

## Карбон кислота винил эфирларининг синтези, хоссалари ва қўлланилиши

Монография органик бирикмаларнинг муҳим синфларидан бири карбон кислоталарнинг винил эфирларини синтез қилишга оид тадқиқот натижаларини умумлаштиради. У кириш, 4 та боб ва фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат бўлиб, унинг ацетилен кимёсидаги янги йўналишлар, этиниллаш ва виниллаш реакциялари деб номланган биринчи бобида мавзу бўйича хорижий ва маҳаллий адабиётлар йиғилган ва таҳлил қилинган. Олинган маълумотлар умулаштирилган ва илмий-таҳлилий хулосалар чиқарилган. Иккинчи боби эса тажриба қисми ҳисобланиб, карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтез қилиш усуллари, бошланғич моддалар тўғрисидаги маълумотлар, карбон кислоталарни гомоген-каталитик усулда виниллаш реакциялари асосида винил эфирлар синтези методикаси келтирилган. Ундан ташқари синтез қилинган винил бирикмалар тузилишини аниқлашда қўлланилган усуллар тўғрисидаги маълумотлар ҳам берилган. Карбон кислоталарини виниллаш реакциялари номли учинчи бобида эса гидроксид ва икки асосли кислоталарни виниллаш реакциялари натижалари ва уларни таҳлили келтирилган. Монографияни тайёрлаш давомида мавзуга оид янги маълумотлар, жумладан, хорижий адабиётлар, илмий мақолалар ва тезислар ўрганиб чиқилган ҳамда таҳлил этилган.



Парманов Асқар Басимович- Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD), Ўзбекистон Миллий университети Кимё факультети Умумий ва нефт-газ кимё кафедраси докторанти (DSc).  
Нурманов Суванқул Эрханович-техника фанлари доктори, профессор Ўзбекистон Миллий университети Кимё факультети Умумий ва нефт-газ кимё кафедраси профессори.



Асқар Парманов · Суванқул Нурманов

## Карбон кислота винил эфирларининг синтези, хоссалари ва қўлланилиши

Монография

Асқар Парманов  
Суванқұл Нурманов

Карбон қислота винил эфирларының синтези, хоссалари ва  
қўлланилиши

FOR AUTHOR USE ONLY

Асқар Парманов  
Суванқул Нурманов

**Карбон кислота винил  
эфирларининг синтези,  
хоссалари ва қўлланилиши**

Монография

FOR AUTHOR USE ONLY

**GlobeEdit**

## **Imprint**

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

Publisher:

GlobeEdit

is a trademark of

Dodo Books Indian Ocean Ltd., member of the OmniScriptum S.R.L

Publishing group

str. A.Russo 15, of. 61, Chisinau-2068, Republic of Moldova Europe

Printed at: see last page

**ISBN: 978-613-8-24143-0**

Copyright © Асқар Парманов, Суванқул Нурманов

Copyright © 2022 Dodo Books Indian Ocean Ltd., member of the  
OmniScriptum S.R.L Publishing group

FOR AUTHOR USE ONLY

**ПАРМАНОВ АСҚАР БАСИМОВИЧ  
НУРМАНОВ СУВАНҚУЛ ЭРХАНОВИЧ**

**КАРБОН КИСЛОТА ВИНИЛ ЭФИРЛАРИНИНГ  
СИНТЕЗИ, ХОССАЛАРИ ВА ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

**Монография**

FOR AUTHOR USE ONLY

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

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**А.Б.Парманов, С.Э.Нурманов**

**КАРБОН КИСЛОТА ВИНИЛ ЭФИРЛАРИНИНГ  
СИНТЕЗИ, ХОССАЛАРИ ВА ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

Монография

FOR AUTHOR USE ONLY

2022

**Тақризчилар:** Д.А. Хандамов –кимё фанлари доктори, профессор  
М.Эшмухаммедов-кимё фанлари номзоди, доцент

А.Б.Парманов, С.Э.Нурманов. Карбон кислота винил эфирларининг синтези, хоссалари ва қўлланилиши // Монография. Профессор С.Э.Нурманов таҳрири остида. 2022 йил. 102 б.

Монография органик бирикмаларнинг муҳим синфларидан бири карбон кислоталарнинг винил эфирларини синтез қилишга оид тадқиқот натижаларини умумлаштиради. У кириш, 4 та боб ва фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат бўлиб, унинг ацетилен кимёсидаги янги йўналишлар, этиниллаш ва виниллаш реакциялари деб номланган биринчи бобида мавзу бўйича хорижий ва маҳаллий адабиётлар йиғилган ва таҳлил қилинган. Олинган маълумотлар умулаштирилган ва илмий-таҳлилий хулосалар чиқарилган.

Иккинчи боби эса тажриба қисми ҳисобланиб, карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтез қилиш усуллари, бошланғич моддалар тўғрисидаги маълумотлар, карбон кислоталарни гомоген-каталитик усулда виниллаш реакциялари асосида винил эфирлар синтези методикаси келтирилган. Ундан ташқари синтез қилинган винил бирикмалар тузилишини аниқлашда қўлланилган усуллар тўғрисидаги маълумотлар ҳам берилган.

Карбон кислоталарини виниллаш реакциялари номли учинчи бобида эса гидроксид ва икки асосли кислоталарни виниллаш реакциялари натижалари ва уларни таҳлили келтирилган.

Монографияни тайёрлаш давомида мавзуга оид янги маълумотлар, жумладан, хорижий адабиётлар, илмий мақолалар ва тезислар ўрганиб чиқилган ҳамда таҳлил этилган. Шунингдек муаллифлар томонидан олинган янги илмий натижалар ҳам келтирилган.

Монографиядан олий таълим муассасалари талабалари, илмий тадқиқотчилар ва органик кимё соҳаси бўйича мутахассислар қўлланма сифатида фойдаланиши мумкин.

*Ушбу монография Ўзбекистон Миллий университети Илмий техникавий кенгашининг 2022 йил 17 майдаги йиғилишида муҳокамадан ўтказилган ва – сонли қарори билан чоп этишига тавсия этилган.*

## МУНДАРИЖА

	<i>бет</i>
<b>КИРИШ</b> .....	5
<b>I БОБ. АЦЕТИЛЕН КИМЁСИДАГИ ЯНГИ ЙЎНАЛИШЛАР. ВИНИЛЛАШ ВА ЭТИНИЛЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ</b> .....	7
1.1 Ацетилен кимёсидаги янги йўналишлар.....	7
1.2. Этиниллаш реакцияси.....	8
1.3. Виниллаш реакцияси.....	15
<b>II БОБ. КАРБОН КИСЛОТА ВИНИЛ ЭФИРЛАРИНИНГ СИНТЕЗ ҚИЛИШ УСУЛЛАРИ</b>	
2.1. Алифатик карбон кислоталарини гетероген шароитда ацетилен билан виниллаш реакцияси учун катализаторлар тайёрлаш .....	33
2.2. Алифатик карбон кислоталарини гетероген усулда виниллаш методикаси .....	34
2.3. Карбон кислоталарни гомоген-каталитик усулда виниллаш методикаси.....	35
<b>III БОБ. КАРБОН КИСЛОТАЛАРИНИ ВИНИЛЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ</b>	
3.1. Алифатик карбон кислоталарни гетероген-каталитик виниллаш	40
3.2. Баъзи гидроксид ва икки асосли карбон кислоталарни карбон кислотанинг рух тузи ва Льюис кислоталари катализаторлиги иштирокида виниллаш реакцияси .....	50
3.2.1. 2-Гидроксид этан кислотасини виниллаш.....	50
3.2.2. Сит кислотасини виниллаш.....	56
3.2.3. Миндаль кислотасини виниллаш.....	63
3.2.4. Глутар ва адипин кислоталарини виниллаш жараёнига реакция давомийлиги ва ҳарорат таъсири.....	71
<b>IV БОБ. АЙРИМ ВИНИЛ ЭФИРЛАРИНИНГ ЭЛЕКТРОН ТУЗИЛИШИ ВА КВАНТ-КИМЁВИЙ ҲИСОБЛАРИ</b>	83
4.1. Қўлланилган ва синтез қилинган бирикмаларни квант-кимёвий ҳисоблашлари.....	83
<b>ҲОҲДА ҚИЛИНГАН АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ</b> .....	90



## КИРИШ

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, гормонлар, елим ва бўёқлар яратиш долзарб вазифалардан ҳисобланади. Мана шундай бирикмалар қаторига карбон кислоталарнинг мураккаб винил эфирларини киритишимиз мумкин. Сўнги йилларда жаҳонда органик кимё соҳасида олиб борилган илмий тадқиқотлар натижаси таҳлили молекуласида винил гуруҳи тутган моддалар асосида биологик фаол ҳамда турли-туман моддалар синтез қилиб олинмоқда. Бу эса кимё соҳасини янада ривожланишида алоҳида аҳамият касб этади.

Органик кимё соҳасидаги муҳим масалалардан бири гомоген ва гетероген-каталитик системалар ёрдамида карбон кислоталарнинг винил эфирларини синтез қилиш ҳисобланади. Бу йўналишда маҳсулот унумини оширишнинг юқори самарали усулларини ишлаб чиқиш, карбон кислоталарнинг винил эфирлари тузилиши ва хоссаларини замонавий физик-кимёвий тадқиқот усулларида аниқлаш, улардан биокоррозия жараёнига қарши биоцидлар, кишлок хўжалигида биостимуляторлар сифатида қўллаш бўйича бир қатор илмий тадқиқот ишлари амалга оширилган.

Республикада кейинги йилларда кимё саноатида янги турдаги маҳсулотларни ишлаб чиқаришни ривожлантириш йўналишида илмий изланишларни юқори даражада ташкил этиш ва маҳаллий бозорни импорт ўрнини боса оладиган кимёвий препаратлар билан таъминлаш борасида кенг қамровли чора-тадбирлар амалга оширилмоқда ва натижада рақобатбардош маҳсулотларни ҳам табиий хом ашёлардан органик синтез асосида яратиш борасида муҳим натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлайдиган маҳсулот ва технологияларнинг тубдан янги турларини ишлаб чиқаришни ўзлаштириш»га йўналтирилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада гидроксид ва ароматик карбон кислота винил эфирларининг синтези, тузилишини аниқлаш ҳамда биологик фаол моддаларни яратишга йўналтирилган илмий-амалий тадқиқотлар муҳим аҳамиятга эга.

Республикада ацетилен бирикмалари кимё 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 углеводородлари 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 турли хил тузилишдаги мураккаб гетероциклик бирикмалар синтез қилинган ва уларнинг тиббиётда қўлланилиш соҳалари аниқланган.

А.Икромов ацетилен углеводородлари кимёсида турли хил гетероген-каталитик системаларни қўллаш орқали маҳсулот унумини оширишга эришган. С.Э.Нурманов томонидан фаол водород тутган органик бирикмаларни виниллаш асосида ва винилацетат иштирокида винилалмашилиш реакциялари орқали винил эфирлар синтези амалга оширилган. О.Э.Зиядуллаев томонидан турли усуллар ёрдамида ароматик ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирлари синтези амалга оширилган.

Хорижда ушбу йўналишда У.Реппе, Б.А.Трофимов ва Ж.Ж.Кеижспернинг илмий ишлари карбон кислоталарнинг винил эфирларини каталитик системалар асосида синтез қилишга бағишланган. Ф.М. Киммих бензой кислотани ацетилен билан гетероген-каталитик усулда платина катализатори иштирокида синтез қилиш технологиясини яратиш, Э.Дрент тармоқланган карбон кислоталари ва ацетилендан рутений, кадмий, мис тузлари катализаторлари иштирокида юқори босим остида винил эфирларни синтез қилиш, хитойлик олим Жун Гао винил бензоатни углеродга юттирилган платина катализаторлари иштирокида винилацетатдан винил алмашилиш реакцияси орқали синтез қилиш, Э.Т. Гостенсон углерод нанотрубка/винил эфирларнинг нанокомпозитларини синтез қилиш, М.Л.Давис винил эфирларнинг циклопропанланиш жараёнини, С.Харрисон винил эфирларнинг полимерланиш жараёнини, Ш. Жасавл винил эфир асосидаги резиналарнинг декомполитланиш жараёнини ўрганиш орқали ушбу йўналишнинг ривожланишига улкан ҳисса қўшганлар.

# І БОБ. АЦЕТИЛЕН КИМЁСИДАГИ ЯНГИ ЙЎНАЛИШЛАР. ВИНИЛЛАШ ВА ЭТИНИЛЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

## 1.1. Ацетилен кимёсидаги янги йўналишлар

Ацетилен кимёси органик синтездаги муҳим ва тез ривожланаётган соҳалардан бири ҳисобланади. Ацетилен иштирокидаги кўплаб реакциялар бириктирилган реакциялари бўлиб, асосан иссиқлик чиқиши билан боради. Шунинг учун улар органик синтезда кўп қўлланилади.

Ацетилен нефть, газ ва углеродни қайта ишлашда ҳосил бўладиган асосий маҳсулотлардан бирidir. Масалан этилен олиш жараёнида йилга юз минг тонна миқдорда ацетилен ҳосил бўлади. Ўтган асрнинг 70 йилларида органик синтездан ацетиленни унга нисбатан арзонроқ тушадиган этилен ва пропилен сиқиб чиқарди. Аммо нефть захираси тугаб бориши муносабати билан баъзи олимлар фикрича углероддан олинадиган ацетилен саноати истиқболли ҳисобланади [1-4].

Ҳозирги вақтда ацетиленнинг анъанавий манбаи ҳисобланган кальций карбид олишда кокс ўрнига писта кўмир ишлатилмоқда. Хитойда йилга 15 млн. тонна кальций карбид чиқарилади. Нозик органик синтезда эса ацетилен ўз ўрнини йўқотмаган, балки у йилдан- йилга ўсиб бормоқда. Бунинг сабаби ацетиленни юқори реакцион қобилиятга эгалитдир [5-10]. Бунинг далили сифатида қуйидагиларни келтириш мумкин. Ацетиленнинг арил ва гетероарил галогенидлар билан кросс-бириктирилган реакциялари, шунингдек галогенацетиленнинг индол ва пирроллар билан метал тузлари ва оксидларининг актив юзасида содир бўладиган реакцияларнинг сони йилдан йилга ортиб бормоқда [11-14]. Палладий катализаторлари иштирокида олинадиган халькогенорганик бирикмалар ва ацетилен орасидаги реакциялар ҳақида янги маълумотлар олинган. Катализаторсиз галогенид халькогенларнинг углерод-углерод уч боғига электрофил бириктириши борасида қатор изланишлар олиб борилмоқда. Ацетиленли металл комплексларнинг (карбен типидagi ҳам) синтези ва тузилиши кенг ўрганилмоқда. Уч боғга радикал бириктиришнинг янги усуллари ишлаб чиқилмоқда. Ацетилен тутган

моддаларнинг ички молекуляр циклланиши ва улар ўртасидаги молекулалараро реакциялар амалга оширилмоқда [15,16].

Ҳозирги пайтда турли табиатли карбанион оралиқ босқичи орқали борувчи реакциялар кенг тарқалган. Фаворский реакциялари- ацетилен-аллен изомерланиш, виниллаш ва этиниллаш реакциялари шулар жумласидандир. Ушбу реакциялар энергия тежамкор бўлиб мавжуд ресурсларга асосланади. Одатда бунда ишқорий металлларнинг гидроксидлари ва алкоксидлари катализатор вазифасини бажаради. Улар ацетилен билан фаол комплекслар ҳосил қилади, яъни табиатан улар металлокомплекс ҳосил қилиш реакцияларига яқин. Фаворский реакцияларида органик синтез учун зарур бўлган барча қулайликлар мавжуд [17,18].

Маълумки кучли асослар иштирокида карбанионларнинг реакция қобилияти ортади. Шунинг учун ҳам Фаворский реакцияларини стимуллаш учун супер асосли мухитлар, катализаторлар ва реагентларни ишлатиш кейинги 20 йилда кенг тарқалмоқда. Ҳозирда кўплаб тадқиқотчилар супер асосларни ацетиленнинг бошқа турдаги реакцияларида ҳам ишлатмоқдалар [19-21].

Охирги ўн йилда ушбу йўналишда қуттилмаган натижалар қўлга киритилган. Пропаргил спиртлар – карбонил бирикмаларнинг Фаворский реакциси бўйича этиниллаш маҳсулотлари асосий ва нозик органик синтезда кенг қўлланилмоқда. Улар асосида ацетилен эфирлари, тўйинмаган кетонлари, гетерохалқали бирикмаларини олиш усуллари ишлаб чиқилган. Улар изопреноидлар (изопреннинг саноатда олинishi ҳам), каротиноидлар, витаминлардан А ва Е, хушбўй моддалар, гербицидлар, коррозия ингибиторлари, ионоген бўлмаган сирт-фаол моддалар синтезида ишлатилмоқда [22-24].

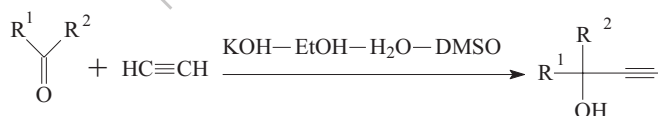
## **1.2. Этиниллаш реакцияси**

Алифатик ва алициклик кетонлар ва ацетилендан Фаворский реакцияси бўйича пропаргил спиртлар олинади. Енолланишга мойил бўлган алкил(гет)арилкетонлар ушбу реакцияга қийин киришади ва тегишли

этинилланиш реакцияларининг унуми кам бўлади. Уларнинг унумини ошириш учун босимни ошириш лозим, бу эса жараённинг хавфсизлигини камайтиради. Баъзи ҳолларда Фаворский реакцияларининг жуда мураккаб модификациялари қўлланилади. Масалан, этиниллаш агентлари сифатида Иоич реактивлари (алкинилмагний галогенидлар) ёки ишқорий металлларнинг алкинидлари ишлатилади [25-27].

Учламчи пропаргил спиртларнинг Фаворский реакцияси бўйича олинишида Назаров модификацияси энг яхши ҳисобланади. Ацетилен ва кетоннинг юқори босимда узлуксиз берилиши, ёнғиндан хавfli бўлган диэтил эфирнинг ишлатилиши ва ишқорнинг жуда кўп миқдорда қўлланилиши лабораторияда ушбу усулни ишлатишни қийинлаштиради ва sanoатда амалга оширишни ҳам кескин камайтиради [28].

KOH-EtOH-H<sub>2</sub>O-DMCO супер асосли системасида, атмосфера босимида (10-15 °C, 2 соат) алкил(гет)арил кетонлар ацетилен билан осонлик билан реакцияга киришади ва 91% унумгача пропаргил спиртлар ҳосил қилади. Реакция селектив ҳисобланади, фақат баъзи ҳолларда махсулотда оз миқдорда ацетилен диоллари борлигини ПМР спектрда аниқлаш мумкин [29].



R<sup>1</sup>=Ar, Гет.

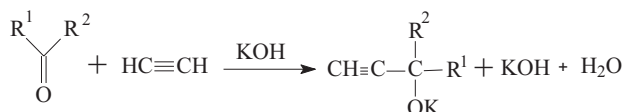
R<sup>2</sup>=Алкил

(≤ 91%)

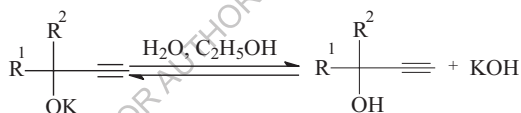
Реакцион аралашмадаги компонентларнинг моляр нисбати кетон: KOH: EtOH:H<sub>2</sub>O тегишли равишда 1:1:0.5:0.5 ни ташкил этади. Синтез жараёнида каталитик системанинг активлиги ошганлиги гидратланган калий гидроксид (KOH·0.5H<sub>2</sub>O) ва этанол ишлатилганда системанинг физик-кимёвий хоссаларининг ўзгаришига боғлиқ. Ушбу шароитларда калий катиони, гидроксид, этоксид ва ацетилинид ионлар тутувчи мувозанатли каталитик гомоген система ҳосил бўлади. Бунда нафақат эритмадаги асоснинг концентрацияси ўзгаради (эритмада KOH бутунлай эриб кетгани учун),

балки унинг табиати ҳам ДМСО да анионларнинг, шунингдек ацетиленид ионининг, кучсиз сольватланиши томонга силжийди ва активлиги кескин ўзгаради. Калий гидроксиддаги ион жуфтнинг ораси бўшаб қолгани учун (кванто-кимёвий ҳисоблашларга кўра К-О боғи узаяди) диссоциацияга учрамаган калий гидроксид молекулалари активлиги ортади [30].

Одатда Фаворский реакцияси курук эритувчидаги ортикча микдорда олинган КОН кукунидан фойдаланган ҳолда амалга оширилади ва дастлаб ацетилен спиртининг ўрнига унинг алкоголяти ҳосил бўлади. Чунки қаттиқ фазада турувчи ишқор билан ажралиб чиққан сув бирикади [31].



Кетонларни этиниллаш натижасида (1 экв. кетон, 1 экв. КОН, 0.5 экв. сув ва 0.5 экв. этанол) сув ва этанол таъсирида ацетилен спирти ҳосил бўлади, яъни реакция каталитик ҳисобланади [32].



Ацетофеноннинг этинилланишида ҳам кетонга нисбатан 0.5 экв. КОН ишлатилиниши ушбу ҳолатни тасдиқлайди. Бунда пропаргил спиртининг унуми 78% ни ташкил килади.

Ацетиленнинг атмосфера босимида қўлланилиши, диэтил эфирнинг ўрнига хавфсиз эритувчи диметилсульфоксиддан фойдаланиш КОН микдорининг камайиши ушбу янги усулнинг афзаллиги ҳисобланади. Бу эса нафақат лаборатория шароитига мос келади, балки кимё саноати учун ҳам қулай ҳисобланади [33].

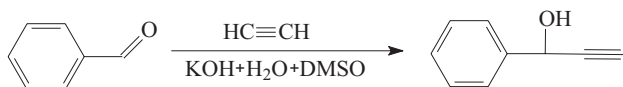
Сўнги йилларда адабиётларда ДМСО да цезий карбонат (50 мол %) иштирокида, 60 °С да ацетилендан учламчи пропаргил спирти синтезига таълуқли маълумотлар келтирилган [34].

Иккиламчи пропаргил спиртлар ҳам учламчи спиртлар каби аҳамиятли ҳисобланади. Иккиламчи пропаргил спиртларнинг энантиоселектив синтез усули яратилгандан сўнг сўнги ўн йил ичида функционал гуруҳли ацетилен бирикмаларга бўлган қизиқиш янада ортди. Иккиламчи пропаргил спиртлар ацетиленидларни альдегидларнинг карбонил гуруҳига бирикишидан олинади. Бу ацетиленлардан металл ацетиленидлари ва юқори сезгирликка эга бўлган металлоорганик реагентлар олинади. Бундай реакциялар, одатда кўп босқичли бўлиб, ҳаво ва намлик иштирокисиз олиб борилади [35-41].

Алифатик альдегидларнинг КОН иштирокида ацетилен билан реакциялари шароити ароматик катори иккиламчи пропаргил спиртларини олиш учун тўғри келмайди. Супер асосли система КОН-ДМСО иштирокида фақат алифатик альдегидлардан иккиламчи пропаргил спиртлари олиш мумкин. Аммо ҳозиргача ушбу шароитларда фенил пропаргил спиртини олишга мувофиқ бўлинмаган. Бунинг сабаби у тезда изомерланиши натижасида аллен спирти ва кейин анион механизм бўйича полимерланувчи винилфенил кетонга айланади. 1-Винил-4,5-дигидробензо индол-2-карбальдегид ва фенил ацетилендан КОН-ДМСО системасида пропаргил спиртни олишда ҳам шу изомерланиш кузатилади [42-44].

Хона ҳароратида КОН-ДМСО системасида юқори тезлик билан кетувчи ацетилен-аллен изомерланишини камайтириш учун асосликни камайтириш керак. Шунинг учун этиниллаш реакциясида КОН-Н<sub>2</sub>O-ДМСО системаси қўлланилади.

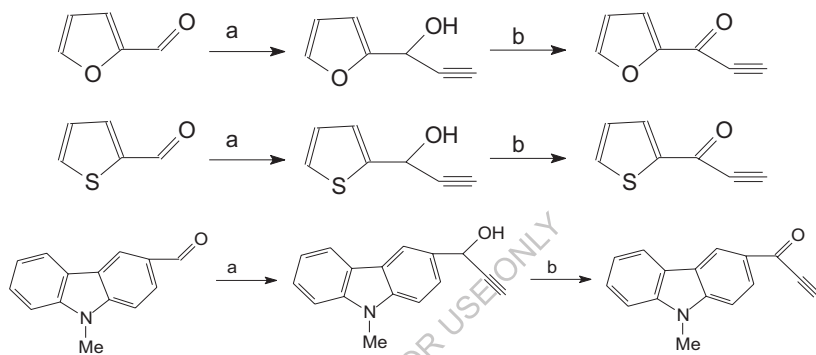
Бензальдегиднинг этинилланишини ўрганишда -5-7 °С ҳароратда сув (ДМСО га нисбатан 10 ҳажм %) қўшилганда фенил пропаргил спирт 67 % унум билан ҳосил бўлиши аниқланган [45].



Юқорида кўрсатилганидек, КОН-Н<sub>2</sub>O-ДМСО системасида сув асосликни оптималлаш учун ишлатилади, бу эса ацетилен-аллен

изомерланишни назорат қилишни таъминлайди. Бунда муҳитнинг гомогенланиши кузатилади, яъни эритмадаги калий гидроксиднинг концентрацияси ортади. Бундан ташқари аралашманинг музлаш ҳарорати пасаяди, бу эса реакцияни паст ҳароратда амалга ошириш имконини беради.

Бундай шароитларда гетероароматик альдегидлардан иккиламчи пропаргил спиртлар олиш осон ҳисобланади. Реакция селектив бўлиб, жараёнда ацетилен диолларининг ҳосил бўлиши кузатилмайди.



a) -  $\text{CH} \equiv \text{CH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{DMCO}$

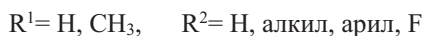
b) -  $\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ , 2.2.6.6 – тетраметил пиперидин-1-ил

Шундай қилиб, биринчи мартаба атмосфера босимида, асосликни назорат қилиш имконини берган  $\text{KOH-H}_2\text{O-DMCO}$  системасида ароматик ва гетероароматик альдегидларни тўғридан-тўғри ацетилен билан этиниллаш амалга оширилган. Ишлаб чиқилган усул гетарилэтинилкетонлар (ароматик ва гетероароматик бирикмалар синтезида муваффақиятли қўлланилган [46, 47].

Ацетиленид ионларининг карбониль гуруҳига нуклеофил бирикишидан янги углерод-углерод боғининг ҳосил бўлишини ўрганиш хали хануз давом этмоқда. Ҳосил бўлган моддалар полициклик бирикмаларга айланади, булардан энг муҳими ўсимликларда, хайвонларда, микроорганизмларда учровчи кўп табиий бирикмаларнинг фрагментига ўхшайдиган спироциклик кеталлар ҳисобланади [48, 49].

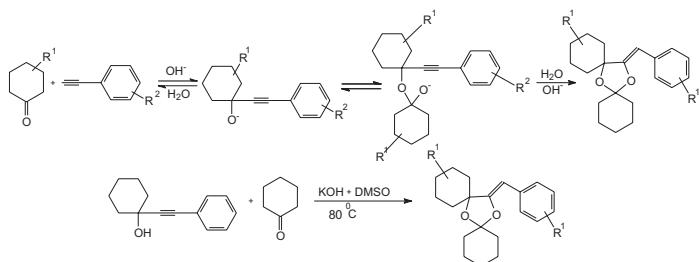


Супер асосли КОН-ДМСО системасида кетонларни этиниллаб янги спироциклик системалар олинган. Бунинг учун учламчи пропаргил спиргга айланиб, кейин эса спироциклар ҳосил қилувчи циклогексанонлар ва арилацетиленлар танлаб олинган [50, 51].

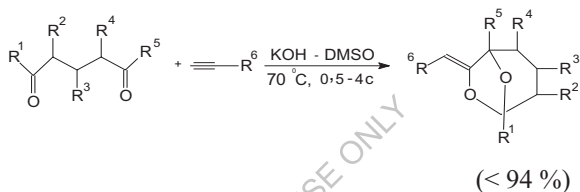


Реакция стереоселектив кетади ва диспирокеталлар Z-изомер кўринишида ҳосил бўлади. Реакциянинг бошқа махсулотлари – тўйинмаган кетонлар синтезида учламчи пропаргил спиртининг алкоголяти ҳосил бўлади. Кейинчалик у иккинчи кетон молекуласига бирикади. Яримкеталнинг аниони шу молекуланинг этинил гуруҳига региоселектив таъсир этади. Бунда учламчи боғга транцнуклеофиль бирикиши содир бўлади. Бу ҳолатда 1-фенилэтинилциклогексанолнинг циклогексанон билан реакцияси орқали тасдиқланган [52].

Шундай қилиб, диспирокеталларга ўтишнинг янги усули яратилган. Диспирокеталлар маълум бўлган цитостатиклар, антибактериаллар ва антималярия (безгак чивинига қарши) ларнинг аналоги бўлгани учун бу реакцияларнинг аҳамияти муҳим ҳисобланади. Диспирокеталларнинг паст унуми бўлишига қарамасдан, оддий шароитларда бир босқичли синтез муҳим аҳамият касб этади, чунки уларнинг аналоги кўп босқичда синтез қилинади [53].

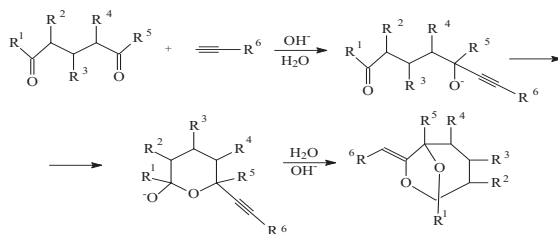


Ишқорий металл гидроксиди (алкоксид)- ДМСО типдаги супер асосли системаларда 1,5-дикетонлар ацетиленлар билан бир босқичли каскадли циклланишга учраб, *Z*-конфигурацияли (арил- ва гетарилацетиленлар ҳолатида) 7-алкилиден-6,8-диоксобициклооктанлар ҳосил қилади [54].



