1	58,4	18,3	55,2	21,0	52,0	21,5	51,1	22,0	49,3	22,4	42,4	23,0	63,8	16,2
1:3	84,7	11,3	82,3	14,3	81,0	14,7	79,5	15,1	77,7	15,3	74,4	18,2	87,3	10,1
1:5	86,2	8,80	84,1	11,4	82,4	11,6	80,6	12,0	79,3	12,3	76,2	16,4	88,9	8,35
Катализатор– $\text{NaOH}/\text{C}_{\text{акт}}$														
1:1	52,3	21,4	47,6	27,4	46,2	28,1	45,0	30,1	43,0	33,0	38,4	36,0	60,0	19,0
1:3	82,3	13,1	79,6	18,6	76,5	19,2	75,1	20,2	74,2	21,3	71,0	24,2	84,7	12,8
1:5	83,9	10,7	81,2	12,6	79,2	15,6	77,5	16,6	75,6	17,9	73,9	18,3	86,0	10,0

η – ААС: ацетилен моль миқдорлари нисбати; Q – қолдиқ маҳсулотлар.

Ацетиленга нисбатан спиртларнинг миқдори камайиб бориши эса маҳсулот унумига салбий таъсир этиши, яъни тадқиқот объектлари эквимоляр нисбатда олинганда IX– 52,3; X– 47,6; XI– 46,2; XII– 45,0; XIII– 43,0; XIV– 38,4 ва XV– 60,0% унум билан чиққанлиги, спиртларга нисбатан ацетилен беш баробар кўп олинганда (5:1 нисбатда) эса ААС ВЭ мос равишда юқори унумдорлик билан синтез қилинди [237].

Спиртларга 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, оралик 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.

Танланган катализаторлар ва бошланғич маҳсулотларнинг моль нисбатлари маҳсулот унумига таъсиридан олинган хулосалар асосида жараён учун муқобил шароит қилиб спиртлар ва ацетилен 1:3 нисбатда олиб борилган ҳолати танланди. Унга кўра $\text{NaOH}/\text{C}_{\text{акт}}$ нисбатан ÷ $\text{KOH}/\text{C}_{\text{акт}}$ да ААС ВЭ унуми IX– 82,3 ÷ 84,7%, X– 79,6 ÷ 82,3%, XI– 76,5 ÷ 81,0%, XII– 75,1 ÷ 79,5%, XIII– 74,2 ÷ 77,7%, XIV– 71,0 ÷ 74,4% ва XV– 84,7 ÷ 87,3% унум билан синтез қилинди [238].

Спиртлар ва ацетилен миқдори 1:5 олинганда ВЭ ҳосил бўлиш унумининг сезиларли даражада ошмаслиги аниқланди, аммо ацетиленнинг сарфланиши кўпайиши ҳисобига маҳсулот таннархининг ошишига олиб келди, шундан келиб чиққан ҳолда ААС гетероген-каталитик усулда виниллаш реакцияси учун бошланғич маҳсулотлар 1:3 моль нисбатда олинган ҳолат жараён учун энг селектив интервал қилиб танланди.

ААС виниллаш жараёнида спирт молекуласининг молекуляр массасининг ортиб бориши ва углерод атомларининг тармоқланиши натижасида, унумнинг камайиб бориши аниқланди, аммо гидроксил гуруҳи бириккан углерод атомида фенил радикали сақлаган ацетилен спирти– 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 нинг ВЭ энг юқори унум билан синтез қилинди. ААС молекуласининг тармоқланиши уларнинг ацетилен билан ВЭ ҳосил қилишига салбий таъсир қилади, деб изоҳлашимиз мумкин.

ААС ВЭ унумига ҳарорат ва реакция давомийлиги таъсири тадқиқ қилинган. Жараён 150 ÷ 250 °C ҳарорат оралиғида, катализатор $\text{NaOH}/\text{C}_{\text{акт}}$ иштирокида, бошланғич моддалар моль миқдори 1:3 нисбатда олинди.

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.

Жадвалдан кўриниб турибдики, ҳарорат 150 дан 200 °C гача ошиб бориши билан ацетиленнинг катализатор билан адсорбцияси максимум ҳолатга ўтиши натижасида барча реакцияларда ВЭ унуми ортиб борди, аммо реакция 225 °C ҳароратда олиб борилганда маҳсулот унуми қисман, 250 °C да эса ацетиленнинг десорбцияси ҳисобига адсорбцияланиш камайиши ва мос равишда ВЭ унумининг камайишига олиб келди.

Маҳсулот унумига ҳарорат ва реакция давомийлиги таъсири

Ҳарорат, °C	Реакция давомийлиги, соат	Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирлари унуми, %									
		IX		X		XIII		XIV		XV	
		%	моль/л	%	моль/л	%	моль/л	%	моль/л	%	моль/л
150	2	48,4	2,42	44,7	2,44	40,2	2,22	34,0	1,95	54,8	2,94
	3	54,7	2,73	50,3	2,74	44,6	2,46	37,7	2,17	59,3	3,18
	4	43,2	2,16	38,7	2,11	33,4	1,84	30,3	1,74	51,0	2,73
	5	27,2	1,36	23,6	1,28	20,7	1,14	17,8	1,02	34,8	1,87
175	2	57,0	2,91	49,6	2,81	43,7	2,34	39,3	2,18	59,6	2,78
	3	76,4	3,90	68,2	3,88	64,3	3,45	60,1	3,33	81,0	4,11
	4	52,6	2,68	45,0	2,56	38,7	2,08	36,2	2,00	52,3	2,65
	5	39,8	2,03	29,3	1,67	24,7	1,33	23,1	1,28	43,0	2,18
200	2	67,4	3,31	57,9	3,04	49,6	2,57	44,0	2,27	70,2	3,39
	3	82,3	4,20	79,6	4,18	74,2	3,84	71,0	3,67	84,7	4,10
	4	63,7	3,13	54,2	2,84	40,0	2,07	39,2	2,02	69,6	3,36
	5	52,4	2,57	40,1	2,11	33,3	1,73	28,2	1,46	57,3	2,77
225	2	56,0	2,83	52,0	2,80	46,7	2,35	42,2	2,13	62,2	2,87
	3	70,4	3,55	64,2	3,45	58,9	2,97	52,1	2,62	73,6	3,39
	4	52,2	2,63	47,7	2,56	43,4	2,19	39,6	1,99	57,3	2,64
	5	39,7	2,01	35,0	1,88	32,2	1,62	28,7	1,44	43,5	2,00
250	2	27,8	1,37	24,2	1,20	20,3	0,98	19,3	0,93	32,3	1,39
	3	38,4	1,89	32,6	1,60	27,4	1,33	23,8	1,15	43,7	1,88
	4	25,5	1,25	22,8	1,12	18,7	0,90	17,2	0,83	29,2	1,26
	5	23,0	1,13	19,0	0,93	16,7	0,81	13,7	0,66	26,0	1,12

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 [239].

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 [238].

ААС виниллаш жараёнига каталитик фаол компонентлар миқдорининг таъсири ўрганилди. Бунинг учун турлича миқдорда (5 ÷ 30 масса.%) КОН/С_{акт} намуналари тайёрланди. Жараён 200 °С ҳароратда ААС:ацетилен 1:3 нисбатда 3 соат давомида олиб борилди. Ҳосил бўлган ВЭ унуми тортма усулда, айрим ҳолатларда газ-суюқлик хроматографиясида аниқланди.

2.11- Жадвал

Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирлари унумига катализатор КОН.нинг миқдори таъсири

КОН миқдори, С _{акт} масс.-%	Маҳсулот унуми, %						
	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
10	74,7	72,4	71,0	69,5	68,4	63,5	79,1
15	82,2	80,3	77,7	76,2	74,6	68,3	82,8
20	84,7	82,3	81,0	79,5	77,7	74,4	87,3
25	85,2	82,8	81,3	79,6	77,9	75,1	87,6
30	85,7	83,1	82,0	80,2	78,6	75,4	88,0

ААС ВЭ унумига катализаторлар таркибида фаол компонент КОН/С_{акт} миқдорининг кўпайиши билан маҳсулот унумининг ҳам ортиб бориши илмий тадқиқот натижалари асосида аниқланди. Дастлабки (10 – 20 масс.%) ҳолатларда ВЭ унуми кескин ошган бўлса, КОН миқдори 30 масс.-% интервалларда олинганда маҳсулот ҳосил бўлиш миқдори сезиларли даражада селектив чиқмаслиги аниқланди.

Жараён 200 °С ҳароратда ААС:ацетилен 1:3 нисбатда 3 соат давомида олиб борилганда ААС ВЭ унумига катализатор миқдорининг ортиб бориши билан, системада фаол компонентли калий алкогольатлари миқдорининг кўпайиши ва улар ацетилен билан таъсирлашиб эфирлар унумининг ортиб бориши, полимер ва смоласимон маҳсулотлар миқдоринининг камайиши илмий тадқиқот натижалари асосида аниқланди. Дастлабки катализатор миқдори 10 – 20 масс.-% ҳолатларда ВЭ унуми кескин ошган бўлса, катализаторлар 25 – 30 масс.-% интервалларда олинганда маҳсулот ҳосил бўлиши сезиларли даражада селектив чиқмаслиги аниқланди.

ААС гетероген-каталитик усулда ацетилен ёрдамида виниллаш реакцияси 200 °С ҳароратда, КОН/С_{акт} системасида 3 соатда, бошланғич моддалар ААС:С₂Н₂ 1:3 нисбатда олиб борилганда ААС ВЭ IX– 84,7; X– 82,3; XI– 81,0; XII– 79,5; XIII– 77,7; XIV– 74,4; XV– 87,3% унум билан синтез қилинди ва жараён учун муқобил шароит қилиб олинди [239].

ААС ВЭ гомоген-каталитик усулга нисбатан гетероген-каталитик усул бўйича синтез қилиш, соҳа мутахассисларининг хулосаларига кўра иқтисодий жиҳатдан арзон, қулай, экологик хавфсиз, оралиқ ҳамда қўшимча маҳсулотларнинг миқдори нисбатан кам чиқиши аниқланган [240]. Гомоген-каталитик усулда ВЭ синтез қилиш жараёнида қимматбаҳо хомашёлар, кўп миқдорда энергия сарф қиладиган қурилмалар, ҳамда дастгоҳларнинг қўлланилиши маълум, бу эса ўз навбатида синтез қилинаётган маҳсулотлар таннархининг ошишига олиб келиши кузатилган.

Гомоген усулда ААС ВЭ синтез қилишда бошланғич маҳсулотлар, яъни жараёнда қўлланиладиган эритувчилар ДМСО ва ДМФА, катализаторлар (LiOH, NaOH ва КОН), юқори асосли система ҳосил қилувчи тузлар (CsX, X– F₂, Cl₂, Br₂, ишқорий металллар галогенидлари ва карбонатлари) таннархининг 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, зарарли моддаларнинг кўп миқдорда ҳосил бўлиши кузатилди. Бундан ташқари синтез қилинган ВЭ тозалигининг пастлиги, оралиқ ва қўшимча маҳсулотларни ажратиш олиш учун ортикча эритувчилар, қурутувчилар, сув ва энергия сарф бўлиши аниқланди.

Гетероген-каталитик усулда эса сезиларли даражада юқори унум билан ААС ВЭ синтез қилинмаган бўлсада, жараёнда фойдаланилган бошланғич маҳсулотларнинг аксарият қисми Республикамизда ишлаб чиқарилган маҳаллий хомашё ҳисобланади. Бундан ташқари гетероген усулда жараёни бошқариш ва назорат қилишнинг қулайлиги, хавфсизлиги, бошланғич, ҳосил бўлаётган ва оралиқ маҳсулотларнинг нисбатан барқарорлиги, уларнинг полимерланиши, оралиқ металл комплекс тузлар ҳосил қилиши, қайта гуруҳланиши, фенол, фенилацетилен, стирол, еноллар, ацеталлар ва алкогольатлар миқдорининг кам миқдорда ҳосил

кетонларга қайта гурухланиши юзага келиши натижасида маҳсулот унумида пасайиш кузатилди [238].

ААС виниллаш жараёнига каталитик фаол компонентлар миқдорининг таъсири ўрганилди. Бунинг учун турлича миқдорда (5 ÷ 30 масса.%) КОН/С_{акт} намуналари тайёрланди. Жараён 200 °С ҳароратда ААС:ацетилен 1:3 нисбатда 3 соат давомида олиб борилди. Ҳосил бўлган ВЭ унуми тортма усулда, айрим ҳолатларда газ-суюқлик хроматографиясида аниқланди.

2.11- Жадвал

Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирлари унумига катализатор КОН нинг миқдори таъсири

КОН миқдори, С _{акт} масс.%	Маҳсулот унуми, %						
	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
10	74,7	72,4	71,0	69,5	68,4	63,5	79,1
15	82,2	80,3	77,7	76,2	74,6	68,3	82,8
20	84,7	82,3	81,0	79,5	77,7	74,4	87,3
25	85,2	82,8	81,3	79,6	77,9	75,1	87,6
30	85,7	83,1	82,0	80,2	78,6	75,4	88,0

ААС ВЭ унумига катализаторлар таркибида фаол компонент КОН/С_{акт} миқдорининг кўпайиши билан маҳсулот унумининг ҳам ортиб бориши илмий тадқиқот натижалари асосида аниқланди. Дастлабки (10 – 20 масс.%) ҳолатларда ВЭ унуми кескин ошган бўлса, КОН миқдори 30 масс.% интервалларда олинганда маҳсулот ҳосил бўлиш миқдори сезиларли даражада селектив чиқмаслиги аниқланди.

Жараён 200 °С ҳароратда ААС:ацетилен 1:3 нисбатда 3 соат давомида олиб борилганда ААС ВЭ унумига катализатор миқдорининг ортиб бориши билан, системада фаол компонентли калий алкогольятлари миқдорининг кўпайиши ва улар ацетилен билан таъсирлашиб эфирлар унумининг ортиб бориши, полимер ва смоласимон маҳсулотлар миқдоринининг камайиши илмий тадқиқот натижалари асосида аниқланди. Дастлабки катализатор миқдори 10 – 20 масс.% ҳолатларда ВЭ унуми кескин ошган бўлса, катализаторлар 25 – 30 масс.% интервалларда олинганда маҳсулот ҳосил бўлиши сезиларли даражада селектив чиқмаслиги аниқланди.

ААС гетероген-каталитик усулда ацетилен ёрдамида виниллаш реакцияси 200 °С ҳароратда, КОН/С_{акт} системасида 3 соатда, бошланғич моддалар ААС:С₂Н₂ 1:3 нисбатда олиб борилганда ААС ВЭ IX– 84,7; X– 82,3; XI– 81,0; XII– 79,5; XIII– 77,7; XIV– 74,4; XV– 87,3% унум билан синтез қилинди ва жараён учун муқобил шароит қилиб олинди [239].

ААС ВЭ гомоген-каталитик усулга нисбатан гетероген-каталитик усул бўйича синтез қилиш, соҳа мутахассисларининг хулосаларига кўра иқтисодий жиҳатдан арзон, қулай, экологик хавфсиз, оралиқ ҳамда қўшимча маҳсулотларнинг миқдори нисбатан кам чиқиши аниқланган [240]. Гомоген-каталитик усулда ВЭ синтез қилиш жараёнида қимматбаҳо хомашёлар, кўп миқдорда энергия сарф қиладиган қурилмалар, ҳамда дастгоҳларнинг қўлланилиши маълум, бу эса ўз навбатида синтез қилинаётган маҳсулотлар таннархининг ошишига олиб келиши кузатилган.

Гомоген усулда ААС ВЭ синтез қилишда бошланғич маҳсулотлар, яъни жараёнда қўлланиладиган эритувчилар ДМСО ва ДМФА, катализаторлар (LiOH, NaOH ва КОН), юқори асосли система ҳосил қилувчи тузлар (CsX, X– F₂, Cl₂, Br₂, ишқорий металллар галогенидлари ва карбонатлари) таннархининг 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, зарарли моддаларнинг кўп миқдорда ҳосил бўлиши кузатилди. Бундан ташқари синтез қилинган ВЭ тозалигининг пастлиги, оралиқ ва қўшимча маҳсулотларни ажратиш олиш учун ортиқча эритувчилар, қуритувчилар, сув ва энергия сарф бўлиши аниқланди.

Гетероген-каталитик усулда эса сезиларли даражада юқори унум билан ААС ВЭ синтез қилинмаган бўлсада, жараёнда фойдаланилган бошланғич маҳсулотларнинг аксарият қисми Республикамизда ишлаб чиқарилган маҳаллий хомашё ҳисобланади. Бундан ташқари гетероген усулда жараёни бошқариш ва назорат қилишнинг қулайлиги, хавфсизлиги, бошланғич, ҳосил бўлаётган ва оралиқ маҳсулотларнинг нисбатан барқарорлиги, уларнинг полимерланиши, оралиқ металл комплекс тузлар ҳосил қилиши, қайта гурухланиши, фенол, фенилацетилен, стирол, еноллар, ацеталлар ва алкогольятлар миқдорининг кам миқдорда ҳосил

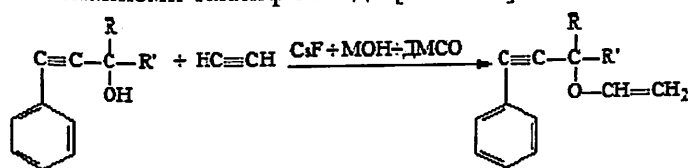
бўлиши ҳисобига кўра гомоген усулга нисбатан самаралироқ эканлиги кузатилди.

2.12-Жадвал

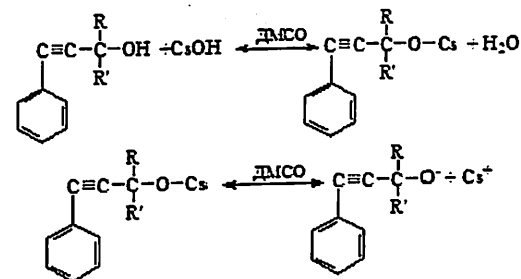
Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирлари физик катталиклари

ААС ВЭ	Брутто формула	Молекуляр массаси, г/моль	T _{кайн} , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰ г/см ³
IX	C ₁₃ H ₁₄ O	186,104	152-154	1,3628	1,1958
X	C ₁₄ H ₁₆ O	200,120	147-149	1,2531	1,1850
XI	C ₁₅ H ₁₈ O	214,164	155-156	1,3800	1,2008
XII	C ₁₅ H ₁₈ O	214,164	158-160	1,4283	1,2843
XIII	C ₁₅ H ₁₈ O	214,164	163-166	1,4302	1,2960
XIV	C ₁₆ H ₂₀ O	228,320	168-169	1,4387	1,3502
XV	C ₁₈ H ₁₆ O	248,108	158-164	1,3915	1,2100
XVI	C ₁₄ H ₁₄ O	198,104	128-130	1,0647	1,4538

Органик бирикмаларни, жумладан молекуласида гидроксил гуруҳи сақлаган турли синф вакиллари виниллаш жараёни устида бир неча ўн йиллар давомида тадқиқотлар олиб борилаётган бўлсада, уларнинг реакция механизми илмий жиҳатдан етарли даражада тадқиқ қилинмаган. Ҳозирги вақтда $\text{MON}-\text{CsF}-\text{DMCO}$ системасида олиб борилаётган реакциялар ишқорий металллар сольватлари ҳосил бўлиши, улар фаол марказга эга бўлган оралик металл комплексга айланиб, каталитик фаол марказ ҳосил қилиб, катализатор функциясини муқобиллаштиради деган фикр илгари сурилмоқда. Қуйида адабиёт манбааларига таянган ҳолда ААС юқори асосли $\text{NaOH}-\text{CsF}-\text{DMCO}$ системада ацетилен билан виниллаш реакция схемаси ва механизми таклиф этилди [241-244].

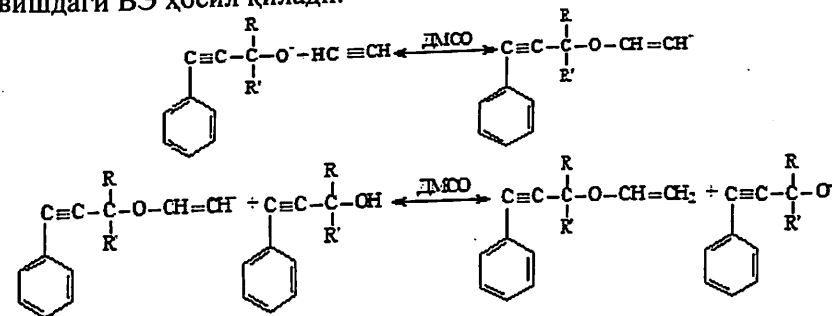


Илмий адабиётлар асосида ААС юқори асосли ситемада виниллаш реакцияси қуйидагича босқичлари боради деган таклиф берилди. Дастлаб натрий ишқори цезий фториди билан таъсирлашиб, каталитик фаол ҳисобланган цезий гидроксидини ҳосил қилади.

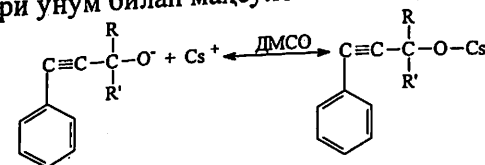


Цезий гидроксиди ўз ўрнида ААС билан таъсирлаши эритмада алькоголятларни ҳосил қилади. Алькоголятлар ДМСО эритмасида осон диссоцияланиб ААС анионлари ва цезий катионларига айланади.

Жараёнга ацетилен берилиши билан эритмадаги ААС анионлари ДМСО эритмасида ацетилен билан бирикиб оралик бирикмани ҳосил қилади ва системадаги ААС таъсирлашиб мос равишдаги ВЭ ҳосил қилади.



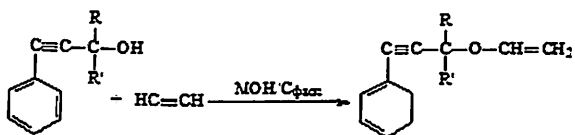
ААС юқори асосли системада виниллаш жараёнида эритмадаги ААС анионлари тўлиқ винил эфирларга айлангунича ацетилен бериб борилади ва юқори унум билан маҳсулот синтез қилишга эришилади.



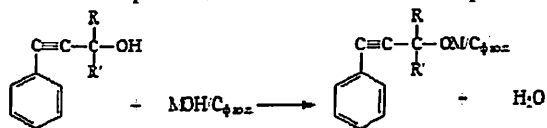
ААС юқори асосли $\text{NaOH}-\text{CsF}-\text{DMCO}$ системада ацетилен иштирокида виниллаш реакциясида оралик ва қўшимча маҳсулотларнинг нисбатан кам чиқиши ва бошланғич маҳсулотларнинг тўлиқ реакцияга киришиб винил эфирларни ҳосил қилиши натижасида маҳсулот унумининг юқори чиқиши кузатилди.

Бундан ташқари атомосферага ацетиленнинг кам чиқиши, чиқинди маҳсулотларнинг кам ҳосил бўлиши натижасида экологик жараённинг хавфсизлиги ва тежамкорлиги самарали эканлиги аниқланди.

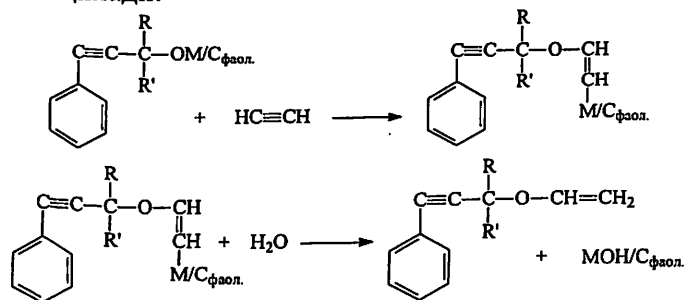
Адабиётлардан маълумки, винил эфирларни синтез қилиш қилиш гомоген ва гетероген каталитик усулларда олиб борилмоқда, шундан келиб чиқиб ААС ВЭ маҳаллий катализаторлардан фойдаланган ҳолда гетероген усулда ишлаб чиқарилди. Олиб борилган тадқиқотлар асосида жараён куйидаги босқичларда бориши аниқланди.



ААС дастлабки босқичда ишқорлар ва фаоллантирилган кўмир асосида тайёрланган каталитик фаол компонент $\text{MON/C}_{\text{фол.}}$ билан таъсирлашади ва ААС оралиқ металл комплексларини ҳосил қилади.