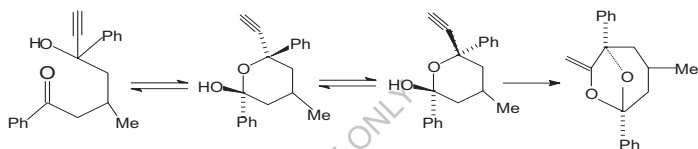
Бунда:  $R^1 = H, \text{ алкил, арил, гетарил};$        $R^3 = \text{арил, гетарил}.$

Реакция диастереоселектив бўлиб, бир диастереомери мавжуд бўлган 1,5 –дикетонлардан фақат бициклооктаннинг бир диастереомери ҳосил бўлади. 1,5-дикетонларнинг иккита диастереомери аралашмасидан бициклооктаннинг иккита диастереомери бошланғич моддалар билан бир ҳил нисбатда ҳосил бўлади. Ацетилен карбанионининг карбонил гуруҳларга хужумидан этиниллаш реакцияси бошланади. Ацетилен кетоспиртининг аниони қолган карбонил атомига ички молекуляр бирикади. Бунда тетрагидропиран циклли модда ҳосил бўлади. Ушбу янги кислород-марказлашган анион циклланишни тугатиш учун уч боғга хужум қилади (ичкимолекуляр таъсирлашув). Бундай ҳолатда арил- ва гетарилацетиленлардан стереоселектив равишда арилметилен фрагмент *Z*-конфигурацияда ҳосил бўлади, бу эса уч боғга нуклеофилларнинг классик *транс*-боғланишига мос келади [55-57].



Бунда: R=Ph, 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-F<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, CH<sub>3</sub>

Реакциянинг охирги босқичида диастереоселективлик назорат қилинади, бу ҳам фақат гидроксил гуруҳи ва уч боғ тетрагидропиран цикли юзасига нисбатан *цис*-холатда тургандагина мумкин. Ушбу гуруҳларнинг ўзаро жойлашиши икки асимметрик марказнинг конфигурациясига боғлиқ.



Бициклик кеталга яқин бўлган структуралар табиатда кенг тарқалган ва нозик органик синтезда “қурилиш блоки” сифатида ишлатилади [58-60].

### 1.3. Виниллаш реакцияси

Этанолнинг метилацетиленга калий гидроксид иштирокида бирикиши мисолида академик Фаворский виниллаш реакциясини очган. Шундан буён, уч боғга ҳаракатчан водород атомига эга молекулаларнинг бирикиши нафақат нозик органик синтезда, балки саноатда ҳам кенг тарқалмоқда [61-63]. Супер асосли муҳитлар виниллаш тезлигини бир неча мартага ошириб, енол эфирларининг кимёсини ривожланишига улкан хисса қўшди. Ҳозирда атмосфера босимида суюқ фазадаги метанолни виниллаш имкони мавжуд. Супер асосли муҳитларда хатто иккиламчи ацетилен спирти ҳам винилланади (оддий шароитда улар қийин винилланади). Табиатда кенг тарқалган спирт- холестерини ҳам ацетилен билан муваффақиятли винилланади. Ҳозирда холестериннинг винил эфири стероидлар кимёсида “қурилиш блоки” вазифасини ўтайди. Улар оптик актив ва суюқ кристалл полимерларнинг мономерлари ҳисобланади [64-67].

Супер асосли катализаторлар иштирокида биринчи мартаба оксимлар ва амидоксимларни (С, N ва O нуклеофил бўлиши мумкин) хемо- ва региоселектив виниллаш амалга оширилган. Натижада, гетероциклик бирикмалар ва махсус полимерлар олиниши мумкин бўлган азот тутувчи винил эфирлари синтез қилинган [68].

Халькоген элементлари супер асосли муҳитда винилланиб, тегишли дивинилсульфид, дивинилселенид ва дивинилтеллурид –юкори самарадорликка эга тикувчи материаллар: элемент органик синтонлар ва нанотузилишли халкогенларнинг учувчан аналоглари, яримўтказгичлар ҳамда оптоэлектроник қурилмалар учун металл халькогенидлари олинади [69].

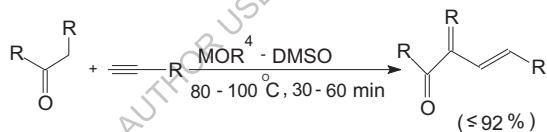
Фосфорли бирикмаларнинг винилланиши КОН-гексаметанол суперасосли системасида амалга оширилади. Тажрибаларга кўра ушбу янги фосфинлар каталитик актив бўлган палладий комплексларида лиганд вазифасини ўташи ва фосфорнинг токсик хлоридидан олинувчи трифенилфосфинни ўрнига ишлатилиниши мумкин. Халькоген ва фосфор кристалл панжарасининг гидроксид ион таъсирида бузилиши натижасида ацетиленга халькоген- ва фосфор марказлашган анионлар бирикади [70, 71].

Углерод-марказлашган нуклеофилларнинг (асосан карбониль бирикмалар) ацетиленга бирикиши ҳақида охириги ўн йил ичида мақолалар сони ортиб бормоқда. Айниқса, металлларнинг тузлари ва комплекслари иштирокида борувчи 1,3 –дикарбонил бирикмаларнинг винилланиши кўп ўрганилмоқда. Ацетиленга моно- ва ди алмашган сувли-ишқорий муҳитда (фазалараро катализ шароитида, шунингдек CsOH-(CsOBu)-N-метилпирролидин супер асосли системасида) арилацетонитрилларнинг бирикиши ҳам амалга оширилган. Охириги йилларда C–нуклеофилларнинг бўлган кетон синфларини виниллаш айниқса катта қизиқиш уйғотмоқда [72, 73].

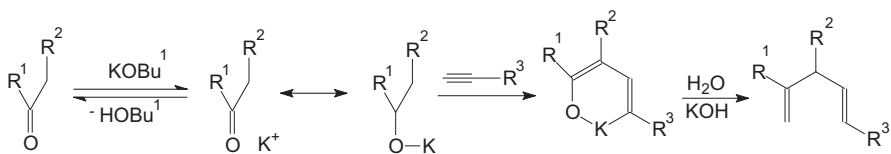
Адабиётларда уч боғ тутган кетонларнинг термик ички молекуляр винилланиши ҳақида маълумот жуда кам. Бутокси пероксид иштирокида

циклогексанон ацетиленга бирикиб 2.6% унум билан аддукт ҳосил қилади (кетоннинг ўзгариши 5.1%). Назарий жиҳатдан кислород-марказлашган анионнинг (енолят ион) тегишли карбанионга ўтиши термодинамик жиҳатдан қийин ҳисобланади. Тажриба маълумотларига қўра виниллиниш ўрнига, учламчи пропаргил спиртларининг ҳосил бўлиши, кетонларнинг автоконденсацияси, ацетиленларнинг карбанион ҳосил қилиб, СН кислотага ўхшаб депротонланиши содир бўлади. Бундан ташқари, кетонларни этиниллаш маҳсулотлари- учламчи пропаргил спиртлари юқори ҳароратда, тесқари Фаворский реакциясига учраб бошланғич моддаларни ҳосил қилади [74,75].

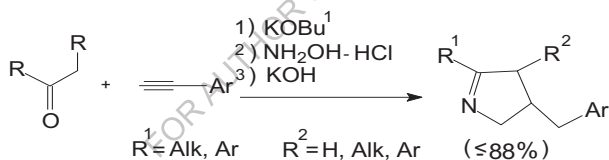
Кетон карбанионлари арил- ва гетарилацетиленларга регио- ва стереоселектив нуклеофиль бириқиши МОН-ДМСО (М=Na, K, Cs) супер асосли суспензиялар, шунингдек КОН-БуОН-ДМСО ва КОБу-ДМСО супер асос системаларида боради.



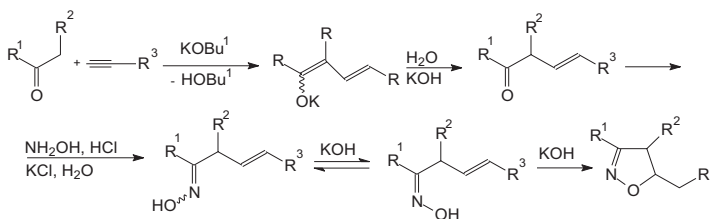
Шундай қилиб, юқори ҳароратларда супер асосли системалар иштирокида кетонлар ацетиленга Фаворский реакцияси бўйича бирикмайди, балки уч боғга С–нуклеофиль бирикади ва Е-конфигурацияли β,γ-тўйинмаган кетонлар ҳосил қилади. Бундай реакцияларга алифатик, циклоалифатик ва алкилароматик кетонлар, арил- ва гетарилацетиленлар киришади. Бундай реакцияларда депротонланган кетон (енолят ион) уч боғга бирикади. Одатда ушбу жараёнларда Z-конфигурацияли аддуктлар ҳосил бўлади, яъни нуклеофиллар *транс* бирикади ва бир вақтнинг ўзида муҳитнинг ёки реагентнинг протони ҳосил бўлаётган карбанион марказига ўтади. *Транс*-бириқишнинг бузилиши сабаби, калий катиони иштирокида бл-электронли олтихалқали псевдоароматик хелат комплекси ҳосил бўлади, у эса Е-конфигурацияга мос келади [76, 77].



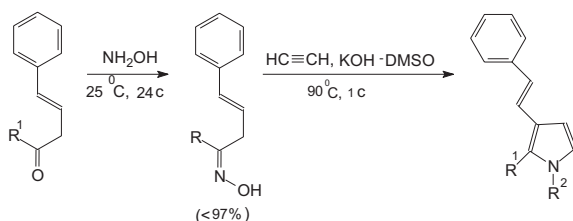
$\beta,\gamma$ -тўйинмаган кетонлар органик синтезда “қурилиш блоки” ва доривор воситлар синтезида муҳим интермедиат вазифасини ўтайди. Қийин, қўп босқичда олинган кетонларнинг ( $\alpha,\beta$ -тўйинмаган кетонлар кротон конденсацияси орқали осонлик билан олиниши мумкин) реакцияси металл комплекслари иштирокида олиб борилган. Бундан ҳам мураккаб молекулалар синтезида ушбу реакцияни биринчи босқич сифатида ишлатиш мумкин. Мисол тариқасида  $\Delta^2$ -изоксазолинларнинг кетонлардан, арилацетиленлардан ва гидроксиламиндан синтезини келтириш мумкин. Кетонга аввал арилацетилен билан  $\text{KOBU-DMCO}$  ( $100^\circ\text{C}$ , 30 минут) системасида, сўнгра сув ва гидроксиламин гидрохлорид ва  $\text{KOH}$  ( $70^\circ\text{C}$ , 30 минут) билан ишлов берилади [78, 79].



изоксазолинларнинг олиниши қуйидаги жараёнларни ўз ичига олади: калий диеноляти (кетоннинг арилацетилен билан аддукти) гидроксиламин билан реакцияга киришади (тегишли  $\beta,\gamma$ -тўйинмаган кетон орқали) ва  $\beta,\gamma$ -тўйинмаган кетонлар оксимини ҳосил қилади.  $\text{KOH}$  қўшилганда эса улар  $\alpha,\beta$ -тўйинмаган кетонга изомерланади. Оксимат-анионларнинг  $\beta,\gamma$ -ҳолатга бирикишининг эҳтимоллиги кам, чунки  $\beta$ -алмашган стироллар жуда кучсиз электрофил ҳисобланади. 5-бензилизоксазолинлар муҳим фармакофор бўлиб, улар баъзи сил касаллигининг штаммларига қарши фаолликка эга.



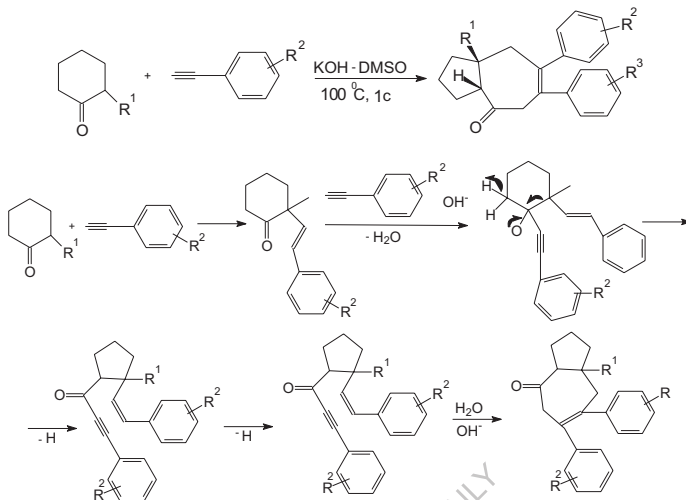
$\beta,\gamma$ -тўйинмаган кетонлар оксимлари ацетилен билан КОН-ДМСО супер асосли системада реакцияга киришиб, 3-(E)-стирил пирроллар ҳосил қилади.



3-(E)-стирил пирролларнинг ҳосилалари табиий антиоксидантлар ресвератрол ва птеростильбенлар стилбеннинг гетероциклик аналоглари ҳисобланиб, тиббиётда ва оптоэлектроникада маълумотни ёзиш, сақлаш усқуналари ва чизиксиз оптик материалларда ишлатилади. Стирил пирролларнинг синтез усуллари Фиттиг реакцияси ёрдамида 1-метил-3-формил пирролнинг тегишли фосфорилдларидан ва 1-химояланган-3-бензоилпирролнинг қайтарилиши, ҳосил бўлган иккиламчи спиртнинг дегидратланиши натижасида ҳосил бўлади.  $\beta,\gamma$ -тўйинмаган кетонларнинг оксимларидан 3-стирил пирролларнинг ҳосил бўлиши унуми унчалик катта эмас [80,81].

Ҳозирги пайтда асосий эътибор муҳим полициклик бирикмаларни бир босқичли олишга қаратилган. Бундай муҳим бирикмалардан бири азуленонлар бўлиб, улар ОИТС нинг ингибитори ҳисобланади. Азуленонлар ҳосилаларининг синтези, родий тузлари катализаторлигида  $\beta$ -арил- $\alpha$ -диазокетонларнинг ички молекуляр циклланиши ва 2-ацил-2-фенилкетенларнинг ацетилен эфирларига циклланиши орқали амалга ошади. КОН-ДМСО суспензиясида 2-алкилциклогексанонлар ва арилацетиленлар

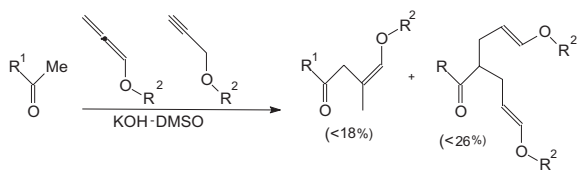
8а-алкил-6,7-дифенил-1,2,3,3а,8,8а-гексагидроазулен-4(5Н)-онларни ҳосил қилади [82,83].



Кўриниб турибдики, реакция кетоннинг арилацетилен билан винилланиши орқали бошланади. Ҳосил бўлувчи аддукт арилацетиленнинг иккинчи молекуласи билан этинилланади. Ацетилен спиртининг кислород марказлашган аниони циклни қисқартириб (гидрид ион чиқиб кетади),  $\alpha,\beta$ -ацетилен кетонига қайта гуруҳланади ва винил карбаниони иштирокида ички молекуляр асос-катализда С-винилланиб етти аъзоли халқа ҳосил қилади. Жараёнда оддий реагентлардан (кетонлар, ацетиленлар, KOH) бир вақтнинг ўзида тўртта углерод-углерод боғи ҳосил бўлади ва диастереоселектив фармацевтик муҳим бициклик бирикма ҳосил бўлади [84-86].

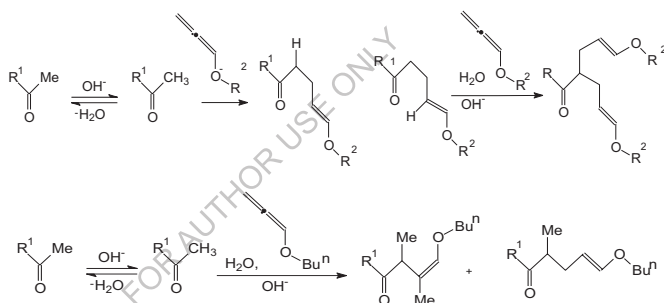
Супер асослар KOH-DMCO ёки KOBu-DMCO (100<sup>0</sup>C, 1соат) таъсирида кетонлар пропаргил спирт эфирига ҳам интернал, ҳам терминал ҳолатда бирикади. Бунда Z-аддуктлар 1:1 ва E-аддуктлар 1:2 нисбатда ҳосил бўлади. 20<sup>0</sup> C (KOH-DMCO, 15 минут) пропаргил спиртлар тегишли алленларга изомерлангани учун, 100<sup>0</sup> C да кетонлар билан фақат аллен эфирлари реакцияга киришади. Келтирилган шароитларда пропаргил эфири билан ҳам, аллен эфири билан натижалар олинган.





Реакцион аралашмаларда умуман терминал углерод атоми бўйича моноаддуктлар ҳосил бўлмаган [87].

Кетоннинг карбанион маркази тармоқланишига бисаддуктнинг ҳосил бўлиши тўсқинлик қилади. Масалан, пропионилбензол ва 2-пропионилтиофеннинг алленилбутил эфири билан реакцияси иккала турдаги моноаддукт ҳосил бўлишига олиб келади.



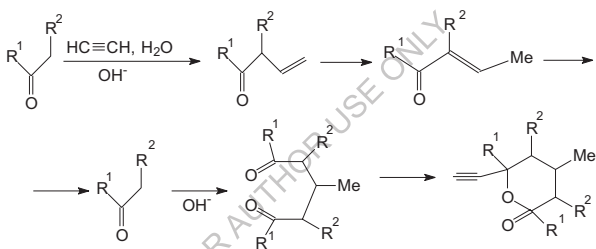
Шундай қилиб, янги турдаги фойдали синтетик интермедиатларни олишнинг бир босқичли стереоселектив йўли ишлаб чиқилган [88].

Супер асосли муҳитлардаги виниллаш ва этиниллаш реакциялари ҳозирги пайтда янада ривожланмоқда ва карбо- ҳамда гетероциклик системалар: карбониллар, пирролопиридинлар, диспироциклик кеталлар, гексагидроазуленлар каскадлар олишда турли комбинацияларда ишлатилади. Бундай реакцияларга мисоллар сифатида бири икки молекула кетон ва икки молекула ацетилендан 7-метилен-6,8-диоксабицикло [3.2.1] октанларни бир босқичли диастереоселектив синтезини келтириш мумкин.

Ушбу реакциянинг афзаллиги унинг юқори диастереоселективликка эгаллиги ҳисобланади.



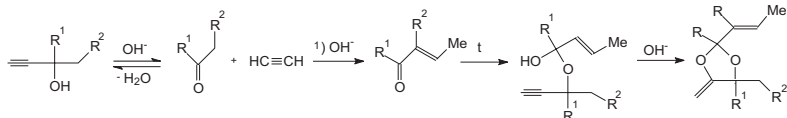
Бирикманинг ҳосил бўлиши кетон карбанионининг ацетиленга бирикишини ўз ичига олади (кетонни С-виниллаш). Аддукт тўйинмаган кетонга протонли изомерланишидан сўнг кетон карбаниони билан таъсирлашиб, 1,5-дикетонни ҳосил қилади. У эса ўз навбатида ацетиленнинг иккинчи молекуласи билан этинилланади. Ацетилен кетоспирти ўзининг яримацетал шаклида винилланиб, мураккаб молекула 6,8-диоксабицикло [3,2,1]октан скелетини ҳосил қилади [89, 90].



Бундай бирикмалар ҳашоротлар феромонларини, иссиққонлилар гормонларини, денгиз хайвонлари токсинларини структура фрагменти ҳисобланади. 6,8-Диоксабицикло [3.2.1] октанлар асосида тўйинмаган кетонларнинг, 1,5-дикетонларнинг, пиридин ҳосилаларининг, циклогептан-1,2-диолларнинг, ди- ва тетрагидропиранларнинг, полисахаридлар аналогларининг олиниш усули ишлаб чиқилган [91].

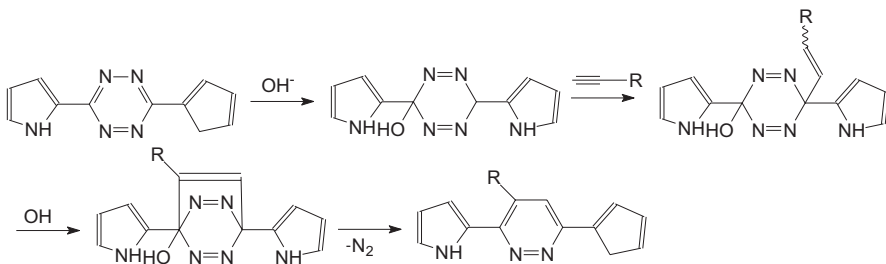
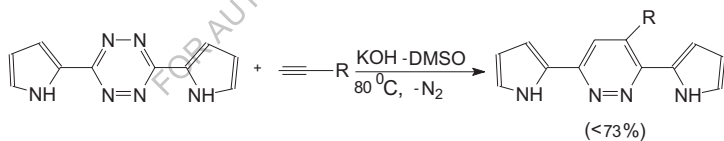
Учламчи пропаргил спиртлар 1-алкил(гет)арилкетонларнинг ацетилланиш маҳсулоти -супер асосли КОН-ДМСО системасида диастереоселектив равишда 7-метилен-6,8-диоксабициклооктанларга циклодимерланади. Кетоннинг ацетилен билан винилланиши натижасида 1,3-прототроп силжишдан сўнг тўйинмаган кетон ҳосил бўлади, ва пропаргил спирти молекуласи билан реакцияга киришиб яримкетални ҳосил қилади.

Охирги модда ички молекуляр винилланиш натижасида 1,3-диоксоланга цикланади. Диеннинг нуклеофил цикланиши эса метилendioксабидикло [3.2.1] октанга олиб келади.



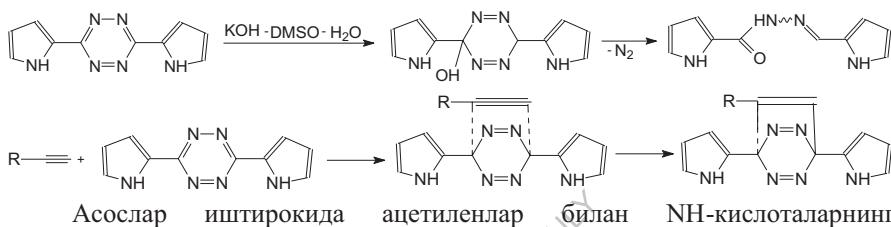
Ацетилендан ортикча миқдорда олинганда циклодимерланиш осон кетади, бу эса тескари Фаворский реакцияси боришини сусайтиради, мувозанатни пропаргил спирт ҳосил бўлиш томонга силжитади. Ушбу синтез 7-метилен-6,8-диоксабидикло [3.2.1] октанлар синтезида қулай янги усул ҳисобланади [92].

Ацетиленнинг тетразинларга циклик бирикиши кўп қўлланиладиган органик синтез интермедини бўлган пиридазин ҳосилаларини олишда ишлатилади. Аммо оддий шароитларда дигирроилтетразин ацетилен билан цикланмайди. Шу билан бирга, пиридазинларга олиб келувчи реакция КОН-ДМСО системасида осонлик билан кетади.

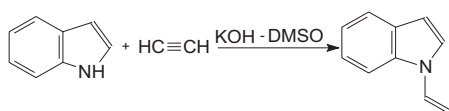


Ацетиленларнинг тетразинларга циклик бирикиш реакциялари асослар иштирокида кетади ва тетразинларга циклик бирикиши деб юритилади.

Бунда карбанион гидроксид ионнинг тетразин аддукти ацетиленга бирикади. Винил карбаниони гидроксид иони ўрнини эгаллайди ва бирламчи циклоаддуктдан азот молекуласи ажралиб чиқиши ҳисобига пиридазин ҳосил бўлади. Бу ҳолатда гидроксид ион катализатор ролини бажаради. Тетразиннинг КОН-ДМСО системаси билан ацетиленсиз таъсирлашиш (80°C) реакцияси маҳсулоти карбогидразид бўлиб, бу эса бирламчи карбанион тетразиннинг гидроксид иони билан аддуктининг ҳосил бўлишини тасдиқлайди [93].



винилланиши аввалдан маълум бўлсада, уларга бўлган қизиқиш кейинги пайтларда янада ортмоқда. Поли(9-винил)карбазолнинг аналоги поли(1-винилиндол)ни олишнинг қулай усули йўқлиги учун амалда кам қўлланилган. Кейинги йилларда атмосфера босимида индолни ацетилен билан реакцияси супер асосли система КОН-ДМСО да муваффақиятли амалга оширилмоқда.

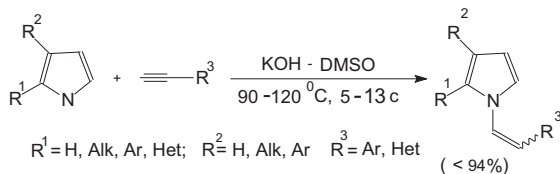


Ишлаб чиқилган усулларда 1-винилиндол 94% унум билан олинади ва вакуумда хайдаш орқали >99% тозалikka эга бўлади. Жараён ацетиленнинг атмосфера босимида ва КОН катализаторлигида захарли бўлмаган эритувчи ДМСО да амалга оширилади. Бу усул 1-винилиндолни нафақат лабораторияда, балки саноатда ишлатиш имконини берган [94].

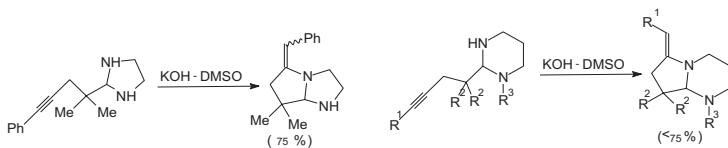
1-Стирилпирролларни олишнинг энг осон усули, пирролларни арилацетилен билан виниллаш реакцияси ҳисобланади. Реакцияда d-металлар катализатор сифатида ишлатилади. Аммо, асос-катализаторларнинг синтезда

стилбен аналогларининг экологик жихатдан самарали олиш усули ҳисобланади. Чунки (гет)арилпирроллар ва индоллар ацетиленларга КОН-ДМСО системасида осон нуклеофил бирикиш реакциясига киришади.

Бир вақтнинг ўзида супер асосли системада 2- ва 2,3- алмашинган пирролларнинг арил- ва гетарилацетиленлар билан винилланиши амалга оширилган.



Жараён бориши пиррол ва ацетилен бирикма структурасига, реакция шароитларига боғлиқ бўлиб, аддуктнинг E ёки Z изомерларини алоҳида олиш имконини беради. Гетероциклларнинг арилацетиленлар билан N-винилланишида  $K_3PO_4$ -ДМСО ( $120^\circ C$ , 24 соат) системаси ишлатилади. Ушбу катализатор билан имидазолларни виниллаш жуда яхши натижа беради; жараён селектив ва юқори унумда Z изомерлар олинади. Аммо реакциянинг юқори Z селективлиги сақланиб қолсада, пирроллар ва бензотриазолнинг бу системада фенилацетиленга бирикишида маҳсулот унуми бўлади (38 ва 13% тегишлича). КОН-ДМСО системасида алкинил тетрагидроимидазоллар ёки гексагидропиримидинларнинг ички молекуляр винилланиши ҳатто хона ҳароратида ҳам амалга оширилади [95].

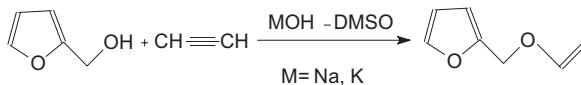


Спиртларни супер асосли системаларда тўғридан-тўғри виниллаш реакцияси ҳам долзарб ҳисобланади. Ҳозирги пайтда винил эфирларни олишда ацетилен манбаи сифатида кальций карбид ҳам қўлланилмоқда. Спирт билан кальций карбиднинг реакциясида ҳосил бўлган кальцийнинг гидроксидлари ва алкоксидларининг юқори асослигини ҳисобга олиб, супер

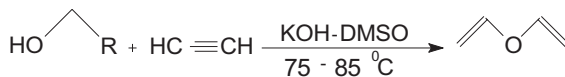
асос системаларга киритиш мумкин. Кейинчалик спиртларни кальций карбид ишлашиб виниллаш жараёни америкалик олимлар томонидан ҳам ўз ихтироларида эълон қилинган [96].

Фураннинг ҳосилалари табиатда кенг тарқалган бўлиб, доривор воситалар олишда ишлатилади, литий-ионли аккумуляторларнинг электролитларига модификатор сифатида қўшилади. 2-Винилоксиметил фуран эса органик синтезда яхши мономер ва “қурилиш блоки” вазифасини ўташи мумкин. Юқори реакцион қобилиятга эга бўлган фураннинг винил ҳосилаларини тутувчи бирикмадан ҳам виниллаш реакцияси ёрдамида олиш мумкин. Лекин уларни 2-гидроксиметил фуран ва ацетилендан олиш технологик жиҳатдан юқори самарали ҳисобланмайди. Виниллаш ацетилен босимида, КОН иштирокида 125-160 °С да амалга оширилган ва винил эфирнинг ажралиши ва тозалашни қийинлаштирувчи мумсимон моддалар ҳосил бўлиши кузатилган (унум 45-68%) [97].

Маълумотларга кўра, 2-гидроксиметил фураннинг ацетилен билан реакцияси, босим остида супер асосли каталитик МОН-ДМСО (M=Na, K) системаларда, нисбатан паст ҳароратларда кетган (75-85°C) ва 2-винилоксиметилфураннинг унуми 80% гача кўтарилган.

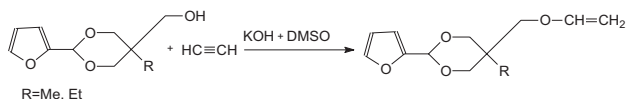


Литий-олтингугуртли аккумуляторларга винил эфирни 1% миқдорда қўшилиши, уларнинг солиштирма сиғимини орттиради. Фуран қатори спиртларини виниллашнинг яна бир эффектив йўли бу атмосфера босимида, ацетиленни КОН-ДМСО системасида юбориш ҳисобланади.

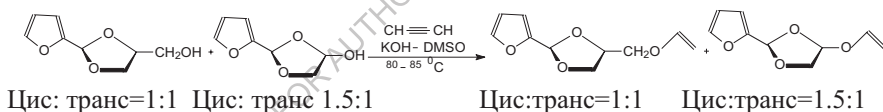


(R = 2-Fu, 88%; 2-THFu,- 91%)

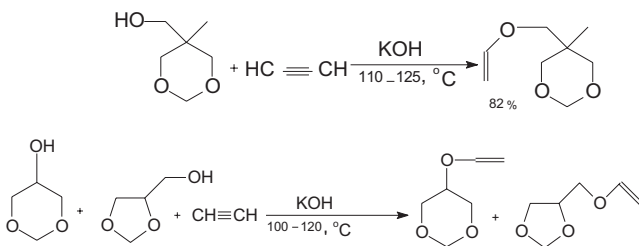
Натижада 2-гидроксиметилфуран ва 2-гидрокси метил тетрагидро-фураннинг винилланиши учун қулай шароитлар топилган. КОН-ДМСО системасида *цис*-5-алкил-5-гидроксиметил-2-(2-фурил)-1,3-диоксанлар атмосфера ёки юкори ацетилен босимида стереоселектив винилланиш реакциясига киришиб 93% унумгача *цис*-5-алкил-5-винилоксиметил-2-(2-фурил)-1,3-диоксанларни ҳосил қилади.