Барқарорлиги ва реакцияга киришувчанлиги юқори бўлган ААС оралиқ металл комплекслари ацетиленнинг кучли нуклеофил таъсирига учраши натижасида ААС винил эфирларининг осон гидролизга учрайдиган оралиқ бирикмасини ҳосил қилади ва системадаги сув буғлари таъсирида гидролизга учраши ҳисобига ААС ВЭ ҳосил қилади.



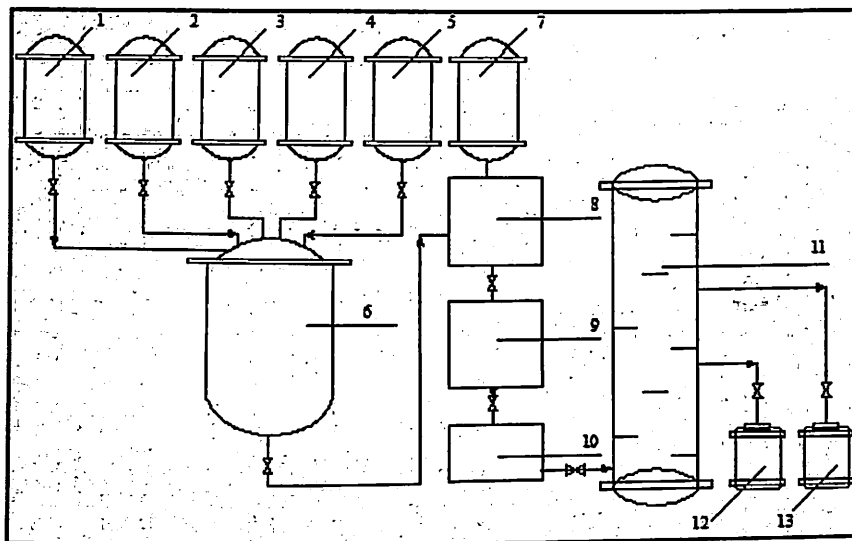
Олиб борилган тадқиқотлар асосида ААС ацетилен иштирокида виниллаш реакцияларида гетероген каталитик усулда

маҳсулот унумининг юқори ва таннархининг эса паст чиқиши аниқланди.

2.5. Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини гомоген-каталитик усулда ишлаб чиқариш технологияси

ААС юқори асосли система асосида ацетилен иштирокида виниллаш орқали мос равишдаги винил эфирларни ишлаб чиқариш устида тадқиқотлар олиб борилди. Бунда мавжуд технологик жараёнларни такомиллаштириш ва айрим ўзгартиришлар киритиш орқали мос равишдаги ААС ВЭ ишлаб чиқарилди. Жумладан жараёнда ҳосил бўладиган қўшимча ва чиқинди маҳсулотларнинг таркиби ўрганилди, улар бир-биридан ажратиб олиниб қайтадан такрор фойдаланиш орқали атроф-муҳитга чиқадиган заҳарли газлар, чиқинди ва қолдиқ маҳсулотлар миқдорини камайтириш орқали тоза ва юқори унум билан винил эфирларни ишлаб чиқарилди. Шунингдек, фаоллиги юқори бўлган катализаторлар қўллаш ва кам энергия талаб қиладиган технологик қурилмалар ва замонавий электрон асбоб-ускуналардан фойдаланиш ҳисобига маҳсулот таннархининг камайтишига, самарадорлик ва ресурс тежамкорликка эришилди.

ААС ВЭ юқори асосли системада ишлаб чиқариш учун дастлаб катализаторлар сифатида қўлланиладиган цезий фторид (3) ва натрий ишқори (4) реакторга юборилади ва улар ДМСО (2) ёрдамида аралаштирилиб каталитик фаол юқори асосли ($\text{CsF} + \text{NaOH} + \text{ДМСО}$) система ҳосил қилиб олинди. Ҳосил бўлган каталитик системага 180 минут давомида бошланғич маҳсулотлар ароматик ацетилен спиртлари (1) ва ацетилен (5) берилиб турилди. Бунда реактордаги ҳарорат 90 – 105 °С оралиғида ушлаб турилади, босим эса манометр орқали назорат қилинади. Реакторда аралашма 60 минут давомида аралаштирилиб, сўнггра экстракторга юборилади ва унда диэтилэфир орқали экстракция (8) қилиниб, катализат сепаратор (9) орқали осон учувчан газлар, органик моддалар ва оғир аноорганик ва қўшимча маҳсулотлар бир-биридан ажаратиб олинади.



1, 2, 7 – бошланғич маҳсулотлар ва эритувчилар учун резервуарлар;
3, 4 – катализатор учун бункер; 5 – ацетилен баллони; 6 – реактор;
8 – экстрактор; 9 – сеператор; 10 – қуритгич; 11 – ректификация
колоннаси; 12 – қўшимча маҳсулотлар учун идиш; 13 – ААС ВЭ учун
идиш.

2.3. - Расм. Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини юқори асосли системада олиш технологик схемаси

Катализатдан ажратиб олинган органик моддалар қисми қуритгичда 120 минут давомида натрий сульфат кристаллогидрати билан қуритилиб (10), ректификация колоннасига юборилади.

Ректификация колоннасида ААС ВЭ (13) ва қўшимча маҳсулотлар (12) бир-бирдан фракцияларга ажратибли олинади. Жараёнда ҳосил бўлган оралик, қўшимча ва чиқинди маҳсулотлар қайта тозаланиб зарур қисми такрор реакторга берилади. Ректификация колоннасининг қуйи қисмида қолган смоласимон полимер моддалар органик эритувчилар ёрдамида тозаланди, қаттиқ қатлам қисми эса юқори ҳароратда қуйдириб юборилади.

ААС юқори асосли системада виниллаш реакциясининг барча технологик параметрлари ўрганилди. Жумладан:

- жараён атмосфера босимида олиб борилди;
- технологик жараённинг умумий давомийлиги 11 соат бўлиб, шундан 2 соат давомида юқори асосли система ҳосил қилиш, ААС ва

ацетиленнинг ўзаро таъсири 3 соат давом этади. Ҳосил бўлган аралашма 1,5 соат экстракция қилинади ва сеперация жараёни 0,5 соат давом эттирилди.

Қуриштиш ҳамда ректификация жараёнига 2 соатдан жами 4 соат вақт сарф қилинади.

– реактордаги ҳарорат 100 °С, экстракция, сеперация ва қуриштиш жараёнлари хона ҳароратида олиб борилди. Ректификацион колоннадаги фракциялаш жараёни максимум 180 °С ҳароратдан оширилмайди, қуйдиришда эса ҳарорат 380-400 °С ҳароратгача оширилади.

– реакторга катализаторлар, эритувчилар ва бошланғич моддаларнинг берилиши, ундаги босим ва ҳарорат автоматик равишда электрон тарзда бошқарилиб борилади.

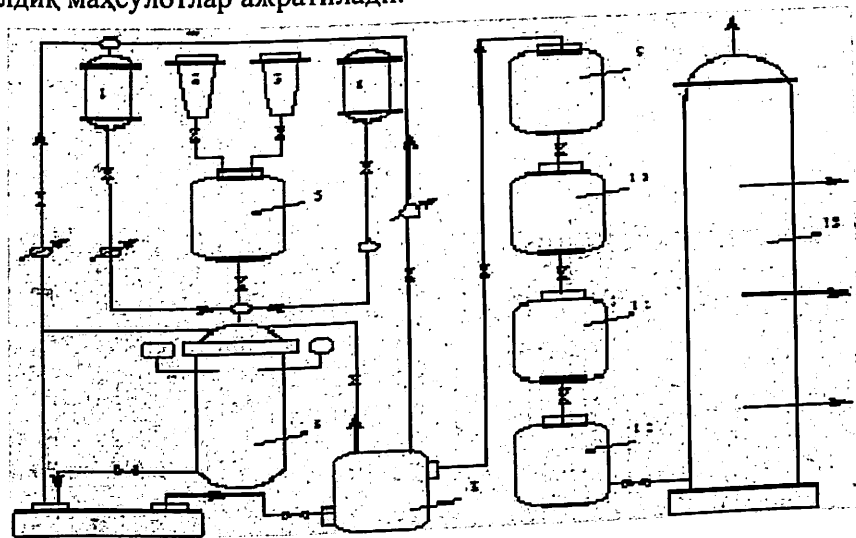
– ароматик ацетилен спиртлари, ДМСО ва диэтилэфир шишадан қилинган резервуарларда, NaOH пластик, CsF тузи ички қисми ойна билан қопланган пластик бункерларда сақланади, синтез қилинган ААС ВЭ, оралик ва қўшимча маҳсулотлар махсус идишларга йиғилади.

2.6. Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини гетероген-каталитик усулда ишлаб чиқариш технологияси

Органик моддаларни гетероген каталитик усулларда виниллаш жараёнида Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Ru^{3+} тузларидан; $\text{HgCl}_2/\text{C}_{\text{фаол}}$; $\text{AlF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; KOH/ZnO ; $\text{Zn}(\text{OR})_2/\text{C}$ ва Mo , Ti , Zr оксидларидан фойдаланилади [266]. Гетероген каталитик усулда биринчи марта ААС ВЭ олинмокда ва биринчи марта $\text{KOH}/\text{C}_{\text{фаол}}$ катализатори қўлланилмокда.

ААС гетероген каталитик виниллаш жараёни газ фазада кварц шишадан ясалган, вертикал жойлаштирилган, оқимда ишлайдиган реакторда ўтказилди. Дастлаб бункерларга жойлаштирилган реакторда фаоллантирилган кўмир (2) дан ва ишқор (3) лардан резервуар (5) да каталитик компонент тайёрлаб олинади ва у реактор (6) га жойлаштирилган чинни бўлакчалари билан биргаликда ҳосил қилинган композициянинг устки қисмига жойланади. Реакторга контейнер (4) дан ААС дозатор орқали ва винилловчи агент ацетилен градуирланган газгольдер (1) дан тозалаш системаси ва реометр орқали бериб турилади. Юқори ҳароратда ҳосил бўлган газ-буг 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 термopарa ёрдамида кузатилади, автотрансформатор орқали эса бошқарилади, босим эса манометрлар орқали назорат қилиб турилади. Реакторда ҳосил бўлаётган маҳсулот совутгич (7) да конденсацияланиб йиғгичга тушади ва сеператор (8) ёрдамида сеперация қилинади. Сеператорда реакцияга киришмаган ацетилен газгольдерга, газсимон моддалар эса атмосферага чиқарилиб юборилади. Ҳосил бўлган катализат ДЭЭ билан (3×200 мл) экстракция (9) қилиниб сувли ва органик қисмлар бир-биридан ажратилади. Катализатнинг органик қисми экстрактор орқали сув ва қўшимча маҳсулотлардан ажратилади, реакцияга киришмаган ААС калий гидроксид билан (10) нейтралланади, сув билан гидролизёр (11) да ювилиб, сувсизлантирилган натрий сульфат билан қуриштилади (12) ва ректификацион колонна орқали ААС ВЭ ва қолдиқ маҳсулотлар ажратилади.



- 1- ацетилен баллони; 2, 3- бункерлар; 4- контейнер; 5- сатуратор;
6- реактор; 7- совутгич; 8- сеператор; 9- экстрактор;
10- нейтрализатор; 11- гидролизёр; 12- қуриштиш шкафи;
13- ректификация колоннаси.

2.4- Расм. Ароматик ацетилен спиртларини винил эфирларини гетероген каталитик усулда олиш технологик схемаси

ААС юқори асосли системада виниллаш реакциясининг барча технологик параметрлари ўрганилди.

– технологик жараён босим остида узлуксиз равишда олиб борилади.

– реактордаги ҳарорат 200 °С, конденсация жараёни -10 – 0 °С, сеперация, экстракция, нейтраллаш, гидролиз ва қуриштиш жараёнлари хона ҳароратида олиб борилади. Ректификацион колоннадаги фракциялаш жараёни максимум 180 °С ҳароратдан оширилмайди.

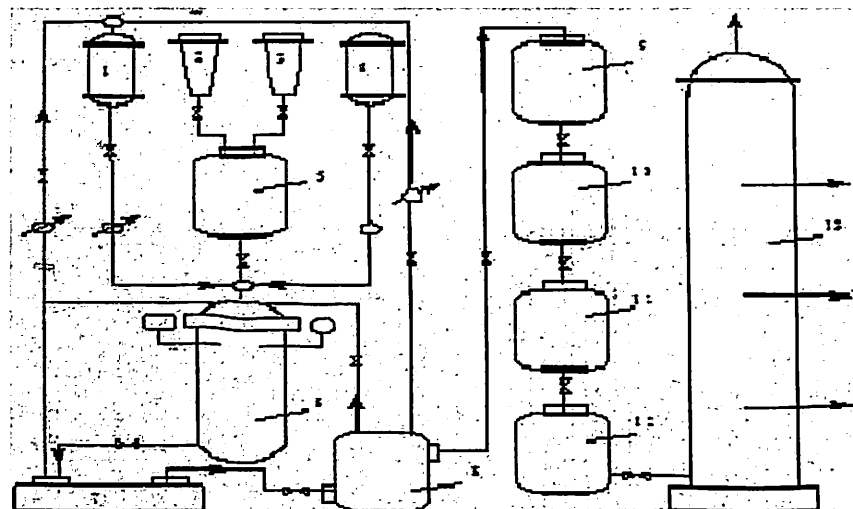
– ароматик ацетилен спиртлари 0,920 кг/соатда дозатор орқали ва винилловчи агент ацетилен 0,435 м³/соат тезликда градуирланган газгольдердан тозалаш системаси ва реометр орқали бериб турилади.

– реакторга катализаторлар, эритувчилар ва бошланғич моддаларнинг берилиши, ундаги босим ва ҳарорат автоматик равишда электрон тарзда бошқарилиб борилади.

2.7. Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини ишлаб чиқариш материал баланси

Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини гетероген каталитик усулда ишлаб чиқаришда дастлаб реакторда фаоллантирилган кўмир ва калий ишқоридан каталитик компонент тайёрланади ва реакторга ароматик ацетилен спиртлари ва ацетиленнинг берилиши технологик жараённинг биринчи босқичи бўлиб, кейинги босқичда ҳосил бўлган ААС ВЭ эритмаси реактордан чиқиши билан экстракция қилинади ва экстракт ректификацион колоннага юборилади. Охири, яъни учинчи босқич ректификация жараёнида ААС ВЭ, реакцияга киришмаган ААС ва қўшимча маҳсулотлар алоҳида фракцияларга ажратиб олинади. ААС ВЭ ишлаб чиқаришда ҳосил бўлган қўшимча маҳсулотлар физик-кимёвий усуллар ёрдамида бир-биридан ажратиб олинади ва маълум миқдори такрор фойдаланиш учун реакторга берилади, қолган қисми чиқинди маҳсулотлар сифатида зарарсизлантирилади.

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, босим эса манометрлар орқали назорат қилиб турилади. Реакторда ҳосил бўлаётган маҳсулот совутгич (7) да конденсацияланиб йиғгичга тушади ва сеператор (8) ёрдамида сеперация қилинади. Сеператорда реакцияга киришмаган ацетилен газгольдерга, газсимон моддалар эса атмосферага чиқарилиб юборилади. Ҳосил бўлган катализат ДЭЭ билан (3×200 мл) экстракция (9) қилиниб сувли ва органик қисмлар бир-биридан ажратилади. Катализатнинг органик қисми экстрактор орқали сув ва қўшимча маҳсулотлардан ажратилади, реакцияга киришмаган ААС калий гидроксид билан (10) нейтралланади, сув билан гидролизёр (11) да ювилиб, сувсизлантирилган натрий сульфат билан қуриштилади (12) ва ректификацион колонна орқали ААС ВЭ ва қолдиқ маҳсулотлар ажратилади.



- 1- ацетилен баллони; 2, 3- бункерлар; 4- контейнер; 5- сатуратор;
6- реактор; 7- совутгич; 8- сеператор; 9- экстрактор;
10- нейтрализатор; 11- гидролизёр; 12- қуриштиш шкафи;
13- ректификация колоннаси.

2.4- Расм. Ароматик ацетилен спиртларини винил эфирларини гетероген каталитик усулда олиш технологик схемаси

ААС юқори асосли системада виниллаш реакциясининг барча технологик параметрлари ўрганилди.

– технологик жараён босим остида узлуксиз равишда олиб борилади.

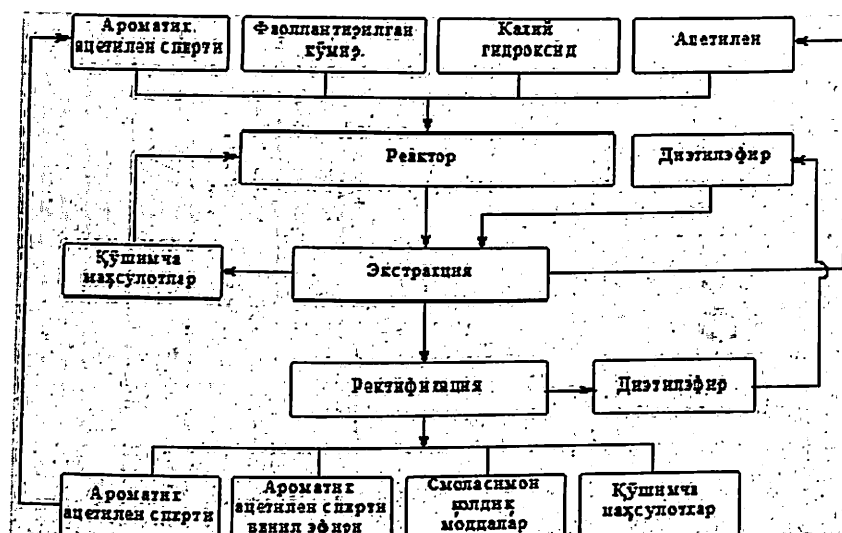
– реактордаги ҳарорат 200 °С, конденсация жараёни -10 – 0 °С, сеперация, экстракция, нейтраллаш, гидролиз ва қуриштиш жараёнлари хона ҳароратида олиб борилади. Ректификацион колоннадаги фракциялаш жараёни максимум 180 °С ҳароратдан оширилмайди.

– ароматик ацетилен спиртлари 0,920 кг/соатда дозатор орқали ва винилловчи агент ацетилен 0,435 м³/соат тезликда градуирланган газгольдердан тозалаш системаси ва реометр орқали бериб турилади.

– реакторга катализаторлар, эритувчилар ва бошланғич моддаларнинг берилиши, ундаги босим ва ҳарорат автоматик равишда электрон тарзда бошқарилиб борилади.

2.7. Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини ишлаб чиқариш материал баланси

Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини гетероген каталитик усулда ишлаб чиқаришда дастлаб реакторда фаоллантирилган кўмир ва калий ишқоридан каталитик компонент тайёрланади ва реакторга ароматик ацетилен спиртлари ва ацетиленнинг берилиши технологик жараённинг биринчи босқичи бўлиб, кейинги босқичда ҳосил бўлган ААС ВЭ эритмаси реактордан чиқиши билан экстракция қилинади ва экстракт ректификацион колоннага юборилади. Охириги, яъни учинчи босқич ректификация жараёнида ААС ВЭ, реакцияга киришмаган ААС ва қўшимча маҳсулотлар алоҳида фракцияларга ажратиб олинади. ААС ВЭ ишлаб чиқаришда ҳосил бўлган қўшимча маҳсулотлар физик-кимёвий усуллар ёрдамида бир-биридан ажратиб олинади ва маълум миқдори такрор фойдаланиш учун реакторга берилади, қолган қисми чиқинди маҳсулотлар сифатида зарарсизлантирилади.



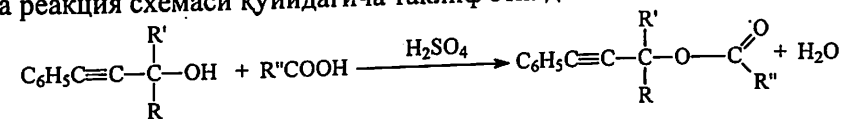
2.5- Расм. Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини гетероген каталитик усулда ишлаб чиқариш технологик схемаси

2.8. Ароматик ацетилен спиртларининг тўйинмаган карбон кислоталар билан этерификация реакцияси

Карбон кислоталарнинг ўзига хос асосий хусусиятларидан бири уларнинг спиртлар билан этерификация реакциясидир [212; 240; 245]. Этерификация реакцияси қайтар жараён бўлиб, жараённинг боришига бошланғич моддалар табиати ва таркиби, ҳарорат, катализатор, босим, реакция давомийлиги, эритувчи табиатининг таъсири муҳим аҳамиятга эга [246; 247]. Шундан келиб чиққан ҳолда танланган ААС нинг кимёвий ҳоссаларини ўрганиш ва уларнинг мураккаб винил ҳосилаларини синтез қилиш мақсадида, уларни таркибида винил гуруҳ тутган айрим тўйинмаган карбон кислоталар— (акрил, метакрил ва кротон кислоталари) билан этерификация реакцияси ўрганилди [248].

Жараён бензол эритмасида концентранланган сульфат кислота катализатори иштирокида олиб борилди. Реакция натижада ААС нинг мураккаб винил ҳосилаларини: 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 акрил эфири (XVII), 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 акрил эфири (XVIII), 3-этил-1-фенилгексин-1-ол-3 акрил эфири (XIX), 3-этил-1-фенилпентин-1-ол-3 акрил эфири (XX), 3,4-диметил-1-фенилпентин-

1-ол-3 акрил эфири (XXI), 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3 акрил эфири (XXII), 4-дифенилбутин-3-ол-2 акрил эфири (XXIII), 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 акрил эфири (XXIV), 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 метакрил эфири (XXV), 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 метакрил эфири (XXVI), 3-этил-1-фенилгексин-1-ол-3 метакрил эфири (XXVII), 3-этил-1-фенилпентин-1-ол-3 метакрил эфири (XXVIII), 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 метакрил эфири (XXIX), 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3 метакрил эфири (XXX), 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 метакрил эфири (XXXI), 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 метакрил эфири (XXXII) синтез қилинди ва реакция схемаси қуйидагича таклиф этилди.



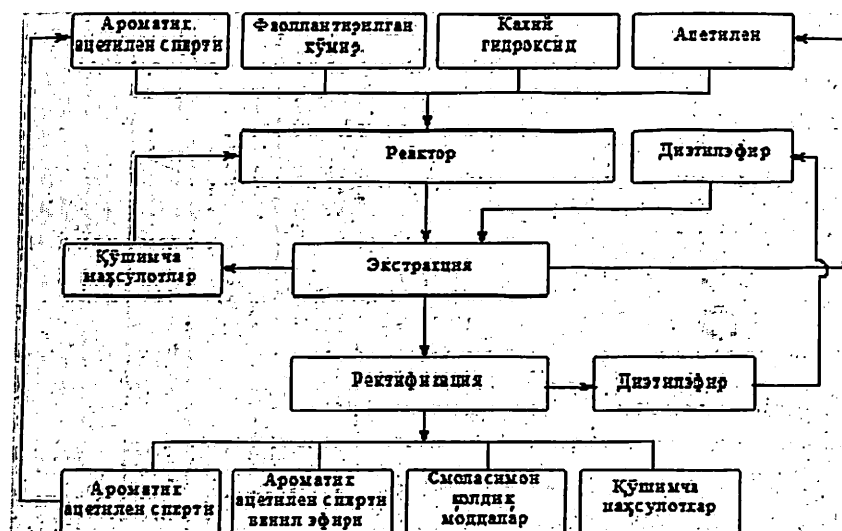
Бунда: $\text{R}'' = \text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ва $\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CH}-$.

Этерификация реакциясининг боришига ва маҳсулот унумига бошланғич моддалар миқдори таъсири ўрганилди. Бунда тадқиқотлар 1 моль ААС ва карбон кислоталардан 1:3:5 моль миқдорларда олинди. Эритувчи бензол миқдори ҳам дастлабки моддалар ҳажми ўзгариши билан ўзгартирилиб, реакция аралашманинг умумий ҳажми барча реакцияларда бир хилда сақланди. Жараён эритувчининг қайнаш ҳароратида олиб борилди.

Жадвалда келтирилганидек реакция 80 °С да бошланғич моддаларнинг моль нисбатлари мос равишда ўзгартирилиб борилганда спирт ва карбон кислоталар эквимольар нисбатда олинганда мос равишда акрилатлар ва метакрилатлар энг минимум

Модда	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI	XXXII
Нисбат	28,7%	22,7%	35,8	21,4%	22,5	23,4	18,4%	37,4
Унум	29,4%	29,4%	29,4%	29,4%	29,4%	29,4%	29,4%	29,4%

24,0 ва XXVII— 22,0%, XX— 23,4 ва XXVIII— 21,4%, XXI— 22,5 ва XXIX— 20,2%, XII— 19,0 ва XXX— 18,4%, XIII— 37,4 ва XXXI— 29,4% унум билан синтез қилинди [249].



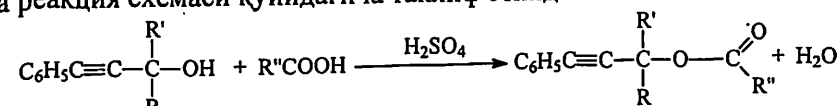
2.5- Расм. Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини гетероген каталитик усулда ишлаб чиқариш технологик схемаси

2.8. Ароматик ацетилен спиртларининг тўйинмаган карбон кислоталар билан этерификация реакцияси

Карбон кислоталарнинг ўзига хос асосий хусусиятларидан бири уларнинг спиртлар билан этерификация реакциясидир [212; 240; 245]. Этерификация реакцияси қайтар жараён бўлиб, жараённинг боришига бошланғич моддалар табиати ва таркиби, ҳарорат, катализатор, босим, реакция давомийлиги, эритувчи табиатининг таъсири муҳим аҳамиятга эга [246; 247]. Шундан келиб чиққан ҳолда танланган ААС нинг кимёвий ҳоссаларини ўрганиш ва уларнинг мураккаб винил ҳосилаларини синтез қилиш мақсадида, уларни таркибида винил гуруҳ тутган айрим тўйинмаган карбон кислоталар— (акрил, метакрил ва кротон кислоталари) билан этерификация реакцияси ўрганилди [248].

Жараён бензол эритмасида концентрланган сульфат кислота катализатори иштирокида олиб борилди. Реакция натижада ААС нинг мураккаб винил ҳосилаларини: 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 акрил эфири (XVII), 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 акрил эфири (XIX), 3-этил-1-фенилпентин-1-ол-3 акрил эфири (XX), 3,4-диметил-1-фенилпентин-

1-ол-3 акрил эфири (XXI), 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3 акрил эфири (XXII), 4-дифенилбутин-3-ол-2 акрил эфири (XXIII), 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 акрил эфири (XXIV), 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 метакрил эфири (XXV), 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 метакрил эфири (XXVI), 3-этил-1-фенилгексин-1-ол-3 метакрил эфири (XXVII), 3-этил-1-фенилпентин-1-ол-3 метакрил эфири (XXVIII), 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 метакрил эфири (XXIX), 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3 метакрил эфири (XXX), 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 метакрил эфири (XXXI), 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 метакрил эфири (XXXII) синтез қилинди ва реакция схемаси қуйидагича тақлиф этилди.



Бунда: $\text{R}'' = \text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ва $\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CH}-$.

Этерификация реакциясининг боришига ва маҳсулот унумига бошланғич моддалар миқдори таъсири ўрганилди. Бунда тадқиқотлар 1 моль ААС ва карбон кислоталардан 1:3:5 моль миқдорларда олинди. Эритувчи бензол миқдори ҳам дастлабки моддалар ҳажми ўзгариши билан ўзгартирилиб, реакция аралашманинг умумий ҳажми барча реакцияларда бир хилда сақланди. Жараён эритувчининг қайнаш ҳароратида олиб борилди.

Жадвалда келтирилганидек реакция 80 °C да бошланғич моддаларнинг моль нисбатлари мос равишда ўзгартирилиб борилганда спирт ва карбон кислоталар эквимоляр нисбатда олинганда мос равишда акрилатлар ва метакрилатлар энг минимум XXVII— 35,8 ва XXV— 28,7%, XXVIII— 25,1 ва XXVI— 22,7%, XXIX— 24,0 ва XXVII— 22,0%, XX— 23,4 ва XXVIII— 21,4%, XXI— 22,5 ва XXIX— 20,2%, XXII— 19,0 ва XXX— 18,4%, XXIII— 37,4 ва XXXI— 29,4% унум билан синтез қилинди [249].

2.13-Жадвал

Маҳсулот унумига бошланғич моддалар моль миқдорининг таъсири (реакция давомийлиги 5 соат, ҳарорат 80 °С, эритувчи бензол, катализатор конц. H₂SO₄)

Бошланғич моддалар моль миқдори		ААС акрил эфирлари унуми, %						
спирт	акрил кислота	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII
1	5	61,2	55,3	53,2	51,3	48,4	46,8	64,7
1	3	52,3	50,3	48,6	46,2	42,6	35,8	57,2
1	1	35,8	25,1	24,0	23,4	22,5	19,0	37,4
		ААС метакрил эфирлари унуми, %						
спирт	метакрил кислота	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI
1	5	56,9	48,7	48,0	47,2	46,2	39,0	64,2
1	3	42,6	45,3	44,0	41,2	38,6	32,1	52,5
1	1	28,7	22,7	22,0	21,4	20,2	18,4	29,4

Маълумки карбон кислоталар молекуляр массаси ва молекуласининг тузилиши жараённинг боришига ва реакция мувозанат константасига таъсир этиши аниқланган. Кислота молекуласидаги радикалларнинг тузилиши (тармоқланиши), улардаги углерод атомлари сонининг ортиши реакциянинг мувозанат қарор топишини узайтириши ва реакция тезлигини камайтириши ҳисобига реакциянинг боришини қийинлаштиради, бу эса маҳсулот унумига салбий таъсир этади [250]. Танланган кислоталар асосида синтез қилинган метакрил эфирларнинг унуми акрилатларга нисбатан паст унум билан ҳосил бўлишининг асосий омилларидир. Бундан ташқари акрил кислотасининг кучи унинг гомологига нисбатан бир мунча юқорилигидир.

Карбон кислоталар миқдорини спиртлар миқдорига нисбатан 3 ёки 5 марта кўп миқдорда олинганда мураккаб винил эфирларнинг унуми кескин равишда ошиши кузатилди. Тадқиқотлар асосида ААС этерификация реакцияси учун энг самарали шароит қилиб бошланғич моддалар 1:5 нисбатда олиб борилган реакциялар танланди, бунда маҳсулот унуми энг максимум орқали ўтиши аниқланди.

Реакция натижасида ҳосил бўлган оралик ва қўшимча маҳсулотлар ажратиб олинди, уларнинг таркиби, тузилиши ва миқдори аниқланди. Бошланғич моддалар ва синтез қилинган винил ҳосилаларнинг полимерланиб кетишининг олдини олиш учун гидрохинондан фойдаланилди. Сувни тортиб олувчи катализатор сифатида сульфат кислота ишлатилди. Реакцияда ишлатилган H₂SO₄ катализатори протонлари карбон кислоталар карбонил гуруҳига бирикади ва карбонил гуруҳи билан боғланган углерод атомидаги мусбат заряд қийматини оширади. Бу эса спиртнинг С – нуклеофил хужумини енгиллаштиради. Йиғилган сув миқдорига қараб, реакциянинг бориши тўғрисида фикр юритиш мумкин. Реакция натижасида ажралган сув бензол билан азеотроп ҳолда ажралиб Дина-Старк пробиркасида йиғилади, натижада ҳосил бўлган мураккаб винил ҳосилаларини гидролизланиши камаяди, яъни реакциянинг мувозанати маҳсулот ҳосил бўлиш томонга силжийди [251].

Одатда этерификация реакциялари концентрланган сульфат кислота иштирокида олиб борилади. Айрим адабиётларда эса этерификация реакциялари катализаторсиз ҳам амалга оширилганлиги ва юқори унум билан мураккаб эфирлар синтез қилинганлиги келтирилган [252].

2.14-Жадвал

Маҳсулот унумига бошланғич моддалар моль миқдори таъсири (эритувчи бензол, ҳарорат 80 °С, реакция давомийлиги 5 соат)

Бошланғич моддалар моль миқдори	Ароматик ацетилен спиртлари мураккаб эфирлари унуми, %						
	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII
	Катализатор H ₂ SO ₄						
1:5	61,2	55,3	53,2	51,3	48,4	46,8	64,7
1:4	56,4	52,8	51,1	48,0	45,0	42,7	61,3
1:3	52,3	50,3	48,6	46,2	42,6	35,8	57,2
1:2	47,8	46,5	42,0	39,8	37,5	32,2	53,5
1:1	35,8	25,1	24,0	23,4	22,5	19,0	37,4
	Катализатор қўлланилмаган						
	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI
1:5	32,0	29,7	26,0	23,4	22,4	18,3	35,9
1:4	28,0	26,9	22,3	18,4	17,9	13,4	29,0
1:3	24,0	20,6	17,2	14,5	13,4	11,1	27,2

2.13-Жадвал

Маҳсулот унумига бошланғич моддалар моль миқдорининг таъсири (реакция давомийлиги 5 соат, ҳарорат 80 °C, эритувчи бензол, катализатор конц. H₂SO₄)

Бошланғич моддалар моль миқдори		ААС акрил эфирлари унуми, %						
спирт	акрил кислота	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII
1	5	61,2	55,3	53,2	51,3	48,4	46,8	64,7
1	3	52,3	50,3	48,6	46,2	42,6	35,8	57,2
1	1	35,8	25,1	24,0	23,4	22,5	19,0	37,4
		ААС метакрил эфирлари унуми, %						
спирт	метакрил кислота	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI
1	5	56,9	48,7	48,0	47,2	46,2	39,0	64,2
1	3	42,6	45,3	44,0	41,2	38,6	32,1	52,5
1	1	28,7	22,7	22,0	21,4	20,2	18,4	29,4

Маълумки карбон кислоталар молекуляр массаси ва молекуласининг тузилиши жараённинг боришига ва реакция мувозанат константасига таъсир этиши аниқланган. Кислота молекуласидаги радикалларнинг тузилиши (тармоқланиши), улардаги углерод атомлари сонининг ортиши реакциянинг мувозанат қарор топишини узайтириши ва реакция тезлигини камайтириши ҳисобига реакциянинг боришини қийинлаштиради, бу эса маҳсулот унумига салбий таъсир этади [250]. Танланган кислоталар асосида синтез қилинган метакрил эфирларнинг унуми акрилатларга нисбатан паст унум билан ҳосил бўлишининг асосий омилларидир. Бундан ташқари акрил кислотасининг кучи унинг гомологига нисбатан бир мунча юқорилигидир.

Карбон кислоталар миқдорини спиртлар миқдорига нисбатан 3 ёки 5 марта кўп миқдорда олинганда мураккаб винил эфирларнинг унуми кескин равишда ошиши кузатилди. Тадқиқотлар асосида ААС этерификация реакцияси учун энг самарали шароит қилиб бошланғич моддалар 1:5 нисбатда олиб борилган реакциялар танланди, бунда маҳсулот унуми энг максимум орқали ўтиши аниқланди.

Реакция натижасида ҳосил бўлган оралик ва қўшимча маҳсулотлар ажратиб олинди, уларнинг таркиби, тузилиши ва миқдори аниқланди. Бошланғич моддалар ва синтез қилинган винил ҳосилаларнинг полимерланиб кетишининг олдини олиш учун гидрохинондан фойдаланилди. Сувни тортиб олувчи катализатор сифатида сульфат кислота ишлатилди. Реакцияда ишлатилган H₂SO₄ катализатори протонлари карбон кислоталар карбонил гуруҳига бирикади ва карбонил гуруҳи билан боғланган углерод атомидаги мусбат заряд қийматини оширади. Бу эса спиртнинг С – нуклеофил хужумини енгиллаштиради. Йиғилган сув миқдорига қараб, реакциянинг бориши тўғрисида фикр юритиш мумкин. Реакция натижасида ажралган сув бензол билан азеотроп ҳолда ажралиб Дина-Старк пробиркасида йиғилади, натижада ҳосил бўлган мураккаб винил ҳосилаларини гидролизланиши камади, яъни реакциянинг мувозанати маҳсулот ҳосил бўлиш томонга силжийди [251].

Одатда этерификация реакциялари концентрланган сульфат кислота иштирокида олиб борилади. Айрим адабиётларда эса этерификация реакциялари катализаторсиз ҳам амалга оширилганлиги ва юқори унум билан мураккаб эфирлар синтез қилинганлиги келтирилган [252].

2.14-Жадвал

Маҳсулот унумига бошланғич моддалар моль миқдори таъсири (эритувчи бензол, ҳарорат 80 °C, реакция давомийлиги 5 соат)

Бошланғич моддалар моль миқдори	Ароматик ацетилен спиртлари мураккаб эфирлари унуми, %						
	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII
Катализатор H ₂ SO ₄							
1:5	61,2	55,3	53,2	51,3	48,4	46,8	64,7
1:4	56,4	52,8	51,1	48,0	45,0	42,7	61,3
1:3	52,3	50,3	48,6	46,2	42,6	35,8	57,2
1:2	47,8	46,5	42,0	39,8	37,5	32,2	53,5
1:1	35,8	25,1	24,0	23,4	22,5	19,0	37,4
Катализатор қўлланилмаган							
	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI
1:5	32,0	29,7	26,0	23,4	22,4	18,3	35,9
1:4	28,0	26,9	22,3	18,4	17,9	13,4	29,0
1:3	24,0	20,6	17,2	14,5	13,4	11,1	27,2

**Маҳсулот унумига ҳарорат ва реакция давомийлиги таъсири
(эритувчи бензол, катализатор H_2SO_4 , спиртлар: метакрил
кислота моль миқдори нисбати 1:3,)**

Ҳарорат, °C	Реакция давоми, соат	Ароматик ацетилен спиртлари метакрил эфирлари унуми, %						
		XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI
40	5	27,3	18,9	18,5	17,7	17,2	13,4	29,9
	7	33,4	24,7	24,0	23,1	22,5	17,6	34,3
	9	31,0	23,7	23,3	22,6	22,1	17,1	32,8
80	3	41,3	40,4	37,7	36,2	35,3	28,0	44,4
	5	42,6	45,3	44,0	43,2	38,6	32,1	52,5
	7	49,6	48,4	46,5	43,0	39,0	34,5	55,0
	9	48,8	47,5	46,9	44,1	38,2	33,7	53,7

Жараёнда ААС метакрил эфирлари энг юқори унум билан реакция давомийлиги 7 соат, ҳарорат 80 °C да XXV– 49,6%; XXVI– 48,4%; XXVII– 46,5%; XXVIII– 43,0%; XXIX– 39,0%; XXX– 34,5% ва XXXI– 55,0% синтез қилинди. Айнан шу ҳароратда реакция 9 соат давомида олиб борилганда XXV– 0,8%; XXVI– 0,9%; XXVII– 0,4%; XXVIII– 0,9%; XXIX– 0,8%; XXX– 0,8% ва XXXI– 1,3% унум билан кам чиқиши кузатилди. Бунда реакция давомийлигининг ортиши билан кўшимча ва чиқинди маҳсулотлар миқдорининг ортиши билан метакрилатларнинг унумида пасайиш кузатилди.

Реакция давомийлигининг янада оширилиши эса маҳсулот унумига сезиларли даражада салбий таъсир қилиши аниқланди. Бунда реакция натижасида ҳосил бўлаётган акрилат ва метакрилатлар қайтадан бошланғич маҳсулотларга айланиб қолиши ва қисман полимерланишига учраши кузатилди. Метакрилатларга нисбатан акрилатлар юқори унум билан чиқишининг сабаби акрил кислотанинг метакрил кислотага нисбатан кучлилигини айтиш мумкин [254].

Олиб борилган тадқиқотларимиз асосида ААС молекуляр массасининг ортиб бориши ёки молекуланинг тузилишида углерод атомларининг тармоқланиш даражасининг ўсиб бориши билан реакциянинг фаолланиш энергиясининг камайиши, тармоқланган радикалларнинг жараён боришига фазовий таъсир этиши билан винил ҳосилаларнинг унумида камайиш кузатилди, аммо 1,3-дифенилбутин-1-ол-3 ўз молекуласида фенил радикали мавжудлиги сабабли унинг мураккаб винил эфирининг унуми нисбатан юқори чиқиши

Жадвалда ААС акрил кислота билан реакциясига катализаторнинг таъсири тадқиқ қилинди, натижалар таҳлилига кўра этерификация реакцияси катализатор иштирокида олиб борилганда маҳсулот унуми юқори чиқиши кузатилди. Этерификация реакциясида асосан сульфат, фосфат кислоталари, куруқ водород хлорид, ароматик сульфо кислоталари, рух оксиди, ишқорлар ва бир қанча анорганик тузлар ($HgSO_4$) қўлланилади. Катализатор (H_2SO_4) нинг асосий вазифаси жараёни тезлаштириб, дастлаб карбонил гуруҳидаги кислород атоми протонлаб стабилланган, спиртлар билан осон реакцияга кириша оладиган оралик карбкатион ҳосил қилади [253].

Жараён катализаторсиз олиб борилганда эса ҳосил бўлаётган ВЭ бошланғич маҳсулотларга парчаланиши ва уларнинг қисман полимерланиши ҳисобига ААС акрилатлари унуми 40% дан ошмайди. Ушбу реакцияда сульфат кислота жараёнда ҳосил бўлаётган сувни ўзига тортиш ҳисобига, реакцияда ҳосил бўлаётган ААС акрилатлари қайтадан бошланғич маҳсулотларга айланишининг камайишига, натижада кутилаётган маҳсулот унумининг ортишига олиб келади. Жараён катализаторсиз олиб борилганда, ААС ва акрил кислотанинг полимерланиши, оралик ва кўшимча маҳсулотларнинг кўп миқдорда ажралиши кузатилди.

ААС тўйинмаган карбон кислоталар билан этерификация жараёни боришини назорат қилиш, реакция тезлигини ва маҳсулот унумини ошириш учун реакция ҳароратини тўғри танлаш, реакция йўналишини мақсадга мувофиқ ўзгартиришга имкон беради. Шундан келиб чиққан ҳолда маҳсулот унумига ҳарорат (40 ва 80 °C) ва реакция давомийлигининг таъсири тадқиқ қилинди. Намуна сифатида ААС метакрил эфирларини синтез қилиш реакцияси натижалари келтирилди.

Жадвалдан кўриниб турибдики реакция 40 °C да олиб борилганда маҳсулот унуми анча паст чиқиши, эритувчи бензолнинг қайнаш ҳароратида (80 °C) олиб борилганда ААС метакрил эфирлари юқори унум билан синтез қилинди. Реакция давомийлиги 3 дан 7 соатга ўсиб бориши билан маҳсулот унуми ҳам мос равишда ортиб борди.

аниқланди. Олинган натижалар асосида айтиш мумкинки молекуласида фенил ёки нисбатан кам тармоқланган алкил радикаллари сақлаган ААС нинг ВЭ юқори унум билан синтез қилиш мумкин.

Маълумки органик кимёда юқори унум билан кимёвий бирикмалар синтез қилишда катализаторнинг роли муҳим аҳамиятга эгаллигини эътиборга олган ҳолда этерификация жараёни учун танланган катализатор- сульфат кислота миқдорининг маҳсулот унумига таъсири таҳлил қилинди.

Жараён учун танланган сульфат кислотанинг миқдори ААС массасига нисбатан 10; 20 ва 30% нисбатда олинди. ААС кротон эфири катализатор 10 ва 30% нисбатда олингандагига қараганда маҳсулот унуми, катализатор миқдори 20% бўлгандагига нисбатан бир мунча паст унум билан синтез қилишга эришилди. Ўрганилган барча ҳароратларда ААС винил эфири бошланғич моддалар 1:3 нисбатда олинганда, реакция 7 соатда, ҳарорат 80 °С да катализатор миқдори спирт массасига нисбатан 20% қилиб олинганда танланган спиртларнинг кротон эфирлари (2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 кротон эфири (XXXIII), 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 кротон эфири (XXXIV), 3-этил-1-фенилгексин-1-ол-3 кротон эфири (XXXV), 3-этил-1-фенилпентин-1-ол-3 кротон эфири (XXXVI), 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 кротон эфири (XXXVII), 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3 кротон эфири (XXXVIII), 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 кротон эфири (XXXIX) мос равишда энг юқори XXXIII— 47,2%; XXXIV— 45,3%; XXV— 44,0%; XXXVI— 42,7%; XXXVII— 37,7%; XXXVIII— 33,0% ва XXXIX— 48,5% унум билан синтез қилинди.

2.16-Жадвал

Маҳсулот унумига катализатор миқдори таъсири (эритувчи бензол, ҳарорат 80 °С, реакция давомийлиги 7 соат)

Катализатор миқдори, ААС масс.%	Ароматик ацетилен спиртлари кротон эфирлари унуми, %						
	XXXIII	XXXIV	XXXV	XXXVI	XXXVII	XXXVIII	XXXIX
10	35,3	31,4	28,6	26,4	25,0	23,6	37,8
20	47,2	45,3	44,0	42,7	37,7	33,0	48,5
30	46,0	44,3	42,0	40,5	36,5	32,1	47,3

Агар реакцияда сульфат кислота кўп миқдорда олинса (жумладан спирт массасига нисбатан 30%) маҳсулот унуми камаёди. Бунда H_2SO_4 нинг протонлари ААС гидроксил гуруҳининг кислородидаги тақсимланмаган электрон жуфтига бирикиб спиртнинг нуклеофиллигини кескин камайтиради. Катализатор миқдори спирт массасига нисбатан 10% қилиб олинганда жараённинг каталитик фаоллиги камайиб, қайтар жараённинг бориши тезлашади, кутилган маҳсулотнинг эса юқори унум билан ҳосил бўлиши қийинлашади [255]. Бундан ташқари ААС кротон кислотаси билан тўлалигича бирикиши учун етарли даражада шароит бўлмаганлиги сабабли, кислотанинг полимерланиши ва изомерланиши кузатилади, натижада бундай ҳолат маҳсулот ҳосил бўлиш унумига салбий таъсир этади [256]. Реакцияга киришмаган ААС ва кислотани қайтадан системага бериш орқали маҳсулот унумини ошириш имконияти мавжуд бўлиб, бундай ҳолатни амалга оширишда айрим мураккабликларнинг келиб чиқиши аниқланди. Реакцияга киришмаган ААС ва кислоталарни оралиқ ҳамда қўшимча маҳсулотлардан тозалаб, қайтадан системага бериш орқали ААС эфирлари синтез қилинди ва қисман унумдорлик оширилди, аммо маҳсулот таннархи ҳам ўз ўрнида ошишига олиб келди [257].

2.17-Жадвал

Ароматик ацетилен спиртларининг мураккаб винил эфирлари синтези ва уларнинг физик катталиклари натижалари

№	Маҳсулот унуми, %	$T_{\text{қайн}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	$d_4^{20} \text{ г/см}^3$
XXVII	61,2	134	1,4423	0,8681
XXVIII	55,3	125	1,4308	0,9395
XXIX	53,2	129	1,4382	0,9236
XX	51,3	130	1,4481	0,9426
XXI	48,4	136	1,4502	0,9844
XXII	46,8	144	1,4671	1,0035
XXIII	64,7	138	1,4586	1,1265

III-БОБ. АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИНИНГ ҚЎЛЛАНИЛИШИ

3.1. Нефт ва газ саноатида ацетилен спиртларининг қўлланилиши

Ацетилен спиртлари ва уларнинг винил ҳосилаларидан мақсадли фойдаланиш устида дунёнинг етакчи илмий марказларида Panjabi University (Ҳиндистон) [258], Delft University of Technology (Нидерландия) [259], University of Ferrara (Италия) ва МДХ ни бир нечта университет ва илмий тадқиқот марказларида илмий изланишлар олиб борилмоқда [260-262].

Нефт ва нефт маҳсулотларини қазиб олиш, уларни ташиш, сақлаш, ҳамда қайта ишлашда қўлланиладиган қурилмалар, асбоб ускуналар, турли хил технологик жихозлар ва қисмлар биокоррозия жараёнига учрайди [263]. Металл қувурлари ва асбоб-ускуналарнинг микробиологик коррозияси натижасида нефт саноати ҳар йили умумий ишлаб чиқаришнинг 5-10% миқдорда зарар кўрмоқда [264]. Микроорганизмлар қурилмаларни коррозияга учратиш билан бир қаторда нефт таркибини бузилишига ва натижада водород сульфидли коррозиянинг фаоллашуви сабаб бўлади. Биологик коррозиянинг сабабларини, келиб чиқишини ўрганиш ва уларнинг олдини оловчи янги кимёвий препаратларни яратиш кимёгар ва биотехнологлар олдидаги муҳим вазифалардан бири ҳисобланади.

Биокоррозия- металл ва металл қурилмаларнинг нефт таркибида учрайдиган тирик микроорганизмлар, жумладан бактерия ва замбуруғлар таъсирида емирилишидир. Биокоррозия замбуруғли ёки бактерияли коррозия деб ҳам юритилади [265]. Аниқланишича металллар биокоррозиясининг 30% микрозамбуруғлар, 70% эса микробактериялар ҳисобига келиб чиқади. Ушбу микроорганизмлар металллар биокоррозиясини келтириб чиқаради ва кимёвий коррозиянинг ривожланишига шароит яратиб бериши кузатилади [266].