Фуран ҳалқаси ва винилокси гуруҳлар тутувчи 1,3-диоксанларнинг янгича стереоселектив ва эффектив олиниш усули ҳам яратилган. *Цис*- ва *транс*- изомерлар аралашмасидан ташкил топган, диоксалан ва диоксан супер асосли КОН-ДМСО суспензиясида, ацетилен билан реакцияга киришиб, 88-90% унум билан тегишли винил эфирларини ҳосил қилади. Олинган винил эфирларидаги структур ва конфигурация изомерлари нисбати бошланғич спиртларники билан деярли бир хил бўлади.

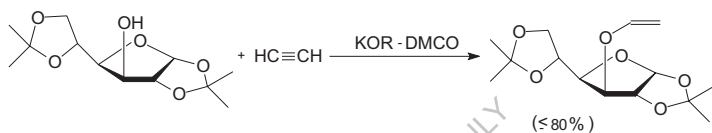


Кислород тутувчи диоксанлар ва диоксоланларнинг винилланиши КОН иштирокида (ДМСО сиз) ҳам юмшоқроқ шароитларда кетади. Бу ҳолатда, иккинчи супер асос компоненти ролини калий катиони билан комплекс ҳосил қила оладиган циклик ацеталлар ўйнайди.

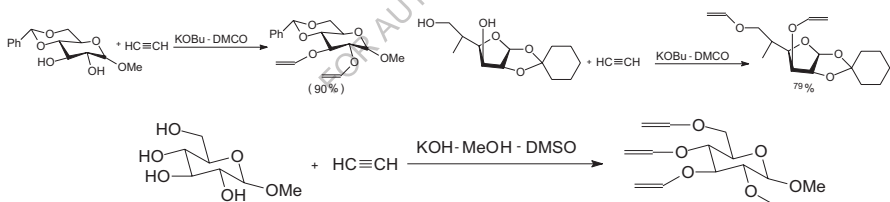


Углеводород молекуласидаги гидроксил гуруҳларни модификация қилиш уларнинг синтетик потенциалини оширади ва замонавий ассимметрик

синтезга йўл очади. Унинг винил эфирлари еноль функциясининг кўп киррали реакцион қобилияти хирал жиҳатдан аҳамиятли ҳисобланади. Углеводларнинг винил эфирини олишда углеводородни тўғридан-тўғри виниллашдан ташқари уларни ишқорий металлларнинг алкоксидлари таъсирида ҳам виниллаш мумкин. Бундан ташқари бундай катализаторлар симоб тузлари сийрак ер металлари билан комплекс ҳосил қилади. Глюкозанинг баъзи ҳосилаларини виниллашда аҳамиятли ютуқларга эришилган. Аниқланишича, глюкофураноза ацетилен билан КОН-ДМСО ёки КОВу-ДМСО системасида атмосфера ёки юқори босимда реакцияга киришиб, 68-80% унум билан тегишли равишда винил эфирни ҳосил қилади.



Глюкозанинг ҳосилалари КОВу-ДМСО системасида, атмосфера босими остида винилланиб ди- (унум 90%) ва тривинилэфирларни (унум 79%) ҳосил қилади.

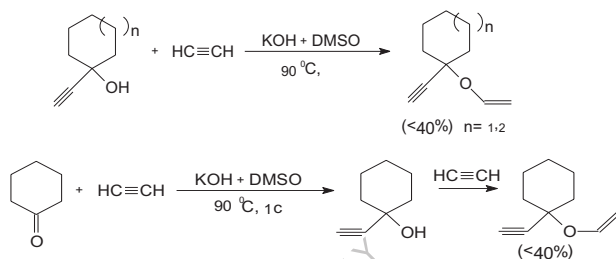


Глюкопиранозид ва ацетилендан КОН-МеОН-ДМСО системасида, тетравинил эфир олинган. Целлюлоза ҳам ацетилен билан МОН-ДМСО ва МОН-ТНФ (М= Na, K) системаларида, юқори босим остида муваффақиятли винилланади. Реакция шароитларига боғлиқ равишда винил целлюлозанинг унуми 41-89% ни ташкил этган [98, 99].

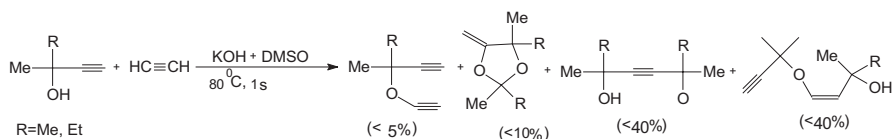
Учламчи пропаргил спиртлар асос иштирокида тезда кетон ва ацетиленга парчаланиб кетганлиги учун (тесқари Фаворский реакцияси) уларнинг ацетилен билан винилланиши асос-катализаторсиз олиб борилади. Супер асосли системалар ишлатилганлиги сабабли, охириги йигирма йил



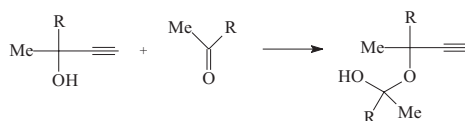
ичида спиртларнинг ацетилен билан винилланиши анча такомиллашди, бу эса пропаргил спирти ва иккиламчи пропаргил спиртларини виниллаш имконини беради. 1-Этинилциклоалканолга ацетилен билан КОН-ДМСО системасида, босим остида ишлов берилганда учламчи пропаргил спиртларнинг эфирлари олинган. Кейин эса циклогексанонга ацетилен таъсиридан спирт ва мос равишда винил эфирлар 40 % унум билан синтез қилинган.



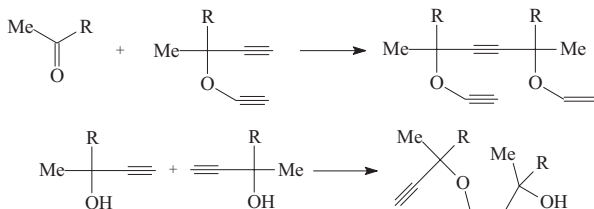
Суюк фазада ацетилен концентрациясининг юкори бўлиши (ацетиленнинг босим остида ДМСО да эрувчанлиги ортади нуклеофиль бирикиш жараёнининг 1-этинилциклогексанол томонга мувозанатни силжитади. Диалкилэтинилметанолларнинг ацетилен билан реакциясида кутилаётган винил эфирдан ташқари 5-метилен-1,3-диоксолан, ацетилен диолларининг моновинил эфирлари ва автовиниллаш маҳсулотлари ҳам олинади.



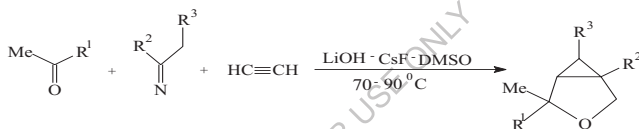
5-метилен-1,3-диоксоланларнинг ҳосил бўлиши бошланғич пропаргил спиртнинг кетонга нуклеофиль бирикиши ва ярмацеталнинг ички молекуляр винилланиши маҳсулоти ҳисобланади [100, 101].



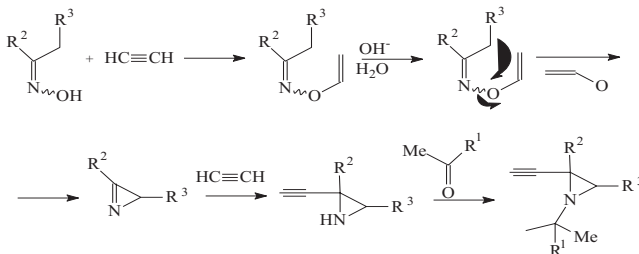
Кетонларни этиниллаб ацетилен диолларининг моновинил эфирлари олинган. Автовиниллаш (*Z* конфигурацияли аддуктлар олинishi) стереоселективлиги уч боғга *транс*-нуклеофиль бириктиш қонунига тўғри келади.



Кетонлар, кетоксимлар ва ацетиленларнинг уч компонентли реакцияси LiOH-CsF-DMSO супер асос иштирокида 4-метилен-3-окса-1-азабицикло [3.1.0] гексанонларнинг селектив ҳосил бўлишига олиб келади.



Реакция кетоксимнинг О-винилланишидан бошланади, кейин эса О-винилкетоксим супер асос таъсирида оксим гуруҳининг ҳолатига нисбатан депротонланади. Ҳосил бўлган карбанион винилокси гуруҳга ички молекуляр таъсир этиб азирын циклини ҳосил қилади ва C=N боғи бўйича ацетилен карбанионини бириктиради. Сўнгра этинилланган азиридин азот атоми билан кетоннинг карбонил гуруҳига ҳужуми натижасида ички молекуляр винилланиб этинилланган аминоспиртни ҳосил қилади.



Синтез қилинган 4-метилен-3-окса-1-азабицикло [3.1.0] гексанонлар биологик активликка эга бўлиб (иммуномодулятор, антимикроб агент, глаукомани ва Альцгеймерни даволаш воситалари) сифатида қўлланилади. Реакциянинг бир босқичлилиги ва бошланғич моддаларнинг кенг тарқалганлиги уларнинг самарадорлигини оширади.

Супер асосли КОН-ДМСО системада метанол ва ацетоксимнинг ацетилен билан реакцияси мисолида, нуклеофиль заррачаларнинг ҳосил бўлиши ва уларнинг ацетиленга бирикиши компютер дастурлари ҳисобланган. Ҳисоблашлар кўрсатишича, метанол ва ацетоксимнинг КОН-ДМСО системаси билан таъсирлашувидан барқарор  $\text{MeOH-KON-DMSO}$  ва  $\text{Me}_2\text{C=NOK}\cdot\text{DMSO}\cdot\text{KON}$  комплекслар ҳосил бўлади, уларнинг ҳосил бўлиш энергияси -10,4 ва -17.7 ккал/мол. Бунда К-О боғи узунлиги мос равишда 0.262 ва 0.236 А га ортади.  $\text{MeOH-KON-H}_2\text{O}$  ва  $\text{Me}_2\text{C=NOK}\cdot\text{DMSO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  комплексларида нуклеофиллар катион, ва анион орасида кучсиз таъсирлашуви бор бўлган ион жуфтликлардан иборат. Ацетиленнинг анион комплекслар билан реакциясида турли интермедиат моддалар ҳосил бўлади. Метанол ва ацетоксимнинг винилланиш бутун цикли: нуклеофил заррача ҳосил бўлиши, уч боғга бирикиши, карбанионнинг протонланиши калий катиони атрофида амалга оширади. Ацетиленга нуклеофил бирикишда потенциал тўсиқ метанол (23.9 ккал) ва ацетоксим (30.9 ккал) учун тажриба билан мос келади [102,103].

Ацетилен бирикмалар кимёсидаги янги йўналишлар, этиниллаш ва виниллаш реакциялари, жараёни бориш шароитлари ва улардан келиб чиқадиган қонуниятлар, амалий ва назарий тушунчалар тўғрисидаги адабиётлар таҳлили шуни кўрсатадики, ацетилен углеводородларни ва углеродни термик қайта ишлаш жараёни асосий ёки иккиламчи хом ашёси ҳисобланади. Ундан ташқари ацетилен кальций карбиддан ҳам олинади. Масалан хитойда йилига 15 млн. тонна кальций карбид ацетилен олиш мақсадида ишлаб чиқарилади.

Ацетилен асосида кўплаб йўналишдаги муҳим реакциялар: арил гологенидлар билан кросс-бирикиш реакциялари, индол ва пирроллар билан оксидларнинг фаол юзасида кетадиган реакциялари, палладий катализаторлигидаги халькогенорганик, бирикмалар билан реакциялари, уч боғ ҳисобига радикал бирикиш реакцияларининг янги усуллари ички молекуляр циклланиш ва карбанион оралиқ босқичли жараёнлар, этиниллаш реакциясидаги янги йўналишлар, виниллаш реакциясида нанотузилишли системаларнинг қўлланилиши ва бошқа кўплаб жараёнлар ацетилен бирикмалар кимёсидаги янги истиқболли йўналишлардан ҳисобланади.

Таъкидлаш керакки, карбон кислоталарнинг винил эфирлари кўп соҳаларда қўлланилишига қарамасдан адабиётларда асосан сирка кислотани винил эфири синтези тўғрисидаги маълумотлар келтирилган. Бошқа туркум кислоталар, масалан, нефть кислоталар ва ароматик кислоталарнинг (бензой кислотадан ташқари) винил эфирлари синтези тўғрисида маълумотлар деярли келтирилмаган. Ундан ташқари винил эфирлар синтезида винил гуруҳи алмашиниши ва 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин асосидаги реакциялар қўлланилиши тўғрисида манъбалар деярли йўқ.

## II БОБ. КАРБОН КИСЛОТА ВИНИЛ ЭФИРЛАРИНИНГ СИНТЕЗ ҚИЛИШ УСУЛЛАРИ

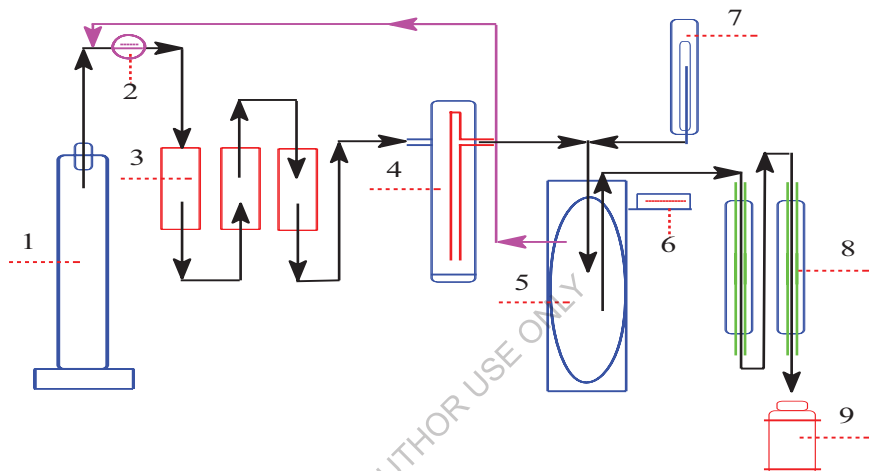
### 2.1. Алифатик карбон кислоталарини гетероген шароитда ацетилен билан виниллаш реакцияси учун катализаторлар тайёрлаш

Органик кимё синтезида турли хил катализаторларни қўллаш жараёнининг унумдорлигини оширади. Гетероген каталитик муҳитда карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтези жараёнида асосан таркибида рух, кадмий, платина, мис, никел, серий, рутений, палладий, олтин каби метал сақлаган турли хил катализаторлардан кенг фойдаланилади. Катализатор таркибида бу металлларнинг мавжудлиги жараёнининг унумдорлигини оширади. Карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтези учун катализаторларни тайёрлаш асосан гранула ҳолдаги фаолантирилган кўмир ва  $Al_2O_3$  га металл тузларини юттириш орқали амалга оширилади. Ташувчи катализаторга фаол моддаларни шимдириш асосан уларнинг ацетатли ёки бошқа тузларини сувли эритмаларидан фойдаланилади.

Катализаторни юттириш усули билан тайёрлаш. Бунинг учун 70 г  $Al_2O_3$  ёки фаолантирилган кўмир гранулаларига 30 г алифатик карбон кислотанинг рух тузи тўйинган эритмасини юттириш йўли билан тайёрланди. Керакли миқдордаги  $Al_2O_3$  ёки фаолантирилган кўмир грануласи тортиб олинди, ҳамда рух ацетат ёки 30 г алифатик карбон кислотанинг рух тузи дистилланган сув ёрдамида тўйинган эритмаси тайёрланди. Фаолантирилган кўмир ёки  $Al_2O_3$  эритмага солинди ва нисбатан қуруқ ҳолга келгунча тўхтовсиз аралаштириб турилган ҳолда секин қайнатилди ва сув буғлатилди. Сўнгра қуриштириш печида 130 -150 °C ҳароратда 2 соат давомида қуришилди. 70%  $Al_2O_3$  ёки фаолантирилган кўмир ва 30%  $Zn(CH_3COO)_2$  таркибли катализатор тайёрланди. Бу катализатор ёрдамида алифатик карбон кислоталардан валериан, энант, пеларгон, циклогексан карбон кислоталарини виниллаш жараёни амалга оширилди.

## 2.2. Алифатик карбон кислоталарини гетероген усулда виниллаш методикаси

Алифатик карбон кислоталарини гетероген – каталитик усулда виниллаш вертикал жойлашган, кварцдан тайёрланган газ фазага оқимда ишлайдиган реакторда амалга оширилади. Фойдаланилган қурулма схемаси 2.1.- расмда келтирилган.



2.1-Расм. Алифатик карбон кислоталарини виниллаш қурулмасининг схемаси.

1. Газгольдер (ацетилен), 2. Газ ўлчагич, 3. Ацетиленни тозалаш скрубберлари, 4. Реометр, 5. Реактор, 6. Термопара, 7. Дозатор, 8. Совитгич, 9. Йиғгич.

Ацетилен градуирланган газольдердан (1) ёки ацетилен баллонидан тозалаш қурилмаси (3) ва реометр (4) орқали реакторга (5) берилди. Алифатик карбон кислота эса эритувчида эритилиб дозатор (7) ёрдамида реакторга берилди. Реакторнинг юқори қисми, катализатор юзасида инерт қатлам (форфор бўлақлари) жойлашган. Ацетилен ва карбон кислота эритмаси инерт қатламдан ўтиш жараёнида берилган ҳароратга эришади ва катализатор сиртида таъсирланади. Реактор ҳарорати термопара ёрдамида назорат қилинади, реостат ёрдамида эса бошқарилади. Ҳосил бўлган

махсулот совитгич орқали ўтиш жараёнида совийди. Суяқ модда йиғгичга (9) йиғилади, газ ҳолатдаги моддалар эса газгольдерда йиғилади ёки ҳавога чиқариб юборилади. Йиғгичда ҳосил бўлган суяқ ҳолдаги катализат анализ қилинади.

Олиб борилган тажрибалар асосида валериан кислотанинг винил эфири (81 %),  $T_{\text{кай.}}=132-134$  °C,  $d_4^{20} = 0.9071$   $n_D^{20} = 1.4171$ ; энант кислотанинг винил эфири (63 %),  $T_{\text{кай.}}=112-113$  °C/100 мм.сим.ус.,  $d_4^{20} = 0.8739$   $n_D^{20} = 1.4256$ ; циклогексан карбон кислотанинг винил эфири (53.0 %),  $T_{\text{кай.}}= 97-98$  °C /100 мм.сим.ус.,  $d_4^{20} = 0.8827$   $n_D^{20} = 1.4145$ ; пеларган кислотанинг винил эфири (57.2 %),  $T_{\text{кай.}}= 133-133.5$  °C /50 мм.сим.ус.,  $d_4^{20} = 0.8689$   $n_D^{20} = 1.4291$ ; синтез қилинди.

### **2.3. Карбон кислоталарни гомоген-каталитик усулда виниллаш методикаси**

Қайтарма совутгич, термометр, ацетилен гази кириш трубкиси ва аралаштиргич билан жиҳозланган 200 мл ҳажмли тўрт оғизли колбага 100 мл эритувчи диметильформамид (ДМФА), 0.1 моль карбон кислота, кислота массасига нисбатан 10% рух ацетат ва рух ацетат массасига нисбатан 10 % Льюис кислоталари:  $ZnCl_2$ ,  $CrCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$  ва  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  солинди.

Реакцион аралашма 120 °C да термостатда қиздирилди. Доимий аралаштириб турган ҳолда найча орқали “сувга карбид” типдаги ацетилен генераторида кальций карбиддан олинган ацетилен киритилиб турилди. Берилаётган ацетилен тезлиги кўпикли сарфлагич билан назорат қилинди. Унинг берилиш тезлиги 50-55 мл/мин. ни ташкил қилди. Саккиз соатдан кейин реакция тўхтатилди ва совугандан кейин реакция аралашма учламчи бутил метил эфири билан экстракция қилинди. Экстракт вакуумда ҳайдалди. Қолдиқ 5:1 гексан: этилацетат системасида колонкали хроматография орқали ажратилди.

Карбон кислоталарни гомоген-каталитик шароитда ацетилен билан виниллаш орқали мос равишдаги карбон кислоталарнинг мураккаб винил эфирлари, 2-гидроксиэтан кислотанинг винил эфири, 2-гидрокси пропан кислотанинг винил эфири, 2-гидрокси-2-фенил этан кислотанинг винил эфири, икки асосли карбон кислоталардан glutar ва адипин кислоталарнинг моно- ва дивинил эфирлари синтез қилинди.

Синтез қилинган гидрокси карбон кислоталарининг мураккаб винил эфирлари ва икки асосли кислоталарининг моно ва дивинил эфирлари тузилиши ИҚ-,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ва Хромато-масс спектр таҳлиллари ёрдамида исботланди ва айрим физик доимийликлари аниқланди. Винил эфирларнинг спектр натижалари қуйида келтирилган.

**2-Гидрокси этан кислота винил эфири.** Унум 84.4 %, рангсиз суюқлик,  $T_{\text{кайн.}}=128\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 1.0433$ ,  $n_D^{20} = 1.4056$ . ИҚ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2929 ( $-\text{CH}_2-$ ), 1726 ( $-\text{C}=\text{O}$ ), 1658 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1385 ( $-\text{CH}=\text{}$ ), 1254 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 1090 ( $\text{CH}_2-\text{OH}$ ).  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.у., J, Гц): 4.13 (2H, с,  $\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 4.55 (1H, дд,  $J=7.8, 2.3$  Гц,  $=\text{CH}_2$ ), 4.88 (1H, дд,  $J=14.8, 2.3$  Гц,  $=\text{CH}_2$ ), 7.13 (1H, кв.,  $J=14.8, 7.8$  Гц,  $\text{CH}=\text{}$ ).  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.у.): 171.3 ( $-\text{COO}-$ ), 143.4 ( $-\text{CH}=\text{}$ ), 98.8 ( $=\text{CH}_2$ ), 62.1 ( $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ).

**2-Гидрокси пропион кислота винил эфири.** Унум 86.8 %, рангсиз суюқлик,  $T_{\text{кайн.}}=149-150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 1.0552$ ,  $n_D^{20} = 1.4132$ . ИҚ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1755 ( $-\text{C}=\text{O}$ ), 1646 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1370 ( $-\text{CH}=\text{}$ ), 1132 ( $\text{CH}-\text{OH}$ ), 1018 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.у., J, Гц): 1.43 (3H, д,  $J=6.3$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 4.323 (1H, д,  $J=6.9$  Гц,  $\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 4.5 (1H, дд,  $J=14.8, 2.3$  Гц,  $=\text{CH}_2$ ), 4.81 (1H, дд,  $J=7.8, 2.3$  Гц,  $=\text{CH}_2$ ), 7.20 (1H, дд,  $J=14.8, 7.8$  Гц,  $\text{CH}=\text{}$ ).  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.у.): 171.5 ( $-\text{COO}-$ ), 142.3 ( $=\text{CH}_2$ ), 98.8 ( $\text{CH}=\text{}$ ), 66.9 ( $\text{CH}-\text{OH}$ ), 20.4 ( $\text{CH}_3$ ).

**Миндаль кислота винил эфири.** Унум 87 %, оқ кристалл модда.  $T_{\text{суюқ.}}=42\text{ }^\circ\text{C}$ . ИҚ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3430 ( $\text{OH}$ ), 1712 ( $-\text{C}=\text{O}$ ), 1663 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1436 ( $-\text{CH}=\text{}$ ), 1210 ( $\text{CH}-\text{OH}$ ), 1025 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.у., J, Гц): 5.06 (1H, дд,  $J=7.8, 2.3$  Гц,  $=\text{CH}_2$ ), 5.14 (1H, дд,  $J=14.8, 2.3$  Гц,  $=\text{CH}_2$ ), 6.00 (1H, с,  $\text{CH}-\text{OH}$ ), 7.33-7.53 (6H, 7.36 (3H (ар. х. 3,4,5), т,  $J=7.4, 1.3$  Гц), 7.38 (1H, ддд,



$J= 8.4, 7.4, 1.6, 0.5$  Гц, CH=), 7.45 (2H, дд,  $J= 8.4, 1.2, 0.5$  Гц), 7.47 (1H, дд,  $J= 14.8, 7.8$  Гц).  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.у.: 171.5 (-COO-), 141.3 (CH=), 138.6 (3,5 CH ар. х.), 128.5 (4 CH ар. х.), 98.2 (=CH<sub>2</sub>).

**Глутар кислотанинг моно винил эфири.** Унум: 58%. Оқ кристалл модда,  $T_{\text{суюк}}= 96$  °С. ИК,  $\text{cm}^{-1}$ : 3439 (OH), 2930 (CH<sub>2</sub>), 1722 (-C=O), 1652 (-CH=CH<sub>2</sub>), 1386 (CH<sub>2</sub>), 1254 (C-OH), 1094 (C-O-C).  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.у.): 7.44 (1H, дд,  $J= 14.8, 7.8$  Гц, CH=), 5.12 (1H, дд,  $J=14.8, 2.3$  Гц, =CH<sub>2</sub>), 5.0 (1H, дд,  $J= 7.8, 2.3$  Гц, =CH<sub>2</sub>), 2.34-2.39 (4H, 2.36 (т,  $J= 7.4$  Гц, -CH<sub>2</sub>), 2.37 (т,  $J=7.4$  Гц, -CH<sub>2</sub>), 1.81 (2H, м,  $J=7.4$  Гц).  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.д.): 176.0 (-COO-), 174.0 (-COOH), 141.4 (CH=), 97.0 (=CH<sub>2</sub>), 33.8 (CH<sub>2</sub>), 30.5 (CH<sub>2</sub>), 20.0 (CH<sub>2</sub>). LC/MS: Agilent 6420 Triple Quad LC/MS: m/z ҳисобланди 158.160,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4^+$ ; топилди 159.730.

**Глутар кислотанинг дивинил эфири.** Унум: 23%. Рангсиз суюклик.  $T_{\text{кайн.}}=93/100$  °С/, ИК,  $\text{cm}^{-1}$ : 2928-2868 (CH<sub>2</sub>), 1722 (-C=O), 1667-1644 (-CH=CH<sub>2</sub>), 1254 (C-O-C).  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.у.): 7.44 (2H, дд,  $J= 14.8, 7.8$  Гц), 5.12 (2H, дд,  $J=14.8, 2.3$  Гц), 5.0 (2H, дд,  $J= 7.8, 2.3$  Гц), 2.38 (4H, т,  $J=7.4$  Гц), 1.82 (2H, кв,  $J=7.4$  Гц).  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.у.): 171.0 (-COO-), 141.0 (CH=), 98.5 (=CH<sub>2</sub>), 34.7 (CH<sub>2</sub>), 20.1 (CH<sub>2</sub>). LC/MS: Agilent 6420 Triple Quad LC/MS: m/z ҳисобланди 184.197,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4^+$ ; топилди 186.9.

**Адипин кислотанинг моновинил эфири.** Унум: 57%.  $T_{\text{суюк.}}=105$  °С, ИК,  $\text{cm}^{-1}$ : 3439 (OH), 2931 (CH<sub>2</sub>), 1722 (-C=O), 1662 (-CH=CH<sub>2</sub>), 1094 (C-OH), 1062 (C-O-C).  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.у.): 7.44 (1H, дд,  $J= 14.8, 7.8$  Гц, -CH=), 5.12 (1H, дд,  $J=14.8, 2.3$  Гц, =CH<sub>2</sub>), 5.0 (1H, дд,  $J= 7.8, 2.3$  Гц, =CH<sub>2</sub>), 2.31-2.37 (4H, 2.34 (т,  $J= 7.4$  Гц, -CH<sub>2</sub>-), 2.33 (т,  $J=7.4$  Гц, -CH<sub>2</sub>-), 1.52-1.6 (4H, тт,  $J= 7.5, 7.4$  Гц, -CH<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.у.): 177.0 (-COO-), 170.8 (-COO-), 141.5 (-CH=), 98.6 (=CH<sub>2</sub>), 34.9 (-CH<sub>2</sub>-), 33.8 (-CH<sub>2</sub>-), 25.0 (-CH<sub>2</sub>-), 24.5 (-CH<sub>2</sub>-). LC/MS: Agilent 6420 Triple Quad LC/MS: m/z ҳисобланди 172.186,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4^+$ ; топилди 175.432.

**Адипин кислотанинг дивинил эфири.** Унум: 22 %. Рангсиз суюклик.  $T_{\text{кайн.}}=103/100$  °С/мм.сим.ус.. ИК,  $\text{cm}^{-1}$ : 2945 (-CH<sub>2</sub>-), 1749 (-C=O), 1645 (-

CH=CH<sub>2</sub>), 1462 (=CH<sub>2</sub>, ур. теб.), 1132 (C-O-C), 947 (-CH<sub>2</sub>-, деф. теб.). <sup>1</sup>H-ЯМР (400 МГц, CD<sub>3</sub>OD, δ, м.у.): 7.20 (2H, кв., J= 14.01, 6.28 Гц, CH=), 4.8 (2H, дд, J=6.33, 1.53 Гц, =CH<sub>2</sub>, 4.5 (2H, дд, J= 6.33, 1.52 Гц, =CH<sub>2</sub>), 2.38 (4H, т, J=7.12 Гц, -CH<sub>2</sub>-), 1.56 (4H, м, J= 7.0, 7.1 Гц, -CH<sub>2</sub>-). <sup>13</sup>C-ЯМР (400 МГц, CD<sub>3</sub>OD, δ, м.у.): 171.724 (-COO-), 142.328 (-CH=), 97.891 (=CH<sub>2</sub>), 34.073 (-CH<sub>2</sub>-), 24.881 (-CH<sub>2</sub>-). LC/MS: Agilent 6420 Triple Quad LC/MS: m/z ҳисобланди 198.224 , C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> топилди 199.300.

Синтез қилинган карбон кислота винил эфирларининг айрим физик константалари ўрганилди (2.1-жадвал).