Биокоррозия — микроорганизмлар (бактерия, замбуруғлар ва сув ўтлари) таъсири оқибатида металл ва пўлат конструкция ҳамда материалларнинг коррозияга қарши ҳимоя юзаларининг емирилишидир [267]. Биокоррозия жараёнида барча микроорганизмлар биргаликда таъсир қилиши натижасида улар аэробли ва анаэробли турларига бўлинади. Аэробли микроорганизмларнинг яшаши ва кўпайиши фақат кислород

иштирокида содир бўлади. Анаэробли микроорганизмлар учун эса кислород аҳамият касб этмайди, улар ёпиқ ёки яширин ҳолатда таъсир этиши кузатилади. Табиатда аэробли ва анаэробли микроорганизмлар биргаликда кўп учрайди ва уларнинг таъсир доираси кенг ва фаоллашган бўлади [268].

Микроорганизмларнинг ҳосил бўлишига ва кўпайишига намликнинг ортиши, температуранинг кўтарилиши сирт ва юзаларнинг ифлосланиши асосий омил бўлади. Бундай ҳолатда микроорганизмлар таъсирида пўлат ва металл конструкция ва ускуналарнинг рангида, тузилишида ва мустаҳкамлигида ўзгариш рўй беради. Хусусан, нефт ва газни қазиб олиш ва қайта ишлашда қувурларнинг ишдан чиқиши билан биргаликда нефт таркибини бузилишида, яъни водород сульфидли (кимёвий) коррозиянинг фаоллашуви микроорганизмлар сабаб бўлади [269].

Биокоррозия нефт ва газни қазиб олиш соҳасида сезиларли (умумий коррозиянинг 70%) зарар етказмоқда. Бунга мисол тариқасида авиацион ёқилғининг сув қатламида учрайдиган *Cladosporium Resinae* замбуруғи алюминий бакининг биокоррозиясига олиб келади [270]. Полимер хомашёларнинг биокоррозиясига микроорганизмларнинг ферментлар ҳосил қилиши сабаб бўлади, яъни улар макромолекулаларнинг парчаланиш жараёнини тезлаштиради [271].

Биокоррозияга қарши курашда асосан бактерицид препаратлар ёрдамида табиий ва технологик ишлов бериш орқали бартараф этиш имконияти маълум. Лекин бу тарзда ишлов бериш иқтисодий ва санитарик жиҳатдан ҳар доим ҳам фойдали ва юқори самаорадорликни бермайди [272; 273].

Профилактик жиҳатдан энг самарали усул бу қурилиш ашёларининг махсус материаллар (бўёқ, елим, ҳимоявий суваш, плиталар билан қоплаш) ёрдамида мустаҳкам гидроизоляцияси ҳисобланади, яъни таркибида озуқа манбаси ҳисобланмайдиган компонентлар (таркибида углерод бўлмаган минерал тўлдирувчилар: каолин, фтор сақлаган шпатлар, слюда, тезлаштиргичлар ва магний оксиди) бўлиши лозим [274]. Ўзгарувчан полимерларни ҳимоя қатлами учун хомашё ва бўёқлар тайёрлашда таркибига рух, мис, симоб ёки органик кремний кўшилиши керак бўлади [275], аммо 2000 йилдан буён Япония, Германия ва Ҳиндистонлик олимлар томонидан нефт таркибидаги микроорганизмларга қарши курашувчи турли хил бактериологик препаратлар яратилмоқда. Жумладан Ҳиндистонлик

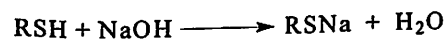
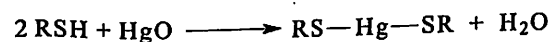
олимлар томонидан учбоғ сақлаган спиртлар ҳосилалари асосида ҳар хил биоцидлар ишлаб чиқарилмоқда [276].

Нефт ва табиий газ таркибида кислород сақлаган бирикмалари каби олтингугурт ва унинг бирикмалари ҳам нефтни ректификация жараёни фракцияларда бир текисда тақсимланмаган ҳолда мавжуд бўлади. Одатда нефт фракцияларининг қайнаш ҳарорати ошиши билан унинг таркибида олтингугурт бирикмаларининг миқдори ҳам ортиб боради [277]. Масалан, нефтнинг асфальт-смолали қисмида бошқа гетероэлементлардан фарқли ўлароқ дистиллят фракцияларида олтингугурт кўп миқдорда учрайди [278].

Нефт таркибида олтингугурт куйидаги кўринишда; эритилган элементар олтингугурт, водород сульфид, меркаптанлар, сульфидлар, дисульфидлар ва тиофеннинг ҳосилалари шаклида ҳамда олтингугурт-кислород, азот атомларини ҳар хил нисбатларда сақлаган тузлар, оксидлар ва комплекс бирикмалар шаклида кўп учрайди [279].

Меркаптанларнинг (тиоллар, тиоспиртлар) борлигига қараб нефтлар меркаптанли ва меркаптансизларга бўлинади. Дастлабки нефтлар метанли нефтлар бўлиб, оҳактошли коллекторлар билан боғланган, иккинчилари эса терриген коллекторларда жойлашган. Меркаптанлар асосан нефтнинг енгил фракцияларида тўпланган, уларнинг миқдори фракциянинг барча олтингугурт сақлаган бирикмаларининг умумий миқдоридан 40–50 % дан 70–75 % гача бўлган миқдорни ташкил этади. Фракциянинг қайнаш ҳарорати ошиши билан уларнинг миқдори кескин камаяди, 300 °C дан юқори бўлган ҳароратда қайнайдиган фракцияда эса улар деярли йўқ. Ҳозирги вақтда молекуласида 1 дан 8 тагача углерод атомларини сақлаган 50 тадан ортиқ турли меркаптанлар, алкилтиоллар, циклоалкилтиоллар ва тиофенол ажратиб олинган [280].

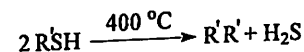
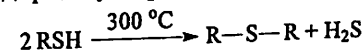
Меркаптанлар кучсиз кислотали хоссаларга эга, шу сабабли улар оғир металлларнинг оксидлари ёки ишқорий металлларнинг гидрооксидлари билан ўзаро таъсирлашиб меркаптидларни ҳосил қилади.



Бунда: $R = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7^i, -\text{C}_3\text{H}_7^n, -\text{C}_4\text{H}_9^i, -\text{C}_4\text{H}_9^{\text{ret}}, -\text{C}_4\text{H}_9^i, -\text{C}_5\text{H}_{11}^i, -\text{C}_5\text{H}_{11}^n$.

Шу хоссасига асосланиб меркаптанлар нефт фракцияларидан ажратиб олинади. Меркаптанларнинг молекуляр массаси ошиши билан меркаптидларнинг гидролизга мойиллиги ошади ва меркаптанларни ажратиб олиш қийинлашади [281].

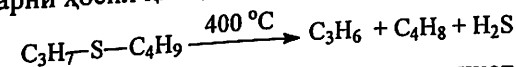
Меркаптанлар термик жихатдан беқарор бўлиб, молекуляр массаси юқори бўлганлари 100 °C дан паст бўлган ҳароратда парчаланиши, куйи меркаптанлар 300 °C гача қиздирилганда сульфид ва водород сульфидга парчаланади, ундан юқори ҳароратда эса тегишли алкен ва водород сульфид ҳосил қилади [282]:



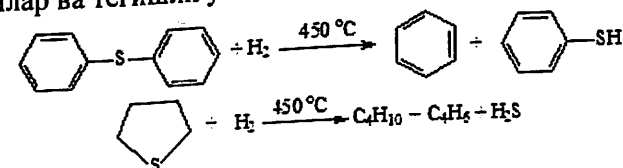
Бунда: $R = R' = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7^i, -\text{C}_3\text{H}_7^n, -\text{C}_4\text{H}_9^i, -\text{C}_4\text{H}_9^{\text{ret}}, -\text{C}_4\text{H}_9^i, -\text{C}_5\text{H}_{11}^i, -\text{C}_5\text{H}_{11}^n$.

Сульфидлар (тиоэфирлар) нефтнинг ўрта дистиллятли газойл фракцияларида, яъни очиқ занжирда олтингугурт атомини сақлаган бирикмалар (диалкилсульфид ёки тиоалканлар) ва полиметилен халқада олтингугурт атомини сақлаган халқали сульфидлар (тиоцикланлар) кўринишида бўлади. Диалкилсульфидлар одатда ароматик турдаги нефтларда кўп учрайди. Диалкилсульфидлар ($\text{R}_1\text{—S—R}_2$) нефтнинг бензинли ва керосинли фракцияларида кенг тарқалган бўлади [283].

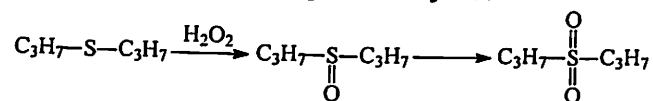
Сульфидлар термик жихатдан барқарор бўлиб, 400 °C гача қиздирилганда диалкилсульфидлар парчаланиб водород сульфид ва тегишли алкенларни ҳосил қилади:



Халқали ва ароматик сульфидлар термик жихатдан барқарор бўлиб, каталитик крекинг жараёнида алюмосиликат катализаторлари иштирокида 400–450 °C да қиздирилса, парчаланиб водород сульфид, меркаптанлар ва тегишли углеводородларни ҳосил қилади:



Сульфидлар кучли оксидловчилар билан оксидланса бирин-кетин сульфоксидлар ва сульфонлар ҳосил бўлади:



Қуйи меркаптанлардан ташқари нефтнинг барча олтингугурт сақлаган бирикмалари кимёвий нейтрал ва хоссалари жиҳатидан нефт аренларига жуда яқин бўлганлиги учун уларни сульфолаш, адсорбцион, хроматография, экстракция, ректификация орқали ажратиш олиш самарадорлиги жуда паст бўлганлиги учун, уларни гидрогенлаш ва комплекс ҳосил қилиш ёрдамида ажратиш мумкин [284].

Табий газ ҳам худди нефт каби қайта ишлашга юборилишидан олдин махсус тозалаш жараёнларидан ўтади. Табий газ биринчи навбатда водород сульфиддан тозаланади [285]. Бу жараён ҳўл ва курук тозалаш усулида олиб борилади. Ҳўл ҳолда тозалашда сода, этаноламин, фенол эритмаси каби эритмалардан фойдаланилса, курук усулда тозалашда темир гидрооксиди, фаолланган кўмрдан фойдаланилади [286, 287].

3.2. Ароматик ацетилен спиртларидан биоцидлар сифатида фойдаланиш

Нефт ва нефт маҳсулотлари таркибида учрайдиган микроорганизмлар, уларнинг турлари ва таркибини аниқлаш, биокоррозия жараёнини келтириб чиқариш сабабларини ўрганиш илмий ва амалий жиҳатдан ечимини кутаётган муҳим муаммолардан ҳисобланади. Илмий тадқиқот мақсадидан келиб чиққан ҳолда, ишлаб чиқарилган ААС нинг нефт ва газ конлари мажмуаси металл қурилмаларида биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи микроорганизмлар- бактерия ва замбуруғларга қарши антикоррозион ингибиторлик хоссалари тадқиқ қилинди [288].

Нефт саноати қурилмалари биокоррозиясини қўзғатувчи бактериялар(“Ўзнефтьгазқазибчиқариш” АК нефт конлари мисолида)

Микроорганизмлар турлари	Нефт конлари номи			
	Кўк-думалоқ	Шимолий Ўртабулоқ	Денгиз-кўл	Умид
	Микроорганизмларни учраш частотаси			
<i>Pseudomonas stutzeri</i>	22	24	28	23
<i>Pseudomonas putida</i>	23	26	32	24
<i>Pseudomonas turcosa</i>	19	18	22	21
<i>Pseudomonas aeroginoza</i>	16	18	20	18
<i>Micrococcus album</i>	27	28	31	26
<i>Micrococcus sulfurous</i>	26	25	28	28
<i>Desulfotomaculum sp.</i>	28	27	30	27
<i>Desulfovibrio sp.</i>	23	25	28	23
<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	22	23	29	31
<i>Art. Chroococcum</i>	18	19	21	25
<i>Acinetobacter sp.</i>	15	16	20	17
<i>Rhodococcus luteus</i>	20	22	26	24
<i>Acinetobacter sp.</i>	26	26	28	25
<i>Rhodococcus eruthropolis sp.</i>	24	25	29	22
<i>Rhodococcus terrae</i>	28	29	33	26
<i>Thiobacillus thioparus</i>	26	28	34	26
<i>Gallionella sp.</i>	27	25	30	25
<i>Vibrionace</i>	27	28	31	24
<i>Basillus sp.</i>	31	33	30	27
<i>Desulfomaculum sp.</i>	29	30	33	26

Тадқиқот объекти сифатида “Ўзнефтьгазқазибчиқариш” АК тизимидаги нефт конларидан, жумладан Кўкдумалоқ, Ўртабулоқ, Шимолий Ўртабулоқ, Крук, Денгизкўл ва Умид нефт конлари нефти ва нефтни қайта ишлашдаги металл қурилма, дастгоҳ ва асбоб-ускуналарда биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи бактерия ва замбуруғлар турлари ва миқдори аниқланди ҳамда биологик таҳлил қилинди [289; 78].

Ўрганилган намуналар таркибида металл ва пўлат конструкцияларни емириш хусусиятига эга бўлган, биокоррозия жараёнини чақирувчи ва кучайтирувчи микроорганизмлар

Micrococcus, *Acinetobacter*, *Rhodococcus*, *Vibrionace*, *Basillus* sp., *Desulfovibrio* турдаги бактерия ва замбуруғлар миқдори нисбатан юқорилиги аниқланди [290; 291].

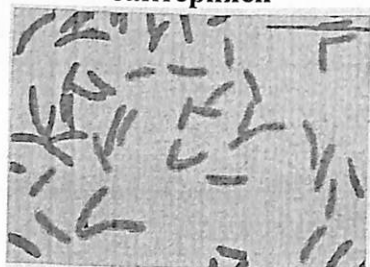
Куйидаги 3.1-3.6-Расмларда Кўкдумалоқ ва Шимолий Ўртабулоқ нефт конлари сув-нефт эмульциялари таркибида мавжуд бўлган айрим микроорганизмларнинг микрофотолари келтирилган (680 марта катталаштирилган) [45].



3.1-Расм. *Rhodococcus* бактерияси



3.2-Расм. *Gallionella* бактерияси



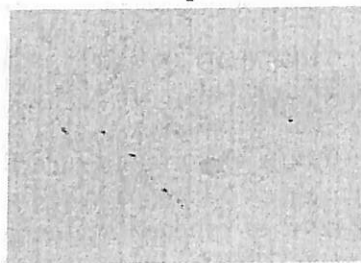
3.3-Расм. *Pseudomonas* бактерияси



3.4-Расм. *Acinetobacter* бактерияси



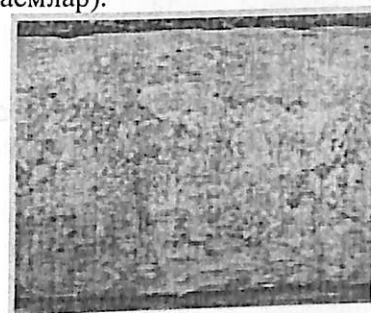
3.5-Расм. *Desulfovibrio* бактерияси



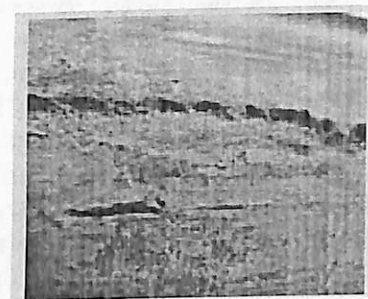
3.6-Расм. *Thiobacillus thioaratus* бактерияси

Изланишлар натижасида нефт конлари металл қувурлари ҳамда қурулмаларидан олинган қиринди намуналарида 100 дан ортиқ углеводород оксидловчи бактериялар штаммлари ажратиб олинди. Уларни ўрганиш натижасида 40 дан ортиғи нефт сифатига ва ускуналарнинг биокоррозиясига таъсир қилиши аниқланди.

Тадқиқотлар асосида нефт деструкциясига сабаб бўлувчи асосий микроорганизмлар- *Micrococcace*, *Pseudomonace*, *Rhodococcace*, *Thiobacillus*, *Acinetobacter* sp. ва *Vibrionace* оиласига, ҳаво муҳитида аэроб коррозияни қўзғатувчи *Gallionella* ва *Vibrionace* темир бактериялари, анаэроб коррозияни қўзғатувчилар эса *Desulfovibrio* ва *Desulfotomaculum* оиласига мансуб сульфатредуцирловчи бактериялар эканлиги аниқланди (3.7-3.9-Расмлар).

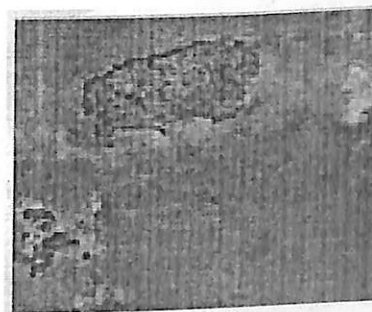


а) умумий кўриниши



В) 130 марта катталаштирилган

3.7 - Расм. Нефт деструкциясига сабаб бўлувчи *Micrococcace* бактерияси

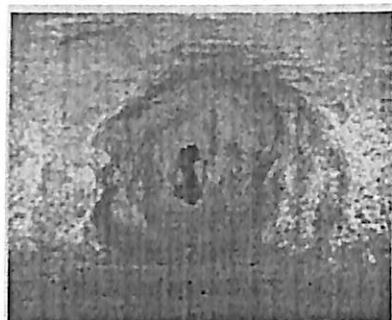
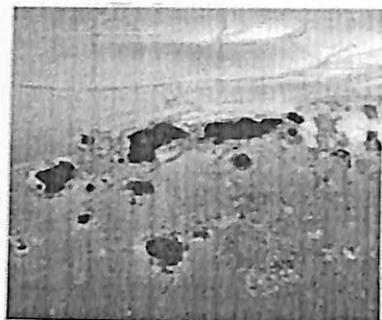


а) умумий кўриниши



В) 130 марта катталаштирилган

3.8 - Расм. Ҳаво муҳитида аэроб коррозияни қўзғатувчи *Vibriace* бактерияси

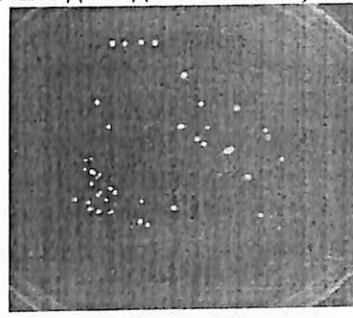


а) умумий кўриниши

б) 130 марта катталаштирилган

3.9 - Расм. Хаво мухитида анаэроб коррозияни кўзгатувчи Desulfotomaculium бактерияси

Синтез қилинган ААС нефт конлари металл ва пўлат қурилмаларининг микроорганизмлар таъсирида емирилишига сабаб бўлувчи бактерия ва замбуруғларга қарши курашувчи биоцидлар сифатида фойдаланилди. Бунда Денгизкўл ва Умид нефт конларидан олинган нефт-сув эмульсиялари ҳажми 250 мл бўлган колбаларга жойланган металл бўлакчаларига 6 ой мабойнида биоингибиторлар сифатида таклиф этилаётган танланган ААС нинг микроорганизмларга таъсир этиши ўрганилди. Тадқиқотлар шуни кўрсатадики ААС нинг биоцидлик хоссалари юқори даражада бўлиб, нефт-сув эмульсиялари таркибидаги микроорганизмларнинг 80-82% миқдорини зарарсизлантириши аниқланди ва улардан нефт микроорганизмларига қарши ингибиторлар сифатида фойдаланиш мумкинлиги исботланди “Нефт саноати труба ўтказгичлари микроблари коррозиясига қарши ингибиторлар яратиш” (ЎЗР ФА Микробиология институти, 11.03.2009 йилдаги далолатнома).



А) биоингибитор қўлланилмаган в) биоингибитор қўлланилган

3.10 - Расм. Танланган ароматик ацетилен спиртларининг металллар биокоррозиясига қарши таъсири

Синтез қилинган ААС– I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII ва уларга турдош бўлган ацетилен бирикмалари: гексин-3-диол-2,5 (XXXXVII), бутин-2-диол-1-4 (XXXXVIII), 1-фенил-3-метил-3-акрилоилбутин-1 (XXXXIX) 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 винил эфирининг (XXXXX) намуналардан ажратиб олинган сульфатредуцирловчи бактериялар нефт саноати қурилмалари биокоррозиясини асосий кўзгатувчиларига таъсири аниқланди.

Олиб борилган тадқиқот натижалари асосида металл ва пўлат конструкцияларнинг биокоррозиясини келтириб чиқарувчи нефт ва нефт маҳсулотлари таркибидаги микроорганизмлар- замбуруғ ва бактерияларга қарши таклиф этилган препаратлар орасида 2,4-дифенилбутин-3-ол-2, 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 ва 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3 ларнинг биоцидлик хоссалари энг фаол эканлиги аниқланди [289].

3.2-Жадвал

Ароматик ацетилен спиртларининг металллар биокоррозиясига қарши микробиологик фаоллиги

Таклиф этилган ингибитор лар	Бактериостатик фаоллик			Бактерицид фаоллик		
	концен- трация, мг/л	бактерия хужайраси,%		концен- трация, мг/л	бактерия хужайраси,%	
		тирик	ўлган		тирик	ўлган
VII	10	0	100	30	0	100
I	40	0	100	30	25	75
II	20	0	100	30	40	60
III	20	8	92	30	43	57
IV	20	12	88	30	56	44
V	20	6	94	60	25	75
VII	20	15	85	60	35	65
VIII	20	25	75	60	50	50
XXXXVII	500	75	25	20000	90	10
XXXXVIII	1000	90	10	5000	88	12
XXXXIX	800	95	5	8000	95	5
XXXXX	700	92	8	6000	76	24

3.3. Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларининг нефт ва нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугурт бирикмаларини ажратиб олувчи препарат сифатида қўлланилиши

Нефт ва табиий газни қайта ишлашда уларни олтингугуртли бирикмаларидан тозалаш, ажратиб олиш, қуриштириш ва истеъмолчиларга жўнатишда фойдаланиладиган ва қўлланиладиган технологик жараёнларни бошқаришда, уни назорат қилишда олтингугурт ва унинг бирикмаларининг салбий таъсир этиши кузатиладиганда [291; 292].

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 қувурлари, қурилмалар ва дастгоҳларни коррозия жараёни келтириб чиқармоқда [293; 294].

Тадқиқот объекти сифатида танланган “Муборакнефтегаз” УШК. тизимида бўлган “Ўртабулоқ”, “Денгизкўл” ва “Хаузақ” 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 мавжудлиги аниқланди [295].

Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи унитар корхонасида “Навоийазот” АЖ да ишлаб чиқарилган ароматик ацетилен спиртлари: 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-дифенилбутин-1-ол-3 нинг винил эфирлари асосида нефт ва нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугурт бирикмаларини ажратиб олувчи препарат сифатида қўлланилди (Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи томонидан 28.03.2016 йилда берилган №30-19/1145 сонли маълумотнома).

Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи унитар корхонаси томонидан олиб борилган тажриба синов натижалари асосида ўрганилган ароматик ацетилен спиртларининг винил эфирлари ёрдамида нефт ва нефт маҳсулотлари таркибидаги элементар олтингугурт, водород сульфид, меркаптанлар, сульфидлар, дисульфидларни комплекс ҳосил қилиш усули орқали ажратиб олиш мумкинлиги ва бу орқали нефт ва нефт маҳсулотларининг сифатини

оширишга ҳамда ёқилғи маҳсулотларининг ёнишидан атроф-муҳитга чиқадиган заҳарли олтингугурт газларининг миқдорини камайтиришга эришилди, аммо маҳсулот таннархининг қимматлиги, олтингугурт бирикмаларини тозалашнинг селективлик даражаси юқори эмаслиги ва саноат миқёсида қўлланганда иктисодий жиҳатдан сарф-харажатларнинг пайдо бўлишига олиб келиши тўғрисида ҳулоса берилган (Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи томонидан 19.10.2013 йилда берилган далолатнома).