### 2.1-Жадвал Синтез қилинган винил эфирларининг айрим физик константалари ва унуми

№	Винил эфирлар	Брутто формула си	T <sub>қайн.</sub> °C/мм с.у.	T <sub>суюқ.</sub> °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> г/см <sup>3</sup>	Унум и, %
1	Гликол кислотанинг винил эфири	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	128	-	1.4056	1.0433	84,0
2	Сут кислотанинг винил эфири	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	149-150	-	1.4132	1.0552	86,8
3	Миндаль кислотанинг винил эфири	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	-	42	-	-	84,4
4	Глутар кислотанинг моно винил эфири	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	-	96	-	-	58,0
5	Глутар кислотанинг дивинил эфири	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	93/100	-	1.1945	1.0471	23,0
6	Адипин кислотанинг моно винил эфири	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	-	105	-	-	57,0
7	Адипин кислотанинг дивинил эфири	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	103/100	-	1.2572	1.0398	22,0

Карбон кислоталарни винил эфирлари синтезида асосий бошланғич моддалар мос равишдаги карбон кислоталар ва ацетилен ҳисобланади.

Ишда тадқиқотларни бажаришда хом ашё сифатида ацетилен, гликол кислота, сут кислота, миндаль кислота, глутар ва адипин кислоталар

кўлланилган. Эритувчи сифатида диметилсульфоксид, диметилформаид, гексан, бензол, хлороформ; катализаторлар сифатида эса алюминий хлорид кристалгидрати, рух хлорид, хром (III)- хлорид, темир (III)-хлорид, алюминий хлоридлардан, ҳамда ингибитор ва оралик реагентлар сифатида гидрохинондан фойдаланилган.

Бундан ташқари синтез қилинган винил эфирларининг тузилиши замонавий физик-тадқиқот усулларида ИҚ-,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ва Хромато-масс спектр таҳлиллари ёрдамида исботланган ва айрим физик доимийликлари аниқланган.

FOR AUTHOR USE ONLY

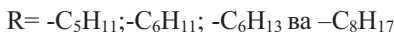
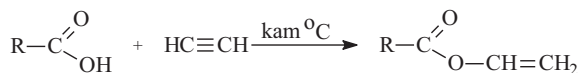
## III БОБ. КАРБОН КИСЛОТАЛАРИНИ ВИНИЛЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

### 3.1. Алифатик карбон кислоталарни гетероген-каталитик виниллаш

Карбон кислоталар ва улар асосидаги полимерлар адгезион хоссаларга эга бўлиб, асосан, елимловчи ва турли хил сиртларни қопловчи материаллар олишда фойдаланилади. Винил эфирлар биологик фаолликка эга бўлиб парфюмерияда фунгицид ва бактериоцид, медицинада оғрикни қолдирувчи кўплаб препаратлар учун бошланғич хом ашё, кимё ва электротехникада эса эритувчилар сифатида кенг қўлланилади. Карбон кислоталарнинг таркибига винил гуруҳи киритилиши, ҳосил бўлган винил гуруҳи ҳисобига ушбу моддаларнинг ишлатилиш соҳасини кенгайтиришга олиб келиши мумкин [104, 105].

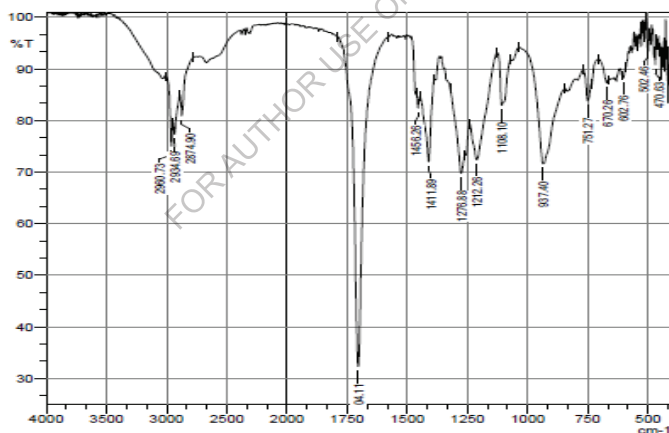
Карбон кислота винил эфирларидан сирка кислота кенг ўрганилган ва саноатда ишлаб чиқарилмоқда. Бу жихатдан юқори молекуляр ёғ кислоталари деярли ўрганилмаган [106]. Республикамизда охириги йилларда нефть казиб олиш кўпаймоқда ва нефть таркибидаги учрайдиган карбон кислоталарни ажратиб олиш ва уларни иккиламчи қайта ишлаш муҳим аҳамиятга эга [107,108].

Ацетилен винилловчи реагент сифатида ишлатилган. Реакция вертикал реакторда олиб борилди. Гетероген катализатор сифатида грануланган  $Al_2O_3$  ва фаоллантирилган углеродга юттирилган  $Zn(CH_3COO)_2/Al_2O_3$ ;  $Cd(CH_3COO)_2/Al_2O_3$ ; энант, пеларгон ва циклогексан карбон кислоталарнинг рух тузларидан фойдаланилди. Алифатик карбон кислоталар хона ҳароратида мойсимон ўзига хос ҳидли модда бўлиб реакторга юборишда эрутувчиларда эритилиб берилди. Эритувчи сифатида асосан бензол ва гександан фойдаланилди. Жараёнда асосан карбон кислоталарнинг винил эфирлари ҳосил бўлиши аниқланди. Барча ҳолатларда тегишли кислоталарнинг винил эфирлари куйидаги схема бўйича турли унум билан ҳосил бўлади.



Винил эфирлар тузулиши ИҚ-спектроскопия натижалари таҳлили ҳамда бошланғич карбон кислота спектрига солиштириш натижасида аниқланди. Қуйида мисол тариқасида валериан кислота ва унинг винил эфирининг ИҚ-спектри келтирилган.

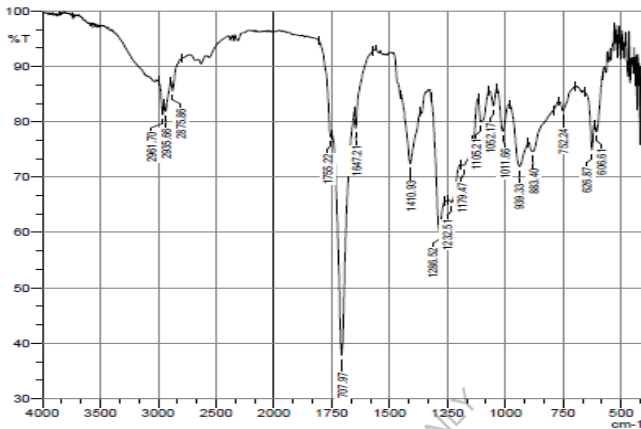
Валериан кислота ИҚ-спектрида (3.1-расм) 2960 см<sup>-1</sup> соҳада метил (CH<sub>3</sub>), 2874 см<sup>-1</sup> соҳада метилен (CH<sub>2</sub>) гуруҳининг ютилиш чизиқлари кузатилди. Карбоксил гуруҳ таркибидаги карбонил гуруҳининг (C=O) ютилиш чизиқлари 1724 см<sup>-1</sup> соҳада кузатилди. 883 соҳада эса метилен гуруҳига хос деформацион тебраниш кузатилди.



3.1-расм. Валериан кислотанинг ИҚ-спектри.

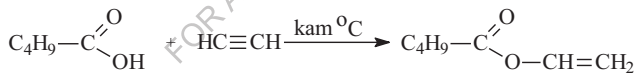
Валериан кислотанинг винил эфири ИҚ-спектрида (3.2-расм) карбонил (C=O) гуруҳига хос ютилиш чизиқлари 1707 см<sup>-1</sup> соҳада кузатилди. 1011-1286 см<sup>-1</sup> соҳада эса мураккаб эфир (C-O-C) гуруҳига хос валент тебранишлар номоён бўлди, 2961-2875 см<sup>-1</sup> соҳада CH<sub>3</sub> гуруҳига хос валент тебраниш, 2935 см<sup>-1</sup> соҳада метилен (CH<sub>2</sub>) гуруҳга хос валент тебраниш, 883 соҳада =CH<sub>2</sub>

гурухига хос деформацион тебраниш,  $1410\text{ см}^{-1}$  соҳада  $=\text{C}\text{H}$  гурухига хос валент тебраниш,  $1647\text{ см}^{-1}$  соҳада эса винил гурухига ( $-\text{C}\text{H}=\text{C}\text{H}_2$ ) хос валент тебранишлар номоён бўлиши кузатилди.

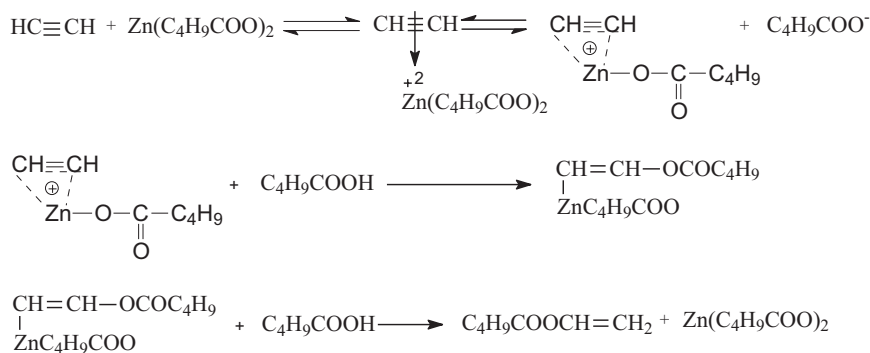


3.2-расм. Валериан кислотанинг винил эфири ИҚ-спектри.

Реакциянинг умумий схемаси қуйидагича:



Жараёнда катализатор фаол компоненти сифатида валериан кислотанинг рух тузи қўлланилганда реакцияни бориш механизмини қуйидагича таҳлил қилиш мумкин. Жараённинг бориши ацетиленнинг катализатор таркибидаги рух ионига хемосорбцияси натижасида  $\pi$ -комплекс ҳосил бўлишдан бошланади. Кейин эса фаолланган ацетилен молекуласи билан катализатордаги рух иони ўртасида ички комплекс таъсирлашув кетади. Ҳосил бўлган оралиқ комплекс валериан кислота малекулеси билан таъсирлашиб винил эфирни ҳосил қилади ва катализатор фаол марказидан десорбцияланиши натижасида катализатор эркин ҳолда қолади.



Винил эфирлар унумига катализатор табиати, ҳарорат, бошланғич карбон кислота ва ацетиленнинг мол нисбатлари таъсирлари таъсирлари тадқиқ қилинди.

Каталитик реакциялар боришига ҳарорат жуда катта таъсир кўрсатади. Шунинг учун ишда валериан кислотани ацетилен билан валериан кислотанинг рух тузи катализатори иштирокида виниллаш жараёнига ҳарорат ва реакция давомийлиги таъсири ўрганилди. Жараёнга ҳарорат таъсирини ўрганиш натижалари 3.1-жадвалда келтирилган.

### 3.1-жадвал

**Валериан кислота винил эфири унумига ҳарорат таъсири**  
**(катализатор  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2$ /фаоллантирилган кўмир,**  
 **$\text{C}_2\text{H}_2:\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$  нисбати 3:1)**

№	Температура, °C	Валериан кислотанинг винил эфири унуми, %
1.	175	19,3
2.	200	27,4
3.	225	30,0
4.	250	48,8
5.	275	53,5
6.	300	58,7
7.	325	67,6
8.	350	79,3
9.	375	47,5

Натижалар шуни кўрсатдики, ҳарорат 175-350 °С ораликда ортиб борганда валериан кислота винил эфири унуми 19,3% дан 79,3% гача ортади. Ҳарорат янада ортиши билан винил эфир унумининг кескин пасайишига олиб келади. 350 °С дан юқорида катализатор фаолияти сусаяди, чунки катализатор таркибидаги рух валерианат эриб қисман парчалананиш кузатилади. Натижаларни солиштириш шуни кўрсатадики, барча ҳолатларда валериан кислотанинг винил эфири унуми ҳароратга боғлиқлиги максимум орқали ўтади. Натижалар асосида  $Zn(C_4H_9COO)_2$  асосидаги катализатор иштирокида валериан кислотанинг винилланиши 350 °С да максимал бориши кузатилди.

Карбон кислоталарининг винил эфири унуми бошланғич моддаларнинг моль нисбатига боғлиқ. Шунинг учун ишда валериан кислотани ацетилен билан валериан кислотанинг рух тузи катализатори иштирокида виниллаш жараёнига бошланғич моддалар моль нисбати таъсири ўрганилди. Олинган натижалар 3.2-жадвалда келтирилган.

### 3.2-Жадвал

#### Винил эфир унумига валериан кислота ва ацетилен моль нисбати таъсири (ҳарорат 350°С)

Валериан кислота: ацетиленнинг моль нисбати	Валериан кислотанинг винил эфири унуми
Катализатор $Zn(C_4H_9COO)_2/Al_2O_3$	
3:1	15
2:1	32,6
1:1	45
1:2	57,8
1:3	79,8
1:4	81
1:5	81,2

Олинган натижалар шуни кўрсатадики, валериан кислотанинг винил эфири унумига бошланғич реагентлар моль нисбати катта таъсир кўрсатади. Катализаторлар иштирокида кислота моль нисбати ацетиленга қараганда юқори бўлса винил эфир ҳосил бўлиши паст бўлади, лекин ацетиленнинг микдори кислота микдорига қараганда кўп бўлса винил эфир унуми нисбатан



юқори бўлади. Валериан кислота ва ацетилен моль нисбати 3:1 бўлганда винил эфир унуми 15% ни ташкил этди, уларнинг мол нисбати 4:1 га орттирилганда винил эфир ҳосил бўлиш унуми 81% га ошди. Ацетиленнинг миқдорининг янада оширилиши маҳсулот унумига таъсир этмади.

Энант кислотанинг винил эфири унумига бошланғич моддаларнинг мол нисбатлари тасири  $Zn(CH_3COO)_2/Al_2O_3$  ва  $Zn(C_6H_{13}COO)_2/Al_2O_3$  катализаторлари иштирокида ўрганилди. Олинган натижалар 3.3-жадвалда келтирилган.

### 3.3-Жадвал

**Винил эфир унумига энант кислота ва ацетиленнинг мол нисбати тасири (ҳарорат-300 °C)**

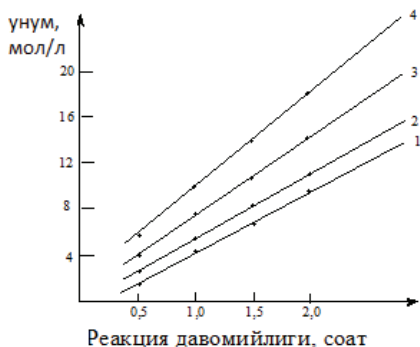
Энант кислота:ацетилен мол нисбати	Энант кислотанинг винил эфир унуми, %
<b>Катализатор <math>Zn(CH_3COO)_2/Al_2O_3</math></b>	
3:1	6,3
2:1	10,4
1:1	35,8
1:2	45,0
1:3	56,2
1:4	61,3
1:5	61,8
<b>Катализатор <math>Zn(C_6H_{13}COO)_2/Al_2O_3</math></b>	
3:1	11,2
1:1	38,6
1:2	51,0
1:2,5	54,3
1:4	62,7
1:5	63,4
1:6	63,4

Олинган натижалар таҳлили шуни кўрсатдики, бошланғич моддаларнинг мол нисбати энант кислота винил эфирининг унумига сезиларли даражада таъсир қилади.

Катализаторлар иштирокида кислота моли ацетилен молидан юқори бўлса, винил эфир унуми паст кўрсаткичга эга бўлади, аксинча ацетиленнинг моли энант кислотадан юқори бўлса маҳсулотнинг унуми юқори бўлади.

$Zn(CH_3COO)_2/Al_2O_3$  катализатори иштирокида энант кислота:ацетилен мол нисбати 3:1 бўлганда реакция унуми 6.3% ни ташкил этди, ацетиленнинг мол нисбати 1:4 гача оширилганда эса винил эфир унуми 61.3% гача ортиб борди. Ацетилен мол нисбатини янада ошиши махсулот унумига деярли таъсир қилмайди. Шунга ўхшаш натижа  $Zn(C_6H_{13}COO)_2/Al_2O_3$  катализаторидан фойдаланганда ҳам кузатилади. Мисол учун, энант кислота:ацетилен мол нисбати 3:1 ва 1:4 бўлганда винил эфирнинг унуми мос равишда 11,2 ва 62,7% ни ташкил қилади. Шундай қилиб, энант кислота винил эфирини синтез қилиш учун энг фаол катализатор  $Zn(C_6H_{13}COO)_2/Al_2O_3$  ва кислотанинг ацетиленга мақбул мол нисбати 1: 4-5 ни ташкил этди.

Юқори ҳароратларда, айниқса гетероген каталитик реакцияларни амалга ошириш учун уларнинг кинетик константаларини ўрганиш амалий жиҳатдан катта аҳамиятга эга. Шундан келиб чиқиб,  $Zn(CH_3COO)_2/Al_2O_3$  катализатори иштирокида ацетилен билан энант кислотани винилланиш реакцияси кинетикаси ўрганилди. Жараён 150, 200, 250, 300 °С ҳароратда ва тажрибалар давомийлиги 0,5; 1,0; 1,5 ва 2,0 соатларда ўтказилди. Олинган кинетик маълумотлар 3.3.-расмда келтирилган.

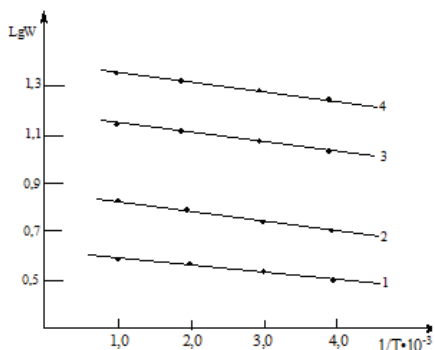


3.3-Расм. Энант кислотанинг винил эфир унумига ҳарорат ва реакция давомийлигининг таъсири (°С):

1-150; 2-200; 3-250; 4-300;  
катализатор  $Zn(C_6H_{13}COO)_2/Al_2O_3$

Ушбу маълумотларга асосланиб, энант кислотани винилланиш жараёнининг реакция тезлиги ҳисобланади ва тезликнинг тескари ҳароратга нисбатан логарифм диаграммаситузилди (3.4-расм), Аррениус тенгламасидан

фойдаланган ҳолда виниллаш реакциясининг фаолланиш энергияси ҳисобланди ва унинг қиймати 4090 Ж/мол га тенг.



3.4-расм. Энант кислотани виниллаш реакциясининг кинетик натижалари 1-0.5; 2-1,0; 3-1,5; 4-2.0

Карбон кислоталарни винилланиш реакциясида винил эфирлар унумига карбон кислота табиати таъсирини аниқлаш учун  $Al_2O_3$ ;  $Zn(CH_3COO)_2$ /фаоллантирилган углерод;  $Zn(CH_3COO)_2/Al_2O_3$ ;  $Cd(CH_3COO)_2/Al_2O_3$ ; ва  $Zn(C_8H_{17}COO)_2/Al_2O_3$  катализаторлари иштирокида пеларгон кислотанинг ацетилен билан каталитик реакцияси ўрганилди (3.4-жадвал).

### 3.4-Жадвал

**Турли катализаторлар иштирокида пеларгон кислота винил эфирининг унуми (кислота:  $C_2H_2 =$  мол нисбати 1: 4-5, 300 °C, ацетиленнинг берилиш тезлиги 45-46 л/соат)**

Катализатор	Пеларгон кислота винил эфирининг унуми, %
$Al_2O_3$	-
$Zn(CH_3COO)_2$ /фаоллантирилган кўмир	33,2
$Zn(CH_3COO)_2/Al_2O_3$	51,3
$Cd(CH_3COO)_2/Al_2O_3$	37,4
$Zn(C_8H_{17}COO)_2/Al_2O_3$	55,4

Натижалар шуни кўрсатдики, пеларгон кислотасини виниллаш реакцияси учун ишлатилган катализаторлар орасида энг фаол катализатор  $Zn(C_8H_{17}COO)_2/Al_2O_3$  ҳисобланади. Унинг иштирокида пеларгон кислота винил эфирининг унуми 55,4% ни ташкил қилади. Ушбу катализатор

иштирокида кислота эфирунумига ҳароратнинг таъсири ўрганилди (3.5-жадвал).

Жадвалдан кўриниб турибдики, ҳароратнинг 230-320<sup>0</sup>С оралиғида ортиши билан маҳсулот унуми мос равишда 15,4% дан 57,2% гача ортади. Ҳароратнинг янада кўтарилиши маҳсулот унуми камайишига олиб келади. Шундай қилиб мақбул ҳарорат 320<sup>0</sup>С ни ташкил этди.

**3.5-Жадвал**  
**Пеларгон кислота винил эфири унумининг ҳароратга**  
**боғлиқлиги (катализатор  $Zn(C_8H_{17}COO)_2/Al_2O_3$ )**

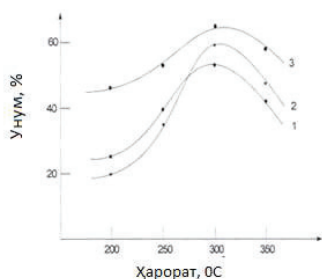
№	Ҳарорат, <sup>0</sup> С	Пеларгон кислота винил эфирининг унуми, %
1.	230	15,4
2.	260	43,5
3.	280	49,8
4.	300	55,4
5.	320	57,2
6.	350	48,3

Молекуласида циклик халқа туганкарбон кислотани виниллаш реакциясини ўрганиш мақсадида юқорида келтирилган баъзи катализаторлар иштирокида циклогексанкарбон кислотанинг ацетилен билан реакциядан унинг винил эфири синтези (катализатор/ $Zn(C_6H_{11}COO)_2/Al_2O_3$ ) амалга оширилди. Олинган маълумотлар 3.6-жадвалда келтирилган.

**3.6-Жадвал**  
**Турли ҳароратларда циклогексанкарбон кислотанинг**  
**виниллаш (катализатор  $Zn(C_6H_{11}COO)_2/Al_2O_3$ )**

Ҳарорат, <sup>0</sup> С	Циклогексанкарбон кислота винил эфири унуми, %
220	22,5
240	33,2
260	38,7
280	45,3
300	53,0
320	51,4
340	43,6

Натижалар шуни кўрсатдики, ўрганилган ҳарорат оралиғида (220-340<sup>0</sup>С) винил эфир унуми максимал оркалиўтади (300 <sup>0</sup>С да 53,0%). 3.5-расмда нисбатан фаол катализатор иштирокида текширилаётган кислоталарнинг винил эфирлари унумига ҳароратнинг таъсири тўғрисида қиёсий маълумотлар келтирилган.



3.5-Расм. Винил эфирлар унумининг ҳароратга боғлиқлиги тўғрисида қиёсий маълумотлар(катализатор  $Zn(C_6H_{13}COO)_2/Al_2O_3$ ):

1. Циклогексанкарбон кислотанинг винил эфири
2. Энант кислотанинг винил эфири
3. Пеларгон кислотанинг винил эфири

Баъзи катализаторлар иштирокидакислоталарнинг винил эфирларининг унумиўрганилган (3.7-жадвал). Ушбу маълумотлардан хулоса қилиш мумкинки, алифатик карбон кислоталар ацетилен билан гетероген каталитик винилланишига қараганда циклик тузилишга эга бўлган кислоталарга қараганда фаолроқ. Шунингдек, алифатик карбон кислоталарнинг молекуляр массаси ошиши билан уларнинг винилланиши учун юқори ҳароратлар талаб қилинади ва уларнинг винил эфирлари унуми камаяди.

### 3.7-Жадвал

**Ишлаб чиқилган катализаторлар иштирокида ўрганилган карбон кислота винил эфирларининг унуми (карбон кислота: ацетилен мол нисбати = 1: 4-5, ҳарорат 300 °C)**

Катализатор	Маҳсулот унуми, %		
	I	II	III
$Al_2O_3$	Жуда кам микдорда	-	-
$Zn(CH_3COO)_2$ /фаол.кўмир	43,4	33,2	31,4
$Zn(CH_3COO)_2/Al_2O_3$	61,8	51,3	48,5
$Cd(CH_3COO)_2/Al_2O_3$	52,7	37,4	35,2
$Zn(C_6H_{13}COO)_2/Al_2O_3$	63,4	-	-
$Zn(C_8H_{17}COO)_2/Al_2O_3$	-	55,4	-
$Zn(C_6H_{11}COO)_2/Al_2O_3$	-	-	53,0

I-энант кислотанинг винил эфири;

II- пеларгоновой кислотанинг винил эфири;

III- циклогексанкарбон кислотанинг винил эфири

Бунинг сабаби шундаки, карбон кислоталарнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан уларнинг кислоталихусусияти камаяди ва уларнинг винил эфирлари унумининг камайишига олиб келади. Натижалар шуни кўрсатдики, алифатик карбон кислоталар ацетилен билан винилланиши қуйидаги қаторда  $C_6H_{11}COOH < C_8H_{17}COOH < C_6H_{13}COOH$  ортиб боради. Винил эфирларининг максимал унуми мос равишда 53,0; 57,2 ва 63,4% ни ташкил этди. Таъкидлаш керакки карбон кислоталарни ацетилен билан винилланиш жараёни учун катализаторларининг хусусиятлари ўрганилганда ҳар бир карбон кислотанинг рух тузи ўша кислотани виниллаш реакцияси учун фаол катализатор эканлиги аниқланди.

### **3.2. Баъзи гидроксид ва икки асосли карбон кислоталарни карбон кислотанинг рух тузи ва Льюис кислоталари катализаторлиги иштирокида виниллаш реакцияси**

#### **3.2.1. 2-Гидроксид этан кислотасини виниллаш**

Бугунги кунда замонавий инновацион технологиялар ёрдамида нефть-газ саноатини диверсификациялаш асосида биологик фаол, ноёб хоссаларга эга бўлган турли туман органик бирикмалар олинмоқда [109]. Саноат микросида сирка кислотадан винулацетат олиниши кимё саноатида ацетиленни энг муҳим хом ашё манбааларидан бирига айлантирди [110-113].

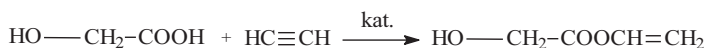
Юқорида таъкидланганидек карбон кислоталарни виниллаш реакцияси сирка кислота мисолида кенг тадқиқ қилинган. Алифатик кислоталардан нефть таркибида учрайдиган карбон кислоталардан валериан, энант, пеларгон кислоталарни ҳамда циклогексан карбон кислоталарни, виниллаш жараёни тадқиқ қилинган [114-118]

Ишда 2-гидроксидэтан кислота (гликол кислота) ни виниллаш реакцияси ўрганилди. Гликол кислота узум, қанд лавлаги, шақар қамиш таркибида учрайди. Органик синтезда, қурилмаларни тозалашда, занглашни олдини

олишда, терини ошлаш саноатида, тозалаш ва кир ювиш воситалари тўлдирувчиси сифатида, косметологияда, парфюмерияда, хирургияда сўрувчи материаллар сифатида қўлланилади.

Гликол кислотанинг кислоталик хоссаси сирка кислотага нисбатан бир мунча кучли ҳисобланади. Чунки сирка кислотадаги водородни гидроксил гуруҳига алмашилиши иккинчи углеродни электрон зичлигини камайтиради. Бу эса ўз навбатида C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub> боғнинг электрон зичлигини C<sub>1</sub> томонга силжишини ва мос равишда C-O боғни электрон зичлигини кислород томонга силжишини камайтиради. Карбоксил гуруҳдаги O-H боғни электрон зичлигини кислород атоми томонга силжиши натижасида водороднинг фаоллиги ортади. Унинг ишлатилиш соҳаси ҳам кислоталик хоссасини юкорилиги ва биологик фаоллигига асосланган [119, 120].

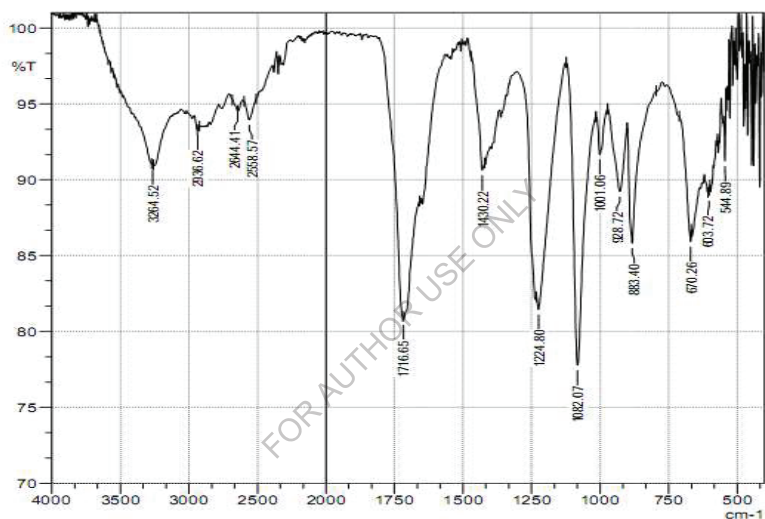
Ишда 2-гидрокси этан кислотани гомоген каталитик усулда ацетилен билан виниллаш жараёни амалга оширилди. Реакция диметильформаид (ДМФА) эритмасида катализаторлар иштирокида олиб борилди. Катализатор сифатида гликол кислотанинг рух тузи ва унинг массасига нисбатан 10% Льюис кислоталари ZnCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> ва AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O катализаторларидан фойдаланилди. Жараён 80-140 °C да гликол кислотасининг ДМФА-катализатор системасидаги эритмасидан 2 соат давомида ацетилен ўтказиб турилган ҳолатда олиб борилди. Реакциянинг схемаси қуйидагича таклиф этилди.



Олинган гликол кислотанинг винил эфири тузилиши ИҚ-спектр таҳлили ёрдамида исботланди ва бошланғич гликол кислота ИҚ-спектрига (3.1-расм) солиштирилди.

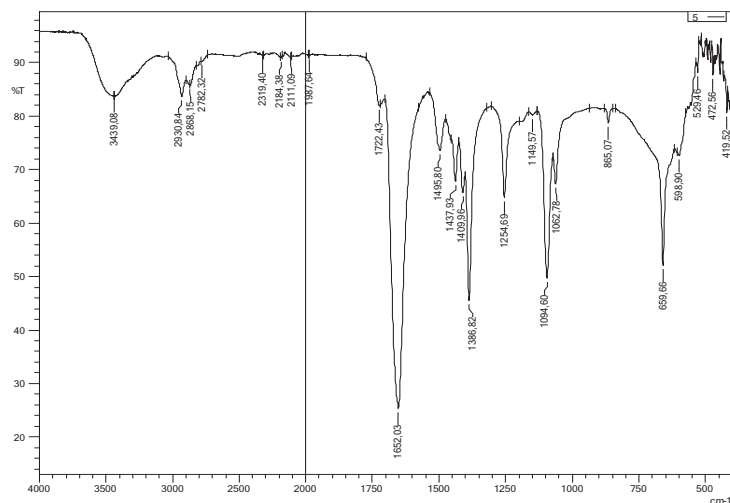
Гликол кислота ИҚ-спектрида (3.6-расм) гидроксид гуруҳининг (OH) сигнали 3264 см<sup>-1</sup> соҳада, CH<sub>2</sub> гуруҳи эса 2936 см<sup>-1</sup> соҳада, C=O гуруҳига хос сигнали 1716 см<sup>-1</sup> соҳада кўринди.