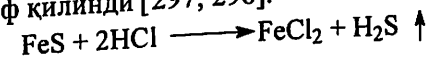
3.4. Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини водород сульфид билан гидросульфидлаш реакцияси

Ўзбекистон Республикаси ғоят муҳим стратегик манбалар, нефт ва газ конденсати ва табиий газ бўйича 155 га 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 50 йилгача қоплаши аниқланган [296].

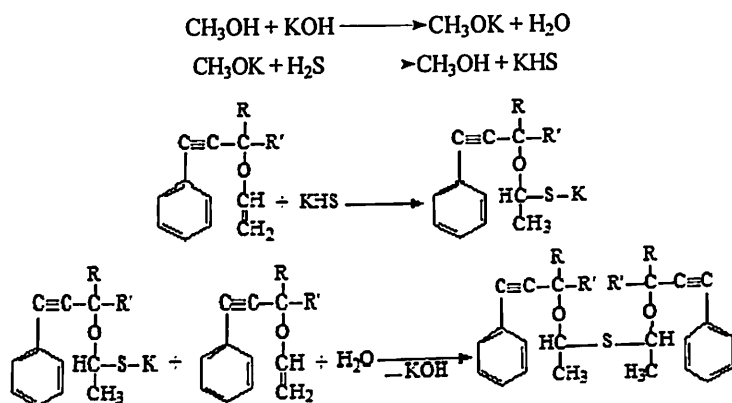
Ушбу ишда синтез қилинган ААС ВЭ ёрдамида нефт ва табиий газ таркибида мавжуд элементар олтингугурт, водород сульфид, меркаптанлар, сульфидлар, дисульфидларни комплекс ҳосил қилиш усули орқали ажратиб олиш мумкинлиги илмий жиҳатдан асослаш орқали нефт ва газ маҳсулотлари сифатини ошириш ҳамда саноатда қимматли мономер ҳисобланган ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларининг олтингугуртли ҳосилаларини синтез қилиш тадқиқ қилинди.

ААС ВЭ ни ишқорий ва кислотали муҳитда нефт ва нефт маҳсулотлари ҳамда табиий газ таркибидаги водород сульфид билан гидросульфидлаш реакцияси олиб борилди ва юқори унум билан ААС тиодигликоллари синтез қилишга эришилди.

Ароматик ацетилен спиртларини ишқорий муҳитда водород сульфид билан гидросульфидлаш реакцияси: Ишқорий муҳитда ААС ВЭ ни Кипп аппаратида FeS га концентранланган хлорид кислота таъсир эттириш орқали олинган водород сульфид билан гидросульфидлаш жараёни адабиёт манбааларига таянган ҳолда қуйидагича тақлиф қилинди [297; 298].



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



ААС ВЭ гидросульфидлаш реакциясида маҳсулот ҳосил бўлиш унумига ҳарорат, реакция давомийлиги, эритувчи ва катализаторлар табиати таъсири тизимли ўрганилди.

ААС тиодигликол эфирларини 10 соат давомидида этанол эритмасида синтез қилишда маҳсулот унумига ҳарорат ва катализаторлар— NaOH ва КОН нинг таъсири тадқиқ қилинди.

Жадвалдан кўриниб турибдики, фойдаланилган катализаторлар орасида асослилиги нисбатан юқори бўлган калий ишқори қўлланилган ҳолатларда барча ҳароратларда маҳсулот унуми натрий ишқорига 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. NaHS га нисбатан KHS ААС ВЭ молекулалари билан бирикиш реакциясига осон ва тез киришиб дастлаб оралик металл комплексларга айланади ва у сув таъсирида гидролизланиб системадаги ААС ВЭ билан 2-метил-4-фенилбутин-3-тиодигликол эфири (XXXX), 3-метил-1-фенилпентин-1-тиодигликол эфири (XXXI), 3-метил-1-фенилгексин-1-тиодигликол эфири (XXXXII), 3-этил-1-фенилпентин-1-тиодигликол эфири (XXXXIII), 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-тиодигликол эфири (XXXXIV), 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-тиодигликол эфири (XXXXV) ва 2,4-дифенилбутин-3-тиодигликол эфирларига (XXXXVI) айланади. Эритмада қолган КОН яна эритувчи метанол билан алькоголят ҳосил қилиб, реакциясининг боришини тезлаштиради, бу эса маҳсулот унумининг ортишига олиб келади.

Ҳарорат, °C	Ароматик ацетилен спиртлари тиодигликол эфирлари унуми, %					
	XXXX	XXXXI	XXXXII	XXXXIII	XXXXIV	XXXXV
Катализатор – NaOH						
20	60,1	54,3	51,0	48,6	47,6	45,5
30	63,4	58,4	55,0	52,8	53,5	52,0
40	62,0	57,9	54,5	51,0	52,9	50,4
Катализатор – КОН						
20	76,3	70,2	68,4	63,0	59,8	56,3
30	82,7	76,4	72,0	67,8	64,6	62,7
40	80,1	75,5	70,0	66,0	64,1	61,5

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.

Олинган натижалардан кўриниб турибдики фойдаланилган ААС ВЭ молекуласида ароматик ҳалқа мавжуд бўлган бирикмаларнинг H₂S билан бирикиш реакциясининг осон бориши, қўшимча реакциялар ва оралик маҳсулотларнинг ҳосил бўлиш микдори камлиги туфайли тиодигликоллар унуми, фенил гуруҳи сақламаган ААС ВЭ ларига қараганда нисбатан максимум ўтиши кузатилди [299].

ААС ВЭ гидросульфидлаш жараёни 6 – 8 соат интервалларда, турли хил эритувчилар иштирокида олиб борилди ва уларнинг маҳсулот ҳосил бўлишига таъсир қилиши ўрганилди.

3.4-Жадвал

Маҳсулот унумига реакция давомийлиги ва эритувчилар табиати таъсири (ҳарорат 30 °C, катализатор КОН)

Реакция давомии, соат	Ароматик ацетилен спиртлари тиодигликол эфирлари унуми, %						
	XXXX	XXXXI	XXXXII	XXXXIII	XXXXIV	XXXXV	XXXXVI
Эритувчи – диэтилэфир							
6	31,1	27,7	25,0	24,4	23,5	22,2	38,2
8	36,4	33,4	32,0	31,3	30,7	27,3	43,5
10	48,3	42,3	41,0	39,8	39,0	34,6	54,0
12	44,0	37,5	35,4	33,5	31,0	29,0	47,6
Эритувчи – этанол							
6	63,3	59,1	56,6	53,4	52,2	44,5	67,5
8	69,9	66,6	62,3	59,7	58,1	52,0	73,0
10	82,7	76,4	72,0	67,8	64,6	62,7	85,3
12	74,0	70,1	67,4	63,2	61,4	55,0	75,0
Эритувчи – метанол							
6	71,0	67,0	64,1	62,8	62,0	54,1	74,8
8	75,7	73,0	71,4	68,8	67,1	58,3	79,9
10	89,0	81,5	78,3	77,0	75,5	71,4	91,2
12	77,0	74,8	73,6	72,2	71,0	61,3	83,0

Жадвалда келтирилган илмий-тадқиқот натижаларига кўра ААС ВЭ ишқорий муҳитда каталитик гидросульфидлаш реакцияси метанол эритмасида олиб борилганда энг юқори унум билан олтингургуртли ҳосилалар синтез қилишга эришилди. Маълумки, ишқорларнинг диэтилэфирда эрувчанлиги жуда пастлиги сабабли ушбу реакцияда ҳам тиодигликоллар кам миқдорда ҳосил бўлган, этанол ва метанолда эса ишқорлар осон эрийди ва жараённинг бориши учун каталитик фаол алькоголятлар ҳосил қилади ва улар H_2S билан таъсирлашиб винил эфирлар молекуласидаги қўшбоғнинг п-боғига хужум қилувчи, барқарор металлларнинг гидросульфидларини ҳосил қилади. Гидросульфидлар эса винил ҳосилалар билан бирикиш реакциясига осон киришиб, юқори унум билан тиодигликол эфирларга айланади.

ААС ВЭ гидросульфидлаш жараёнида уларнинг тиодигликоллари катализатор сифатида КОН ишқори қўлланилганда энг юқори унум билан чиқиши аниқланди.

3.5-Жадвал

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

Катализатор миқдори %	Ароматик ацетилен спиртлари тиодигликол эфирлари унуми, %						
	XXXX	XXXXI	XXXXII	XXXXIII	XXXXIV	XXXXV	XXXXVI
Эритувчи – этанол							
10	46,3	42,4	41,8	41,0	39,3	35,0	51,3
20	70,5	62,0	60,3	58,7	55,8	49,6	76,4
30	82,7	76,4	72,0	67,8	64,6	62,7	85,3
40	78,5	69,0	68,6	64,0	60,1	58,0	80,7
Эритувчи – метанол							
10	49,8	45,0	44,4	44,1	43,5	39,5	57,9
20	79,1	75,0	73,8	73,0	71,0	64,3	84,6
30	89,0	81,5	78,3	77,0	75,5	71,4	91,2
40	86,0	77,2	76,0	74,8	73,6	65,7	88,4

Унга кўра катализатор КОН массаси винил эфир массасига нисбатан 10 – 40% оралиғида ААС ВЭ гидросульфидлаш реакцияси олиб борилганда маҳсулот унуми этанолга нисбатан метанол эритмасида юқори чиқиши кузатилди. Масалан, катализатор миқдори 20% қилиб олинганда этанол эритмасида молекуласида ароматик спиртларнинг тиодигликоллари XXXX– 70,5; XXXXI– 62,0; XXXXII– 60,3; XXXXIII– 58,7; XXXXIV– 55,8; XXXV– 49,6 ва XXXXVI– 76,4% унум билан ҳосил бўлган бўлса, метанол эритмасида эса мос равишда XXXX– 8,6; XXXXI– 13,0; XXXXII– 13,5; XXXXIII– 14,3; XXXIV– 15,2; XXXV– 15,3 ва XXXXVI– 8,2% юқори унум билан чиқиши кузатилди. Метанол эритмасида H_2S нинг эфирлар билан таъсирлашуви катализатор миқдори винил эфирлар массасига нисбатан 30% қилиб танланганда мос равишда (XXXX-XXXXVI) энг юқори 89,0; 81,5; 78,3; 77,0; 75,5; 71,4 ва 91,2% унум билан тиодигликол эфирлари синтез қилинди ва жараён учун энг муқобил шароит қилиб танланди. Катализатор миқдори яна 10% га оширилса ААС ВЭ нинг оралиқ металл комплекслари, ацетиленидлар ва ортикча алькоголятлар ҳосил бўлиши натижасида маҳсулот унуми қисман камаяди. Жараёнда алькоголятлар миқдорининг ошиб кетиши, реакция боришини

кийинлаштирибгина қолмай, кўп миқдорда эритувчи сарфланишига олиб келади ҳамда системадан тиодигликол эфирлари ажратиб олиш ва тозалашга тўсқинлик қилади.

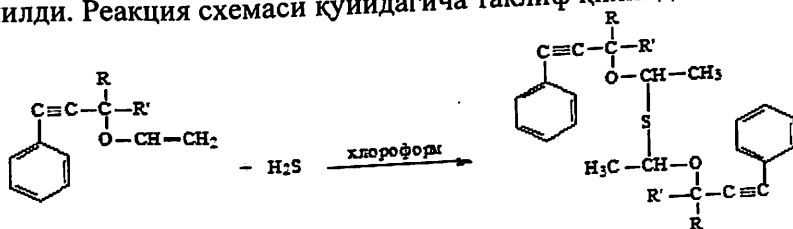
Синтез қилинган маҳсулотларнинг квант-кимёвий хоссалари, тузилиши ва тозалиги физик-кимёвий усуллар ёрдамида ўрганилди, таркиби элемент анализ қилинди.

3.6-Жадвал

Ароматик ацетилен спиртлари тиодигликол эфирларининг элемент таҳлили натижалари

Моддалар	Брутто формуласи	Молекул яр массаси, г/моль	Аниқланган, %				Ҳисобланган, %			
			C	H	O	S	C	H	O	S
XXXX	C ₂₆ H ₃₀ O ₂ S	406,580	76,81	7,44	7,87	7,89	76,73	7,28	7,98	8,01
XXXXI	C ₂₈ H ₃₄ O ₂ S	434,633	77,38	7,88	7,36	7,38	77,28	7,74	7,46	7,52
XXXXII	C ₂₈ H ₃₄ O ₂ S	462,686	77,88	8,28	6,92	6,93	77,68	8,36	6,76	7,20
XXXXIII	C ₂₈ H ₃₄ O ₂ S	462,686	77,88	8,28	6,92	6,93	77,80	8,16	6,90	7,14
XXXXIV	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
XXXXV	C ₃₂ H ₄₂ O ₂ S	490,739	78,32	8,63	6,52	6,53	76,87	9,60	6,56	6,97
XXXXVI	C ₃₆ H ₃₄ O ₂ S	530,718	81,47	6,46	6,03	6,04	81,43	6,43	6,07	6,07

Ароматик ацетилен спиртлари винил эфирларини кислотали муҳитда водород сульфид билан гидросульфидлаш реакцияси: ААС ВЭ молекуласида кўшбоғ сақлаганлиги сабабли уларнинг кимёвий хоссалари турли-туман бўлади, жумладан Марковников қондасига мос равишда H₂S билан кислотали муҳитда бирикиш реакциясига киришиб, юқори унум билан ААС тиодигликол эфирлар ҳосил қилади. Ароматик ацетилен спиртлари (I- VII) винил эфирларини кислотали муҳитда гидросульфидлаш жараёни эритувчи хлороформ иштирокида 20 – 60 °C ҳароратда турли хил вақт давомида ўрганилди. Реакция схемаси қуйидагича таклиф қилинди.



Бунда винил эфирларнинг полимерланиб кетмаслиги учун гидрохинон қўлланилди, бунда гидрохинон ароматик ацетилен спиртларининг винил эфирлари билан кучсиз донор-акцептор боғ орқали боғланган комплексга айланиб, унинг водород сульфид билан реакциясининг бориши учун фаоллашган марказ ҳосил қилади ва тиодигликол эфирларининг ҳосил бўлиш самарадорлигини 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 эфирларнинг гидролизланишини олдини олиш мақсадида катализатор сифатида концентрланган сульфат кислотадан фойдаланилди. Реакцияда водород сульфид эритмаси винил эфирлар билан таъсирлашиб тиодигликолларга айланиш баробарида, эритмада ортиқча сув пайдо бўлиб винил эфирларни гидролизлаб, қисман спиртларга айланади, концентрланган сульфат кислота эса сувни ўзига тортиб олиб Дина Старка пробиркасига йиға бошлайди, бу эса жараёни боришини бошқариш, назорат қилиш имкониятини беради ва маҳсулот унумининг ортишига олиб келади.

3.7-Жадвал

Маҳсулот унумига ҳарорат ва реакция давомийлиги таъсири (эритувчи хлороформ, катализатор конц. H₂SO₄)

Реакция давомийлиги, соат	Ароматик ацетилен спиртлари тиодигликол эфирлари унуми, %						
	XXXX	XXXXI	XXXXII	XXXXIII	XXXXIV	XXXXV	XXXXVI
ҳарорат, 20 °C							
4	26,3	20,2	18,8	16,2	14,8	12,5	32,4
6	37,6	31,3	29,7	27,2	26,3	19,8	41,6
8	31,4	24,3	23,0	21,4	19,3	17,0	36,0
ҳарорат, 40 °C							
4	45,5	33,4	32,2	30,6	28,8	25,4	52,0
6	54,3	47,5	45,8	41,9	41,3	38,4	57,3
8	49,4	37,6	35,4	33,7	32,4	30,7	54,3
ҳарорат, 60 °C							
4	36,1	29,2	27,0	22,0	20,7	15,0	39,9
6	43,8	38,0	36,0	34,5	33,4	31,0	49,1
8	38,4	32,4	31,1	29,6	27,6	25,8	40,7

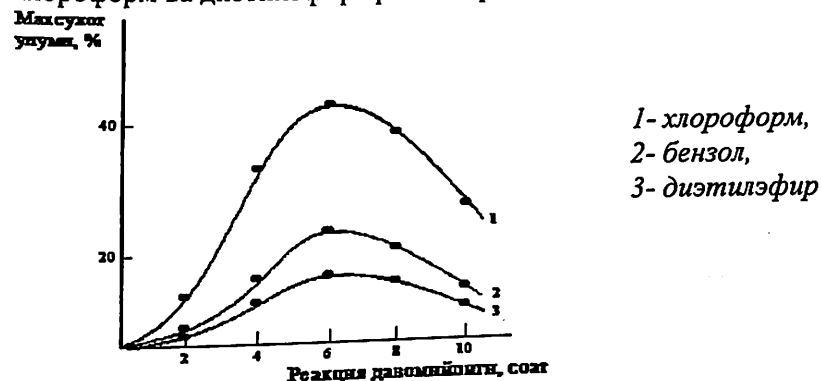
Кислотали муҳитда ААС ВЭ водород сульфид билан реакциясида маҳсулот унумига реакция давомийлиги ва ҳарорат таъсири ўрганилди. Эритувчи сифатида хлороформ, катализатор конц. H_2SO_4 дан фойдаланилди. Реакция 4÷8 соат, 20 ÷ 60 °C ҳарорат интервалларида олиб борилди.

Тадқиқот натижалари таҳлил қилинганда реакция давомийлиги 4 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 60 °C да кўтарилганда системадан эритувчи микдорининг камайиши натижасида ААС ВЭ полимерланиши ва қисман гидролизга учраши ҳисобига тиодигликолар унумида камайиш, қўшимча маҳсулотлар- спиртлар, альдегидлар, олтингугурт ва полимерланиб қолган (смоласимон) винил эфирларнинг микдорида ўсиш кузатилди. Жараёнда ҳосил бўладиган оралик ва қўшимча маҳсулотларни қайта ишлаш ва бошланғич маҳсулотларни ажратиб олиш мураккаб технологик жараёнларни талаб қилиб, синтез қилинган маҳсулотларнинг таннархини ошиб кетишига, кутилаётган иқтисодий самарадорлигининг камайишига олиб келди.

Реакция давомийлигининг жараёнга таъсирини қуйидагича изоҳлаш мумкин. Жараён 6 соатда олиб борилганда барча ҳароратларда унумининг юқори чиқиши аниқланди, реакция давомийлиги 8 соатда олиб борилганда эса ААС ВЭ полимерланиши ва ҳосил бўлган тиодигликолар системада ҳосил бўлган оралик маҳсулотлар билан аралашган ҳолатда узоқ вақт қолиб кетиши натижасида смоласимон массага айланиб қолади. Смоласимон массанинг таркиби турли физик-кимёвий усуллар ёрдамида ўрганилди, аммо ундан тоза бирикмаларни ажратиб олиш самарадорлиги жуда паст (6-9%) бўлганлиги сабабли чиқинди маҳсулот сифатида қаралди.

Танланган ААС ВЭ молекуляр массаси ва углерод атомлари сони ортиб бориши уларнинг фазовий таъсири этиши натижасида водород сульфиднинг бирикиши қийинлашиши ҳисобига ААС тиодигликол эфирлари унуми камайиб борди. Масалан, ҳарорат 40 °C да реакция 8 соатда олиб борилганда XXXX– 49,4; XXXXI– 37,6; XXXXII– 35,4; XXXXIII– 33,7; XXXXIV– 32,4; XXXXV– 30,7 ва XXXXVI– 54,3% унум билан синтез қилинди.

Ушбу жараёнда эритувчилар таъсири муҳим аҳамият касб этишини ҳисобга олган ҳолда гидросульфидлаш реакцияси бензол, хлороформ ва диэтилэфир эритмаларида олиб борилди (3.11-Расм).



3.11- Расм. 2-Метил-4-фенилбутин-3-ол-2 винил эфири унумига реакция давомийлиги ва эритувчилар табиати таъсири (катализатор H_2SO_4 , ҳарорат 60 °C)

Расмда тасвирланишича намуна сифатида олинган 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 винил эфирини кислотали муҳитда гидросульфидлаш реакциясида танланган эритувчилар орасида кутбилиги юқори бўлган, мустаҳкам комплекслар ҳосил қилмайдиган апротон эритувчи- хлороформда маҳсулот унуми максимум (43,8%) чиқиши кузатилди. Донор-акцептор комплекслар ҳосил қиладиган бипольяр эритувчи диэтилэфирда эса тиодигликол эфири 17,6%, бензолда эса 23,8% унум билан синтез қилинди.

Тадқиқот натижалари асосида ААС ВЭ кислотали муҳитда гидросульфидлаш реакцияси учун муқобил шароит қилиб ҳарорат 40 °C, реакция давомийлиги 6 соат, эритувчи хлороформ, бошланғич моль микдори 1:5 нисбатда олинган ҳолат танланди. Бунда ААС моль микдори XXXX– 54,3; тиодигликол эфирлари мос равишда энг максимум: XXXXI– 47,5; XXXXII– 45,8; XXXXIII– 41,9; XXXXIV– 41,3; XXXXV– 38,4 ва XXXXVI– 57,3% унум билан синтез қилинди [300].

Хулоса қилиб ААС ВЭ гидросульфидлаш реакцияси кислотали муҳитга нисбатан ишқорий шароитда олиб борилганда маҳсулот унумининг юқори чиқиши, маҳсулот ҳосил бўлиши учун қулай шароит яратиб берадиган катализатор ва эритувчиларнинг ўрни ҳамда табиати муҳим хусусиятга эгалиги тажриба натижалари кўрсатиб турибди.

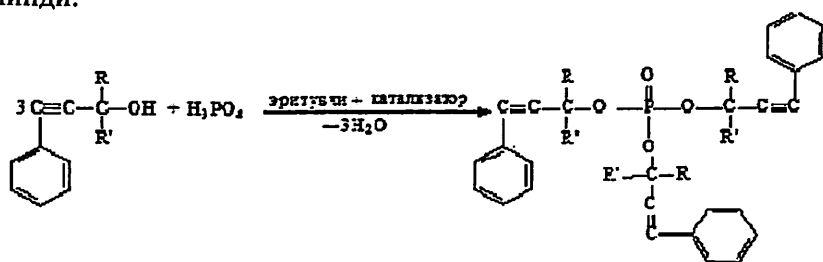
Синтез қилинган ААС тиодигликол эфирлари резина ва резина маҳсулотларининг паст ҳароратда букилувчанлигини оширувчи оралик тикувчи агент сифатида қўллашга тавсия этилди.

3.5. Ароматик ацетилен спиртлари асосида нефт-газни қайта ишлаш корхоналари оқава сувларини қатлам ҳосил қилувчи компонентлардан тозаловчи ингибиторлар олиш

Саноат оқава сувлари қаттиқлигини келтириб чиқарувчи металллар – Ca^{2+} , Mg^{2+} ва Ba^{2+} нинг ионлари, сульфат, карбонат, гидрокарбонат, гидрофосфат, цианид ва фосфат ионлари билан таъсирлашиши натижасида нефт ва газни қайта ишлаш корхоналарида қўлланиладиган турли хил қувурлар, қурилмалар ва дастгоҳларнинг ички қисмида туз қатламлар ҳосил қилиб, уларнинг ишчи ҳолатига салбий таъсир этади.

Ароматик ацетилен спиртларининг фосфат эфирлари асосида нефт-газ саноати оқава сувлари қаттиқлигини келтириб чиқарувчи компонентларга қарши курашувчи қуйидаги ААС – 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2, 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3, 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 ва 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 ларнинг фосфат эфирлари синтез қилинди. Реакция схемаси қуйидагича таклиф қилинди.

Нефт ва газни қайта ишлаш корхоналаридаги металл ва пўлат конструкцияларида туз қатлам ва қуйқа ҳосил қилувчи компонентларга қарши 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2, 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3, 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 ва 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 лар фосфат эфирларининг таъсири тадқиқ қилинди.



Тадқиқот объекти сифатида “Ўзнефтьгазқазибчиқариш” АК га қарашли “Муборакнефтьгаз” УШК нинг бир нечта нефт конларининг

нефтни қазиб олиш ва қайта ишлаш металл қурилмалари ва қувурларида оқава сувлар таъсирида ҳосил бўладиган туз қатламларга қарши оловли қайта тиклаш қурилмасида тажриба синов ишлари олиб борилди.