Гликол кислотанинг винил эфири ИҚ-спектрида (3.7-расм) гидроксид гуруҳига (ОН) хос сигнал 3439  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$  гуруҳга хос валент тебраниш 2930  $\text{cm}^{-1}$  соҳада,  $\text{C}=\text{O}$  гуруҳига хос сигнал 1722  $\text{cm}^{-1}$  соҳада кўринди. Мураккаб эфир гуруҳининг ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) тебраниш частотасига хос валент тебранишлар 1254  $\text{cm}^{-1}$  соҳада намён бўлди, 890  $\text{cm}^{-1}$  соҳада  $=\text{CH}_2$  гуруҳига хос деформацион тебраниш, 1406  $\text{cm}^{-1}$  соҳада  $=\text{CH}$  гуруҳига хос валент тебраниш, 1652  $\text{cm}^{-1}$  соҳада эса винил гуруҳига ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) хос валент тебранишлар намён бўлиши кузатилди.



3.6.-Расм. Гликол кислота ИҚ-спектри





3.7.-расм. Гликол кислотанинг винил эфири ИҚ-спектри

Жараёнга ҳарорат ва катализатор табиати таъсирини ўрганиш натижалари 3.8-жадвалда келтирилган.

### 3.8-Жадвал

**2-Гидроксиэтан кислотани виниллаш жараёнига катализатор табиати ва ҳарорат таъсири (Катализатор бошланғич кислота массасига нисбатан 10%)**

Ҳарорат, °С	Катализатор	Гликол кислотанинг винил эфири унуми, %
80	$Zn(HOCH_2COO)_2 + ZnCl_2$	22
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + CrCl_3$	31
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + FeCl_3$	44
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3$	40
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3 \cdot 6H_2O$	53
90	$Zn(HOCH_2COO)_2 + ZnCl_2$	27
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + CrCl_3$	38
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + FeCl_3$	53
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3$	46
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3 \cdot 6H_2O$	59
100	$Zn(HOCH_2COO)_2 + ZnCl_2$	34
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + CrCl_3$	41
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + FeCl_3$	59
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3$	52
	$Zn(HOCH_2COO)_2 + AlCl_3 \cdot 6H_2O$	63

110	$Zn(HOCH_2COO)_2+ZnCl_2$	38
	$Zn(HOCH_2COO)_2+CrCl_3$	47
	$Zn(HOCH_2COO)_2+FeCl_3$	62
	$Zn(HOCH_2COO)_2+AlCl_3$	58
	$Zn(HOCH_2COO)_2+AlCl_3 \cdot 6H_2O$	69
120	$Zn(HOCH_2COO)_2+ZnCl_2$	42
	$Zn(HOCH_2COO)_2+CrCl_3$	51
	$Zn(HOCH_2COO)_2+FeCl_3$	66
	$Zn(HOCH_2COO)_2+AlCl_3$	61
	$Zn(HOCH_2COO)_2+AlCl_3 \cdot 6H_2O$	73
130	$Zn(HOCH_2COO)_2+ZnCl_2$	40
	$Zn(HOCH_2COO)_2+CrCl_3$	47
	$Zn(HOCH_2COO)_2+FeCl_3$	57
	$Zn(HOCH_2COO)_2+AlCl_3$	54
	$Zn(HOCH_2COO)_2+AlCl_3 \cdot 6H_2O$	68
140	$Zn(HOCH_2COO)_2+ZnCl_2$	37
	$Zn(HOCH_2COO)_2+CrCl_3$	41
	$Zn(HOCH_2COO)_2+FeCl_3$	52
	$Zn(HOCH_2COO)_2+AlCl_3$	46
	$Zn(HOCH_2COO)_2+AlCl_3 \cdot 6H_2O$	62

Реакция 2 соат давомида ДМФА эритмасида олиб борилди. Олинган натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, ҳарорат 80-140 °C оралиғида гликол кислотани виниллаш жараёнига катта таъсир кўрсатади. Барча ҳолатларда гликол кислотанинг винил эфири ҳосил бўлиши аниқланди. Унинг унуми катализатор таркиби ва ҳароратга боғлиқ равишда ўзгаради.

Реакция ҳарорати 80 дан 120 °C гача ошиб борганда маҳсулот унуми 22 дан 73 % гача ортади. Ҳароратнинг янада оширилиши маҳсулот унумини кам миқдорда пасайишга олиб келади. Лекин маҳсулот унуми ошиши билан биргаликда 120 °C дан юқори ҳароратда ДМФА ни ацетилен оқимида кам миқдорда парчаланиши кузатилади. Ундан ташқари винил гуруҳи қўшбоғини бириктириш реакцияси орқали тўрсимон тармоқланган олигомер бирикмалар ҳосил бўлишига сабаб бўлади.

Бу ҳолатни катализатор таркибида мумсимон қўшимча маҳсулот ҳосил бўлиши орқали изоҳлаш мумкин. Натижалар таҳлили асосида гликол кислотани виниллаш жараёни учун  $Zn(HOCH_2COO)_2+AlCl_3 \cdot 6H_2O$

иштирокида макбул ҳарорат 120 °С эканлиги аниқланди. Бунда гликол кислота винил эфирининг унуми 73 % ни ташкил этди. Шунинг учун кейинги тадқиқотлар 120 °С да олиб борилди.

Гликол кислота винил эфири унумига реакция давомийлиги ва катализатор табиати таъсирини ўрганиш натижалари (3.9жадвал) таҳлили шуни кўрсатадики, реакция давомийлиги ҳам маҳсулот унумига катта таъсир этади.

Ўрганилган реакция вақтида реакция давомийлиги ортиб бориши билан (1-6 соат) гликол кислота винил эфири унуми максимум орқали ўтади.  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  катализаторлигида 1-4 соат давомида винил эфир унуми мос равишда 52,0 дан 84,0% гача ортади. Катализат таркибида асосий маҳсулотдан ташқари сезиларли миқдорда бошланғич модда-гликол кислотаси борлиги аниқланди. Уни ажратиш, тозалаш ва реакцияга қайта бериш орқали реакциянинг умумий унумини ошириш мумкин.

Реакция давомийлигини янада оширилиши маҳсулот унумига салбий таъсир этади. Бунга сабаб ҳосил бўлган винил эфирнинг полимерланиб мумсимон, таркиби ўзгарувчан бирикмалар ҳосил қилади.

### 3.9-Жадвал

#### 2-Гидроксиэтан кислотанинг винил эфири унумига катализатор ва реакция давомийлиги таъсири (ҳарорат 120 °С, эритувчи-ДМФА)

Катализатор	Реакция давомийлиги, соат	Винил эфир унуми, %
$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2$ + $\text{ZnCl}_2$	1	29,7
	2	42,0
	3	46,0
	4	51,0
	5	44,0
	6	38,4
$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2$ + $\text{CrCl}_3$	1	41,2
	2	51,0
	3	68,4
	4	71,3
	5	67,0
	6	55,0
$\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2$	1	45,6

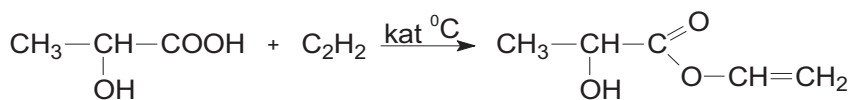
+ FeCl <sub>3</sub>	2	66,0
	3	69,8
	4	75,0
	5	68,0
	6	57,0
	Zn(HOCH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> + AlCl <sub>3</sub>	1
2		61,0
3		64,0
4		70,0
5		62,0
6		56,0
Zn(HOCH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> + AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1	52,0
	2	73,0
	3	77,8
	4	84,0
	5	76,0
	6	62,8

Жараён бориши учун мақбул шароит сифатида AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O катализатор иштирокида 4 соатни олиш мумкин. Бунда ҳосил бўлган винил эфир унуми 84 % ни ташкил этди. Гликол кислотани ацетилен билан виниллаш реакцияси 4 соат давомида рух ацетат ва AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O катализаторлари иштирокида олиб борилганда 78 % ни ташкил этди.

### 3.2.2. Сут кислотасини виниллаш

2-Гидрокси пропион кислота (сут кислота-CH<sub>3</sub>-CH(OH)-COOH), энг кенг тарқалган гидрокси кислоталардан ҳисобланиб, ферментация ёки кимёвий синтез орқали олинадиган табиий органик кислотади [121,122]. Дунё бўйича сут кислота ишлаб чиқариш йилига 40000 т ни ташкил этади ва озиқ-овқат маҳсулотлари ва оралиқ кимёвий модда сифатида саноатда кенг миқёсда ишлатилади [123]. У кислородли кимёвий моддаларни олиш, ўсимликлар ўсиши регуляторлари, экологик тоза “яшил” эритувчилар, биопарчаланувчи полимерлар ва махсус кимёвий оралиқ моддалар учун хом ашё сифатида катта аҳамиятга эга. Ҳозирги вақтда Американинг Cargill, Ecochem ва Archer Daniels Midland каби йирик компаниялари томонидан сут кислота ва унинг полимерлари ишлаб чиқарилмоқда [124].

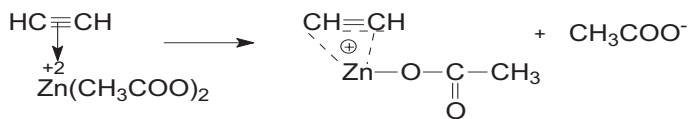
Ишда сут кислотани гомоген каталитик усулда виниллаш жараёни амалга оширилди. Каталитик реакциялар боришига катализатор табиати ва ҳарорат жуда катта таъсир кўрсатади. Реакция диметилформаид (ДМФА) эритмасида катализаторлар иштирокида олиб борилди. Катализатор сифатида рух ацетат ва унинг массасига нисбатан 10% Льюис кислоталари  $ZnCl_2$ ,  $CrCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$  ва  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  катализаторлари аралашмасидан фойдаланилди. Жараён  $80-140\text{ }^\circ\text{C}$  да сут кислотасининг ДМФА-катализатор системасидаги эритмасидан 2 соат давомида ацетилен ўтказиб турилган ҳолатда олиб борилди. Реакциянинг умумий схемаси куйидагича:



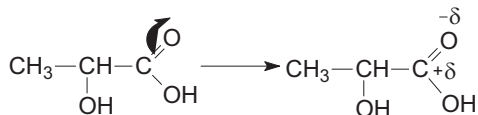
Реакция механизми куйидагича таклиф этилади. Дастлаб рух ацетат ацетилен билан таъсирлашиб  $\pi$ -комплекс ҳосил қилади.



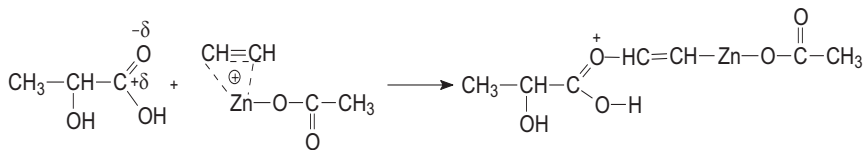
Ҳосил бўлган  $\pi$ -комплексдан ацетиленнинг битта  $\pi$  боғи узилиб кейинчалик  $\sigma$ -комплекс-винил ацеторух катиони ва сирка кислота аниони ажралиб чиқади.



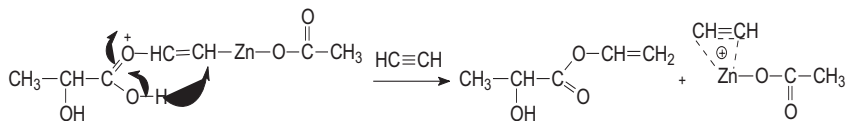
Сут кислота карбонил груҳидаги кислородда манфий заряди юкори бўлганлиги сабабли кислород манфий зарядланади.



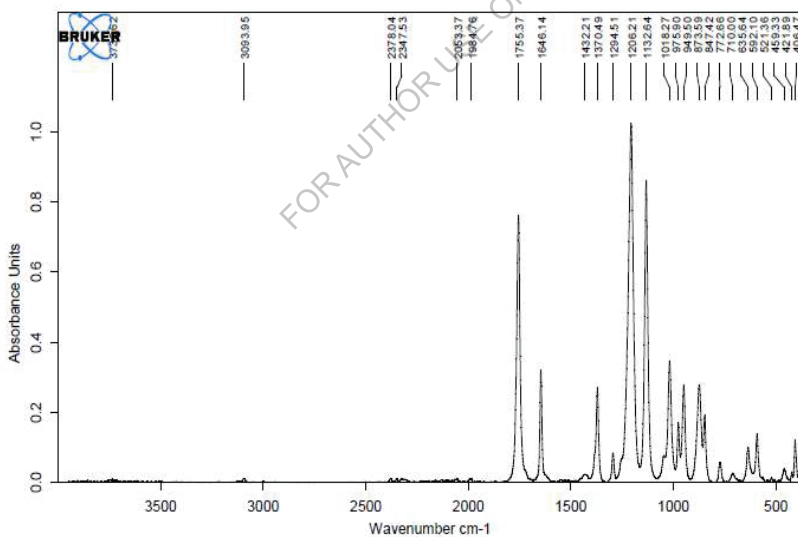
Кислота аниони билан винил ацеторух катиони ўзаро таъсирлашиб, Кислотанинг винил ацеторух комплексини ҳосил қилади.



Ҳосил бўлган сут кислота винил эфирининг ацеторухли бирикмаси β-элиминацияга учраб сут кислотанинг винил эфири ва ацеторух катионини ҳосил қилади ва у ўз навбатида сут кислота молекуласи билан юқоридаги схема асосида таъсирлашиб, жараён давом этишини таъминлайди.



Олинган сут кислотанинг винил эфири тузилиши ИҚ-, <sup>1</sup>Н- ва <sup>13</sup>С-ЯМР - спектр таҳлиллари ёрдамида исботланди.



3.8-Расм. Сут кислота винил эфирининг ИҚ -спектри

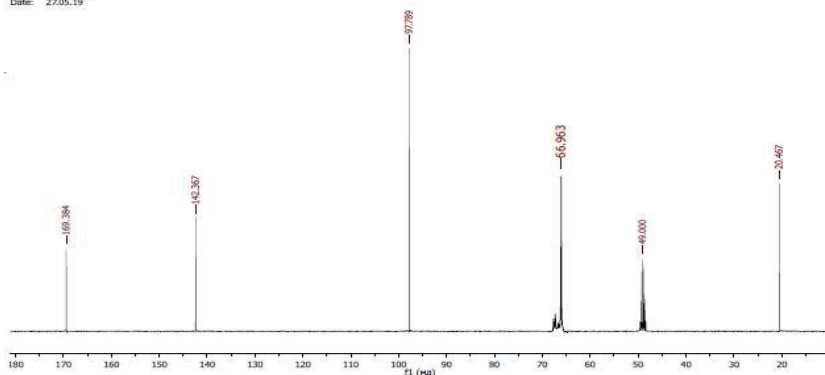
Сут кислотанинг винил эфири ИҚ -спектрида (3.8-расм) С=О гуруҳига хос тебраниш сигнали 1755 см<sup>-1</sup> соҳада қузилди. 1206-1294 см<sup>-1</sup> соҳада эса С-О-С гуруҳига хос валент тебранишлар, 1432 см<sup>-1</sup> соҳада СН<sub>3</sub> гуруҳга хос



Parmanov\_SKVE\_C13  
 NMR Unity 400Plus (Varian)  
 ICPS AS RUZ

Sample: Parmanov A.  
 SKVE

Solvent: CD3OD  
 Reference: CD3OD (49.0 ppm)  
 Experiment: szpul 13C  
 Date: 27.05.19



3.10-Расм. Сут кислота винил эфирининг  $^{13}\text{C}$ -спектри

Юқорида таъкидланганидек сут кислотани виниллаш жараёни турли табиатли катализатор иштирокида 80-140 °С оралиғида ўрганилди (3.10-жадвал).

### 3.10-жадвал

**Сут кислотани виниллаш жараёнига катализатор табиати ва ҳарорат таъсири (Катализатор кислота массасига нисбатан 10% рух ацетат тузи ва унга нисбатан 10 % металл хлорид тузлари, реакция давомийлиги 2 соат)**

Ҳарорат, °С	Катализатор	Сут кислотанинг винил эфири унуми, %
80	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{ZnCl}_2$	24
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CrCl}_3$	33
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{FeCl}_3$	47
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{AlCl}_3$	49
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	57
90	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{ZnCl}_2$	29
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CrCl}_3$	39
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{FeCl}_3$	55
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{AlCl}_3$	50
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	62
100	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{ZnCl}_2$	34
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CrCl}_3$	42



	$Zn(CH_3COO)_2+FeCl_3$	59
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3$	54
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3 \cdot 6H_2O$	66
110	$Zn(CH_3COO)_2+ZnCl_2$	38
	$Zn(CH_3COO)_2+CrCl_3$	47
	$Zn(CH_3COO)_2+FeCl_3$	64
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3$	61
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3 \cdot 6H_2O$	69
120	$Zn(CH_3COO)_2+ZnCl_2$	43
	$Zn(CH_3COO)_2+CrCl_3$	53
	$Zn(CH_3COO)_2+FeCl_3$	67
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3$	63
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3 \cdot 6H_2O$	75
130	$Zn(CH_3COO)_2+ZnCl_2$	39
	$Zn(CH_3COO)_2+CrCl_3$	46
	$Zn(CH_3COO)_2+FeCl_3$	56
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3$	54
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3 \cdot 6H_2O$	66
140	$Zn(CH_3COO)_2+ZnCl_2$	36
	$Zn(CH_3COO)_2+CrCl_3$	40
	$Zn(CH_3COO)_2+FeCl_3$	49
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3$	42
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3 \cdot 6H_2O$	58

Олинган натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, ҳарорат 80-140 °C оралиғида сут кислотани виниллаш жараёнига катта таъсир кўрсатади. Винил эфир унуми катализатор таркиби ва ҳароратга боғлиқ равишда ўзгаради. Реакция ҳарорати 80 дан 120 °C гача ошиб борганда маҳсулот унуми 24 % дан 75 % гача ортади. Ҳароратнинг янада оширилиши маҳсулот унумини амалда нисбатан пасайишга олиб келади. Катализаторлар табиати таъсири таҳлили шуни кўрсатадики, қўлланилган каталитик системалар сут кислотаси винил эфири синтезига нисбатан қуйидаги фаоллик қаторини ташкил этади:  $ZnCl_2 < CrCl_3 < FeCl_3 < AlCl_3 < AlCl_3 \cdot 6H_2O$  фаоллик қаторини ташкил этади. Адабиётлардан маълумки Льюис кислоталари бўш электрон орбиталга эга бўлган ва жуфт электронни ўзига боғлаб оладиган моддаларга айтилади. Бу

ерда Льюис кислоталари ацетилен уч боғи билан таъсирлашиб уч боғнинг фаоллигини оширади. Бундан ташқари винил ацеторух катиони ҳосил бўлишида ажралиб чиқаётган сирка кислота анионини ўзига боғлаб, мувозанатни ўннга силжитади ва винил ацеторух катионини барқарорлигини оширади. Улар иштирокида винил эфирининг максимал унуми мос равишда 43; 53; 63; 67 ва 75 % га тенг.

Сут кислотани виниллаш жараёни учун мақбул шароит қуйидагича танланди: катализатор  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; ҳарорат 120 °С. Бунда сут кислота винил эфирининг унуми 75 % ни ташкил этди.

Сут кислота винил эфири унумига реакция давомийлиги ва катализатор табиати таъсирини ўрганиш 120 °С ҳароратда амалга оширилди (3.11-жадвал).

**3.11-жадвал**

**Сут кислотанинг винил эфири унумига катализатор ва реакция давомийлиги таъсири (ҳарорат 120 °С)**

Катализатор	Вақт, с	Винил эфир унуми, %
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + $\text{ZnCl}_2$	1	32,0
	2	43,0
	3	48,2
	4	53,9
	5	45,0
	6	39,6
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + $\text{CrCl}_3$	1	41,8
	2	53,0
	3	69,6
	4	73,3
	5	68,0
	6	57,6
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + $\text{FeCl}_3$	1	47,6
	2	67,0
	3	70,8
	4	76,2
	5	69,9
	6	58,6
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1	46,0

+AlCl <sub>3</sub>	2	63,0
	3	66,0
	4	73,0
	5	64,6
	6	50,0
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> +AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1	54,3
	2	75,0
	3	79,8
	4	86,8
	5	76,0
	6	62,8

Натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, реакция давомийлиги маҳсулот унумига таъсир этади. Реакция давомийлиги ортиб бориши билан (1-6 соат) сут кислота винил эфири унуми максимум орқали ўтади. AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O катализатори иштирокида 1-4 соат давомида винил эфир унуми мос равишда 54,0 дан 86,8% гача ортади. Реакция давомийлигининг янада оширилиши маҳсулот унумига салбий таъсир этади. Бунга сабаб ҳосил бўлган винил эфирнинг полимерланиб мумсимон, таркиби ўзгарувчан бирикмалар ҳосил қилади.

Жараён бориши учун мақбул шароит сифатида AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O катализатор иштирокида 4 соатни олиш мумкин. Бунда ҳосил бўлган винил эфир унуми 86,8 % ни ташкил этди. Катализатор сифатида сут кислотанинг рухли тузидан фойдаланилганда сут кислотанинг винил эфири унуми 89,0 % ни ташкил этди. Бунинг сабабини қуйидагича тушунтириш мумкин.

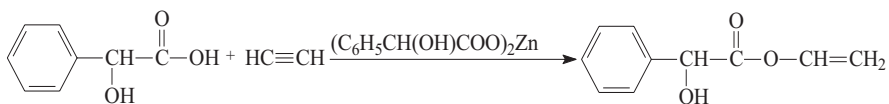
### 3.2.3. Миндаль кислотасини виниллаш

Гидроксикислоталар органик синтезнинг муҳим объектларидан ҳисобланади. Молекуласида карбоксил ва гидроксил гуруҳи мавжудлиги улар асосида турли хил ўзгартиришлар имконини беради. Винил эфирларни олиниш усуллари турлича бўлиб, энг кенг тарқалгани мос равишдаги фаол водород тутган органик бирикмаларни ацетилен иштирокида каталитик виниллаш ҳисобланади [125-127].

Ишда ароматик гидроксид карбон кислотадан 2-гидроксид-2-фенил этан кислота (миндаль кислота) асосида мураккаб винил эфир синтези мақсад қилиб қўйилди. Бунинг учун гидроксид гуруҳни сақлаган ҳолда карбоксид гуруҳи ҳисобига виниллаш жараёнини амалга ошириш талаб этади. Виниллаш реакцияси гомоген ёки гетероген усулларда олиб борилади. Гомоген усулда гидроксид гуруҳли моддаларда ишқорий катализаторлар иштирокида, карбоксид гуруҳли моддаларда эса карбон кислоталарнинг рух ёки кадмийли тузи катализатори иштирокида боради. Гетероген усулда эса катализатор сифатида фаоллантирилган қўмирга ёки алюминий оксидга ва бошқа ташувчиларга шимдирилган рух ацетат, кадмий ацетат ёки мос равишдаги карбон кислоталарнинг руҳли тузларидан фойдаланилади. Гомоген усул нисбатан қулай ҳисобланиб, катализаторни алоҳида тайёрлашни талаб этмайди [128-131].

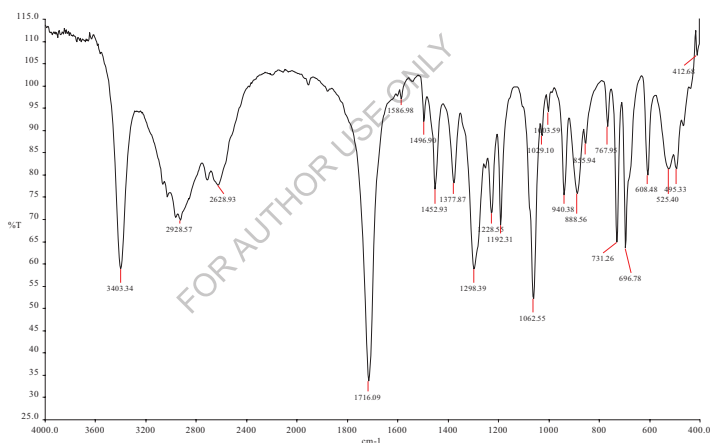
Миндаль кислота табиий бирикма ҳисобланиб, бодом мевасининг таркибида учрайди, тиббиётда антисептик модда сифатида ишлатилади ва ундан антибиотиклар олинади [132]. Миндаль кислотанинг аммонийли ва кальцийли тузлари урологияда сийдик хайдовчи восита сифатида ҳам қўлланилади [133]. Косметологияда ундан тери учун сифатли крем олинади. Аналитик кимёда титан, темир, алюминий, хром, ванадий, ишқорий ер металлари ва молибден ионлари аралашмасидан цирконий ионини ажратиб олиш учун махсус аналитик реагент сифатида ишлатилади [134].

Миндаль кислотани гомоген каталитик усулда виниллаш жараёни амалга оширилди. Реакция ДМСО эритмасида катализаторлар иштирокида олиб борилди. Катализатор сифатида миндаль кислотанинг рух тузи ва миндаль кислотанинг рух тузи билан  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  сокатализаторидан фойдаланилди. Жараён 80-140 °C да миндаль кислотасининг ДМСО-катализатор системасидаги эритмасидан ацетилен ўтказиб турилган ҳолатда олиб борилди. Реакциянинг умумий схемаси қуйидагича:



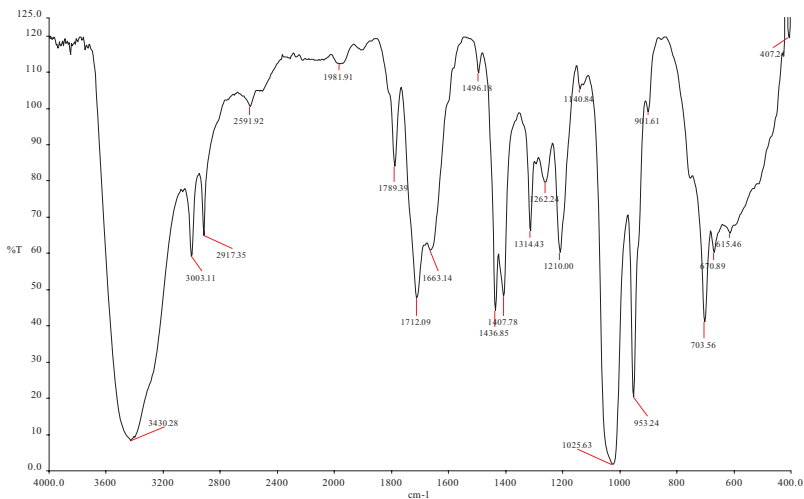
Ҳосил бўлган миндаль кислотанинг винил эфири тузилиши ИҚ-спектр маълумотлари билан исботланди. Бунинг учун бошланғич модда-миндаль кислота ИҚ-спектри ҳам таҳлил қилинди ва маҳсулот спектрига солиштирилди.

Миндаль кислота ИҚ-спектрида (3.11-расм) 3403  $\text{cm}^{-1}$  соҳада гидроксид гуруҳга хос тебраниш частоталари, 2928  $\text{cm}^{-1}$  соҳада СН гуруҳига хос сигнал, 1716  $\text{cm}^{-1}$  карбонил гуруҳининг (C=O) валент тебраниши, 1062  $\text{cm}^{-1}$  соҳада СН-ОН боғига хос валент тебранишлар ва ароматик ҳалқага хос сигналлар намён бўлиши кузатилди.



3.11-Расм. Миндаль кислота ИҚ-спектри

Миндаль кислота винил эфири ИҚ-спектрида (3.12-расм) 3430  $\text{cm}^{-1}$  соҳада гидроксид гуруҳга хос тебраниш частоталари, 2917  $\text{cm}^{-1}$  соҳада СН гуруҳига хос валент тебраниш, 1712  $\text{cm}^{-1}$  карбонил гуруҳининг (C=O) валент тебраниши, 1205  $\text{cm}^{-1}$  соҳада СН-ОН боғига хос валент тебранишлар ва мураккаб эфир боғига хос валент тебраниш 1025  $\text{cm}^{-1}$  соҳада валент тебраниши намён бўлиши кузатилди. Винил гуруҳига хос тебраниш частотаси эса 1663  $\text{cm}^{-1}$  соҳада кузатилди.



3.12-Расм. Миндаль кислотанинг винил эфири ИҚ-спектри

Миндаль кислота таркибига винил гуруҳининг киритилиши унинг биологик фаоллигининг ошишига, кислоталик хоссасининг эса нисбатан камайишига олиб келади. Бу эса ўз навбатида ҳосил бўлган бирикманинг ишлатилиш соҳасини янада кенгайтириши мумкин. Чунки миндаль кислотанинг косметологияда ишлатилишда кислоталик хоссаси кучли бўлгани учун айрим ҳолларда терини куйишига, қизаришига сабаб бўлади. Миндаль кислотанинг винил эфирида эса кислоталик хоссаси нисбатан камлиги учун бу эффект камаяди, биологик хоссаси ошганлиги эса унинг таъсир самарасини оширади [135].

Миндаль кислотани виниллаш жараёни ишлаб чиқилган турли катализаторлар иштирокида ўрганилди (3.12-жадвал).

3.12-жадвал

Миндаль кислота винил эфири унумига катализатор табиати таъсири (ҳарорат 120 °С)

Катализатор	Миндаль кислота винил эфири унуми, %
$(C_6H_5CH(OH)COO)_2Zn$	65.9
$(C_6H_5CH(OH)COO)_2Zn+AlCl_3$	67.2
$(C_6H_5CH(OH)COO)_2Zn+AlCl_3 \cdot 6H_2O$	79.8

Катализаторлар сифатида  $(C_6H_5CH(OH)COO)_2Zn$ ;  $(C_6H_5CH(OH)COO)_2Zn+AlCl_3$ ;  $(C_6H_5CH(OH)COO)_2Zn+AlCl_3 \cdot 6H_2O$  фойдаланилди. Қўлланилган ушбу катализаторлар миндаль кислота винил эфири синтези учун нисбатан юқори фаоллик намён қилиши аниқланди.  $(C_6H_5CH(OH)COO)_2Zn+AlCl_3 \cdot 6H_2O$  катализатори ўрганилган жараён учун энг фаол ҳисобланади. У иштирокида миндаль кислота винил эфирининг максимал унуми 79.8% ни ташкил этади.