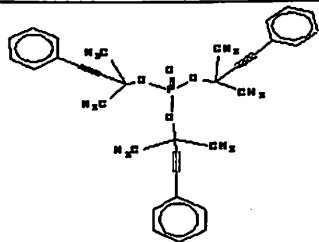
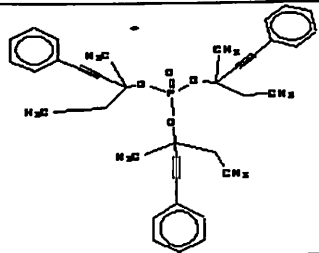
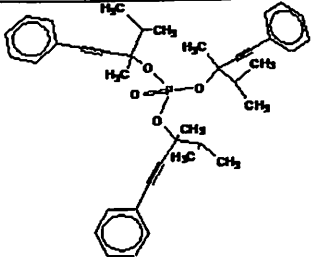
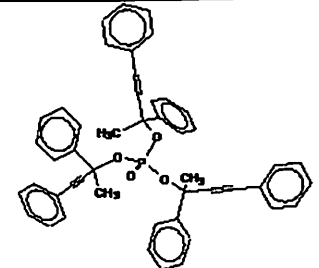
Бунда танланган минтақалар сувлари қаттиқлиги 2 мг/л дан 25 мг/л ни ташкил этиши аниқланди. Жумладан, “Жанубий Кемачи” нефт кони айланма оқава сувларидан намуналар олиниб, уларнинг қаттиқлиги ўрганилди. Танланган ингибиторларнинг турли концентрацияли эритмалари асосида тажрибалар олиб борилди.

Натижалар шуни кўрсатдики, металл қурилмаларидан олинган туз қатлам ҳосил қилувчи намуналарга қарши таклиф этилган препаратлар таъсирчанлигининг фаоллиги, уларнинг оқава сувлар таркибидаги металл катионларини ўзида сақлаб қолиш селективлигининг юқорилиги аниқланди. Бунда оқава сувлар таркибидаги минерал тузлар ААС фосфатли эфирлари билан таъсирлашиб, комплекслар ҳосил қилиши кузатилди. Жумладан ўрганилган 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2, 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3, 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 ва 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 ларнинг фосфатли эфирлари миқдори 10,0 мг/л олинганда 30,5 – 44,3%; 15,0 мг/л эса 41,0 – 50,8% ва ароматик ацетилен спиртлари фосфатли эфирларидан 25,0 мг/л миқдорда фойдаланилганда 52,8 – 59,4% оралиғида саноат оқава сувлари таркибидан металлларни ушлаб қолиши кузатилди.

Танланган ингибиторлар орасида 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 нинг фосфатли эфирларининг ингибиторлик хусусияти нисбатан юқори эканлиги аниқланди.

Олиб борилган тажриба синов натижалари асосида маҳаллий хомашёлар асосида ишлаб чиқарилган 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2, 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3, 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 ва 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 ларнинг фосфатли эфирларидан нефт ва газни қайта ишлаш корхоналари металл қурилмаларида туз қатлам ҳосил қилувчи компонентларга қарши ингибитор сифатида фойдаланиш мумкинлиги тўғрисида хулоса қилинди (“Муборакнефтьгаз” УШК нинг Жанубий Кемачи нефт кони томонидан берилган 10.12. 2015 йилдаги далолатнома).

Туз қатлам ҳосил бўлишига қарши курашувчи препаратлар сифатида таклиф этилаётган ингибиторларнинг айрим хусусий тавсифлари

Брутто формула-си	Структура формуласи	Моле-куляар массаси г/моль	$T_{\text{суюқ}}^{\circ\text{C}}$	n_D^{20}	d_4^{20} г/см ³	Ди-поль момен-ти
$C_{33}H_{33}O_4P$		524,586	164,6	1,17	1,593	1,685
$C_{36}H_{39}O_4P$		566,666	170,0	1,14	1,582	1,325
$C_{39}H_{45}O_4P$		608,745	182,3	1,11	1,571	1,232
$C_{48}H_{39}O_4P$		710,794	196,4	1,23	1,660	1,857

ХУЛОСА

Монографияда дунёдаги охирги 15-20 йил давомида олиб борилган илмий тадқиқотлар асосидаги маълумотлар таҳлил қилинган. Бунда асосан ацетилен бирикмалари ва улар асосида борадиган классик реакциялар бўйича турли туман янги органик бирикмаларни синтез қилиш усуллари баён этилган. молекуласида карбонил гуруҳи сақлаган альдегид ва кетонларнинг ацетилен углеводородлари билан реакциялари таҳлил қилинган бўлиб, маҳсулот унумига жараёнда фойдаланилган катализатор ва эритувчиларнинг роли таъсирлари келтирилган, бошланғич моддаларнинг табиати, уларнинг тузилиши ва молекуласидаги радикаллар сони ва уларнинг занжирда жойлашувининг жараён боришига таъсирлари таҳлил қилинди.

Ароматик ацетилен спиртларини Фаворский усулида суюқ аммиак иштирокида, шунингдек Гринъяр-Иоич ва биринчи марта диазотирлаш реакциялари бўйича синтез қилиш мумкинлиги кўрсатиб берилди, илмий изланишлар, эксперимент натижалари ва назарий қонуниятлар илмий жиҳатдан асослаб берилди.

Карбонил гуруҳи углероди атрофида ҳажмдор радикалларнинг пайдо бўлиши ва уларда умумий энергиянинг камайиб бориши билан спиртларни синтез қилиш жараёни қийинлашиб бориши, натижада спиртларнинг иссиқлик энергияси юқори бўлиб, бу эса фаол марказларни ҳосил бўлиши ҳисобига реакцияда қўшимча маҳсулотларнинг пайдо бўлиш сабаблари илмий асосланган.

Карбонил гуруҳи углероди атрофида жойлашган радикаллар табиати ва радикалларнинг фазовий таъсир хоссасига кўра альдегид ва кетонларнинг фенилацетилен билан таъсирлашиш ва спиртларнинг ҳосил бўлиш самарадорлик қатори келтириб берилган.

Илк бор ароматик ацетилен спиртларининг винил эфирларининг водород сульфид ишқорий ва кислотали муҳитда гидросульфидлаш реакцияси ўрганилган ва уларнинг тиодигликол эфирлари синтези келтирилган ва бунда гидросульфидлаш реакцияси кислотали муҳитга нисбатан ишқорий шароитда олиб борилганда маҳсулот унумининг юқори чиқиши, маҳсулот ҳосил бўлиши учун қулай шароит яратиб берадиган катализатор ва эритувчиларнинг ўрни ҳамда табиати муҳим хусусиятга эгалиги тажриба натижалари асосида кўрсатиб берилган.

Илк бор Гринъяр-Иоич усулида спиртлар ишлаб чиқариш технологияси ва жараёнда ҳосил бўладиган қўшимча маҳсулотлар турлари аниқланган.

Ароматик ацетилен спиртларининг нефт ва газни қайта ишлаш корхоналарида фойдаланилаётган металл курилмаларда биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи микроорганизмлар- бактерия ва замбуруғларга қарши антикоррозион хоссалари, ароматик ацетилен спиртларнинг винил эфирлари асосида нефт ва нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугурт бирикмаларини ажратиб олувчи ингибитор сифатида, фосфатли эфирларидан нефт ва газни қайта ишлаш корхоналари металл курилмаларида туз қатлам ҳосил қилувчи компонентларга қарши ингибитор сифатида фойдаланиш мумкинлиги тўғрисидаги натижалар баён қилинган.

Фойдаланилган адабиётлар

1. Каримов И.А. Она юртимиз бахту икболи ва буюк келажаги йўлида хизмат қилиш – энг олий саодатдир: – Тошкент.: Ўзбекистон, 2015. – 258 б.
2. Glib S.O., Arenz M.M., Heiz U.P. The polymerization of acetylene on supported metal clusters // Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2006. №32. – P. 1441-1448.
3. Михалева А.И., Гусарова Н.К. Ацетилен: Реакции и производные: – Иркутск.: Оттиск, 2006. –С. 231.
4. Сосновский В.Я. Реакция Гриньяра // Соросовский образовательный журнал, 1999, №6. – С. 47-53.
5. Трофимов Б.А. Наследие академика А.Е. Фаворская в современном органическом синтезе: Иркутск.: Академия. 2014. –С. 480.
6. Temkin O.N. Acetylene chemistry: "Acetylene Tree" in Organic Synthesis on the Eve of XXI Century // Journal Sorosov of Science, 2001. №6. – P. 326-348.
7. Gloria M.A., Nino R.U., Emilia S.I. Gold (I)-Catalyzed Hydration of 1,2-Diphenylacetylene // Journal of Chemical Theory and Computation, 2010. №6. –P. 2782-2789.
8. Абакумова Н.А., Быкова Н.Н. Органическая химия и основы биохимии: Тамбов.: Университет, 2010. –С. 634.
9. Frignani A., Monicelli C., Zicchi F., Trabanelli K. Acetylenic alcohols as inhibitors of iron acid corrosion// International Journal Corrosion Scale Inhibitors, 2014, №3. – P. 105-109.
10. Meneses M.A. Valley L.M. Temperature dependence of corrosion inhibitors of steels used oil well stimulation using acetylenic compound and halide ion salt mixtures//Brazilian Journal of Petroleum and Gas, 2007. №1. – P. 8-15.
11. Krygev P. Alternative Energy Recounes: The Quest for Sustainable Energy // Angewandte Chemie International Edition, 2006, №12. – P. 46-52.
12. Branislav H. Mautner A. An overview of low cytotoxic alternatives to (meth)acrylates: vinyl esters and vinyl carbonates // Journal Polymer Science, 2013, №51. – P. 203-212.
13. Kemp V.N. Biodiesel: Basics and Beyond:– Ontario.: Education, 2006. – P. 930.
14. Бидусенко И.А. Реакции третичных пропаргиловых спиртов в суперосновных средах: – Иркутск.: Океан. 2013. –С. 360.
15. Kamel B.I., Larkem B.N., A Novel strategy for the synthesis of catena compounds via macrocyclic cyclopentadienone // Journal of Girrent

Илк бор Гринъяр-Иоич усулида спиртлар ишлаб чиқариш технологияси ва жараёнда ҳосил бўладиган қўшимча маҳсулотлар турлари аниқланган.

Ароматик ацетилен спиртларининг нефт ва газни қайта ишлаш корхоналарида фойдаланилаётган металл қурилмаларда биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи микроорганизмлар- бактерия ва замбуруғларга қарши антикоррозион хоссалари, ароматик ацетилен спиртларнинг винил эфирлари асосида нефт ва нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугурт бирикмаларини ажратиб олувчи ингибитор сифатида, фосфатли эфирларидан нефт ва газни қайта ишлаш корхоналари металл қурилмаларида туз қатлам ҳосил қилувчи компонентларга қарши ингибитор сифатида фойдаланиш мумкинлиги тўғрисидаги натижалар баён қилинган.

Фойдаланилган адабиётлар

1. Каримов И.А. Она юртимиз бахту иқболи ва буюк келажаги йўлида хизмат қилиш – энг олий саодатдир: – Тошкент.: Ўзбекистон, 2015. – 258 б.
2. Glib S.O., Arenz M.M., Heiz U.P. The polymerization of acetylene on supported metal clusters // Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2006. №32. – P. 1441-1448.
3. Михалева А.И., Гусарова Н.К. Ацетилен: Реакции и производные: – Иркутск.: Оттиск, 2006. –С. 231.
4. Сосновский В.Я. Реакция Гриньяра // Соросовский образовательный журнал, 1999, №6. – С. 47-53.
5. Трофимов Б.А. Наследие академика А.Е. Фаворская в современном органическом синтезе: Иркутск.: Академия. 2014. –С. 480.
6. Temkin O.N. Acetylene chemistry: "Acetylene Tree" in Organic Synthesis on the Eve of XXI Century // Journal Sorosov of Science, 2001. №6. – P. 326-348.
7. Gloria M.A., Nino R.U., Emilia S.I. Gold (I)-Catalyzed Hydration of 1,2-Diphenylacetylene // Journal of Chemical Theory and Computation, 2010. №6. –P. 2782-2789.
8. Абакумова Н.А., Быкова Н.Н. Органическая химия и основы биохимии: Тамбов.: Университет, 2010. –С. 634.
9. Frignani A., Monicelli C., Zicchi F., Trabarelli K. Acetylenic alcohols as inhibitors of iron acid corrosion// International Journal Corrosion Scale Inhibitors, 2014, №3. – P. 105-109.
10. Meneses M.A. Valley L.M. Temperature dependence of corrosion inhibitors of steels used oil well stimulation using acetylenic compound and halide ion salt mixtures//Brazilian Journal of Petroleum and Gas, 2007. №1. – P. 8-15.
11. Krygev P. Alternative Energy Recourses: The Quest for Sustainable Energy // Angewandte Chemie International Edition, 2006, №12. – P. 46-52.
12. Branislav H. Mautner A. An overview of low cytotoxic alternatives to (meth)acrylates: vinyl esters and vinyl carbonates // Journal Polymer Science, 2013, №51. – P. 203-212.
13. Kemp V.N. Biodiesel: Basics and Beyond:– Ontario.: Education, 2006. – P. 930.
14. Бидусенко И.А. Реакции третичных пропаргиловых спиртов в суперосновных средах: – Иркутск.: Океан. 2013. –С. 360 .
15. Kamel B.I., Larkem B.N., A Novel strategy for the synthesis of catena compounds via macrocyclic cyclopentadienone // Journal of Girrent

- Research in Chemistry and Pharmaceutical Sciences, 2015. № 2(12). – P. 46-50.
16. Темкин О.Н. Химия ацетилена // Соросовский образовательный журнал, 2001. Т.7., №6. – С. 32–41.
 17. Radionova E.G., Federova O.V., Ninjva Yu.A., Charushin V.N. Synthesis of pod ands with dihydropyrimidine fragments based on polyether with terminal acetoacetamide groups // Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2015. №5. – P. 478-482.
 18. Kunitake T., Negishi E., Ikariya T., Suzuki K., Tamao K., Hitamoto M. АСТА-С. Creation of Advanced for the Sustainable Manufactured at Low Energy, Low Enviromental Load // Japan Science and Technology, 2015, ;6. – P. 32-36.
 19. Дембицкий В.М., Толстиков Г.А. Природные галогенированные органического соединения:– Новосибирск.: Сибирь, 2003. –С. 543.
 20. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Майсейчук К.Л., Поткин В.И. Третичные ацетиленовые спирты на основе 1-октадецина // Журнал органической химии, 2002. №3. – С. 1144-1147.
 21. Паршина Л.Р., Соколянская Л.В., Носырева В.В., Скоттхейм Т.Т., Зефиоров Н.С., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединения к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. Анионы олигоэтиленгликолей и их монометилowych эфиров// Журнал органической химии, 1999. №2. – С. 222-224.
 22. Гусаров Н.К., Михалева А.И., Шмидт Е.Ю., Малкина А.Г. Химия ацетилена: – М.: Наука, 2013. –С. 223.
 23. Gusarova N.K., Ivanova N.I., Konovalova N.A. Non-cataiyezed, atom-economic, high-yield synthesis of tertiary alpha-hydroxyphosphane selenides // Synthesis, 2006. №24. – P. 4162-4164.
 24. Yin N.S., Dingli Y.L., Iwasaki T.J., Agura K.X., Maegawa Y.Ch., Mashima C.O. General procedure for the coupling reaction to synthesis *ter*-propargyl alcohols // European Journal Chemistry, 2010, № 16. – P. 1567-1569.
 25. Ержанов К.Б., Визер С.А., Курманкулов Н.Б. Научный вклад лаборатории химии физиологический активных соединений в развитие химии ацетиленовых и гетероциклических соединений // Химический журнал Казахстана, 2005. №4. – С. 216-224.
 26. Минбаев Б.О., Ергалиева А.Е. О Взаимодействии пропаргилового спирта и его эфиров с метилциклопропилкетонem в условиях реакции Фаворского // Вестник Казахский Национальный Технический университет, 2015. №4. – С. 497-499.
 27. Сахаров А.М., Ильин В.В., Русак В.В. Экстракционная очистка дегидронеролидона от геранилацетона // Журнал Химическая технология, 2004. № 1. – С. 21-23.
 28. Schlatter A., Kundu M., Woggon W. Enantioselective reduction of aromatic and aliphatic ketones catalyzed by ruthenium complexes attached to β -cyclodextrin // Angewandte Chemie International Edition, 2004, Vol. 43, №48. – P. 6731-6734.
 29. Медведева А.С. Спонтанная гидратация карбонильной группы замещенных пропионалей в водной среде // Журнал органической химии, 2013. №5. – С. 845-848.
 30. Jincheng Mao, Boshun Wam, Fan Wu, Shiwei Lu. Sulfamide-amine alcohol catalyzed enantioselective alkynylation of aromatic ketones // Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical, 2005, no. 237. – P.126-131.
 31. Jincheng Mao, Boshun Wam, Fan Wu, Shiwei Lu. Asymmetric addition of phenylacetylene to acetophenone using as ligands // Journal Organic Chemistry. 69 (2004). – P. 9123-9124.
 32. Jincheng Mao, Boshun Wam, Zhao Zhang, Ruiz Wang, Fan Wu, Shiwei Lu. Asymmetric addition of phenylacetylene to substrate- ketones and different derivatives using as ligands // Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical, 2005, no. 225. – P.33-38.
 33. Ge Gao, Ru-Gang Xie, Lin Pu. Highly enantioselective alkyne additions to aldehydes in the presence of 1,1'-bi-2-naphthol and hexamethylphosphoramide// Chemistry. 2003. no. 11, – P. 62-65.
 34. Gao G., Moore D., Xie R., Pu L. Asymmetric reaction of various alkynes with aromatic aldehydes in the precence of (S)-BINOL, HMPA, Et₂Zn and Ti(OⁱPr) at temperature // Journal Organic Letter, no.4. 2002. – P. 4143-4146.
 35. Frantz D.E., Fassler R.F., Carriera E.M. Enantioselective Addition of Terminal Alkenes to Aldehydes // Journal American Chemical Society 1999, no 121., – P 11245-11248.
 36. Andreu M.G., Zapf A.V., Beller M.L. Synthesis Acetylenic Doils to the Terminal Alkynes and Aldehydes // Chemical Communication, 2001, no. 12. – P 2745-2746.
 37. Erik M.Carreira, Tobias R. Recent C-H Transformation at Terminal Alkynes // Journal American Chemical Society 2001, no 123., – P 3611-3618.
 38. Терней А.А. Современная органическая химия: М.: Наука, 1981. – С 840.
 39. Кемер О.В. Органическая химия:– Ульяновск.: Россия, 2009. – С 117.
 40. Тнийце П. Айхер Т. Препаративная органическая химия: М.: Наука, 1999.– С 674.

41. Кобычев В.Б. Основы теории групп и ее химические приложения: – Казань.: Аспирант, 2014. – С 108.
42. Ларионова Е.Ю., Витковская Н.М., Кобычев В.Б., Трофимов Б.А. Современные проблемы органической химии: М.: Лема, 2010. – 840 с.
43. Травень В. Ф.. Органическая химия: М.: Академкнига, 2004. – 708 с.
44. Yang S.A., Nolan S.P. Dimerization of Alkynes and propargyl alcohols into functional dienes or cyclobutenes // International Journal Organic Chemistry, 2002, №67. – P. 591-593.
45. Ziyadullayev O.E., Maxatova G.B., Mavloniy M.E., Turobjonov S.M., Oblakulov S.T. Aromatik atsetilen spirtlari sintezi va ularning biologic xususiyatlari // Ўзбекистон нефт газ журналы, 2015. №3. – 56 б.
46. Ziyadullayev O.E. Fenilatsetilen va metilizopropilketon asosida neft va neft mahsulotlari mikroorganizmlarga qarshi antikorroziya bioingibitor sintezi // Kimyo va kimyo texnologiyasi, 2012. № 3. – 42-43 б.
47. Ziyadullayev O.E., Jo'rayev O.E., Mirxamitova D.X. Ketonlar asosida neft mikroorganizmlarga qarshi ingibitorlar yaratish va ularni sintez qilish texnologiyasi // Kimyo va kimyo texnologiyasi, 2012. № 4. – 45-47 б.
48. Knipe A.C. Organic reaction mechanisms: Toronto.: Stady, 1997. – 668 p.
49. Травель В.Ф. Органическая химия: М.: Академкнига, 2004. – 439 с.
50. Ziyadullayev O.E., Maxatova G.B., Г.Б., Ikromov A., Yusupova L.A., Favorskiy usulida atsetilen va atseton asosida 3,4-dimetilpentin-1-ol-3 sintez qilish jarayoni // Kimyo va kimyo texnologiyasi, 2014, №3. – 42-45 б.
51. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия, 1994. – С 848.
52. Зиядуллаев О.Э., Икромов А.И., Турабджанов С.М. Научные основы синтеза ароматических ацетиленовых спиртов по методу Фаворского и Гриньяра-Иоцича // Мир нефтепродуктов, 2016. №5. – С. 23-25.
53. Зиядуллаев О.Э., Нурмонов С.Э., Сирлибоев Т.С., Юсупова Л.А., Эшметова Г.Х. 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 синтезининг кинетик параметрлари // Ўзбекистон Миллий университети хабарлари, 2009. №3. – 86-89 б.
54. Маслаченко Т.Ж. Органическая химия: –М: Академкнига, 2004. – С 784.
55. Валиев М.Г., Шатинова М.И., Аскеров О.В. Синтез и некоторые химические превращения ацетиленовых производных 1, 4-диоксана // Химия гетероциклических соединений, 2009. № 10. – С. 1485-1493.
56. Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С. Ароматик ацетилен спиртларини суяк аммиак иштирокида синтез қилишда эритувчи ва катализаторлар роли // Умидли кимёгарлар-2016. Тошкент, 2016. – 125-125 б.
57. Ferguson R.R., Grabtree R.H., Pablo W.E. Stereo selective photo cyclization of ketones // Journal Organic Chemistry, 1991. №56. – P. 55-56.
58. Mc.Cubbin J.A., Tong V., Ruiyaow Enantioselective Addition of Terminal Alkenes to Aldehydes // Journal American Chemical Society, 2004. №126. – P. 116-117.
59. Зиядуллаев О.Э., Икромов А.И., Абдурахманова С.С. Ароматик ацетилен спиртларини синтез қилишда аммакнинг роли // Кимё фанининг долзарб муаммолари ва уни ўқитишда инновацион технологиялар, Республика илмий-амалий конференция. Тошкент, 2016. – 100-101 б.
60. Yin Ngai Sum, Dingli Yu and Yugen Zhang. Synthesis of acetylenic alcohols with calcium carbide as the acetylene source // International Journal the Royal Society of Chemistry, 2013. №4. –P. 4126-4149.
61. Shuai Pu Synthesis of C6 Acetylenic Alcohols // Asian Journal of Chemistry, 2015, Vol. 27, № 2. – P. 635-638.
62. Kana Tanaka, Tomohiro Veda, Tomonozi Ichibase. Enantioselective alkynalation of carbonyl compounds with trimethoxysilylalkynes catalyzed by lithium binaphtholate // Tetrahedron: Elsevier, 2000. № 26. – P. 6748-6750.
63. Diaz-Alvares A.E., Francos J., Barrera L.B. Glycerol and derived solvents: new sustainable reaction media for organic synthesis // International Journal the Royal Society of Chemistry, 2011. №47. – P. 6208-6227.
64. Carrieva E.M., Frantz D.E., Fassler R. Synthesis hirals structure acetylenic alcohols // Journal Advanced Chemical Science, 2000. №122. – P. 1806.
65. Wannort R.W. Some Reactions of acetylenic alcohols. – Christchurch.: New Zealand, 1983. – P. 649.
66. Brandshama L., Vevkzuijsse H. Synthesis of Acetylenes, Allenes, Alcohols and Cumulenes. // Elsevier, 1998. №7. – P. 92-94.
67. Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Mikholeeva. New theveth compounds reaction cetones and acetylene // Tetrahedron, 2009. №50. – P. 3314-3318.
68. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегеп Ю.А. Ацетилен: Химия, механизмы реакций. Технология:– М.: Химия, 1991. – С 416.
69. Gerald O.D. GreenM.M. Organic chemistry Principles and Industrial practice: – Bochum.: Gamma, 2003. – P 5412.
70. Vries de J.G. Reactions Initiated by the Addition of Alcohols or Carboxylic Acids to Alkenes // Canadian Journal Chemistry, 2001. №79. – P. 1086-1092.
71. Bretting C.H., Petersen J.M., Jorgensen P.M., Susanne Refn. Conjugate Addition of Grignard Reagents to alpha, beta-Unsaturated Esters (Addition

- to Acetylenic Esters) // *Acta Chemica Scandinavia*, 1990. №14, – P. 151-156.
72. Gusarova N. K., Reutsaya A.M., Ivanova N.I., Medvedeva A.S., Demina M.M., Novohfshin P.S., Afonin A.V., Albanov A.I., Trofimov B.A. Regioselective addition of secondary phosphine oxides to 3-(trialkylsilyl)- and 3-(trialkylgermyl)-2-propynals // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2002. № 12. – P. 172-176.
73. Kulinkovich O.G., Sviridov S.V., Vasilevski D.A. The Kulinkovich reaction: Original findings and mechanism // *Journal Synthesis*, 1991. № 6. – P. 234-237.
74. Li Lin, Rui Wang Synthesis acetylene alcohols of the based solvent $\text{Et}_3\text{N}/\text{Zn}(\text{OTf})_2$ systems // *Journal Current Organic Chemistry*, 2009. №3. – P. 1565-1568.
75. Cadoret F., Six Yvan. Modification of the Kulinkovich reaction: Pinacol-type coupling of benzophenone mediated $(\text{c}2\text{-C}_5\text{H}_8)\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2$ // *Tetrahedron Letter*, 2007. №48. – P. 5491–5493.
76. Рамазанов И.Р. Ацетилены в алюминийорганическом синтезе циклопропанов: – Уфа.: Гилем, 2014. – С 273.
77. Larry W.J. Grignard Knowledge: Alkyl coupling chemistry with inexpensive transition metals // *Journal of Fine Chemistry*, 2002. №6. – P. 10-11
78. Новокшонов В.В., Медведова А.С. Мареев А.В. 1,4-миграция группы Et_3Ge - в 1-триэтилгермоксид-2-пропине под действием реактивов Гриньяра // *Журнал органической химии*, 2001. №4. – С. 626-627.
79. Коллимен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов: М.: Мир, 1989. – С. 670.
80. Щелкунов С.А., Сивоболова А.О., Матаева С.О., Минбаев Д.Б., Мулдахмедов З.М. Взаимодействия реактивов Гриньяра с 2-метил-4-хлорбут-3-ин-2-олом в средах, заменяющих диэтиловый эфир // *Журнал органической химии*, 2001. №1. – С. 17-20.
81. Щелкунов С.А., Сивоболова А.О., Яшнова Н.И. Влияние комплексообразователя на реакцию способность магнийорганических соединений а толуоле // *Журнал органической химии*, 2002. №5. – С. 78-79.
82. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. Камфора и изокамфанон в синтезе дизамещенных ацетиленовых спиртов, простых и сложных эфиров. // *Журнал органической химии*. 2002, №2. – С. 202-206.
83. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л., Поткин В.И.. Третичные ацетиленовые спирты на основе 1-октадецина // *Журнал органической химии*, 2002. №38. – С. 1144-1149.