Каталитик реакцияларда маҳсулот унуми жараён ҳароратига боғлиқ бўлади. Шунинг учун ишда миндаль кислотани ацетилен билан миндаль кислотанинг рух тузи иштирокида виниллаш жараёнига ҳарорат ва реакция давомийлиги таъсири ўрганилди. Жараёнга ҳарорат таъсирини ўрганиш натижалари 3.6-жадвалда келтирилган.

Натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, ҳарорат 80-140 °C оралиғида миндаль кислотани виниллаш жараёнига катта таъсир кўрсатади. Барча ҳолатларда миндаль кислотанинг винил эфири ҳосил бўлади ва унинг унуми ҳароратга боғлиқ равишда ўзгаради. Реакция ҳарорати 80 дан 120 °C гача ошиб борганда маҳсулот унуми 45,8% дан 65,9% гача ортади.

### 3.13-жадвал

#### Миндаль кислотани виниллаш жараёнига ҳарорат таъсири (Катализатор миндаль кислотанинг рухли тузи)

№	Реакция ҳарорати, °C	Миндаль кислотанинг винил эфири унуми, %
1	80	45,8
2	90	49,4
3	100	56,6
4	110	63,2
5	120	65,9
6	130	61,5
7	140	53,4

Ҳароратнинг янада оширилиши маҳсулот унумини кам миқдорда пасайишга олиб келади. Лекин маҳсулот унуми ошиши билан биргалликда 120 °C дан юқори ҳароратда ДМСО ни ацетилен оқимида кам миқдорда парчаланиши кузатилади, жараёнда оз миқдорда  $H_2S$  ажралиб чиқади. Бу эса жараён боришида кўпинча ҳид чиқиши ( $H_2S$  ажралиши натижасида) орқали

кузатилади ва катализат таркибида олтингугурт тутган қўшимча маҳсулот ҳосил бўлишига олиб келади. Винил гуруҳи қўшбоғини бирикиш реакцияси орқали олтингугуртли кўприк ҳосил бўлишга, тўрсимон тармоқланган олигомер бирикмалар ҳосил бўлишига сабаб бўлади. Бу ҳолатни катализат таркибида мумсимон қўшимча маҳсулот ҳосил бўлиши орқали изохлаш мумкин. Натижалар таҳлили асосида миндаль кислотани виниллаш жараёни учун мақбул ҳарорат сифатида 120 °С ни қабул қилиш мумкин. Бунда миндаль кислота винил эфирининг унуми 65,9 % ни ташкил этди [136,137].

Худди шу тажриба миндаль кислотанинг рух тузи катализатори билан  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (миндаль кислотанинг рух тузи массасига нисбатан 10%) иштирокида 2 соат давомида олиб борилди. Натижалар 3.7-жадвалда келтирилган. Олинган натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, ҳарорат 80-120 °С га ортиб борганда миндаль кислотанинг винил эфири унуми 65,3% дан 79,8% га ортди.

### 3.14-жадвал

#### Миндаль кислотани виниллаш жараёнига ҳарорат таъсири (Катализатор миндаль кислотанинг рухли тузи ва унга нисбатан 10% $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ )

№	Реакция ҳарорати, °С	Миндаль кислотанинг винил эфири унуми, %
1	80	65,3
2	90	68,7
3	100	69,6
4	110	73,9
5	120	79,8
6	130	67,5
7	140	63,4

Маълумки стационар ҳолатда, гомоген усулда борадиган реакциялар тезлиги ва маҳсулот унумига реакция давомийлиги ва эритувчи табиати ҳам катта таъсир кўрсатади. Шунинг учун миндаль кислотани ацетилен билан виниллаш жараёни асосий маҳсулоти миндаль кислотанинг винил эфири унумига реакция давомийлиги ва эритувчи табиати таъсирлари ўрганилди. Эритувчи сифатида апротон эритувчилардан ДМСО ва ДМФА танлаб олинди. Олинган натижалар 3.8-жадвалда келтирилган.



Натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, жараёнда реакция давомийлиги ортиб бориши (1-4 соат) билан миндаль кислота винил эфири унуми ҳам мос равишда ДМСО эритмасида 48,7 дан 71,1% гача, ДМФА эритмасида 41,0 дан 65,6 % гача ортиб боради. Маҳсулот унуми ДМСО эритмасида юкори бўлиши кузатилди. Бунинг сабаби сифатида ДМСО эритувчининг ДМФА эритувчига караганда кучли кутбловчилиги, катионни кучли сольватлаши ва нуклеофиллик хусусиятини оширишини келтиришимиз мумкин.

### 3.15-Жадвал

**Миндаль кислота винил эфири унумига реакция давомийлиги ва таъсири (ҳарорат 120 °С, катализатор миндаль кислотанинг рух тузи (миндаль кислотага нисбатан 10%))**

Реакция давомийлиги, соат	Миндаль кислотанинг винил эфири унуми, %	
	ДМСО	ДМФА
1	48,7	41,0
2	65,9	57,0
3	69,7	61,0
4	71,1	65,6
5	69,8	63,9
6	67,2	60,8

Реакция давомийлигининг янада ортиши маҳсулот унумининг камайишига олиб келади. Винил эфири унуми учун реакция давомийлигининг мақбул қиймати 4 соатни ташкил этди. Катализат таркибида асосий маҳсулотдан ташқари сезиларли миқдорда бошланғич модда-миндаль кислотаси борлиги аниқланди. Уни ажратиш, тозалаш ва реакцияга қайта бериш орқали реакциянинг умумий унумдорлигини ошириш мумкин. Реакция давомийлиги 4 соатдан юкори бўлганда эса қўшимча маҳсулот таркибида миндаль кислотанинг миқдори кескин камаяди, мумсимон бирикмалар миқдори ошиб боради. Бундай бирикмалар ҳосил бўлишини миндаль кислота винил эфирининг олигомерланиши, полимерланиши ёки кам миқдорда ажраладиган водород сульфид таъсирида чокланиши ҳисобига содир бўлиши орқали изоҳлаш мумкин.

Миндаль кислотани виниллаш жараёни миндаль кислотанинг рух тузи + $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (миндаль кислотанинг рух тузи массасига нисбатан 10%) катализатори иштирокида ДМСО ва ДМФА эритмасида ўрганилди, натижалар 3.9-жадвалда келтирилган.

Олинган натижалар таҳлилдан шуни кўриш мумкинки, катализатор таркибига  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  киритилиши катализаторнинг фаоллигини янада оширади, яъни  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  катализатор промотори вазифасини бажаради. Янги таркибли катализатор иштирокида миндаль кислотанинг винил эфири унуми 1-4 соат вақт давомида ДМСО эритмасида 56,5 дан 84,4% га, ДМФА эритмасида эса 48,0 дан 81,0 % гача ортиб боради.

### 3.16-Жадвал

**Миндаль кислота винил эфири унумига эритувчи ва реакция давомийлиги таъсирлари (ҳарорат 120 °С, катализатор миндаль кислотанинг рух тузи +  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (миндаль кислотанинг рух тузига нисбатан 10%))**

Реакция давомийлиги, соат	Миндаль кислотанинг винил эфири унуми, %	
	ДМСО	ДМФА
1	56,5	48,0
2	79,8	65,0
3	83,2	69,0
4	84,4	81,0
5	82,9	79,0
6	81,1	72,0

Гидроксид кислоталар биологик фаол бирикма ҳисобланиб, шу туфайли парфюмерияда, косметика ва озиқ-овқат саноатида кўшимчалар сифатида қўлланилади. Улар молекуласига винил гуруҳининг киритилиши кислоталик хоссани камайтириб биологик фаоллигини оширади. Юқорида келтирилган натижалардан шуни хулоса қилишимиз мумкинки виниллаш реакцияларида мос равишдаги карбон кислотанинг рухли тузидан фойдаланилганда маҳсулот унуми юқори бўлиши кузатилди. Буни куйидагича тушунтириш мумкин. Катализатор сифатида рух ацетатдан фойдаланилганда, реакция аралашмасида кўшимча равишда сирка кислотанинг винил эфири ҳосил бўлади. Натижада реакция аралашмада мос равишдаги карбон кислотанинг

винил эфиридан ташқари, сирка кислотанинг винил эфири ҳосил бўлади. Винил ацеторух катиони кислота молекуласига электрофил бирикиш реакцияси орқали бирикади. Кислота молекуласининг карбоксил гуруҳидаги кислород атомларида электроннинг манфий заряди юқори бўлганлиги учун электрофил бирикиш маркази ҳисобланади. Кислотанинг кислоталилик хусусияти ортиб бориши билан винил эфири унумида камайиш кузатилди.

Ишда синтез қилинган гидроксид кислоталарнинг винил эфирлари нефть-газ саноати қурилмаларини биокоррозияга учратувчи микроорганизмлар *Pseudomonas putida*, *Desulfotomaculum* sp., *Thiobacillus thioararus*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Desulfotomaculum*, *Basillus* sp. ларга қарши биологик фаоллиги ЎзР ФА Микробиология институти ходимлари билан ҳамкорликда ўрганилди.

Тадқиқотлар натижасида гликол кислота винил эфири биокоррозия келтириб чиқарувчи микроорганизмларни 86% нобуд қилиши, миндаль кислота винил эфири эса 90% нобуд қилиши аниқланди.

Синтез қилинган гидроксид кислоталарнинг винил эфирлари нефть ва газни қайта ишлаш корхоналарида фойдаланилаётган металл қурилмаларида биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи микроорганизмлар-бактерия ва замбруғларга қарши ингибитор сифатида тавсия қилинди.

#### **3.1.4. Глутар ва адипин кислоталарни виниллаш жараёнига реакция давомийлиги ва ҳарорат таъсири**

Бугунги кунда жаҳонда қазиб олинаётган нефть-газни иккиламчи қайта ишлаш асосида олинадиган моддалардан турли туман органик бирикмалар синтез қилинмоқда [138]. Жумладан, метаннинг пиролизидан олинган ацетилендан синтез қилинган моддалар тиббиётда, саноатда, техникада ва кўплаб соҳаларда қўлланилади [139].

Карбон кислоталарнинг винил эфирлари биологик фаолликка эга бўлиб медицинада турли хил касалликларни, очиқ яраларни даволашда, оғрикни

колдирувчи препаратлар, кимё ва электротехникада эса эритувчилар ҳамда кўплаб препаратлар учун бошланғич ҳом ашё сифатида фойдаланилади [140].

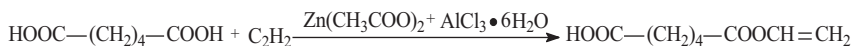
Алифатик, ароматик спиртлар, ацетилен спиртларининг айрим вакиллари, карбон кислоталардан эса сирка кислотани мураккаб винил эфири олиш ҳамда ишлатилиши етарли даражада ёритилган. Лекин икки асосли карбон кислоталарнинг винил эфирлари: моновинил эфирлари ёки дивинил эфирларини олиш ўрганилмаган. Дивинил эфирлар асосида заҳарлилиги паст биоматериаллар фотополимеризация йўли билан олинади [141].

Ҳар йили жаҳонда 6 миллиард баррел нефть таркибидаги бензолдан олинган циклогексанни оксидлаб 2,6 миллион тонна адипин кислота ишлаб чиқарилмоқда. Олинган адипин кислотанинг 60% и нейлон толасини олиш учун сарфланади. Ундан ташқари адипин кислота асосан полиуретанлар, қатронлар, клейлар, ёғлар, озик-овқат ва фармацевтика саноатида ишлатилади [142]. Хусусан, гиалурон кислота винил эфири хужайра матрицаси фаолиятига самарали таъсир кўрсатиши орқали тўқима ва яраларни қайта тикланишида тиббиётда кенг қўлланилади. Икки асосли карбон кислоталарнинг моно- ва дивинил эфирлари эса гиалурон кислота винил эфирининг фаоллигини янада оширади. Шунинг учун икки асосли карбон кислоталардан глутар ва адипин кислоталарни виниллаш реакцияси орқали уларнинг моно- ва дивинил эфирлари синтези жараёнини ўрганиш ҳам назарий ҳам амалий жиҳатдан долзарб ҳисобланади [143].

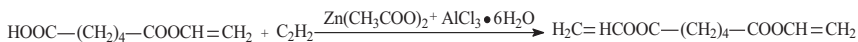
Ишда икки асосли карбон кислоталар– глутар ва адипин кислоталарни гомоген усулда диметилформамид (ДМФА) эритмасида рух ацетат (карбон кислота массасига нисбатан 10%) ва  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (рух тузи массасига нисбатан 10%) катализаторлари иштирокида 80-130 °C ҳароратда виниллаш реакцияси орқали уларнинг моно - ва дивинил эфирлари синтези ўрганилди.

Тажрибаларнинг кўрсатишича дивинил эфир ҳосил бўлиши моновинил эфир ҳосил бўлиши орқали амалга ошади. Бу жараён биринчи босқич реакция тезлигининг тезлик константаси қиймати иккинчи босқич

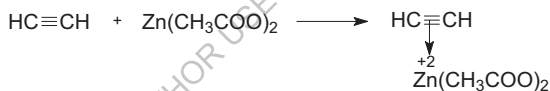
реакциянинг тезлик константаси қийматидан катталигига боғлиқ. Жараёнда дастлаб рух ацетат катализатори ва ацетилен ўртасида  $\pi$ -комплекс ҳосил бўлиб, кейин эса карбон кислотанинг нуклеофил таъсири орқали рухнинг  $\sigma$ -комплексига орқали қўшимча маҳсулот сифатида сирка кислота ҳосил бўлади. Ушбу  $\sigma$ -комплекс протон билан таъсирлашиб маҳсулот сифатида винил эфирни беради. Реакция адипин кислота мисолида қуйидаги схема асосида боради.



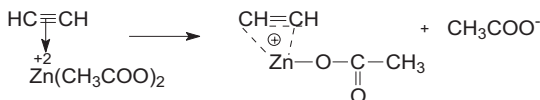
Ҳосил бўлган кислотанинг моновинил эфири катализатор иштирокида ацетилен билан таъсирлашиб дивинил эфирни беради.



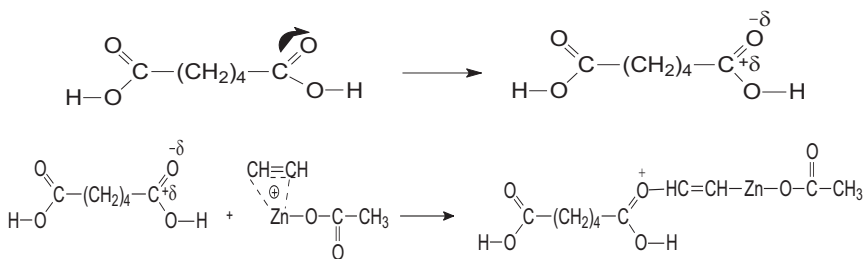
Реакция механизми қуйидагича кетади. Дастлаб рух ацетатнинг ацетилен билан таъсирлашиб  $\pi$ -комплекс ҳосил қилади.



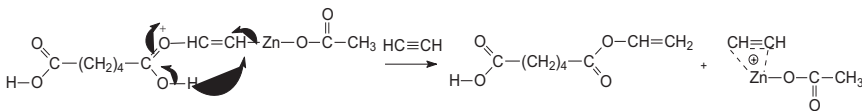
Ҳосил бўлган  $\pi$ -комплексдан ацетиленнинг битта  $\pi$ -боғи узилиб кейинчалик  $\sigma$ -комплекс ва сирка кислота аниони ажралиб чиқади.



Адипин кислота карбонил гуруҳидаги кислородда манфий заряд юкори бўлганлиги сабабли винил ацеторух катиони билан таъсирлашади.

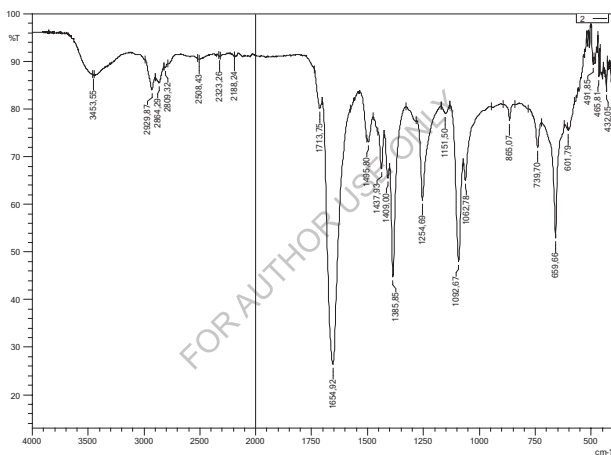


Ҳосил бўлган адипин кислота винил эфирининг ацеторух бирикмаси β-элиминацияга учраб адипин кислотанинг моновинил эфирини ҳосил қилади.



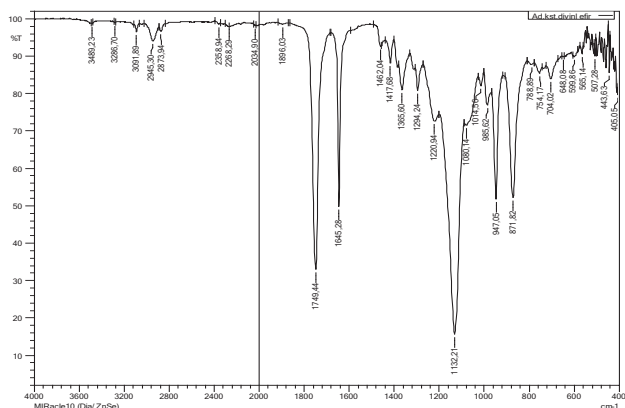
Худди шу тартибда иккинчи карбоксил гуруҳи билан ацетилен натижасида адипин кислотанинг дивинил эфири ҳосил бўлади.

Синтез қилинган глутар ва адипин кислоталарни моно ва дивинил эфирларининг тузилиши ИҚ-, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-ЯМР ва Хромато-масс спектр таҳлиллари ёрдамида исботланди.



3.13-Расм. Адипин кислотанинг моновинил эфири ИҚ-спектри

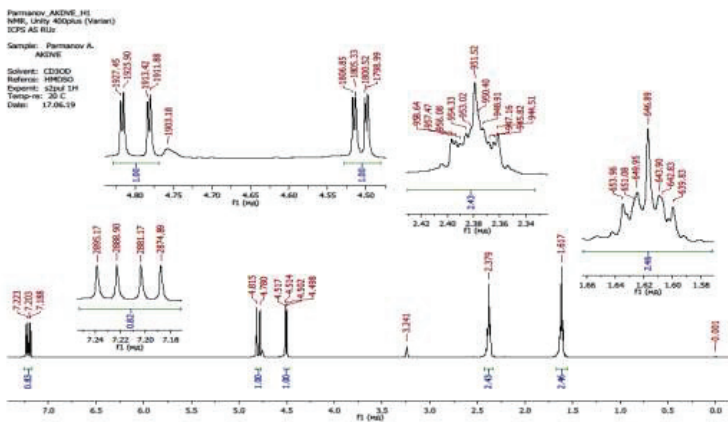
Адипин кислота моновинил эфирининг ИҚ-спектрида (3.8-расм) C=O гуруҳига хос ютилиш чизиқлари 1722 см<sup>-1</sup> соҳада кузатилди. 1094 см<sup>-1</sup> соҳада эса C-O-C гуруҳига хос валент тебранишлар намоён бўлди, 1254 см<sup>-1</sup> соҳада C-OH гуруҳи валент тебраниши, 885 см<sup>-1</sup> соҳада =CH<sub>2</sub> гуруҳига хос деформацион тебраниш, 2930-1409 см<sup>-1</sup> соҳаларда =CH гуруҳига, 3439 см<sup>-1</sup> соҳада -OH гуруҳига, 1652 см<sup>-1</sup> соҳада эса винил гуруҳига (-CH=CH<sub>2</sub>) хос валент тебранишлар намоён бўлади.



3.14-Расм. Адипин кислотанинг дивинил эфири ИҚ-спектри

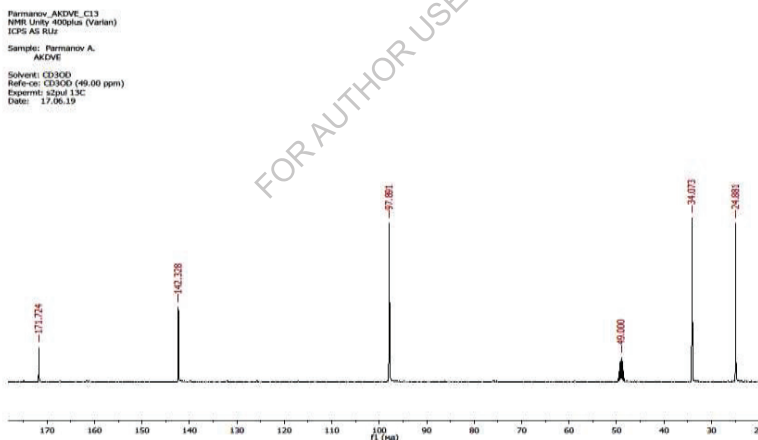
Адипин кислотанинг дивинил эфири ИҚ-спектрида (3.9-расм) гидроксид гуруҳи (ОН) ютилиш соҳасининг йўқолиши кузатилди. Адипин кислотадаги  $\text{CH}_2$  гуруҳи  $2945\text{--}2873\text{ см}^{-1}$  соҳаларда, урчуксимон тебраниши эса  $1365\text{ см}^{-1}$  соҳада, карбонил гуруҳи  $1749\text{ см}^{-1}$  соҳада, мураккаб эфир боғи (-C-O-C-)  $1132\text{--}1294\text{ см}^{-1}$  соҳаларда ютилиши кузатилди. Винил гуруҳи таркибидаги  $=\text{CH}$  боғи  $3091\text{ см}^{-1}$  соҳада, деформацион тебраниши эса  $1417\text{ см}^{-1}$  соҳада, винил гуруҳидаги қўш боғ ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) гуруҳи эса  $1645\text{ см}^{-1}$  соҳаларда намоён бўлди.

Адипин кислота дивинил эфирининг  $^1\text{H}$ -ЯМР спектрида (3.10-расм) винил гуруҳи ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ -) таркибидаги иккита протоннинг ( $\text{CH}_2=$ ) дублет-дублет сигнали  $4.5\text{--}4.8$  м.у. соҳаларда, битта протон атомининг ( $=\text{CH}$ ) кватрет сигнали эса  $7.18\text{--}7.24$  соҳада кузатилди. Дивинил эфир таркибидаги метилен гуруҳларининг ( $\text{CH}_2$ ) таркибидаги протон атомларининг триплет ва пентит сигналлари  $2.36\text{--}1.64$  м.у. соҳаларда кузатилди.



3.15-Расм. Адипин кислота дивинил эфирининг  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектри

Адипин кислота дивинил эфирининг  $^{13}\text{C}$ -спектрида (3.11-расм) винил гурух ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) таркибидаги углерод атомларининг сигнали 98.2 ва 141.4 м.у. да кўринди.



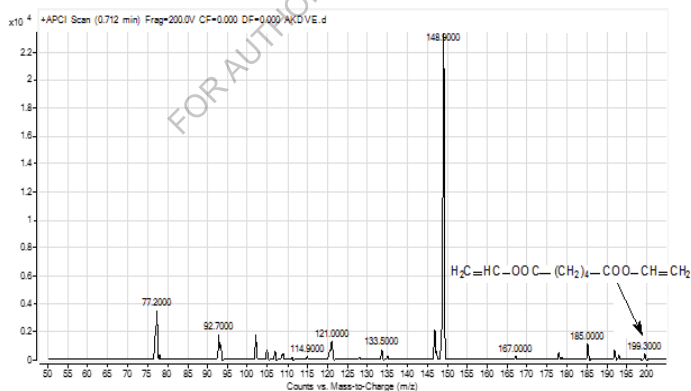
3.16-Расм. Адипин кислота дивинил эфирининг  $^{13}\text{C}$ -ЯМР -спектри

Карбоксил гурухидаги углерод атомлари 171.724 м.у. соҳада, метилен гурухи ( $\text{CH}_2$ ) таркибидаги углерод атомларининг сигнали эса 34.07 м.у. - 24.881 м.у. соҳаларда кузатилди.



Адипин кислота дивинил эфирининг хромато-масс спектри билан тасдиқланди. Хромато-масс-спектри Agilent Technologies 6420 спектрометрда АРСІ METHOD СІ18-маркали колонкада 5% ли фенилметил-силикон суюқ фазасида, назорат параметрлари 500 °С гача бўлган-бошланғич температура 150 °С дан 320 °С гача бўлган Agilent Technologies 9973 inert масс-спектрлари билан олинди. Синтез қилинган адипин кислота дивинил эфирининг хромато-масс-спектрида уларнинг молекуляр массасига ва парчаланишидан ҳосил бўладиган бўлакли ионларнинг массасига мос келадиган ионларнинг ҳосил бўлиши аниқланди.

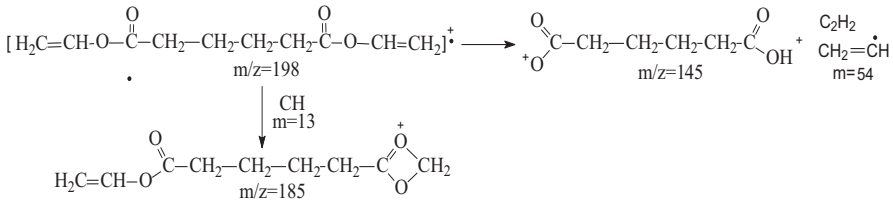
Бунда дивинил эфирининг молекуляр ион чўққиси 199.3 га тенг бўлди (3.12-расм). Қуйида бошланғич адипин кислота дивинил эфири молекуляр ионидан ҳосил бўлган бўлакли ионларнинг хромато-масс спектри келтирилган (3.12-расм). Бундан ташқари спектрда массаси  $m/z$  185,  $m/z$  167,  $m/z$  149,  $m/z$  121  $m/z$  115,  $m/z$  193 ва  $m/z$  77 бўлган бўлакли ионларнинг ҳосил бўлиши аниқланди.



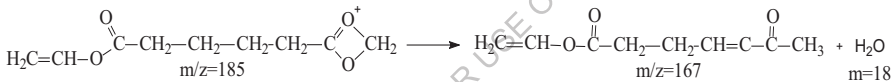
3.17-Расм. Адипин кислота дивинил эфири хромато-масс спектри

Адипин кислотанинг дивинил эфири хромато-масс-спектрометрига киритилгандан кейин, танланган шароитда 0.712 минутда  $m/z$  198 бўлган дивинил эфири молекуляр иони ҳосил бўлди. Ўз навбатида дивинил эфир ионидан 0.182 минутда бир йўналишда метин радикалининг ажралиб чиқишидан  $m/z$  185 ион, иккинчи йўналишда 0.190-минутда этен ва этенил

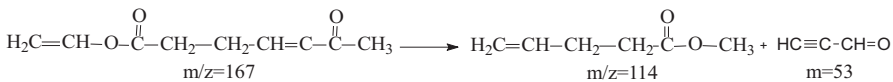
радикалининг ажралиб  $m/z$  145 иккита бўлакчионларнинг ажралиши намоён бўлди. Бу чўккиларнинг биттаси бошланғич  $m/z$  145 бўлган адипин кислота ионига, иккинчиси  $m/z$  185 га тенг бўлган ионга мос келади.



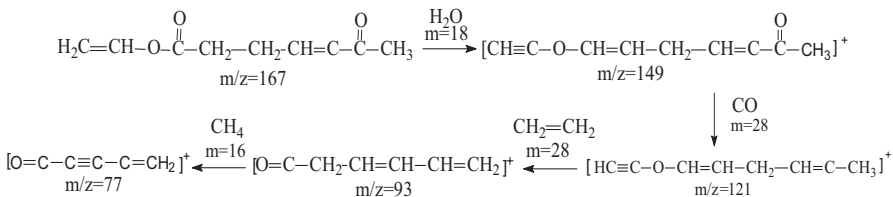
Хромато-масс-спектрида молекуляр иондан ҳосил бўлган бўлакчионлар ҳам кичик ион бўлакчаларини ҳосил қилади. Адипин кислота дивинил эфиридан ҳосил бўлган  $m/z$  185 ион ўзидан сув молекуласини ажратиб  $m/z$  167 бўлган гептен-4-он-5-кислотанинг винил эфири ионини ҳосил қилади.



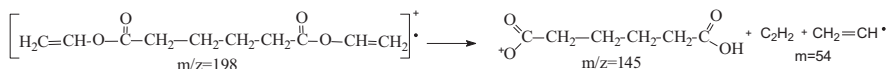
Бу ион ўз навбатида икки йўналишда парчаланadi. Биринчи йўналишда пропин алдегидни ажратиб  $m/z$  114 бўлган пентен-4 кислотанинг метил эфирини ҳосил қилади.



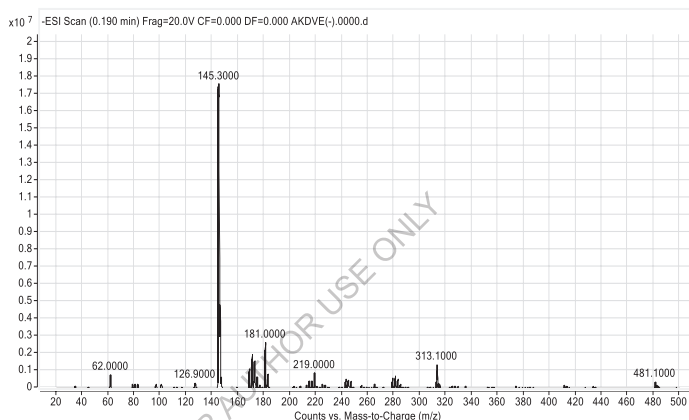
Ҳосил бўлган пентен-4 кислотанинг метил эфиридан иккинчи йўналишда гептен-4-он-5-кислотанинг винил эфири иони ўзидан сув, углерод моно оксид, этилен, метан молекулаларини кетма кетликда ажратиб,  $m/z$  149,  $m/z$  121,  $m/z$  93 ва  $m/z$  77 бўлган ионларни ҳосил қилади.



Дастлабки адипин кислотанинг дивинил эфири молекуляр ионининг иккинчи йўналишида ўздан ацетилен ва этенил радикалини ажратиб  $m/z$  145 бўлган адипин кислота бўлакли ионини ҳосил қилади.

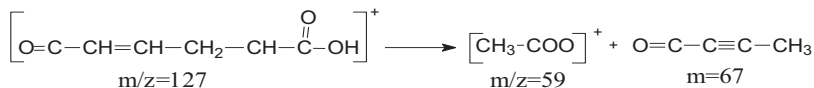


Қуйида бошланғич адипин кислота дивинил эфири молекуляр ионидан ҳосил бўлган  $m/z$  145 бўлган ионининг хромато-масс спектри келтирилган (3.13-расм).