84. Поткин В.И., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. Третичные ацетиленовые спирты и диолы на основе фенилацетилена и 2-метил-3-бутин-2-ола // *Журнал органической химии*, 2002. №9. – С. 1320-1322.
85. Kang Y.F., Yang W.J., Zhou Y.F. Использование бифункциональных каталитических систем в асимметрическом присоединении алкилцинка к альдегидам // *Химия*, 2005. №3. – С. 112-119.
86. Guo C.C., Qiu J.L., Zang H.X. Addition of Organometallics // *Tetrahedron*, 1997, №53. – P. 41-45.
87. Tang Y., Huang Y., Dai L., Xia W. Carbon ions and electrophonic aliphatic Substitution // *Journal Organic Chemistry*, 1997. №6. – P. 342-343.
88. Mariyama K., Katagiri T. Mechanism of the Grignard reaction // *International Journal Physical and Organic Chemistry*, 1989. №2. – P. 205-213.
89. Noyori R., Kitamura M. Enantioselective addition of organometallic reagents to carbonyl compounds // *Angewandte Chemie International Edition*, 1991, №5. – P. 30-49
90. Hoppe D.D., Roach W.R., Thomas E.J. Formation of C–C bonds by addition to carbonyl groups (C=O)-benzyl-type organometallic compounds // *Journal Synthesis*, 1995, Vol. 21, №11. – P. 1335-1338.
91. Baver W.T., Schreyer R.P. Recent Results in NMR spectroscopy of Organolithium Compounds // *Journal Advances in Carbonion Chemistry*, 1992, №1. – P. 316-324.
92. Salm H.J., Raston C.L. Preparation and Use of Grignard Reagents and Group II Organometallic's in Organic Synthesis: Chichester.: Wiley, 1997. – P 591.
93. Walberg K.B. The interaction of carbonyl groups with substituent // *Journal Accounts of Chemical Research*, 1999. № 32. – P. 922-929.
94. Lan J.Z., Yang O.X. Properties and synthetic utility of N- substituted benzotriazoles // *Journal of Chemical Reviews*, 1998. № 98. – P. 409-416.
95. Shintani A.R. Nucleophilic addition to carbon-heteroatom Double bonds // *Journal Angewandte Chemie International Edition*, 2002. №11. – P. 1099-2006.
96. Завгородний В.С., Ключинский С.А. Исследование взаимодействия 4-(N,N-диметиламинофенил)-магнийбромида с 4-бромбензоилтриолом в присутствии тетраакис(трифенилфосфин)палладия // *Журнал органической химии*, 2003. №2. – С. 242-248.
97. El-Taher S. Addition of Carbon Nucleophilic containing N, S, P or Bi Substituents // *International Journal Quantum Chemistry*, 1997. №62. – P. 419-426.

98. McKinley J., Aponick A., Raber J., Frints C., Montgomery D., Wigal C. Reaction of organometallics such as alkyllithiums or Grignard reagents // *Journal Organic Chemistry*, 2007, № 6. – P. 6166-6168.
99. Erdik E.K. Transition metal catalyzed reaction of organometallic reagents // *Tetrahedron*, 2007. №3. – P. 2203-2205.
100. Medvedeva A.S., Demina M.M., Novopashin P.S., Sarapulova G.I., Afonin A.V. Prop-2-yn-1-als and 1-phenylprop-2-yn-1-one in the chalcogen Baylis-Hillman reaction // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2002. № 3. – P. 110-111.
101. Новокшенов В.В., Новокшенова И.А., Ушаков И.А., Медведова А.С. Элемент замещенные пропинили в реакции Биджинелли // *Химия гетероциклических соединений*, 2006. № 1. – С. 1734-1736.
102. Морозова Л.В., Серенко И.В., Михалева А.И., Трофимов Б.А. Синтез и исследование олигомеров N-алленилазолов // Тезисы докл. VII Межд.конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черногловка, 2000. – С. 82.
103. Трофимов Б.А., Татаринова И.В., Морозова Л.В., Михалева А.И., Кузнецова Н.П., Маркова М.В. Полифункциональные соолигомеры N-алленилимидазола // Тезисы докл. IX Межд. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Одесса, 2005. – С. 75.
104. Борисова Т.Н., Стажарова И.А. Синтез NH- и N-винил-4,5,7-триметил-4,5,6,7-тетрагидропирроло [3,2] пиридинов // *Химия гетероциклическая соединения*, 1991. №10. – С. 1375-1378.
105. Ivanov A.V., Shcherbakova V.S., Ushakov I.A., Sobenina L.N., Petrova O.V. 2-(1-Hydroxypropyn-2-yl)-1-vinylpyrroles: the first successful Favorsky ethynylation of pyrrolecarbaldehydes // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2015. № 11. – P. 228-229.
106. Ramesh K., Madhav B., Murthy S., Nageswar Y. Aqueous-phase synthesis of 6-hydroxyphosphonates catalyzed by α -cyclodextrin // *Journal of Synthetic Communications*, 2012. Vol. 42. №2. – P. 258-261.
107. Maria J.C., Avtino C.O. Homogeneous and heterogeneous catalysts for multi component reaction // *Science Chemical Advanced*, 2012. №2. – P. 16-24.
108. Six Yvan. Benzophenone reacts with titanacyclopropane formed from $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ and cyclo-pentylmagnesium chloride, the corresponding pinacol-coupling product is obtained// *European Journal Organic Chemistry*, 2003. №9. – P. 1157-1164.
109. Chirstian S., Michel M. Intramolecular reductive ketone-alkyne coupling reaction promoted by $(\eta^2\text{-propene})\text{titanium}$ // *Journal Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012. № 10. – P. 3253-3258.

110. Lee Y.J., Kim X.H., Cha J.K. Reaction of $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4/\text{EtMgBr}$ with EtOAc in the presence of styrene // *Journal American Chemical Society*, 1996. №11. – P. 4198-4199.
111. Quan L.G., Cha J.K. Ketones with a tethered alkene function submitted to cyclo-hexylmagnesium chloride and $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OPH})_2$ // *Tetrahedron Letter*, 2001. №42. – P. 8567-8569.
112. Morlender-Vais N., Solodovnikova G.N., Marek T.I. Reaction of titanacyclo-propenes with ketones: Synthesis of cyclic allylic alcohols// *Journal Chemical Communication*, 2000. №14. Vol. 5, №6. – P. 1849-1850.
113. Rampf F.F. Diisobutylaluminium hydride (DIBAL-H) and Other isobut yl Aluminium Alkyls (DIBAL-BOT, TIBAL) as Specialty Organic Synthesis Reagents // *European Journal Organic Chemistry*, 2009, №2. – P. 6-14.
114. Rampf F.F. Reduction of carboxylic acids and esters to aldehydes and alcohols. Boston.: Universal Science, 2004. – P 656.
115. Степанов А.А., Василевский С.Ф., Толстиков Г.А. Этилирование лаппаконитина как путь модификации алкалоидов // *Журнал химия в интересах устойчивого развития*, 2010. №18. – С.506-508.
116. Ashoka V.R. Madduri, Adriaan J. Minnaard and Syuzanna R. Harutyunuan. Access to chiral α -bromo and α -H-substituted tertiary allylic alcohols via copper(I) catalyzed 1,2-addition of Grignard reagents to enones // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2012, no. 10, – P. 28-78.
117. X. Yao, C.J. Li, Org. Lett. 2005. №7. – P 4395-4398
118. M. Shibasaki and M.Kanai. For examples on Cu(1)-catalysed 1,2 addition of organoboron and organosilan compounds see for example // *Chemical Revolution*, 2008. no. 108, – P 28-53.
119. Reich M.E. Addition of a lithium acetylide to an aldehyde; 1-(2-pentyn-4-ol)-cyclopent-2-en-1-ol // *Chemical Spider Synthetic Pages*, 2001, Vol. 24, №9. – P. 137-139.
120. Midland M.M., Mc. Loughlin J.I., Werley R.T. Preparation and Use of Lithium Acetylide: 1-Methyl-2-ethynyl-endo-3,3-dimethyl-2-norbornanol // *Journal Organic Synthesis*, 1999. Vol. 8, №14. – P. 391-392.
121. Weil T.F., Schreiner P.R. Organo catalytic alkynylation of aldehydes and ketones under phase-transfer catalytic conditions // *European Journal of Organic Chemistry*, 2005. Vol. 24, №3. – P. 2213-2219.
122. Yamamoto H., Oshima K. Main Group Metals in Organic Synthesis: – Weinheim.: Wiley-VCh. 2004. – P. 4012.
123. Midland M.M., Alfonso T.R., John R.C. Synthesis of alcohols using Grignard reagents // *Journal Organic Chemistry*, 1998. № 63(1). – P. 21-26.

124. Зиядуллаев О.Э., Сирлибоев Т.С., Нурмонов С.Э. Калядин В.Г., Иргашева Г.А Кротон альдегиди асосида янги синтезлар жараёнининг технологик параметрлари // Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув, 2006. №6. – 10-13 б.
125. Ziyadullaev O.E., Turabdjano S.M., Juraev R.S., Abdurakhmanova S.S. Synthesis of aromatic acetylene alcohols of the methods Grinyara-Iotsicha // XI Miedzynarodowej naukowii--praktycznej konferencji «Europejska Nauka XXI Powieka». – Przemysl: Poland, 2015. Vol. 15. – P. 88-91.
126. Ziyadullayev O.E. Aromatik atsetilen spirtlarini magniy organik birikmalar asosida sintez qilishning nazariy asoslari // Kimyo va kimyo texnologiyasi, 2015. № 3. – 19-23 б.
127. Зиядуллаев О.Э., Мирхамитова Д.Х., Нурмонов С.Э. Метилизопропилфенилацетиленилкарбинолли Гриньяр-Йоичи усулида синтез қилиш ва унинг винил эфирини олиш //Республиканской конференции с международным участием «Зеленая химия» в интересах устойчивого развития. Самарканд, 2012. – С. 257-260.
128. Casado R., Contel M., Laguna M., Romero P., Sanz S. Organometallic gold (III) compounds as catalysts for the addition of water and methanol to terminal alkynes // Journal Application Chemical Science, 2003. Vol. 125, №1. – P. 1925-1935.
129. Третьяков А.Н. Методы диазотирования-иодирования гетероциклических аминов: Томск.: Инновация, 2015. – С 204.
130. Krasnokutskaya E. A., Semenischeva N. I., Filimonov V. D., Knochel P., Mechanism of Diazotisation // Synthesis, 2007. №11. – P. 81-84.
131. Chu C.H., Hui X.P., Xu P.F., Li Z.C., Liao R.A. Synthesis and antifungal activities of o-(5-aryl-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thio)- ω -(1H-1,2,4-triazol-1-yl) acetophenones // Indian Journal Chemistry, 2002. № 41B. – P. 2436-2438.
132. Lumani R.S., Shetty N.S., Kamble R.R., Khazi I.A. Substitution reactions of diazonium ions // Journal of Medicinal Chemistry, 2009. №44. – P. 28-29.
133. Saksena R.K., Puri S., Prakash R. Synthesis of 2-(aryloxy methyl)-5-(2'-mercaptoacetylaminobenzoxazol-2'-yl)-1,3,4-thiadiazoles as potential anthelmintic agents // Journal Heterocyclic Chemistry, 2003. №13. – P. 129-130.
134. Sutton D.A. Organometallic Diazo Compounds // Journal of Chemical Reviews, 1993. №93. – P. 1006-1009.
135. Зиядуллаев О.Э., Нурмонов С.Э., Мирхамитова Д.Х. Турли усуллар ёрдамида ААС синтези // Ўзбекистон Миллий университети хабарлари, 2012, № 3/1. – 25-28 б.

136. Третьяков А.Н. Аминопиридины: Томск.: Техника, 2011. –С 204.
137. Пестов А.Г., Жохова О.К. Диазо- и азосоединения: Волгоград.: Эврика, 2014. – С 900.
138. Кривенько А.П., Поплевина Н.В. Ароматические диазо- и азосоединения: Саратов.: Типограф, 2012. – С 658.
139. Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Filimonov V.D., Knochel P.A. Mechanism of Diazotization // Journal Synthesis, 2007. №5. – P. 81-84.
140. Зиядуллаев О.Э., Турабжонов С.М., Хикматов М.К. Синтез ароматических ацетиленовых спиртов методом диазотирования // Международной совместно конференции “Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии”.– Новосибирск: Россия, 2013. – С. 215-217.
141. Зиядуллаев О.Э., Турабджанов С.М., Жураев Р.С., Абдурахманова С.С. Синтез ароматических ацетиленовых спиртов на основе анилина // XI Miedzynarodowej naukowii--praktycznej konferencji «Europejska nauka XXI Powieka». – Przemysl: Poland, 2015. Volume 15. –P. 80-83.
142. Сидорина Н.Е., Климочки Ю.Н. Диазо- и азосоединения: – Самара.: Глобаль, 2009. – С 1200.
143. Зиядуллаев О.Э., Нурмонов С.Э., Мирхамитова Д.Х. О механизме ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров // II-nd International Kazakhstan-Russian Conference on Chemistry and Chemical Engineering. – Karaganda: Kazakhstan, 2012. Vol. 1. – P. 373-377.
144. Filimonov V.D., Semenischeva N.I., Krasnokutskaya E.A., Tretyakov A.N., Hwang H.Y., Chi K.W. Sulfonic Acid Based Cation-Exchange Resin: A Novel Proton Source for One-Pot Diazotization-Iodination of Aromatic Amines in Water // International International International Journal Synthesis, 2008. №7. – P. 185-187.
145. Moumne R., Lavielle S., Karoyan P., Efficient Synthesis of 2-Amino Acid by Homologation of β^2 -Amino Acids Involving the Reformatsky Reaction and Mannich-Type Iminium Electrophile // Journal American Chemical Society, 2006. №71. –P. 3332-3334.
146. Michael P. Stewart, Francisco Maya, Dmitry V. Kosynkin, Shawn M. Dirk, Joshua J. Stapleton, Christine L. McGuiness, David L. Allara, James M. Tour. Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts // Journal American Chemical Society, 2004. №126 (1). – P. 370–380.
147. Kutonova K.V., Trusova M.E., Postnikov P.S., Filimonov V.D., Parello J.A. Simple and Effective Synthesis of Aryl Azides via Arenediazonium Tosylates // International Journal Synthesis, 2013. №45. –P. 2706-2710.
148. Зиядуллаев О.Э., Махатова Г.Б., Туробжонов С.М. Нефть махсулотлари таркибидаги олтингугурт ва унинг бирикмаларини

- комплекс ҳосил қилиш орқали ажратиб олувчи препаратлар синтези // Ўзбекистон нефт газ журнали, 2014. №1. – 33-39 б.
149. Юсупова Л.А., Зиядуллаев О.Э. Квантово-химические расчеты бутин-2-диола-1,4 и их винилового эфира // *Kimyo va kimyo texnologiyasi*, 2015. №1. – 31-35 б.
 150. Солиев М.И., Нурманов С.Э., Умаров А.Р., Хайитов Б.А. Расчет реакционной способности молекулы полуэмпирическим методом с использованных технологий // *Современные научные исследования и инновация*, 2015. № 4. – С. 51-62.
 151. Ziyadullaev O.E. Synthesis of Aromatic Acetylene Alcohols // *Kimyo va kimyo texnologiyasi* (Maxsusson), 2016. №2. – 33-46 б.
 152. Mitchenko S.A., Krasnyakova T.V., Mitchenko R.S., Korduban A.M. Acetylene Catalytic Hydrochlorination over Powder Catalyst Prepared by Pre-Milling of K_2PtCl_6 Salt // *Journal Molecular Catalysts Chemical*, 2007, Vol. 25. №3. – P. 153-158.
 153. Velusamy S., Punniyamurthy T. Novel vanadium-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones under atmospheric oxygen // *International Journal Organic Letters*, 2004. T.6., №2. – P 2830-2833.
 154. Plattner D.A., Houk K.N., Li Yu.J. In *Modern Acetylene Chemistry*. – Weinheim.: Wiley-VCH, 1995. – P 681.
 155. Qiana G., Zhaoa Rui., Lua G., Qia Y., Suo J. Partial Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones Under Mild Conditions // *International Journal Synthetic Communications*, 2004. T.34., №10. – P. 217-219.
 156. Trofimov B.A., Morozova L.V., Markova M.V., Mikhaleva A.I., Myachina G.F., Tatarinova I.V., Skotheim T.A. Vinyl ethers with polysulfide and hydroxyl functions and polymers therefrom as binders for lithium-sulfur batteries // *Applied Polymer Science*, 2006, Vol. 101, №9. – P. 4051-4055.
 157. Rasedach H.O., Bittler K.L., Francke D.Y., Hoffman W.V. Technological processes acetylenmonoalcohols. Hamburg.: Extra, 2005. – P 8014.
 158. Kim Choung Un, Martin C., Luh Bung Uh, Misco Peter F. Vinyl ethers of nucleoside analogs: – Hongkong.: Research, 2015. – P 734.
 159. Вапоев Х.М., Нурмонов С.Э., Умарова Ж.Р., Мухиддинов Б.Ф. Технологические параметры синтезов на основе бутин-1-ола-3// *Химическая промышленность сегодня*, 2009. №6. – С. 12-16.
 160. Нурмонов С.Э. Каталитическая винилирование органических соединений, содержащих активные водороды. Докторлик диссертацияси. Тошкент.: Ўзбекистон, 2015. – 208 б.
 161. Roberto Sanz, Delia Miguel, Alberto Martinez, Mukut Gohain, Patricia Garcia-Garcia, Manuel A. Fernandez-Rodriguez, Estella Alvarez and Felix Rodriguez Bronsted Acid-Catalyzed Alkylation of Indols with

- Tertiary Propargylic Alcohols: Scope and Limitations // *European Journal of Organic Chemistry*
162. G.W.Kabalka, M.L.Yao // *Current Organic Synthesis*, 2008. no 5. – P 28-32.
 163. R.J. Detz, A.H.Hiemstra, J.H. van Maarseven// *European Journal Organic Chemistry*, 2009. – P 6263-6276.
 164. E.E.Wenkert, E.C.Angel, V.F.Ferrara, E.V.Michioletti, S.R.Pietre, J.Y.Sheu, G.S.Swendel. The synthesis of 3-propargyl indoles with a quaternary center at the propargylic position has been described for particular examples although in low yields // *Journal organic chemistry*, 1986. no. 51. – P 2343-2384.
 165. Garcia C. Walsh P. Optical rotation of 2,4-diphenylbuten-3-ol-2 is known, however, the value is still small // *Journal Org. Letter*. 2003. no. 5, – P. 3641-3644.
 166. Wu H.L., Wu P.Y., Shen Y.Y., Uang B.J. Determination of the absolute configuration of chiral propargylic alcohols // *Journal Organic Chemistry*, 2008. no.73., – P. 6445-6447.
 167. Xiaofeng Liu, Joseph M.Ready. Directed hydrazirconation of homopropargylic alcohols // *Tetrahedron journal*, 2008. no. 64. – P. 6955-6960.
 168. Widf P., Takahashi H., Zhuang N. Hydrolizirconation/iodination of homopropargylic alcohols // *Journal Pure Application Chemistry*. 1998. no. 70, – P. 1077-1082.
 169. H.Takaya, M.Yamakawa, K.Mashima. General procedure for hydrazirconation of homopropargylic alcohols with a propargylic methylene // *Journal American Chemical Society*, 1983. – P. 1283-1284.
 170. Талалаева Т.В., Кошечков К.А. Методы элементарорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. – М.: Наука. 1971. – С. 555.
 171. Рудаков Г.А. Химия и технология камфоры. – М.: Лесная промышленность, 1976. – С. 207.
 172. Тухтамишева Д.Ш. Фенилацетилен асосида винилбирикмалар синтези: – Тошкент.: Университет, 2007. – 66 б.
 173. Сафарова К.Х. Ароматик ацетилен спиртларини каталитик виниллаш: – Тошкент.: Университет, 2008. – 68 б.
 174. Салимбеков Х.А. Фенилацетилен асосида винил бирикмалар синтези ва уларнинг хоссалари: – Тошкент.: Университет, 2009. – 72 б.
 175. Jonathan L. Kuo, John Hartung, Arthur Han, Jack R.Norton. Direct generation of oxygen stabilized radicals by H transfer from transition metal hydrides. New York. USA. 2012. – P. 542.

176. Choi J., Pulling M., Norton J. Synthesis 4-(2,5-dimethyloxyphenyl)-butin-3-1 of the based acetylene alcohols // Journal American Chemical Society, 2008. no. 130. – P. 4250-4256.
177. J. Krause, W. Bonrath, K. R. Pörschke. Synthesis new high molecular organic compounds on the catalysis LiAlH_4 // Organometallics 1992. 11, 1158–1167.
178. S.A. Snyder, A. Gollner, M. I. Chiriac // Nature, 2011. – P. 474.
179. A. Funayama, T. Satoh, M. Miura // *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127. 153-154.
180. P.Pale, J.Chuche // Tetrahedron. 1987. 28, – P. 6447-6448
181. Sajiki M., Mozi S., Ohkubo T., Ikwa T., Kume A, Monguchi Yu. Synthesis dihydroxylated (Z) – alkene of the Based of acetylene alcohols in the catalyst Pd-PEI // Chemical European Journal, 2008. 14. – P 5109-5111.
182. de Loos S.R.A., van der Schaaf J., de Croon M.H.J., Nuijhus T.A. // Chemical Engineering Journal, 2011. no. 167. – P 671-672.
183. Sun Q., Jiang C., Xo H., Zhang Z., Liu L., Wang C. // Steroids. 2010. no 75, – P. 936-937.
184. Weng Y., Cheng B., He C., Lei A. Synthesis acetylene alcohols of the based 1-bromalkynes // Angew. Chemical International Education, 2012. № 51. – P. 9547.
185. Li H, Wang L., Yang M., Qi Y., Terminal alkynes and 1-halogenalkynes reaction using as solvents Diza, TBAB, PdNPs and DABCO // Catalytical Communication, 2012. № 17. – P. 179-186.
186. Issa Yavari, Abdolali Alizadeh, Mohammad Anary-Abbasinejad Simple synthesis of enamionones derived from pyridine, acetylenic compounds and cyclohexane-1,3-diones // Indian Journal of Chemistry, 2004. №3. – P. 996-999.
187. Тарасова О.А., Трофимов Б.А., Кейко В.В., Амасова В.С. Гидротационная тирмеризация ацетилена в суперосновной фидевинилоксиалкины, винилоксиаллены и винилокси – 1,3 – диены из альдегидов и ацетилена а одной препаративной стадии // Журнал органической химии, 1991. №27. – С. 1180-118.
188. Витковская Н.М., Кобычев В.Б., Ларионова Е.Ю. Теоретическая оценка некоторых взаимодействий в системе ацетилен – гидроксид щелочного металла – ДМСО // Журнал структурной химии, 2009. Т.50, №1. – С. 24-32.
189. Ларионова Е.Ю., Витковская Н.М., Кобычев В.Б. Неэмпирическое квантово-химическое исследование механизма реакции образования этинид-иона в системе $\text{C}_2\text{H}_2/\text{МОН}/\text{ДМСО}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) // Журнал структурной химии, 2009. Т.50., №1. – С. 33-36.
190. Vitkovskaya N.M., Larionova E.Yu., Kobychев V.B., Kaempf N.V., Trofimov B.A. theoretical study of methanol vinylation reaction mechanism // International Journal of Quantum Chemistry, 2008. Vol. 108. №14. – P. 2332–2335.
191. Sanchez C.E., Belleville J.P. Popall M.M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites // Journal of Materials Chemistry, 2005. Vol. 15, №9. – P. 3559-3592.
192. Старостина С.В. Синтез и исследование винил(фенил)олигосилоксанов: – Владивосток.: Наука Восток, 2004. – 185 с.
193. Баженов В.В. Исследование структуры полимерных винил-фенилсилсесквиоксанов и получение разветвленных полиметаллахелатосилсесквиоксанов на их основе:– Владивосток.: Наука Востока, 2014. – 113с.
194. Trofimov B.A., Gusarova N.L. The Sustems Elementae Phosphorus-Strong Bases as Sunthetic Reagents / Main Group Chemical News, 1996. №4. – P. 16-17
195. Трофимов Б.А. Химия ацетилена // Современной проблемы органической химии, 2004. №10. – С. 2493-2496.
196. Reyntjens W.S., Geothals E.J. New materials from poli(vinyl ethers) // Journal Polumer Advanted Technology, 2001. №12. –P. 108-109.
197. Trofimov B.A. A new strategy in the sunthesis of epoxy resins // Journal Rewiews on heteroatom chemistry, 1993. № 9. – P. 209-214.
198. Zaytsev A.B. Schmitd E.Yu., Morozova L.V., Afonin A.V. O-vinildiarlyl- and O-vinilarel(hetevyl) ketoximes: a breakthrough in o-viniloxime chemistry // Tetrahedron, 2002. №58. – P. 100-143.
199. Витковская Н.М., Ларионова Е.Ю., Кобычев В.Б., Скитневская А.Д., Трофимов Б.А. Квантово-химическое исследование селективности реакций нуклеофильного присоединения метантиола к замещенным ацетиленам в суперосновной среде KOH/DMSO // Доклады Академии наук России, 2014. № 5. –С. 550.
200. Swayer T.M. In Asetylene Chemistry // Tetrahedron, 2008. №12. – P. 233-234.
201. Абубашерова А.Ж., Газалиев А.М., Фозилов С.Д., Нуркенов О.А., Байкенова Г.Г. Взаимодействия пропаргилового эфира уксусной кислоты и хлорацетата диметилэтинилкарбинола с аминами // Журнал Общей химии, 2001. № 4. – С. 698-699.
202. Штейнгарц В.Д. Координационный катализ в химии ненасыщенных соединений // Саросовской Образовательный журнал, 1996. № 7. –С. 47-58.

203. Nun P., Eghabf J.D., Oliva M.M., Nolan S.P. Reaction of acetylene and its homologues of α -, β -, D-, L- glycosides and their chemical mechanisms. // *Chemical European Journal*, 2012. №18. – P. 1064-1067.
204. Темкин О.Н., Флид Р.М. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. М.: Наука, 1968. – С. 212.
205. Шостаковский М.Ф. Простые виниловые эфиры. М.: Наука, 2011. – С. 900.
206. Reppe W. Neue entwicklungen auf dem gebiete der chemie des acetylens und kohlenoxyds. Heidelberg.: Synthesis, 1999. – P. 700.
207. Plate N.A., Slivinsky E.V. Fundamentals of chemistry and technology of monomers. M.: Nauka, 2012. – P. 619.
208. Кармова Н.В. Квантово химическое моделирование механизмов реакций ацетилена в сверхосновной системе МОН/ДМСО // *Журнал органической химии*, 2011. №6. – С. 72-75.
209. Трофимов Б.А., Малышева С.Ф., Гусарова Н.К., Белогорлова Н.А., Никитин М.В., Гнедин Д.В. Реакции виниловых эфиров с вторичными фосфинами // *Журнал органической химии*, 1997. № 1. – С. 63-66.
210. Орлов А.В., Комиссарова М.Г., Шиткова О.В. Синтез виниловых эфиров бетиулина прямым винилированием ацетиленом в сверхосновной среде КОН/ДМСО // *Журнал Химия и устойчивого развития*, 2011. №19. – С. 223-226.
211. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Петевич С.К., Рудаков Д.А. Применение простых и сложных эфиров: Современные аспекты молекулярного дизайна – от душистых веществ и биологически активных соединений до применения в медицинских нанотехнологиях // *Журнал Химия растительного сырья*, 2014. № 3. – С. 61-84.
212. Семенова А.В., Ниношвили Л.Ж., Матеева В.Г., Сульман Э.М., Демиденко Г.Н. Новые металлополимерные катализаторы селективного гидрирования на основе сверхсшитого полистирола в синтезе витаминов и душистых веществ // *Журнал Химия растительного сырья*, 2012. №7. – С. 165-179.
213. Green M.M., Wittcroft H.A. Organic chemistry principles and industrial practice: – Weinheim.: Standart, 2003. – P. 527.
214. Дюсебаева М.А., Женис Ж., Ахмедова Ш.С. Синтез ацетиленовых спиртов гетероциклического ряда и их ацильных производных // *Вестник Казахский Национальный университет*, 2015, №31 (77). – С. 37-42.
215. Райхарт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир. 1991. – С. 763.

216. Diederich Eds. F., Stang P.J., Tykwisky R.R. Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science. – Weinham.: Wiley-VCH, 2005. – P. 136.
217. Трофимов Б.А. Некоторые аспекты химии ацетилена // *Журнал органической химии*, 1995. Т.31. №9. – С. 1368-1387.
218. Ziyadullaev O.E., Turabjonov S.M., Aromatik atsetilen spirtlarini gomogen-katalitik vinillash reaksiyasining nazariy asoslari // *Kimyo va kimyo texnologiyasi*, 2013. №3. – 19-22 б.
219. Трофимов Б. А., Опарина Л. А., Лавров В.И., Паршина Л.Н. Винилирование аллилового спирта ацетиленом и хлористым винилом в сверхосновных средах // *Журнал органической химии*, 1990. №4. – С. 725-734.
220. Odiljon E. Ziyadullaev Synthesis reactions vinyl ethers of aromatic acetylene alcohols in the alkali phase // *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*, 2015, №4(5). – P. 633-634.
221. Ziyadullaev O.E., Turabjanov S.M., Ikramov A.I., Irgashev Yo.T. Homogen-catalytic vinylation of aromatic acetylene alcohols // 12th European Congress on Catalysis «Europacat-XII». – Kazan: Russia, 2015. – P. 1613-1614.
222. Ziyadullaev O.E., Ergashev Yo.T., Ikramov A.I. Vinylation process of acetylene alcohols in the higher system // *International Journal News of science and education*, 2015. Vol. 27, №3. – P. 90-92.
223. Кузнецова С.В., Егоров А.М., Анисимов А.В., Викторова Е.А. Сохранение оптической активности при 3,3. сигма тропной перегруппировке винилфурфуролового эфира // *Химия гетероциклического соединения*, 1989. №1. – С. 27-29.
224. Кунунянс И.Л. Ацетилен. М.: Химия, 1998. – С. 147.
225. Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С. Винилирование 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 ацетиленом // *Межд. молодежной научной конф. «Молодежь и XXI век - 2015»*. Курск: Россия, 2015. – С. 11-15.
226. Опарина Л.А., Высоцкая О.В., Степанов А.В., Родионова И.В., Мячина Г.Ф., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах // *Журнал органической химии*, 2008. №1. – С. 122-125.
227. Ziyadullaev O.E. Turabjanov S.M., Ikramov A., Mahatova G.B. Theoretical foundations reaction homogeneously catalytic vinylation of aromatic acetylene alcohols // *XV International scientific conference «High-Tech in Chemical Engineering - 2014»*. Moscow: Russia, 2014. – P. 124-125.

228. Ziyadullaev O.E. Synthesis of Aromatic Acetylenic Alcohols and their Vinyl Esters // *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, 2015. Vol. 4, №6. – P. 1-8.
229. Ziyadullaev O.E., Ergashev Yo.T. Theoretical abc of gamogen-catalytic vinylation reaction of aromatic acetylene alcohols // XI Mezina'rodni ved'ecko-practicka conference "Moderni vymozenosti vedy-2015". – Praha: Chekh Republik, 2015. – P. 54-56.
230. Нурмонов С.Э., Солиев М.И., Мирхамитова Д.Х. Электронная структура ацетиленовых спиртов и моделирования их винилирования // *Современная научная исследования и инновации*, 2015. №3. – С. 429-433.
231. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. – С. 679.
232. Швец В.Б. Введение в химию каталитических реакций // *Соросовский Образовательный журнал*, 1996. №6. – С. 33-40.
233. Черных С.П. Новые процессы органического синтеза. М.: Химия, 1989. – С. 399.
234. Рашидова С.Ш., Сирлибоев Т.С., Икрамов А., Нурмонов С.Э., Ацетилен углеводородлари. Тошкент.: Ўзбекистон, 2004. – 155 б.
235. Scheekloth J.S., Pucheault M.J., Grews C.V. Heterogeneous catalytically processes acetylenic compounds and reactions mechanism // *European Journal Organic Chemistry*, 2007. №27. – P. 40-48.
236. Зиядуллаев О.Э., Икрамов А. Гетерогенно-каталитическое винилирование ароматических ацетиленовых спиртов в присутствии ацетилена // *Российский конгресс по катализу «Роскатализ-II»*. – Самара: Россия, 2014.Т. – С. 89-90.
237. Зиядуллаев О.Э., Турабджанов С.М., Абдурахманова С.С., Жураев Р.С. Гетерогенно-каталитическая винилирование ароматических ацетиленовых спиртов // *Международная молодежная научная конференция «Будущее науки – 2015»*. Курск : Россия, 2015. Т.2. – С. 196-199.
238. Зиядуллаев О.Э., Икрамов А.И., Турабджанов С.М. Каталитическая винилирование ароматических ацетиленовых спиртов // *Технологии нефти и газа*, 2015. №4. – С. 26-31.
239. Жўраев В.Н., Зиядуллаев О.Э., Вапоев Х.М. Ароматик ацетилен спиртларини ацетилен иштирокида гетероген-каталитик виниллаш // *Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси маърузалари журна*ли, 2012, №6. – 36-41 б.
240. Журунов М.Ж., Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Сатпаева Ж.Б., Арина А.Е. Ацетиленсодержащие производные анабазина // *Доклады Национальной Академии наук Республики Казахстан*, 2010. №5. – С. 32-38.
241. Кобычев В.Б., Витковская М.Н., Шмитд Е.Ю., Снетурсова Е.Ю., Трофимов Б.А. Неэмпирическое квантохимическое исследование винилирования пиррола и 2-фенилазопиррола ацетиленом в системе КОН/ДМСО// *Журнал структурной химии*, 2007. Т.48. №7. –Р.8108-8117 с.
242. Трофимов Б.А. Суперосновные среды в химии ацетилена // *Журнал органической химии*, 1986. №9. – С. 1991-2006.
243. Salvo A. D., David M., Crousse B., Bonnet-Delpon D. Self-promoted nucleophilic addition of hexafluoro-2-propanol to vinyl ethers // *International Journal the Advanced Synthesis & Catalysis*, 2006. Vol. 34, №8. – P. 118-124.
244. Трофимов Б.А., Морозова Л.В., Татарина И.В., Хилько М.Я., Иванова Н.И., Михалева А.И., Skotheim T. Новые каталитические системы для полимеризации виниловых эфиров // *Высокомолекулярный соединений*, 2002. Т.44. №11. – С. 2048-2052.
245. Нурманов С.Э. Синтез сложных виниловых эфиров некоторых карбоновых кислот // *Ўзбекистон Миллий университети хабарлари*, 2005. №4. – С. 48-51.
246. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия: – М.: Университет, 1992. – С. 721.
247. Дахнави Э.М., Елеманова Г.Г., Черкунов Э.В. Этерификация спиртов карбоновыми кислотами. Казань. Технолог, 2008. – С. 128.
248. Ziyadullaev O.E., Yusupova L.A. Aromatik asetilen spirtlarining to'yinmagan karbon kislotalar bilan eterifikatsiya reaksiyasi // *Kimyo va kimyo texnologiyasi*, 2013. № 2. – 26-30 б.
249. Абдурахманова С.С., Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.Қ. Ароматик ацетилен спиртларининг мураккаб эфирлари синтези // *Международной конференции "Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности"*, – Ташкент, 2016. – С. 250-251.
250. Родионова Л.Д. Полимеры на основе ненасыщенный карбоновых кислот и их производный. Улан-Удэ.: Полиграфия, 2005. – С. 354.
251. Зиядуллаев О.Э., Икрамов А.И., Нурманов С.Э., Мирхамитова Д.Х., Мавлоний М.Э. Реакции ароматических ацетиленовых спиртов с некоторыми ненасыщенными карбоновыми кислотами // *II-nd International Kazakhstan-Russian Conference on Chemistry and Chemical Engineering*. – Karaganda: Kazakhstan, 2012. Vol. 1. – P. 377-380.
252. Валиев М.Г., Садыков Н.А., Мамедова Н.А., Мустафаев С.А. Этирификация ацетиленовые спиртами нефтяных нафтеновых кислот // *Нефтехимия*, 2009. Т.49. №10. –С. 247-252

253. Attaryan H.S., Grigoryan A.J., Panssyan G.A., Matsiyan S.G. Synthesis and properties of N-vinyl-3- and N-vinyl-5-pyrazolecarboxylic esters // *Journal of Chemistry*, 2001. №1. – P. 102-109.
254. Зиядуллаев О.Э., Икрамов А., Абдурахманова С.С. Ароматик ацетилен спиртларининг тўйинмаган карбон кислоталар билан этерификация реакцияси Международной конференции “Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефтегазовой и пищевой промышленности” Тошкент, 2016. – С. 262-263.
255. Ахмедов Қ.Н., Йўлдошев Х.Й. Органик кимё усуллари. Тошкент.: Ўзбекистон, 1998. – 240 б.
256. Тюкавкини Н.А. Органическая химия. М.: Дрофа, 2003. – С. 641.
257. Бродская Е.С. Нефтяные и синтетические нафтенновые кислоты, их свойств и применение // *Журнал органической химии*, 1999. №2. – С. 221-226.
258. Mohamad Y., Minvinder K. New N-thiocarbamide bispyrazoline derivatives: synthesis and antimicrobial studies // *International Journal of Current Research*, 2015. Vol. 7, №12. – P. 24143-24148.
259. Wiggers M., Holt J., Kourist R., Bartsch S., Isabel A., Minnard A., Hanefeld U. Probing the enantioselectivity of *Bacillus subtilis* esterase BS₂ for tert. Alcohols // *Journal of Molecular Catalysis. Enzymatic*, 2009. № 60. – P. 82-86.
260. Степина И.В., Котлярова И.А., Сидоров В.И., Мясоедов Е.М. Повышения биостойкости древесины путем модификации ее поверхности борзотным соединениями // *Вестник Московский государственный строительный университет*, 2013. №11. – С. 148-149.
261. Каменщиков Ф.А. Борьба с сульфатвосстанавливающими бактериями на нефтяных месторождениях: – М.: Химия, 2007. – С. 412.
262. Мящяррамов А.М., Ящмядова Р.А., Ящмядова Н.Ф. Нефтькимё ва нефтемалы. – Баку.: Муаллим, 2009. – С. 658.
263. Андреюк Е.И., Билай В.И., Коваль Э.З., Козлова И.А. Микробная коррозия и ее возбудители: – Киев.: Наукова Думка, 1980. – С. 288.
264. Варченко Е.А. Особенности оценки биоповреждений и биокоррозии материалов в природных средах // *Научный журнал Кубанский государственный архитектурный университет*, 2014. №104 (10). – С. 6-12.
265. Iwerson W.P. Biological corrosion // *International Journal Corrosion Sciences and Technologies*, 1992. Vol. 2, №3. – P. 36-38.
266. Ямпольская Т.Д. Биоповреждения горюче-смазочных материалов в условиях северных регионов // *Известия Самарского научного центра РАН*, 2010. Т.12. №1(5). – С. 1251-1252.
267. Quraishi M.A., Jamal D.A. Corrosion Inhibition of N80 Steel and Mild Steel In 15% Boiling Hydrochloric Acid by a Triazole Compound-SAHMT // *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 2001. № 68(1-3). – P. 283-287.
268. Кушнаренко В.М., Чирков Ю.А., Репях В.С., Ставишенко В.Г. Биокоррозия стальных конструкций // *Вестник МГУ*, 2012. №6 (142). – С. 160-172.
269. Iwona B.B., Christine C.G. Recent advances in the study of biocorrosion - an overview // *Journal of Revista de Microbiology*, 1999. Vol. 30, №3. – P. 258-260.
270. Иржанова А.К. Методы защиты металлических конструкционных материалов от биокоррозии и биоповреждений // *Вестник Московский институт тонкий химико технологический*, 2012. Т.3. №8. – С. 125-134.
271. Семенов С.А. Биоразрушения материалов и изделий техники // *Вестник Московский институт тонкий химико технологический*, 2007. Т.2. №6. – С. 23-26.
272. Melchers R.E. Long-term immersion biocorrosion of steels in seawaters with elevated nutrient concentration // *International Journal Corrosion Science*, 2014. Vol. 81. – P. 110-116.
273. Rodriguez C.E. Fungal contamination of stored automobile-fuels in a tropical environment // *Journal of Environmental Sciences*, 2010. Vol. 22. №10. – P. 1595-1698.
274. Кряжев Д.В. Анализ методов оценки биостойкости промышленных материалов // *Вестник Нижегородского университета*, 2013. №2 (1). – С. 118-124.
275. Набиев Н.Г., Шеров Б.С., Салиджанова Н.С., Рустамов Б.Х. Некоторые аспекты качественной и количественной идентификации биоценоза в системе теплообмена // *Ўзбекистан Республикаси Фанлар академияси маърузалари журналы*, 2010. № 4. – 63-65 б.
276. Салиджанова Н.С., Кербалаева А.А., Хакбердиев Д.М., Юсупхужаев А.С., Ташбекова Д. М. Подбор и исследование влияния биоцидов на подавление роста сульфатвосстанавливающих бактерий в системе поддержания платового давления // *Ўзбекистон нефть газ журналы*, 2011, № 1. – 42-45 б.
277. Харлампиди Х.Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // *Соросовский Образовательный журнал*, 2000. Т.6. №7. – С. 42-45.
278. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты: – М.: Наука, 2001. – С. 452.

279. Улендеева Л.Д., Ляпина Н.К., Баева Л.А. Меркаптаны нефти и газоконденсатов: – Уфа.: Технолоґ, 2014. – С. 120.
280. Харлампи́ди Х.Э. Сераорганические соединения нефтепродукты // Соросовский Образовательный журнал, 2000. Т.6. №7. – С. 47-49.
281. Теляшев Г.Р. Промысловая очистка нефти от легких меркаптанов ректификацией: – Уфа.: Аспирант, 2011. – С. 164.
282. Теляшев Г.Р., Теляшева М.Р., Арсланов Ф.А. Технология очистки сероводород и меркаптансодержащих нефти // Нефтегазовое дело, 2010. №6. – С. 86-93.
283. Багатыров Т.С. Разработка технологии применения эффективных реагентов для очистки нефти от сероводорода. Астрахань.: 2014. – С. 188.
284. Технологический регламент по применению нейтрализаторов сероводорода и меркаптанов в продукции нефтегазовых скважин. Стандарт ОАО “Грознефтегаз”. Грозный, 2012. – С. 812.
285. Исмағалиев Ф.Р., Каспранская С.К., Латыпова Ф.М., Туктарова И.О. Повышения экологической безопасности добычи и переработки сернистых нефтей // Башкирский экологический вестник, 1998. №2. – С. 23-26.
286. Шакрисламов А.Г., Гильиутдинов Б.Р., Гарифуллин Ф.С. Повышение надежности эксплуатационных колонн в условиях солеотложения и коррозии // Нефтяное хозяйство, 2012. № 7. – С. 268-272.
287. Злотский С.С. Химия Нефти и Газа. Уфа.: УГТУ, 2011. – С. 520.
288. Мавлоний М.Э., Зиядуллаев О.Э. Бактериальная микрофлора нефтяных месторождений Кокдумалак и Северный Уртабулак // Ўзбекистон нефт газ журна́ли, 2013. №2. – 74-75 б.
289. Зиядуллаев О.Э., Мавлоний М.Э., Улжаев Х.У. Пути предотвращения биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов и оборудования Международной совместно конференции “Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии”. Новосибирск: Россия, 2013. – С. 209.
290. Мавлоний М.И., Зиядуллаев О.Э., Нурмонов С.Э. Микробиологические исследование нефтепромыслового оборудования // Международная научно-практическая конференции “Актуальные проблемы науки и техники-2014”. Уфа: Россия, 2014. Том 1. – С. 135.
291. Зиядуллаев О.Э., Мавлоний М.Э., Сахабиев С.Р. Ингибиторы биокоррозии нефтепромысловых оборудований // Международной совместно конференции “Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии”. Новосибирск: Россия, 2013. – С. 160-164.
292. Билалова Г.А., Билалова Г.М. Применение новых технологий в добыче нефти. Волгоград.: Волга, 2012. – С. 645.
293. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа.: Гилем, 2012. – С. 458.
294. Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г., Синицын С.А. Химия и технология нефти и газа. М.: Форум, 2006. – С. 906.
295. Зиядуллаев О.Э., Мирхамитова Д.Х., Нурмонов С.Э. Нефт махсулотларини олтингугурт бирикмаларидан тозаловчи ингибиторлар синтези // Международная научно-техническая конференция «Современные проблемы и пути освоение нефтегазового потенциала недр». – Тошкент, 2013. – С.40-43.
296. Омонов О. Муборак газни қайта ишлаш заводи 35 ёшда. Тошкент.: Ўзбекистон, 2006. – 145 б.
297. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991. – С. 447.
298. Рахимич А.М. Механизмы реакций органических соединений: –М.: Наука, 2008. – С. 450.
299. Зиядуллаев О.Э. Ишқорий шароитда ацетилен спиртлари винил эфирларини гидросульфидлаш жараёни // Ўзбекистон кимё журна́ли, 2012. №2. – 24-26 б.
300. Зиядуллаев О.Э., Игамкулова Н.А., Мирхамитова Д.Х., Жўраев В.Н. ААС винил эфирларини гидросульфидлаш реакцияси асосида тиогликолла́р синтез қилиш // Ўзбекистон кимё журна́ли, 2012. №3. – 5-7 б.

**ЗИЯДУЛЛАЕВ О.Э., НУРМОНОВ С.Э.,
АБДУРАХМАНОВА С.С.**

**АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИ:
ОЛИНИШИ, ХОССАЛАРИ,
ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

(МОНОГРАФИЯ)

Мухаррир: И.И.Илхомов
Бадий мухаррир ва саҳифаловчи : М.С.Салимова

“ТАМАДДУН” нашриёти, 100011.
Тошкент шаҳри, Навоий кўчаси, 30-уй
Лицензия рақами АІ №247. 02.10.2013

Босишга 15.09.2017 да рухсат берилди. Бичими 60x84^{1/16}
Офсет қоғози. Times New Roman гарнитураси.
Нашр ҳисоб т.б. 12.3. Адади 100 дона. 29-буюртма.

МЧЖ “ODIL PRINT” босмахонасида чоп этилди.
100012. Тошкент, Сирғали – II. 10-уй.

ISBN 978-9943-4968-2-8



9 789943 496828

ISBN 978-9943-4968-2-8



9 789943 496828