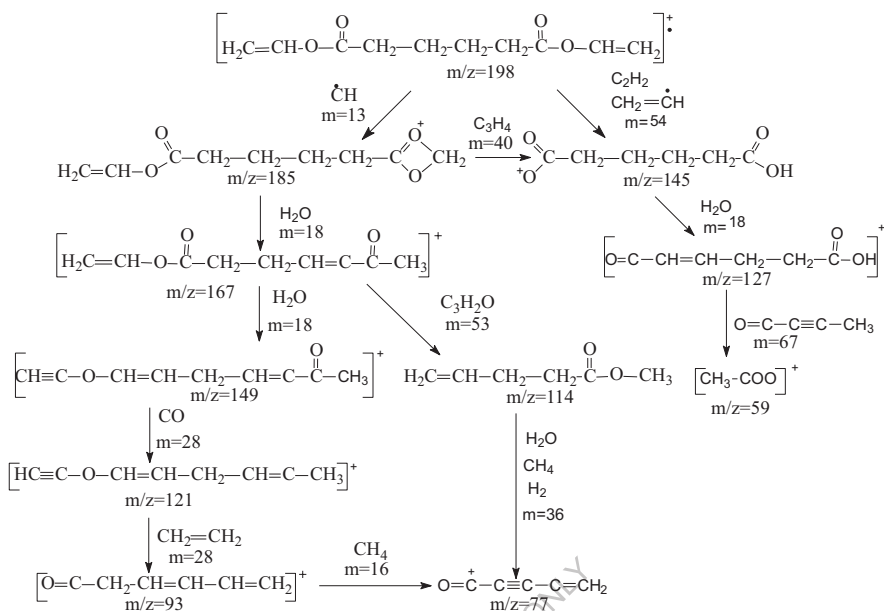


3.18-Расм. Молекуляр ион  $m/z$  145 бўлган бўлакли ионнинг хромато-масс спектри

Кейинги босқичда адипин кислота ионидан бир молекула сув чиқиб  $m/z$  127 ион ажралиб чиқади.



Адипин кислота дивинил эфирининг хромато-масс-спектрида бўлакли ионларга парчаланишининг йўналиши қуйидаги умумий ҳолда тасвирланади (3.14-расм):



3.19-расм. Адипин кислотанинг дивинил эфери хромато-масс спектри тахлили

Жараён боришига реакция давомийлиги ва ҳарорат таъсири  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  катализатори иштирокида ўрганилди (3.17-жадвал).

Натижалар тахлили шуни кўрсатадики, ҳарорат 80-130 °C оралиғида глутар ва адипин кислоталарни виниллаш жараёнига катта таъсир кўрсатади. Барча ҳолатларда кислоталарнинг моновинил эфирлари билан биргаликда дивинил эфирлари ҳосил бўлади. Уларнинг унуми ҳароратга ва реакция давомийлигига боғлиқ равишда ўзгаради.

**Глутар ва адипин кислоталарни виниллаш жараёнига реакция давомийлиги ва ҳарорат таъсири (катализатор кислота массасига нисбатан 10% рух ацетат ва  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ )**

Ҳарорат, °C	Реакция давомийлиги, соат	Винил эфирлар унуми, %			
		Моновинил эфир		Дивинил эфир	
		I	II	I	II
80	2	28	26	-	-
	4	36	33	7	6
	6	43	41	11	10
	8	45	46	14	13
90	2	33	30	6	5
	4	39	36	10	9
	6	46	42	14	13
	8	49	45	18	17
100	2	37	35	9	8
	4	44	42	13	11
	6	51	50	17	16
	8	52	51	20	18
110	2	39	36	12	10
	4	47	46	15	13
	6	54	53	18	17
	8	56	55	22	20
120	2	40	39	15	14
	4	49	48	17	16
	6	55	54	20	19
	8	58	57	23	22
130	2	37	30	13	10
	4	35	27	11	9
	6	31	25	9	7
	8	26	23	8	5

I-глутар кислота; II-адипин кислота

Реакция ҳарорати 80 дан 120 °C гача ошиб борганда глутар кислотанинг моно винил эфири унуми 28 дан 58% гача, адипин кислотанинг моно винил эфири унуми эса 26 дан 57% гача ортади. Глутар кислотанинг дивинил эфири унуми 2 дан 23 %, адипин кислотанинг дивинил эфири унуми эса 1,8% дан 22% гача ортади. Ҳароратнинг янада оширилиши маҳсулот унумини камайишига олиб келади.

Жараёнда оз миқдорда (2-3 масс. %) қўшимча маҳсулот ҳосил бўлади. Қўшимча маҳсулот таркибида оз миқдорда винилацетат ва ацеталдегид мавжуд бўлиб, уларнинг ҳосил бўлиши қуйидагича тушунтирилади. Рух ацетатдан ҳосил бўлган мураккаб комплекс ацетат аниони билан реакцияга киришиб винил ацетат ҳосил қилади. Ушбу винилацетат  $H^+$  иштирокида гидролизга учрайди ва винил спиртини ҳосил қилади, у эса қайта гурухланиб таутомер ацеталдегидга ўтади. Глутар ва адипин кислоталарини виниллаш жараёни учун мақбул шароит сифатида реакция давомийлиги 8 соат, ҳарорат  $120\text{ }^\circ\text{C}$  аниқланди ва бу шароитда глутар ва адипин кислоталарининг моновинил эфири унуми 58 ва 57% ларни, дивинил эфирлари унуми эса 23 ва 22% ларни ташкил этди [144].

2-Гидрокси этан кислотасини виниллаш реакцияси амалга оширилган ва мураккаб винил эфири ҳосил бўлиши аниқланган. Синтез қилинган бирикманинг тузилиши ИҚ-спектр орқали исботланган. Жараёнда катализатор сифатида 2-гидрокси этан кислотанинг рухли тузи ва  $ZnCl_2$ ,  $CrCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$  ва  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  сокатализаторларидан фойдаланилган ҳамда  $Zn(HOCH_2COO) + AlCl_3 \cdot 6H_2O$  катализатори маҳсулот унумига нисбатан самарали эканлиги аниқланган (маҳсулотнинг максимал унуми 73%).

2-Гидрокси пропион кислотани виниллаш жараёни ҳам рух ацетат ва Льюис кислоталари ( $ZnCl_2$ ,  $CrCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$  ва  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ) иштирокида ўрганилган, реакциянинг бориш механизми таклиф этилган, жараён боришнинг технологик параметрлари аниқланган ва мақбул шароити топилган. Синтез қилинган винил эфирнинг тузилиши замонавий физик тадқиқот усуллари: ИҚ-,  $^1H$ -,  $^{13}C$ -ЯМР ва Хромато-масс спектр натижалари таҳлили асосида исботланган, спектрлар таҳлили тўлиқ келтирилган.

Тажриба натижалари таҳлили асосида глутар кислота винил эфири унуми адипин кислота винил эфири унумига нисбатан юқори эканлиги аниқланган. Масалан, реакция давомийлиги 8 соат, ҳарорат  $120\text{ }^\circ\text{C}$  да глутар ва адипин кислоталарнинг моно- ва дивинил эфирлари унуми мос равишда 58, 57, 23, ва 22 % ни ташкил қилиши келтирилган.

## IV. БОБ. АЙРИМ ВИНИЛ ЭФИРЛАРНИНГ ЭЛЕКТРОН ТУЗИЛИШИ ВА КВАНТ-КИМЁВИЙ ҲИСОБЛАРИ

### 4.1. Қўлланилган ва синтез қилинган бирикмаларни квант-кимёвий ҳисоблашлари

Маълумки, молекулаларнинг кимёвий хоссалари ва реакция қобилияти уларнинг электрон структураси ва энергетик характеристикаларига боғлиқ бўлади [145].

Ҳозирги вақтда квант кимёвий ҳисоблаш усуллари жадаллик билан ривожланмоқда. Натижада, молекулаларнинг геометриясини баҳолаш, оралик маҳсулотлар ва ўтиш ҳолатининг барқарорлигини ҳисоблаш мумкин. Кўпгина реакциялар учун бундай натижаларни экспериментал равишда ҳисоблашда кўп босқичли жараён билан бир вақтнинг ўзида оралик босқичларнинг пайдо бўлиши ва оралик маҳсулотларнинг жуда киска вақтда мавжуд бўлиши натижасида келиб чиқадиган қийинчиликлар билан боғлиқ. Квант кимёсини ҳисоблаш усуллариининг жадал ривожланиши ва кучли компьютер воситаларининг пайдо бўлиши мураккаб органик бирикмаларнинг кўплаб хусусиятларини аниқлаш имконини берди. Шу сабабли, квант-кимёвий ва молекуляр-динамик тадқиқотлар ҳозирги вақтда органик бирикмалар синтезининг баъзи қонунлари ва механизмларини яратиш учун зарур бўлган маълумотларни олишда физик-кимёвий тадқиқот усуллари муҳим ҳисобланади [146].

Квант кимёси органик бирикмаларнинг реакция фаоллиги бўйича экспериментал маълумотларни тушунтиришга ва мумкин бўлган реакцияларни башорат қилишга имкон беради. Замонавий квант кимёсининг асоси Шредингер тенгламаси бўлиб, одатда стационар ҳолатлар учун адиябатик жараёнда ечилади [147].

Квант кимёси усуллари қўллаш натижасида электрон ҳолатларнинг зичлиги, электрон зичлигининг тарқалиши, мумкин бўлган реакция юзалари ва турли хил спектроскопик миқдорларнинг ҳисоб-китоблари тўғрисида маълумотлар олинади. Ҳозирги вақтда квант кимёси усуллари

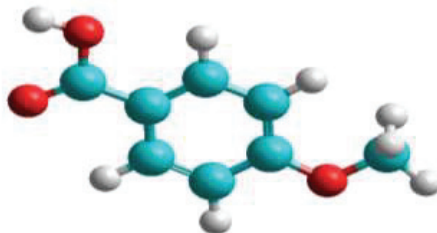
молекулаларнинг электрон тузилишини ўрганиш учун арзон, қулай ва универсал усуллардир. Шунга қарамай, моддаларни ўрганиш учун ананавий экспериментал усуллардан бутунлай воз кечиб бўлмайди.

Ҳар қандай реакцияларда молекуланинг фаоллиги асосан унинг тузилиши ва энергия хусусиятларига боғлиқ. Ҳисоблашнинг квант кимёвий усуллари ривожланиши билан кимёгарлар экспериментал ишларни режалаштириш ва маҳсулотларнинг мақсадли синтезини амалга ошириш имконига эга бўлишди.

Шулардан келиб чиқиб, ишда фойдаланилган карбон кислоталар винил эфирларининг электрон тузилиши ўрганилди, квант-кимёвий ҳисоблашлари олиб борилди. Карбон кислота молекулаларининг PM3 ва AM1 ярим эмпирик усуллари ёрдамида олинган фазовий геометрияси ва электрон тузилиши тўғрисида олинган натижалар адипин кислота ва 4-метоксибензой кислота ҳолида уларнинг винил эфирлари мисолида келтирилди (4.1- 4.2-расмлар).



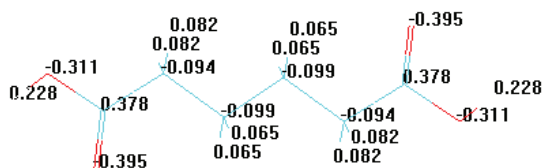
4.1 -Расм. Адипин кислота молекуласини 3D тузилиши



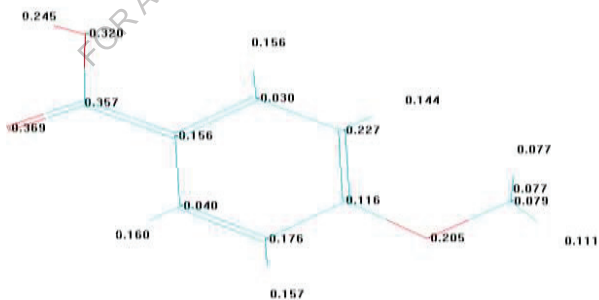
4.2 - Расм. 4-Метоксибензой кислота молекуласининг 3D тузилиши



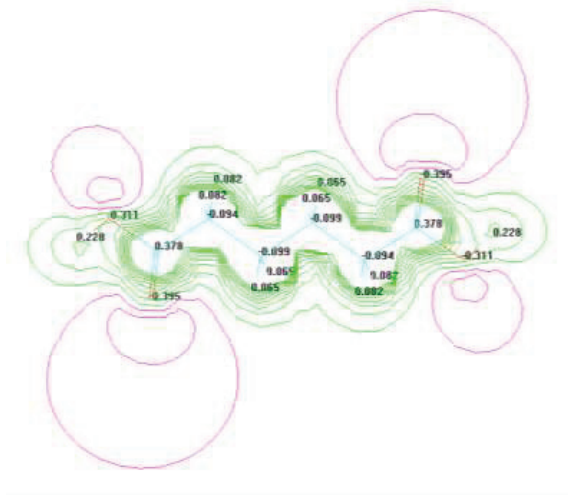
Ўрганилган молекулаларда зарядларнинг атомларда тақсимланиши шуни кўрсатдики, бошланғич кислота молекулаларининг карбонил гуруҳи таркибидаги кислород атомида манфий заряд қиймати гидроксид гуруҳ таркибидаги кислородга қараганда бир мунча юқори. Шу сабабли гидроксид карбон кислоталар ўрганилган реакция шароитларида виниллаш реакциясига нисбатан реакция фаоллиги карбонил гуруҳ таркибидаги кислород ҳисобига намоён қилади. (4.3-4.6-расмлар).



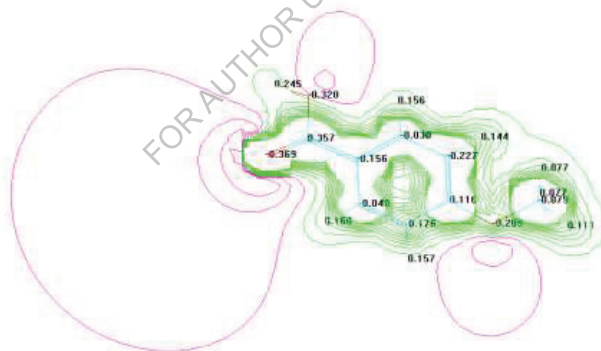
4.3-Расм. Адипин кислота молекуласида атомларда зарядларнинг тақсимланиши



4.4-Расм. 4-Метоксibenзой кислота молекуласининг атомларида зарядларнинг тақсимланиши



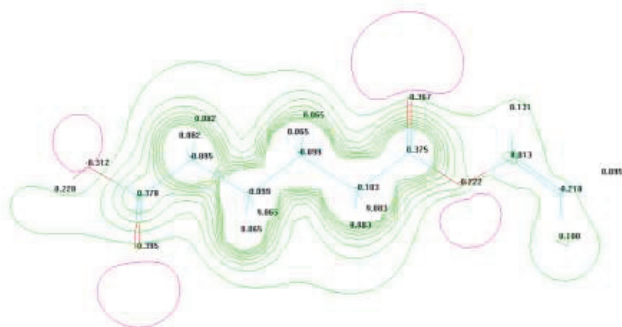
4.5 -расм. Адипин кислота молекуласида электрон зичликнинг тақсимланиши.



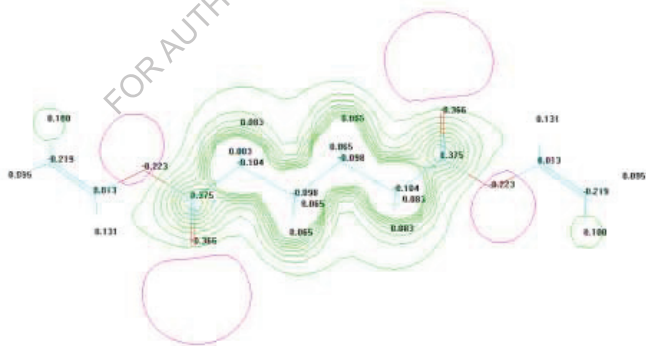
4.6 -Расм. 4-Метоксibenзой кислота молекуласида электрон зичликнинг тақсимланиши.

Бу ҳолат шуни кўрсатадики, бошланғич кислоталар таркибидаги карбонил гуруҳ кислороднинг электроманфийлиги энг юқори бўлганлиги сабабли электрон булун тақсимоти нисбатан зич жойлашган ва электрофил реагентнинг бирикиши мумкин бўлган реакция марказ ҳисобланади ва

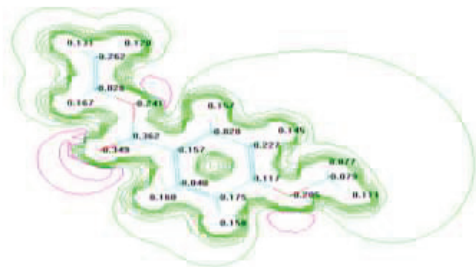
виниллаш жараёни шу марказларда боради. Моддаларни тўлиқроқ тавсифлаш ва маълумотлар базаси сифатида фойдаланиш учун синтез қилинган винил бирикмаларни ҳам квант-кимёвий ҳисоблашлари амалга оширилди (4.7-4.9-расмлар).



4.7-расм. Адипин кислота моновинил эфир молекуласида электрон зичликнинг тақсимланиши



4.8-расм. Адипин кислота дивинил эфир молекуласида электрон зичликнинг тақсимланиши



4.9 -Расм. 4-Метоксибензой кислота винил эфири молекуласида электрон зичликнинг тақсимланиши.

Виниллаш жараёни учун танланган моддаларни квант-кимёвий ҳисоблашлари ўрганилди ва олинган натижалар куйидаги 4.1-жадвалда келтирилди. Танланган молекулаларнинг электрон тузилиши ва энергетик хоссалари (умумий энергияси, ҳосил бўлиш энергияси, ҳосил бўлиш иссиқлиги, электрон энергияси, ядро энергияси, дипол моменти, кислород атомининг заряди) ароматик карбон кислота молекулаларини таҳлил қилиш ва улардаги реакция марказ олдидан аниқлаш имконини беради.

Кимёвий жараёнларни режалаштиришда, айниқса жараёнларни технологик параметрларини аниқлаш ва технологиясини ишлаб чиқишда бошланғич кимёвий моддаларни квант-кимёвий ҳисоблашларини амалга ошириш, олинган натижаларни математик моделлаштиришни амалга ошириш муҳим ҳисобланади.

Ушбу бобда тадқиқотларда қўлланилган бошланғич моддалар ва ҳосил бўлган бирикмаларнинг квант-кимёвий ҳисоблашлари: молекуланинг фазовий 3 D тузилиши, молекула атомларида зарядларнинг ва электрон зичликнинг тақсимланиши, солекуланинг умумий энергияси, ҳосил бўлиш энергияси, ҳосил бўлиш иссиқлиги, электрон энергияси, ядро энергияси, дипол моменти ва муҳим ҳисобланган кислород атомининг заряди аниқланган.

#### 4.1-жадвал

##### Қўлланилган бирикмаларнинг квант-кимёвий ҳисоблашлари

Бирикмалар	Умумий энергияси ккал/мол	Ҳосил бўлиш энергияси ккал/мол	Ҳосил бўлиш иссиқлиги, ккал/мол	Электрон энергияси, эВ	Ядро энергияси, ккал/мол	Дипол моменти (Д)	Кислород атомининг заряди
Ацетилен	-6489,10	-391,22	54,76	-12975,65	6486,55	0,017	-
Глутар кислота	-43635,84	-1708,59	-199,09	-176767,77	133131,93	3,225	-0,323
Адипин кислота	-47085,2	-1989,94	-205,34	-203731,96	156646,75	1,028	-0,311
Бензой кислота	-37355,04	-1696,09	-68,13	-151634,54	114279,5	2,416	-0,317
4-метокси бензой кислота	-48329,7	-2069,48	-106,86	-215088,16	166758,42	3,554	-0,320
Изофтал кислота	-55099,25	-2074,99	-157,03	-242049,8	186950,6	2,258	-0,312
2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин	-47851,64	-1699,46	-45,29	-226151,27	178299,63	3,119	-0,141
Винилацетат	-28482,09	-1181,56	-66,27	-95563,13	67081,04	1,635	-0,222
N-метилморфолин	-30418,88	-1640,05	-39,92	-134017,55	103598,66	1,382	-0,072
Учламчи калий бутилат	-22219,34	-1325,58	-92,12	-84047,64	61828,29	8,929	-0,710
Адипин кислотанинг моно винил эфири	-53230,74	-2402,36	-171,78	-253862,14	200631,4	0,1473	-0,312
Адипин кислотанинг дивинил эфири	-59376,27	-2814,79	-138,22	-306628,24	247251,97	3,484	-0,223
Глутар кислотанинг моно винил эфири	-49781,38	-2121,03	-165,545	-225292,79	175511,4	3,071	-0,313
Глутар кислотанинг дивинил эфири	-55926,94	-2533,48	-132,01	-276713,32	220786,38	2,919	-0,225
Бензой кислотанинг винил эфири	-43863,4	-2106,59	-32,64	-200524,87	156661,45	2,274	-0,238
4-метокси-бензой кислотанинг винил эфири	-54838,13	-2479,97	-71,38	-268518,08	213679,95	3,401	-0,241

## Фойдаланилган адабиётлар рўйхати

1. R.J. Tedeschi. Acetylene-based chemicals from coal and other natural resources // Marcel Dekker, New York, -1982, p. 3-5.
2. Б.А. Трофимов, Е.Ю. Шмидт. Реакции ацетиленов в суперосновных средах-итоги последних лет // Russ. Chem. Rev. -2014, -т. 83 № 7. С. 600-619.
3. G. Li, Q. Liu, Z. Liu, Z.C. Zhang, C. Li, W. Wu. Chem inform abstract: Calcium carbide: a unique reagent for organic synthesis and nanotechnology // Angew. Chem., Int. Ed., -2010, vol. 49, p. 8480-8505.
4. Qing Liu, Qingya Liu, R.Wang, T. Xu, Z. Liu., Ciesc J. A partition-based approach to structure similarity search // Proceedings of the VLDB Endowment. -2013, vol. 64, p. 2573-2595.
5. Ю.С. Кудянова, Д.Н. Бажин, М.В. Горяева, Я.В. Бургарт, В.И. Салютин. Применение 2-(1-алкоксиалкилиден)-1,3-дикарбонильных соединений в органическом синтезе // Успехи химии. -2014, -т. 83, вып. 2. С. 120-142.
6. F. Diederich, P.J. Stang, R.R. Tykwinski. Acetylene chemistry // Wiley-VCH, Weinheim, -2005, p. 45-59.
7. В.М. Trost, А.Н. Weiss. The enantioselective addition of alkyne nucleophiles to carbonyl groups // Adv. Synth. Catal., -2009, vol. 351, p. 963-981.
8. N. Uhlig, J. Li. Alkynes as an eco-compatible "on-call" functionality orthogonal to biological conditions in water // Chem. Sci., -2011, -vol. 2, p. 1241-1249.
9. J.P. Brand, J. Waser. Electrophilic alkynylation: the dark side of acetylene chemistry // Chem. Soc. Rev., -2012, -vol. 41, p. 4165-4206.
10. C. Oger, L. Balas, T. Durand, J.M. Galano. Are alkyne reductions chemo-, regio-, and stereoselective enough to provide pure (Z)-olefins in polyfunctionalized bioactive molecules? // Chem. Rev., -2013, -vol. 113, p. 1313-1321.
11. Л.Н. Собенина, Д.Н. Томилин, Б.А. Трофимов. С-этинилпирролы: Синтез и реакционная способность // Успехи химии -2014, -т. 83 вып. 6. С. 475-501.
12. E. Negishi, L. Anastasia. Palladium-Catalyzed Alkynylation // Chemical reviews. -2003, vol. 103, p. 6213-6221.
13. C.S. Jones, M.J. O' Connor, M.M. Haley. In acetylene chemistry // Wiley-VCH, Weinheim, 2005. p. 303-318.
14. M. Bakherad. Palladium-catalyzed modification of nucleosides // Nucleotides Appl. Organomet. Chem., -2013, -vol. 27, p. 125-134.
15. С.А. Коньков, И.К. Моисеев, М.Н. Земцова, К.М. Бормашева. Получение гетероциклических систем на основе моно-и дикарбонильных соединений ряда адамантана // Успехи химии. -2014, т. 83. вып. 5. С. 377-390.
16. В.А. Trofimov, L.N. Sobenina. In targets in heterocyclic systems chemistry and properties // Societa Chimica Italiana, Rome-2009, vol. 13. p. 92-104.

17. С.Ш. Рашидова, Т.С. Сирлибаев, А. Икрамов, С.Э. Нурмонов. Ацетилен углеводородлар // «Университет», Ташкент - 2004, С. 155.
18. R. J. Tedeschi. The mechanism of base-catalyzed ethynylation in donor solvents // *J. Org. Chem.*, -1965, -vol. 30, p. 3045-3074.
19. В.А. Трофимов. Consecutive reactions of dialkyl ethynyl carbinols with acetylene in superbases KOH/DMCO suspension // *Curr. Org. Chem.*, -2002, vol. 6, p. 1121-1128.
20. С.Э. Нурманов, А.М. Геворгян, Ш.А. Матмуротов, О.Х. Касимова, В.Г. Калядин, Т.С. Сирлибаев. Синтез винилфенилового эфира и применение его в качестве аналитического реагента // *Журнал прикладной химии*, -2002, т. 75, вып. 3, С. 491-493.
21. С.Э. Нурмонов, М.Э. Мавлоний, А.Б. Парманов. Ингибиторы биокоррозии нефтепромышленного оборудования // *Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг марузалари*. -2014, №4. С. 63-65.
22. С.Э. Нурманов, М.Э. Мавлоний, О.Э. Зиядуллаев, Э. Тургунов. Способ получения ацетиленовых спиртов // *Официальный бюллетень*, Ташкент-2013, 1 (141), IAP 20110321. С. 20.
23. Зиядуллаев О.Э., Мавлоний М.Э., Нурмонов С.Э., Парманов А.Б. Нефть кувурлари биокоррозиясини ингибиторлари синтези // *Рес. конф. «Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами»*, Карши-2011 й., 20-21 май, 95-97 б.
24. В.А. Trofimov, N.K. Gusarova. Acetylene: new prospects of classical reactions // *Russ. Chem. Rev.*, -2007, -vol. 76, p. 507-524.
25. S.C. Ammal, N. Yoshikai, Y. Inada, Y. Nishibayashi, E. Nakamura. Synergistic dimetallic effects in propargylic substitution reaction catalyzed by thiolate-bridged diruthenium complex // *J. Am. Chem. Soc.*, -2005, -vol. 127, p. 9428-9435.
26. M. Yoshimatsu, T. Otani, S. Matsuda, T. Yamamoto, A. Sawa. New reactions of alkynes with ketones in superbasic media // *Org. Lett.*, -2008, -vol. 10, p. 4251-4268.
27. M. Egi, Y. Yamaguchi, N. Fujiwara, S. Akai. Improved synthesis of tertiary propargyl alcohols by the Favorski reaction of alkyl aryl (hetaryl) ketones with acetylene // *Org. Lett.*, -2008, -vol. 10, p. 1867-1878.
28. E.Yu. Shmidt, I.A. Bidusenko, N.I. Protsuk, A.I. Mikhaleva, B.A. Trofimov. The synthesis of O,S,N-vinylated derivatives // *Russ. J. Org. Chem.*, -2013, -vol. 49, p. 8-17.
29. Зиядуллоев О.Э., Нурмонов С.Э., Сирлибоев Т.С. Ароматик ацетилен рспиртлари асосида янги винил ҳосилалар синтези жараёнига таъсир этувчи омиллар // *Кимёвий технология*. -2008, № 4, 18-22 б.
30. R.J. Tadeschi. In *Encyclopedia of physical science and technology* // Academic Press, San Diego, 3<sup>rd</sup> Ed. -2001, p. 55-68.
31. E.Yu. Shmidt, I.A. Bidusenko, N.I. Protsuk, A.I. Mikhaleva, B.A. Trofimov. New reactions of alkynes with ketones in superbasic media // *Russ. J. Org. Chem.*, -2013., vol. 49, № 8. p. 2292-2300.

32. Нурманов С.Э., Кучкарова М.М., Рашидова С.Ш.. Синтез виниловых соединений в присутствии системы КОН-ДМСО // Журн. ХПС, -2000, спец. вып., С. 99-101.
33. Нурмонов С.Э. Синтез виниловых соединений на основе ацетилена // ЎзМУ кимё факультети профессор-ўқитувчилари ва ёш олимларининг илмий-амалий конференцияси. Тошкент -2008, -С. 20.
34. Y.N. Sum, D.Yu, Y. Zhang. Synthesis of acetylenic alcohols with calcium carbide as the acetylene source // Green Chem., -2013,- vol. 15, p. 2718-2725.
35. M.C. Bagley, C. Glover. Efficient Synthesis of chiral 5-methoxycarbonylpyridin-2 (1H)-ones and 3-bromo-5-methoxycarbonylpyridin-2 (1H)-ones // Molecules, -2010, -vol. 15, p. 3211-3225.
36. J. Liu, X. Xie, S. Ma. Aerobic oxidation of propargylic alcohols to  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated alkynals or alkynones catalyzed by  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , tempo and sodium chloride in toluene // Synthesis, -2012, -vol. 44, p. 1569-1579.
37. X. Ariza, J. Garcia, Y. Georges, M. Vicente. A stereoselective approach to 1,3-amino alcohols protected as cyclic carbamates: kinetic vs thermodynamic control // Org. Lett., -2006, -vol. 8, p. 4501-4514.
38. L. Qiu, Q. Wang, L. Lin, X. Liu, X. Jiang, Q. Zhao, G. Hu, R. Wang. Enantioselective titanium-catalysed transformations // Chirality, -2009, -vol. 21, p. 316-328.
39. E. Tyrrell. Science of synthesis: stereoselective synthesis // Curr. Org. Chem., -2009, -vol. 13, p. 1540-1665.
40. Y. Chen, F. Lie, Z. Li. White biotechnology for sustainable chemistry // Adv. Synth. Catal., -2009, -vol. 351, p. 2107-2125.
41. D.G. Watson, S. Ritter, F.D. Toste. Asymmetric synthesis of medium-sized rings by intramolecular Au (I)-catalyzed cyclopropanation // J. Am. Chem. Soc., -2009, -vol. 131, p. 2056-2067.
42. A.A. Rashad, O.I. El-Sabbagh, M.M. Baraka, S.M. Ibrahim, C. Pannecouque, G. Andre, R. Snoeck, J. Balzarini, A. Mostafa. A brief review on biological importance of pyrazoles // Med. Chem. Res., -2010, -vol. 34, p. 1025-1058.
43. R. Bhimwal, A.K. Sharma, A. Jain. An efficient clay catalyzed cyclization of substituted propenamide to isoxazoline // J. Adv. Pharm. Educ. Res., -2011, -vol. 12, p. 251-262.
44. E.Yu. Schmidt, N.V. Zorina, E.V. Ivanova, I.V. Tatarinova, I.A. Ushakov, A.I. Mikhaleva, B.A. Trofimov. Acetylene as driving and organizing molecule in the assembling reactions with chalcones in the  $\text{NaOBu}^t/\text{DMSO}$  superbase system // Mendeleev Commun., -2013, -vol. 23, p. 340-362.
45. Б.А. Трофимов. В кн. Современные проблемы органической химии // Изд-во СПбГУ, Санкт-Петербург, -2004. Вып. 14. С. 131-145.
46. X. Zhang, S. Sarkar, R.C. Larock. Synthesis of nones by palladium-catalyzed acylation of terminal alkynes with acid chlorides // J. Org. Chem., -2006, -vol. 71, p. 236-244.



47. X.Zhang, S.Sarkar, R.C.Larock. Synthesis of naphthalenes and 2-naphthols by the electrophilic cyclization of alkynes. *J. Org. Chem.*, -2006, -vol.71, p. 236-245.
48. T.F. Knopfel, E.M. Carreira. The first conjugate addition reaction of terminal alkynes catalytic in copper: conjugate addition of alkynes in water // *J. Am. Chem. Soc.*, -2003, -vol. 125, p. 6054-6071.
49. T.F. Knopfel, D. Boyall, E.M. Carreira. Efficient enantioselective additions of terminal alkynes and aldehydes under operationally convenient conditions // *Org. Lett.*, -2004, -vol. 6, p. 2281-2295.
50. B.R. Raju, A.K. Saikia. Asymmetric synthesis of naturally occurring spiroketals // *Molecules*, -2008, -vol. 13, p. 1942-1955.
51. R.S. Paley, M.C. Laupheimer, N.A.K. Erskine, P.R. Rablen, R.D. Pike, J.S. Jones. Selective spiroketalization of iron diene complexes // *Org. Lett.*, -2011, -vol. 13, p. 58-69.
52. J.I. Dickstein, S.I. Miller. In the chemistry of the carbon-carbon triple bond // Wiley, New York, 1978, vol 2, p. 813-819.
53. M. Athar, J.H. Back, X. Tang, K.H. Kim, L. Kopelovich, D.R. Bickers, A.L. Kim. Resveratrol: a review of preclinical studies for human cancer prevention // *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, -2007, -vol. 14, p. 274-287.
54. P. Hrobarik, I. Sigmundova, P. Zahradnek, P. Kasaak, V. Arion, E. Franz, K. Clays. // *J. Phys. Chem. C*, -2010, -vol. 114, p. 2228-2342.
55. X.Chen, K.M. Engle, D.H. Wang, J.Q. Yu. Palladium(II)-catalyzed C-H activation/C-C cross-coupling reactions: versatility and practicality // *Angew. Chem., Int. Ed.*, -2009, -vol. 48, p. 5094-5141.
56. Dufils, P.E.; David, G.; Boutevin, B.; Woodward, G.; Otter, G.; Guinaudeau, A.; Mazières, S.; Destarac, M. Phosphonate-terminated poly(vinyl acetate) synthesized by RAFT/MADIX polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2012, 50, 1997–2007.
57. Morin, A.N.; Detrembleur, C.; Jérôme, C.; de Tullio, P.; Poli, R.; Debuigne, A. Effect of Head-to-Head Addition in Vinyl Acetate Controlled Radical Polymerization: Why Is Co(acac)<sub>2</sub>-Mediated Polymerization so Much Better? *Macromolecules* 2013, 46, 4303–4312.
58. Nzé, R.P.; Colombani, O.; Nicol, E. Synthesis of poly(vinyl laurate)-b-poly(vinyl stearate) diblock copolymers by cobalt-mediated radical polymerization in solution. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2012, 50, 4046–4054.
59. Girard, E.; Liu, X.; Marty, J.D.; Destarac, M. RAFT/MADIX (co)polymerization of vinyl trifluoroacetate: A means to many ends. *Polym. Chem.* 2014, 5, 1013–1022.
60. N.M. Vitkovskaya, E.Yu. Larionova, A.D. Skitnevskaya, V.B. Kobychyev, B.A. Trofimov. Quantum-chemical study of the stereoselectivity of methanethiol nucleophilic addition to substituted acetylenes in KOH/DMSO superbasic medium // *Dokl. Chem.*, -2013, -vol. 45, p. 227-272.

61. S.A. Miller. Acetylene, its properties, manufacture and uses // Ernest Benn, London, -1966, -Vol. 2. p. 565-586.
62. Б.А.Трофимов. Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты // Наука, Москва, -1981, С. 78-115.
63. Б.А. Трофимов, А.И. Михалева, Л.Н. Собенина, Е.Ю. Шмидт. Химия пиррола // Страницы. Наука Новосибирск, -2012, С. 56-83.
64. T. Ishikawa. Superbases for organic Synthesis // Wiley, West Sussex, UK, -2009. p. 545-603.
65. E.Yu. Shmidt, A.I. Mikhaleva, I.A. Bidusenko, N.I. Protzuk, I.A. Ushakov, A.V. Ivanov, B.A. Trofimov // Chem. Heterocycl. compd. -2012, vol. 48, p. 822-883.
66. B.A. Trofimov, A.M. Vasiltsov, E.Yu. Schmidt, A.B. Zaitsev, A.I. Mikhaleva, A.V. Afonin. Metallation of N-vinylpyrroles and -indoles with Hg(OAc)<sub>2</sub>: N-vinyl vs. pyrrole nucleophilic sites // Synthesis, -2000, p. 1521-1529.
67. B.A. Trofimov, S.F. Vasilevskii, N.K. Gusarova, S.F. Malysheva, D.S. Baranov, V.I. Mamatyuk, Y.V. Gatilov. // Mendeleev Commun., -2008, -vol. 18, p. 318-325.
68. B. Karimi, H. BeGhadna, D. Elhamifar, P.F. Akhavan, F.K. Esfahani, A. Zamani. // Synthesis, -2010, p. 1399-1418.
69. H. Wang, K. Michalak, M. Michalak, G. Jimenez-Oses, J. Wicha, K.N. Houk. // J. Org. Chem., -2010, -vol. 75, p. 762-837.
70. A.R. Maguire, P.O. Leary, F. Harrington, S.E. Lawrence, A.J. Blake. Highly stereoselective intramolecular Buchner reaction of diazoacetamides catalyzed by a Ru(II)-Pheox complex // J. Org. Chem., -2001, -vol. 66, 7166-7231.
71. B.A. Trofimov, E.Yu. Schmidt, E.V. Skital'tseva, N.V. Zorina, N.I. Protsuk, I.A. Ushakov, A.I. Mikhaleva, O.A. Dyachenko, O.N. Kazheva, G.G. Aleksandrov. Copper-mediated direct sulfonylation of C(sp<sup>2</sup>) -H-bonds // Tetrahedron Lett., -2011, -vol. 52, p. 4285-4337.
72. S.T. Staben, J.J. Kennedy-Smith, F.D. Toste. Gold(I)-catalyzed 5-endo-dig carbocyclization of acetylenic dicarbonyl compounds // Angew. Chem., Int. Ed., -2004, -vol. 43, p. 5350-5365.
73. J.J. Kennedy-Smith, S.T. Staben, F.D. Toste. Gold(I)-catalyzed coniaene reaction of beta-ketoesters with alkynes // J. Am. Chem. Soc., -2004, -vol. 126, p. 4526-4534.
74. Q. Gao, B.F. Zheng, J.H. Li, D. Yang. asymmetric synthesis II: more methods and applications // Org. Lett., -2005, -vol. 7, p. 2185-2196.
75. M. Nakamura, K. Endo, E. Nakamura. Indium Masaharu Nakamura, Kohei Endo and Eiichi Nakamura. Triflate-catalyzed vinylation of β-ketoesters with acetylene // Gas Org. Lett., -2005, -vol.7, p. 3279-3295.
76. B.A. Trofimov, E.Yu. Schmidt, N.V. Zorina, A.I. Mikhaleva. The synthesis of O,S,N-vinylated derivatives Russ. J. Org. Chem., -2019, -vol. 87, p. 1414-1424.

77. B.A. Trofimov, E.Yu. Schmidt, N.V. Zorina, E.V. Ivanova, I.A. Ushakov, A.I. Mikhaleva. Base-catalyzed cascade dimerization of  $\gamma$ -aryl- $\beta,\gamma$ -enones into acylated terphenyls // *Adv. Synth. Catal.*, -2012, -vol. 354, p. 1813-1819.
78. M. Gohain, B.J. Gogoi, D. Prajapati, J.S. Sandhu. Itrterbium mediated coupling of  $\alpha$ -oxonitriles with allylbromides // *New J. Chem.*, -2003, -vol. 27, p. 1038-1056.
79. M. Iwasaki, E. Morita, M. Uemura, H. Yorimitsu, K. Oshima. Synthesis of  $\beta,\gamma$ -unsaturated ketones by allylation of pentamethylcyclopentadienyl ketones followed by removal of pentamethylcyclopentadiene // *Synlett*, -2007, -vol. 1. p. 167-169.
80. K.T. Howitz, K.J. Bitterman, H.Y. Cohen, D.W. Lamming, S. Lavu, J.G. Wood, R.E. Zipkin, P. Chung, A. Kisielewski, L.L. Zhang, B. Scherer, D.A. Sinclair. One-pot synthesis of 3-(*E*)-styrylpyrroles from (*E*)-styrylmethyl ketoximes and acetylene // *Nature (London)*, -2003, -vol. 425, p. 191-203.
81. J.A. Baur, D.A. Sinclair. Therapeutic potential of resveratrol: the in vivo evidence // *Nat. Rev. Drug Discov.*, -2006, -vol. 5, p. 493-508.
82. B.A. Trofimov, E.Yu. Schmidt, E.V. Skital'tseva, N.V. Zorina, N.I. Protsuk, I.A. Ushakov, A.I. Mikhaleva, O.A. Dyachenko, O.N. Kazheva, G.G. Aleksandrov. Catalytic Conversion of Acetylene to Butadiene and Butenes // *Tetrahedron Lett.*, -2011, -vol. 52, p. P. 4285-4336.
83. M. Brasholz, H.U. Reissig, R. Zimmer. Sugars, alkaloids, and heteroaromatics: exploring heterocyclic chemistry with alkoxyallenes // *Acc. Chem. Res.*, -2008, -vol. 42, p. 45-86.
84. B.A. Trofimov, E.Yu. Schmidt, A.I. Mikhaleva, N.V. Zorina, I.A. Ushakov, A.M. Vasil'tsov. Ацетилен: новые возможности классических реакций // *Mendeleev Commun.*, -2007, -vol. 17, p. 40-56.
85. B.A.Trofimov, E.Yu.Schmidt, I.A.Ushakov, A.I.Mikhaleva, N.V.Zorina, N.I.Protsuk, E.Yu.Senotrusova, E.V.Skital'tseva, O.N.Kazheva, G.G.Alexandrov, O.A.Dyachenko. Ring-opening of pyridines and imidazoles with electron-deficient acetylenes: En route to metal-free organic synthesis // *Eur. J. Org. Chem.*, -2009, p. 5142-5159.
86. X. Yang, S. Luo, C. Hua, H. Zhai. Chapter 6,4 Six-membered ring systems: With O and S atoms // *Tetrahedron*, -2003, -vol. 20, p. 8551-8560.
87. J.R. Deeds, M.D. Schwartz. Human risk associated with palytoxin exposure // *Toxicon*, -2010, -vol. 56, p. 150-205.
88. J.H. Liu, Y.Q. Long. BF<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O-Catalyzed direct carbon-carbon bond formation of  $\alpha$ -EWG Ketene-(*S*, *S*)-acetals and alcohols and synthesis of unsymmetrical biaryls // *Tetrahedron Lett.*, -2009, -vol. 50, p. 4592-4641.
89. S. Singh, P.J. Guiry. Asymmetric total synthesis of cryptococcatone I // *Tetrahedron*, -2010, -vol. 66, p. 5701-5766.
90. Черимичкина, Н.А. Основно-каталитические одnoreакторные синтезы новых карбо- и гетероциклических систем с участием кетонов и ацетилена // дисс. Кан. Наук. Иркутск, Россия, -2017, С. 95-120.

91. R.M. Butnariu, I.I. Mangalagiu. Synthesis and antimicrobial activities of some new heterocyclic compounds based on 6-chloropyridazine-3(2H)-thione // *Bioorg. Med. Chem.*, -2009, vol. 17, p. 2823-2840.
92. N.G. Kandile, M.I. Mohamed, H. Zaky, H.M. Mohamed. Novel pyridazine derivatives: Synthesis and antimicrobial activity evaluation. *Eur. J. Med. Chem.*, -2009, -vol. 44, p. 1989-2023.
93. M.B. Teimouri, F. Mansouri, R. Bazhrang. ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> NPs: A recyclable, efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 1,6-diamino-2-oxo-4-phenyl-1,2-dihydropyridine-3,5-dicarbonitrile derivatives via a multi-component reaction // *Tetrahedron*, -2010, -vol. 66, p. 259-324.
94. J.S. Oakdale, D.L. Boger. Total synthesis of lycogarubin C and lycogalic acid // *Org. Lett.*, -2010, -vol. 12, p. 1132-1141.
95. R. Rossin, P.R. Verkerk, S.M. Van den Bosch, R.C.M. Vulders, I. Verel, J. Lub, M.S. Robillard. In vivo chemistry for pretargeted tumor imaging in live mice // *Angew. Chem., Int. Ed.*, -2010, -vol. 49, p. 3375-3424.
96. A.M. Prokhorov, D.N. Kozhevnikov. Reactions of triazines and tetrazines with dienophiles // *Chem. Heterocycl. Compd.*, -2012, -vol. 48, p. 1153-1200.
97. E. Gomez-Bengoa, M.D. Helm, A. Plant, J.P.A. Harrity. Synthesis and spectral studies of pyranone derivatives // *J. Am. Chem. soc.*, -2007, -vol. 129, p. 2691-1820.
98. B.A. Trofimov, T.E. Glotova, D.A. Shabalın, M.Yu. Dvorko, I.A. Ushakov, E.Yu. Schmidt, A.V. Kuzmin, A.I. Mikhaleva. // *Adv. Synth. Catal.*, -2013, -vol. 355, p. 1535-1890.
99. A.M. Prokhorov, D.N. Kozhevnikov. Reactions of triazines and tetrazines with dienophiles (review) // *Chem. Heterocycl. Compd.*, -2012, -vol. 48, p. 1153-1200.
100. X.Chen, K.M. Engle, D.H. Wang, J.Q.Yu. Palladium(II)-catalyzed C-H activation C-C cross-coupling reactions: versatility and practicality // *Angew. Chem., Int. Ed.*, -2009, -vol. 48, p. 5094-5153.
101. E.Yu. Larionova, N.M. Vitkovskaya, V.B. Kobychhev, A.D. Skitnevskaya, E.Yu. Schmidt, B.A. Trofimov. // Теоретическое исследование механизмов реакций ацетилен и его производных в суперосновных каталитических системах гидроксид щелочного металла – диметилсульфоксид // *Dokl. Chem.*, -2011, -vol. 43, p. 167-210.
102. L.A. Oparina, O.V. Vysotskaya, A.V. Stepanov, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov. // *Russ. J. Org. Chem.*, -2009, -vol. 45, p. 131-176.
103. L.A. Oparina, O.V. Vysotskaya, A.V. Stepanov, I.V. Rodionova, G.F. Myachina, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov. // *Russ. J. Org. Chem.*, -2008, -vol. 44, p. 120-163.
104. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Phayzullaeva M.Ph., Abdullaev J.U., Soliev M.I. Synthesis of vinyl esters of some carbonic acids. // *Austrian journal technical and natural science*. 2017. № 1-2. p. 129-132.
105. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Мавлоний М.Э., Файзуллаева М.Ф. Синтез виниловых эфиров валериановой и пеларгоновой кислот. //

- Материалы международной научно-практической online конференции «энерго- и ресурсосберегающие технологии: опыты и перспективы». Меж. конф. Казахстан -2017. 30-мая. С. 223-227.
106. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Рўзимуродов О.Н., Исомиддинов Ж.Қ., Қаршиев Ю.Б. Гетероген-каталитик усулда валериан кислотанинг винил эфири синтези. Инновацион ривожланиш даврида интенсив ёндашув истикболлари. // Меж. Конф. Наманган-2018. 10-11 июль. 186-189 б.
  107. А.Б.Парманов. Карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтези. // Современные инновации: Химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ. Меж. конф. ЎзМУ. Ташкент-2018. 15-16 ноябр. С. 36-37.
  108. Абдурасулов Б.Р., Нурманов С.Э., Парманов А.Б., Анварова Г. Синтез виниловых эфиров карбоновых кислот // Назарий ва амалий кимё ёшлар нигоҳида. Тошкент-2015, 15-май 18-19 бетлар.
  109. Зиядуллаев О.Э., Нурмонов С.Э., Абдурахмонова С.С. Ацетилен спиртлари: олиниши, хоссалари, қўлланилиши. Монография. Тошкент-2017, 3-5 б.
  110. Парманов А.Б. Нурмонов С.Э. Мавлоний М.И. 2-Гидроксиэтан кислота винил эфирининг каталитик синтези. // Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси маърузалар матни, Тошкент, -2018. № 4, 45-49 б.
  111. А.Б. Парманов, С.И. Атамуродова. 2-Гидроксиэтан кислота винил эфири каталитик синтези // Ёш олимлар тадқиқотларида инновацион ғоялар ва технологияларнинг ўрни. Рес. конф. ЎзМУ. Тошкент-2018, 27 апрел. 221-224 б.
  112. А.Б. Парманов, С.Э. Нурмонов, Ж.Ў. Абдуллаев, С.И. Атамуродова, Ж.Қ. Исомиддинов 2-Гидроксиэтан кислотани гомоген усулда виниллаш реакцияси // Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истикболлари. Рес. конф. ЎзМУ. Тошкент-2018, 11 Май. 172-175 б.
  113. Нурманов С.Э., Парманов А.Б., Хайдаров Н. Биоингибиторы коррозии нефти промысловых оборудований // Международный Симпозиум “микроорганизмы и биосфера” 25-27 ноября, Ташкент, Узбекистан-2015 г, С. 149-150.
  114. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Phayzullaeva M.Ph., Abdullaev J.U., Soliev M.I. Synthesis of vinyl esters of some carbonic acids // Austrian journal technical and natural science. 2017. № 1-2. p. 129-132.
  115. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Мавлоний М.Э., Файзуллаева М.Ф. Синтез виниловых эфиров валериановой и пеларгоновой кислот // Материалы международной научно-практической online конференции «энерго- и ресурсосберегающие технологии: опыты и перспективы». // Меж. конф. Казахстан -2017. 30-мая. С. 223-227.
  116. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Рўзимуродов О.Н., Исомиддинов Ж.Қ., Қаршиев Ю.Б. Гетероген-каталитик усулда валериан кислотанинг винил эфири синтези // Инновацион ривожланиш даврида интенсив ёндашув истикболлари. Меж. Конф. Наманган-2018. 10-11 июль. 186-189 б.

117. А.Б.Парманов. Карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтези. // Современные инновации: Химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтьехимия. Катализ // Меж. конф. ЎзМУ. Ташкент-2018. 15-16 ноябр. С. 36-37.
118. Абдурасулов Б.Р., Нурманов С.Э., Парманов А.Б., Анварова Г. Синтез виниловых эфиров карбоновых кислот // Назарий ва амалий кимё ёшлар нигоҳида. Тошкент-2015, 15-май 18-19 б.
119. Ye S. "Synthesis and structure of some ruthenium-rhenium heterodinuclear complexes and their catalytic activity in the addition of carboxylic acids to phenylacetylene" Journal of organometallic chemistry, -2006, -vol. 691. Issues. 6, p. 1216-1222.
120. Alonso K. Transition-metal-catalyzed addition of heteroatom-hydrogen bonds to alkynes, Chem. Rev., -2004, 104 (6), p. 3079-3160.
121. Parmanov A.B., Nurmonov S.E., Abdugafurov I.A., Ziyadullaev O.E., Mirkhamitova D.X. Synthesis of vinyl ester of lactic acid // Eurasian Union of Scientists. Russia. № 7 (64), 2019 P. 51-56.
122. Natekar, R.S.; Samant, S.D. Studies in the Friedel-Crafts reaction: part VI. Synthesis and intra- and intermolecular Friedel-Crafts reaction of 2-methyl-4-phenylpentanedioic anhydride // Indian J. Chem. Sect. B. -2002, 41 B, p. 187–190.
123. F. Luo, C. Pan, P. Qian, J. Cheng. Carboxylic acids as substrates in homogeneous catalysis // Synthesis 2010, p. 2005-2115.
124. Rathin Datta, Shih-Perng Tsai, Patrick Bonsignore, Seung-Hyeon Moon, James R. Frank. Technological and economic potential of poly (lactic acid) and lactic acid derivatives // Elsevier. Fems. Microbiology Reviews 16 (1995), p. 221-231.
125. Alonso K. Transition-metal-catalyzed addition of heteroatom-hydrogen bonds to alkynes // Chem. Rev. Vol 104 (6). 2004. p. 3079-3160.
126. Uttam Kumar Das, Manish Bhattacharjee. Synthesis and structure of  $[Ru(dppe)_2(CH_3CN)Cl][BPh_4]$  and its catalytic application to anti-Markovnikov addition of carboxylic acids to terminal alkynes // Journal of Organometallic Chemistry. -2012. p. 78-82.
127. G.C. Vougioukalakis, R.H. Grubbs. Method for producing vinyl esters of carboxylic acids // Chem. Rev. -2010 № 98. p. 1747-1787.
128. Нурмонов С.Э., Мирхамитова Д.Х., Парманов А.Б. Синтезы на основе нефтяных кислот. Уфимский государственный нефтяной технический университет "Актуальные проблемы науки и техники-2014", С. 136-137.
129. Onishi Y., Yoneda Y., Nishimoto Y., Yasuda M., Baba A. Process for preparing vinyl carboxylates. Org. Lett. -2012, 14 (22), p. 5788–5791.
130. Тургунов Э., Садиков М.К., Парманов А.Б., Шадиева Г. Синтез винилацетиленового спирта на основе кротонового альдегида // «Зелёная химия» в интересах устойчивого развития I Республиканская научно-

- практическая конференция (с международным участием) 26-28 марта Самарканд. 2012 г. С. 284-285.
131. Нурмонов С.Э., Зиядуллаев О.Э., Парманов А.Б. Винилирования ароматических ацетиленовых спиртов // VII Республика ёш кимёгарлар конференцияси материаллари, “Биоорганик кимё фани муаммолари”, 25-26 ноябр, Наманган-2011 й. 46-49 б.
  132. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Tomash Maniecki, Ziyadullayev O.E., Abdullayev J.U. Homogeneous vinylation of 2-hydroxy-2 phenylethanical acid // International journal of research - Granthaalayah, India 6 (11), -2018. p. 350-354.
  133. Парманов А.Б. Нурмонов С.Э. Мавлоний М.И. Синтез винилового эфира миндальной кислоты // Узб. хим. Журн. -Ташкент, -2018. -№ 4. С. 42-47.
  134. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Атамуродова С.И., Ибрагимов Т. Гомогенно – каталитическое винилирование 2-гидрокси-2-фенилэтановой кислоты // Зол-гел 2018. Меж. конф. Санкт-Петербург, Россия-2018. 26-29 август. С. 244-246.
  135. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Мавлоний М.И., Абдуллаев Ж.Ў. Гомогенно-каталитическое винилирование карбоновых кислот // Межд. конф. Современное химия и физика. Меж. конф. Туапсе, Россия-2018, 16-27 сентября. Ст. 267.
  136. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Мирхамитова Д.Х., Абдуллаев Ж.Ў. 2-Гидрокси-2-фенилэтан кислотани гомоген усулда виниллаш // Полимерли композитлар физикаси ва кимёси хамда конструкцион материаллар технологиясини долзарб муоммолари. Меж. конф. Наманган-2017. 7-8 июл. 408-409 б.
  137. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Мирхамитова Д.Х., Абдуллаев Ж.Ў., Исомиддинов Ж.Қ. 2-Гидрокси-2-фенилэтан кислота винил эфири унумига катализаторлар таъсири // Кимё, нефть газни қайта ишлашда ресурс-энергия тежамкор технологиялар: муоммолар ва ривожланиш истиқболлари. Рес. конф. ТКТИ. Тошкент-2017. 22-23 ноябр. 138-140 б.
  138. А.Б.Парманов, С.И.Атамуродова. 2-Гидроксиэтан кислота винил эфири каталитик синтези // Ёш олимлар тадқиқотларида инновацион ғоялар ва технологияларнинг ўрни. Рес. конф. ЎзМУ. Тошкент-2018, 27 апрел. 221-224 б.
  139. С.И. Атамуродова, А.Б. Парманов, С.Э. Нурмонов. Глутар кислотани гомоген усулда виниллаш реакцияси // Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни. Рес. конф. СамДУ. Самарканд-2018. 24-25 май. 92-94 б.
  140. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Атамуродова С.И., Қаршиев Ю.Б. Глутар кислотанинг винил эфирлар синтези // Табиий бирикмалардан кишлоқ хўжалигида фойдаланиш истиқболлари. Рес. конф. ГулДУ. Гулистон-2018. 25 май. 177-179 б.
  141. А.Б. Парманов, С.Э. Нурмонов, С.И.Тиркашева, Исомиддинов Ж.Қ. Адипин кислотани гомоген усулда винилланиш реакцияси // ЎзМУ кимё

- факультети профессор-ўқитувчилар, ёш олимлар ва иктидорли талабалари илмий-амалий конференцияси. Рес. конф. Тошкент-2019. 24-25 май. 22-23 б.
142. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Т. Маниески, Атамуродова С.И. Глутар кислотани гомоген усулда виниллаш реакцияси // Композиционный материаллар журнали. Тошкент, -2018. -№ 4, 20-22 б.
143. Xiao-Hua Qin, Peter Gruber, Marica Markovic, Plochberger, Enrico Klotzsch, Jürgen Stampfl, Aleksandr Ovsianikov, Robert Liska. Enzymatic synthesis of hyaluronic acid vinyl esters for two-photon microfabrication of biocompatible and biodegradable hydrogel constructs // J. Royal Society of Chemistry. Issue 22, - 2014. P. 189-216.
144. А.Б.Парманов, Нурмонов С.Э. С.И.Тиркашева, Исомиддинов Ж.К. Адипин кислотани гомоген усулда винилланиш реакцияси // ЎзМУ кимё факультети профессор-ўқитувчилар, ёш олимлар ва иктидорли талабалари илмий-амалий конференцияси. Рес. конф. Тошкент-2019. 24-25 май. 22-23 б.
145. Нурманов С.Э., Солиев М.И., Мирхамитова Д.Х. Электронная структура ароматических ацетиленовых спиртов и моделирование их винилирования // журн. Современные научные исследования и инновации. -Москва. -2015. -№3, р. 43329-43385.
146. Мирхамитова Д.Х., Уразов Ш.М., Зақирова Ш., Замонавий ахборот технологиялари асосида органик моддаларнинг квант-кимёвий ҳисоблашлари // Муҳандислик коммуникацияларини лойиҳалаш, қуриш ва фойдаланишда инновацион технологиялар Республика илмий ва илмий-техник анжумани, Фарғона, -2019, 29-30 март, Б. 274-276.
147. Мирхамитова Д.Х., Сирлибаев Т.С., Шарипов Ш. Электронная структура, квантово-химические расчеты некоторых аминов и математическое моделирование их винилирования // Вестник НУУз. - Ташкент, -2009. -№ 3. -С. 155-159.



Монография “Ўзбекистон Миллий университети ЎзМУ хабарлари журналі”  
таҳририятида таҳрирдан ўтказилди

**Парманов Аскар Басимович**  
**Нурманов Суванқул Эрханович**

**КАРБОН КИСЛОТА ВИНИЛ ЭФИРЛАРИНИНГ  
СИНТЕЗИ, ХОССАЛАРИ ВА ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

Монография



FOR AUTHOR USE ONLY

## КАРБОН КИСЛОТА ВИНИЛ ЭФИРЛАРИНИНГ СИНТЕЗИ, ХОССАЛАРИ ВА ҚЎЛЛАНИЛИШИ

Монография органик бирикмаларнинг муҳим синфларидан бири карбон кислоталарнинг винил эфирларини синтез қилишга оид тадқиқот натижаларини умумлаштиради. У кириш, 4 та боб ва фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат бўлиб, унинг ацетилен кимёсидаги янги йўналишлар, этиниллаш ва виниллаш реакциялари деб номланган биринчи бобида мавзу бўйича хорижий ва маҳаллий адабиётлар йиғилган ва таҳлил қилинган. Шунингдек, муаллифлар томонидан олинган янги илмий натижалар келтирилган.

Монографиядан олий таълим муассасалари талабалари, илмий тадқиқотчилар ва органик кимё соҳаси бўйича мутахассислар қўлланма сифатида фойдаланиши мумкин.

*Ушбу монография Ўзбекистон Миллий университети Илмий техникавий кенгашининг 2022 йил 17 майдаги йиғилишида муҳокамадан ўтказилган ва –сонли қарори билан чоп этишига тавсия этилган.*

	<p><b>Парманов Асқар Басимович</b>- Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD), Ўзбекистон Миллий университети Кимё факультети Умумий ва нефт-газ кимё кафедраси докторанти (DSc)</p>
	<p><b>Нурманов Суванқул Эрханович</b>-техника фанлари доктори, профессор Ўзбекистон Миллий университети Кимё факультети Умумий ва нефт-газ кимё кафедраси профессори</p>

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**More  
Books!**



yes  
**I want morebooks!**

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at  
**[www.morebooks.shop](http://www.morebooks.shop)**

Kaufen Sie Ihre Bücher schnell und unkompliziert online – auf einer der am schnellsten wachsenden Buchhandelsplattformen weltweit! Dank Print-On-Demand umwelt- und ressourcenschonend produziert.

Bücher schneller online kaufen  
**[www.morebooks.shop](http://www.morebooks.shop)**

KS OmniScriptum Publishing  
Brivibas gatve 197  
LV-1039 Riga, Latvia  
Telefax: +371 686 204 55

[info@omniscryptum.com](mailto:info@omniscryptum.com)  
[www.omniscryptum.com](http://www.omniscryptum.com)

OMNIScriptum



FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY