

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY
DARAJALAR BERUVCHI DSc.03/30.12.2019.K.01.03 RAQAMLI ILMIY
KENGASH ASOSIDAGI BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

PARMANOV ASKAR BASIMOVICH

**AROMATIK KARBON KISLOTALARNING VINIL EFIRLARI SINTEZI,
XOSSALARI VA TEXNOLOGIYASI**

02.00.14 - Organik moddalar va ular asosidagi materiallar texnologiyasi

**Kimyo fanlari doktori (DSc) dissertatsiyasi
AVTOREFERATI**

Toshkent - 2024

Doktorlik dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi
Оглавление автореферата докторской диссертации
Content of the abstract of doctoral dissertation

Parmanov Askar Basimovich

Aromatik karbon kislotalarning vinil efirlari sintezi, xossalari va
texnologiyasi..... 3

Парманов Аскар Басимович

Синтез, свойства и технология виниловых эфиров ароматических
карбоновых кислот..... 31

Parmanov Askar Basimovich

Synthesis, properties and technology of vinyl esters of aromatic carboxylic
acids..... 61

E'lon qilingan ishlar ro'yxati

Список опубликованных работ
List of published works..... 65

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY
DARAJALAR BERUVCHI DSc.03/30.12.2019.K.01.03 RAQAMLI ILMIY
KENGASH ASOSIDAGI BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

PARMANOV ASKAR BASIMOVICH

**AROMATIK KARBON KISLOTALARNING VINIL EFIRLARI SINTEZI,
XOSSALARI VA TEXNOLOGIYASI**

02.00.14 - Organik moddalar va ular asosidagi materiallar texnologiyasi

**Kimyo fanlari doktori (DSc) dissertatsiyasi
AVTOREFERATI**

Toshkent - 2024

Fan doktori (DSc) dissertatsiyasi mavzusi O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.3.DSc/K200 raqam bilan ro‘yxatga olingan.

Doktorlik dissertatsiyasi O‘zbekiston Milliy universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o‘zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasida www.ik-kimyo.nuuz.uz va «Ziyonet» Axborot ta’lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy maslahatchi:

Nurmanov Suvankul Erxanovich
texnika fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Maksumov Abduhamid Gafurovich
kimyo fanlari doktori, professor

Matchanov Alimjon Davlatboyevich
kimyo fanlari doktori, professor

Adilov Ravshan Irkinovich
texnika fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot:

Toshkent Davlat texnika universiteti

Dissertatsiya himoyasi O‘zbekiston Milliy universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.03/30.12.2019.K.01.03 raqamli Ilmiy kengash asosidagi bir martalik ilmiy kengashning 2024 yil “21” dekabr soat 9⁰⁰ dagi majlisida bo‘lib o‘tadi. (Manzil: 100174, Toshkent shahri, Universitet ko‘chasi, 4-uy. Tel.: (99871) 246-07-88, faks: (+99871) 246-02-24; e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz).

Dissertatsiya bilan O‘zbekiston Milliy universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (153 raqam bilan ro‘yxatga olingan). (Manzil 100174, Toshkent shahri, Universitet ko‘chasi, 4-uy.) Tel: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; faks: (+99871) 246-02-24; e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz

Dissertatsiya avtoreferati 2024 yil “6” dekabr kuni tarqatildi.
(2024 yil “5” dekabrda 34-raqamli reestr bayonnomasi).


Z.A.Smanova
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash raisi, k.f.d. professor
N.X. Qutlimurotova
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash kotibi, k.f.d. professor
A.K. Abdushukurov
Bir martalik ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash qoshidagi bir martalik Ilmiy seminar raisi k.f.d., professor

KIRISH (fan doktori (DSc) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Bugungi kunda jahonda sanoatning rivojlanishi bilan organik birikmalar asosidagi materiallardan farmatsevtika, elektrotexnika, kosmetika, radiokimyoy, qurilish, aviasozlik sohalarida qo'llanishga bo'lgan talab tobora ortib bormoqda. Ayniqsa aromatik karbon kislotalarning vinil efirlari, ular asosida olingan fungitsidlar, stimulyatorlar, antibiotiklar, gormonlar, polimerlar, plastik va biomateriallar, qoplamalar, tibbiy mahsulotlar, kleylar muhim amaliy ahamiyat kasb etadi.

Dunyoda gomogen va geterogen-katalitik sistemalar yordamida vinilatsetat, atsetilen va fenilatsetilendan karbon kislotalarning vinil efirlarini sintez qilish, texnologiyalarini ishlab chiqish, mavjudlarini takomillashtirish, ularni qo'llanilish sohalarini aniqlashga qaratilgan tadqiqotlar olib borilmoqda. Bu borada mahsulot unumini oshirishning yuqori samarali usullarini ishlab chiqish, olingan moddalar asosida biokorroziya jarayoniga qarshi biotsidlar, qishloq xo'jaligida biostimulyatorlar, defoliantlar, korroziyadan himoyalovchi ingibitorlar, fungitsidlar olish texnologiyalarini ishlab chiqish muhim ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Respublikamizda keyingi yillarda kimyo sanoatida yangi turdagi mahsulotlarni ishlab chiqarishni rivojlantirish yo'nalishda ilmiy izlanishlarni tashkil etish va mahalliy bozorni import o'rnini bosa oladigan kimyoviy preparatlar bilan ta'minlash borasida keng qamrovli chora-tadbirlar amalga oshirilmoqda va natijada raqobatbardosh mahsulotlarni tabiiy xom ashyolardan organik sintez reaksiyalari asosida olish borasida muhim natijalarga erishilmoqda. O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasida «Mavjud imkoniyatlarni to'liq ishga solgan holda mahalliy sanoat tarmoqlari salohiyatini yanada rivojlantirish, tashqi bozor va halqaro talablarga javob beradigan standartlarni joriy etish»¹ bo'yicha muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada, mahalliy xomashyolar asosida aromatik karbon kislotalarning vinil efirlarini vinilatsetat, atsetilen va fenilatsetilendan sintez qilish, katalitik sistemalarni qo'llash, vinil efirlar sintezi texnologiyasini ishlab chiqishni jadallashtirishga qaratilgan tadqiqotlar alohida ahamiyat kasb etadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-son «2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida»gi, 2020 yil 2 martdagi PF-5953-son «Ilm, ma'rifat va raqamli iqtisodiyotni rivojlantirish yilida amalga oshirishga oid Davlat dasturi to'g'risida»gi, 2018 yil 25 oktabrdagi PQ-3983-sonli «O'zbekiston Respublikasida kimyo sanoatini rivojlantirishni yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to'g'risida»gi, 2018 yil 17 yanvardagi PQ-3479-sonli «Mamlakat iqtisodiyoti tarmoqlarining talab yuqori bo'lgan mahsulot va xomashyo turlari bilan barqaror ta'minlash chora-tadbirlari to'g'risida»gi farmonlari va qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti natijalari muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi. Mazkur tadqiqot respublika fan va texnologiyalar

¹O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-son «2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida»gi Farmoni.

rivojlanishining VII. «Kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar» ustuvor yoʻnalishiga muvofiq bajarilgan.

Dissertatsiya mavzusi boʻyicha xorijiy ilmiy-tadqiqotlar sharh². Bugungi kunda turli xil oʻrinbosar tutgan aromatik karbon kislota vinil efirlarini sintez qilish, ular asosidagi turli xil birikmalar assortimentini kengaytirish, ishlab chiqarish texnologiyalarini joriy qilishga yoʻnaltirilgan ilmiy ishlar jahonning yetakchi ilmiy markazlari va oliy taʼlim muassasalari, jumladan, Massachusetts Institute of Technology, University of California, Berkeley (AQSh), Department of Chemistry and Applied Biosciences (Shvesariya), Max Planck Institute for Polymer Research (Germaniya), University of Tokyo, Tokoxu Tokio texnologik institutlari (Yaponiya), Shanxay organik kimyo instituti (Xitoy), Rossiya Fanlar akademiyasi Sibir boʻlimi Gubkin nomidagi Rossiya davlat universiteti va Oʻzbekiston Milliy universitetlarida (Oʻzbekiston) ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. Sanoatda vinil efirlarni ishlab chiqarish va tijoratlashtirish boʻyicha keng qamrovli tadqiqotlar va loyihalar ustida BASF va Evonik Industries (Germaniya), vinil efirlarning sanoatda qoʻllanilishi ustida DuPont kompaniyalari (AQSh) tomonidan ishlar amalga oshirilmoqda. Bundan tashqari, turli hamkorlikdagi tadqiqot markazlari jumladan, C-H Activation Network (C-HAN), European Polymer Federation (EPF) va Center for Selective C–H Functionalization (CCHF) tomonidan vinil efirlarni sintez qilish uchun muhim ahamiyatga ega boʻlgan C-H bogʻlarini faollashtirish va ularning polimerlanishiga qaratilgan tadqiqotlar koʻplab universitetlarni oʻz ichiga olgan xalqaro ilmiy markazlarda amaliy ishlar qilinmoqda. Ushbu xalqaro ilmiy tashkilotlar Yevropa, Shimoliy Amerika, AQSh va Osiyodagi ilmiy-tadqiqot muassasalarni oʻz ichiga oladi. Ushbu sohada mashhur tadqiqotchilar professor Robert H. Grubbs (California Institute of Technology, AQSh) vinil efirlarini sintez qilish bilan bogʻliq boʻlgan olefin metatezasi va professor K. Barry Sharpless (Scripps Research, AQSh) oksidlanish reaksiyalari va vinil efirlar sinteziga bogʻliq klik kimyosi boʻyicha tadqiqotlari uchun Nobel mukofoti sovrindorlari boʻlishgan.

Muammoning oʻrganilganlik darajasi. Karbon kislotalarning vinil efirlari kimyosi, fizikasi, texnologiyasi va qoʻllanilishi boʻyicha olib borilayotgan ilmiy-tadqiqot ishlari jadal rivojlanmoqda.

Xorijda ushbu yoʻnalishda A.Nakamura, H.Nakagawa, T.Ueyama, R.Jiang,, K.Ishihara, J.F.Chen, L.J.Goossen, V.Cadierno, S.Karabulut, T.K.Zimmermann, M.Rotem va boshqa mutaxassislar tomonidan ilmiy tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Ular tomonidan reagent, substrat, erituvchi, katalizator miqdori va tabiati, harorat, reaksiya davomiyligi taʼsirlarining tizimli tahlili natijasida jarayon uchun eng maqbul sharoit aniqlangan hamda shu asosida mahsulot unumini oshirishga erishilgan. Jumladan, Ruihang Jiang ilmiy jamoasi tomonidan molekulasida turli oʻrinbosar tutgan aromatik karbon kislota vinil efirlarini vinilatsetatdan vinil almashinish reaksiyasi orqali sintezi amalga oshirilgan. Aromatik karbon kislotalarning $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bilan hosil qilgan komplekslariga vinilatsetatning nukleofil birikishi natijasida vinil efirlarni yuqori unum bilan sintez qilishga erishilgan. U.Reppe, B.A.Trofimov va J.J.Keijsperning ilmiy ishlari karbon

² Dissertatsiya mavzusi boʻyicha xorijiy ilmiy-tadqiqot sharhi <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com> va boshqa manbaalar asosida tayyorlangan.

kislotalarning vinil efirlarini katalitik sistemalar asosida sintez qilishga bag'ishlangan. F.M.Kimmix benzoy kislotani atsetilen bilan geterogen-katalitik usulda platina katalizatori ishtirokida sintez qilish texnologiyasini yaratish, E.Drent tarmoqlangan karbon kislotalari va atsetilendan ruteniy, kadmiy, mis tuzlari katalizatorlari ishtirokida yuqori bosim ostida vinil efirlarni sintez qilish, xitoylik olim Jun Gao vinil benzoatni uglerodga yuttirilgan platina katalizatorlari ishtirokida vinilatsetatdan vinil almashinish reaksiyasi orqali sintez qilish, E.T. Tostenson uglerod nanotrubka/vinil efirlarning nanokompozitlarini sintez qilish, M.L.Devis vinil efirlarning siklopropillanish jarayonini, S.Xarrison vinil efirlarning polimerlanish jarayonini, Sh. Jasavl vinil efir asosidagi rezinalarning dekompozitlanish jarayonini o'rganish orqali ushbu yo'nalishning rivojlanishiga ulkan hissa qo'shganlar.

Respublikada atsetilen birikmalari kimyosi sohasida bir qator olimlar ilmiy izlanishlar olib borgan, jumladan T.S.Sirliboyev atsetilen asosida boradigan kimyoviy jarayonlarning fundamental nazariy qonuniyatlarini yaratgan. D.A.Yusupov rahbarligida atsetilen uglevodorodlari asosida yangi komplekslar, ionalmashinuvchi smolalar, tuz qatlam va korroziyaga qarshi ingibitorlar sintez qilingan va ularni sanoatda qo'llanilishi joriy etilgan. A.G.Maxsumov rahbarligida propargil spirti asosida turli xil tuzilishdagi murakkab geterosiklik birikmalar sintez qilingan va tibbiyotda qo'llanilish sohalari aniqlangan. A.Ikromov atsetilen uglevodorodlari kimyosida turli xil geterogen-katalitik sistemalarni qo'llash orqali mahsulot unumini oshirishga erishgan. S.E.Nurmanov faol vodorod tutgan organik moddalarni katalitik vinillash jarayonini va ularni texnologik parametrlarini o'rgangan. O.E.Ziyadullaev tomonidan turli usullar yordamida aromatik atsetilen spirtlari va ularning vinil efirlari sintezi amalga oshirilgan. Lekin, aromatik karbon kislotalarning vinil efirlarini 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin ishtirokida vinilatsetat, atsetilen va fenilatsetilen asosida sintez qilish ishlari amalga oshirilmagan.

Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasi ilmiy tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti O'zbekiston Milliy universitetining ilmiy-tadqiqot ishlari rejasiga muvofiq MU-FZ-20171025111 «Karbon kislotalarni vinillashning ilmiy asoslari va olingan birikmalarni xossalari» (2018-2019 yy.), OT-F-7-52 «Turli tabiatli organik va noorganik moddalarning ta'sirlashish qonuniyatlari va reaksiya qobiliyati hamda berilgan kompleks xossali yangi birikmalar olish» (2017-2020 yy.), FL-7923051904 - "Vinil birikmalar olish uchun nanoo'lchamli katalizatorlar va ularning tashuvchilari sintezi, tuzilishi va elektron xossalari" (2024-2025 yy.) mavzularidagi fundamental va amaliy loyihalar doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi aromatik karbon kislotalarning vinil efirlarini sintez qilishning yangi usullarini ishlab chiqish, ularni olish texnologiyalarini yaratish hamda qo'llanilish sohalarini aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

turli o'rinbosar tutgan aromatik karbon kislotalarning vinil efirlarini 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin ishtirokida rux triflormetansulfokislota (rux triflat, $Zn(OTf)_2$), 3,3-difenil binaftol dilitiy ($3,3'-Ph_2BINOL-2Li$), butillitiy ($BuLi$)

va kaliy uchlamchi butilat (KO^tBu) sistemalari ishtirokida vinilatsetatdan sintez qilish;

aromatik karbon kislotalarni gomogen, geterogen-katalitik sharoitda atsetilen bilan vinillash reaksiyasidan vinil efirlarini sintez qilish, jarayonga ta'sir etuvchi harorat, reaksiya davomiyligi, erituvchilar, boshlang'ich moddalar va katalizatorlar tabiati ta'sirlarini aniqlash va tizimli tahlil qilish;

aromatik karbon kislotalarning fenilatsetilen bilan reaksiyasini o'rganish, kimyoviy reaksiyalarning borishiga harorat, reaksiya davomiyligi, erituvchilar, katalizatorlar, boshlang'ich moddalar miqdori va tabiati ta'sirlarini o'rganish, reaksiya mexanizmlarini taklif qilish, sintez qilingan birikmalarni xossalari fizik-kimyoviy usullarda o'rganish, kvant-kimyoviy hisoblashlarini zamonaviy kompyuter dasturlari yordamida amalga oshirish;

sintez qilingan ayrim aromatik karbon kislota vinil efirlarini bromlash va amidlash reaksiyalari orqali 1,2-dibrometilbenzoatlar va N-fenilbenzamidlar sintezi jarayonini amalga oshirish;

sintez qilingan birikmalarning tuzilishini zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullarida isbotlash, kvant-kimyoviy hisoblashlarini amalga oshirish va tahlil qilish, tajriba natijalarini matematik modellashtirish va qayta ishlash;

sintez qilingan vinil efirlarini ishlab chiqarishning iqtisodiy samarador, ekologik xavfsiz, chiqindisiz, energiya va resurstejamkor texnologiyalarini ishlab chiqish;

sintez qilingan vinil efirlarni metall konstruksiyalar biokorroziyasini keltirib chiqaruvchi neft tarkibidagi mikroorganizmlarga qarshi ingibitorlik xossalari va o'simlik patogen zamburug'lariga qarshi faolligini o'rganishdan iborat.

Tadqiqot ob'ekti sifatida turli o'rinbosar tutgan aromatik karbon kislotalar va ularning vinil efirlari, atsetilen va fenilatsetilen bilan vinillash jarayonlari, vinilatsetat asosida vinalmashinish reaksiyasi, bromlash va amidlash reaksiyalari, biologik faollik, jarayonni modellashtirish, texnologiya olingan.

Tadqiqotning predmeti aromatik karbon kislotalar, ular asosidagi murakkab vinil efirlar, asetilen, fenilatsetilen, vinilatsetat, 1,2-dibrometilbenzoat, N-fenilbenzamid, katalizator, gomogen va geterogen-kataliz, vinil efirlar olish texnologiyasi, mikroorganizmlar, biotsidlar va ingibitorlardan iborat.

Tadqiqotning usullari. Ilmiy tadqiqot ishlarini olib borishda gomogen va geterogen-kataliz, YuQX, IQ-, ^1H va ^{13}C YaMR -spektroskopiya, xromato-mass spektrometriya usullari hamda kvant-kimyoviy hisoblashlar, matematik modellashtirish va matematik qayta ishlash usullardan foydalaniladi.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ilk bor turli o'rinbosar tutgan aromatik karbon kislotalarning vinil efirlarini 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin ishtirokida $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, 3,3'- $\text{Ph}_2\text{BINOL-2Li}$, BuLi , KO^tBu katalitik sistemalar yordamida vinilatsetatdan sintez qilingan va 3,3'- $\text{Ph}_2\text{BINOL-2Li}$, BuLi , KO^tBu , $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ qatori tartibida vinil efirlar unumi ortib borishi aniqlangan;

aromatik karbon kislotalarni atsetilen bilan gomogen-katalitik sharoitda Lyuis katalizatorlari $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ va ZnCl_2 , CrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 ishtirokida vinillash reaksiyasi, geterogen-katalitik sharoitda esa kremniy oksikarbid asosidagi

rux/kremniyoksikarbid (Zn/SiOC), rux oksid/kremniyoksikarbid (ZnO/SiOC) va nikel/kremniyoksikarbid (Ni/SiOC) nanotuzilishli katalitik sistemalaridagi reaksiyalari olib borilgan. Natijada $Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3/DMSO$ hamda $Zn/SiOC/DMFA$ katalitik sistemalarida yuqori unum bilan vinil efirlar sintez qilingan;

ilk bor fenilatsetilenning tanlangan aromatik karbon kislotalar bilan reaksiyasi diasetato-di (2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazolo) kobalt(II) ($[Co(C_3H_5N_3S_2)_2(CH_3COO)_2]$), akva-tris (2-amino-5-etil-1,3,4-tiazol)-rux (II) dinitrat ($[Zn(C_4H_7N_3S)_3(OH_2)](NO_3)_2$), bis(2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol)-diasetato-rux(II) ($[Zn(C_4H_7N_3S)_2(CH_3COO)_2]$) va tetrakis-(2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol)-rux(II) dinitrat ($[Zn(C_4H_7N_3S)_4](NO_3)_2$) kompleks katalitik sistemalari yordamida amalga oshirilgan va $[Zn(C_4H_7N_3S)_4](NO_3)_2$ ishtirokida vinil efirlar unumi yuqori bo'lgan;

ayrim aromatik karbon kislota vinil efirlarini bromlash va anilin bilan amidlash orqali 1,2-dibrometilbenzoatlar hamda N-fenilbenzamidlar sintez qilingan va reaksiya mexanizmlari taklif etilgan;

vinil efirlari va ular asosida olingan 1,2-dibrometilbenzoatlar va N-fenilbenzamidlarning fizik-kimyoviy konstantalari aniqlangan, kvant-kimyoviy parametrlari aniqlangan, tozaliga xromatografik, tuzulishi spektroskopik usullarida isbotlangan, texnologiyasi ishlab chiqilgan va jarayon matematik modellashtirilgan;

sintez qilingan vinil efirlarni metall konstruksiyalar biokorroziyasini keltirib chiqaruvchi neft tarkibidagi mikroorganizmlarga qarshi ingibitorlik xossalari va o'simlik patogen zamburug'lariga qarshi 93.3 va 100 % faolligi aniqlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

vinilatsetat asosida aromatik karbon kislotalarning vinil efirlari 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin ishtirokida $Zn(OTf)_2$, 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, BuLi va KO^tBu sistemalar yordamida sintez qilingan;

aromatik karbon kislotalarni atsetilen bilan gomogen-katalitik sharoitda $Zn(CH_3COO)_2$ va $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ hamda geterogen-katalitik sharoitda $Zn/SiOC$, $ZnO/SiOC$ va $Ni/SiOC$ nanotuzilishli katalitik sistema ishtirokida vinillash reaksiyasi orqali vinil efirlar sintezi amalga oshirilgan;

ayrim aromatik karbon kislota vinil efirlarini bromlash va anilin bilan amidlash reaksiyalari orqali 1,2-dibrometilbenzoatlar va N-fenilbenzamidlar olingan;

vinilatsetat asosida aromatik karbon kislota vinil efirlarini olish texnologiyasi ishlab chiqilgan, jarayonning material balansi va kutilayotgan iqtisodiy samaradorligi hisoblangan va tonnasiga 180 mln. so'm ekanligi asoslangan, texnologik reglamenti yaratilgan;

neft-gaz sanoatida aromatik karbon kislota vinil efirlari mikroorganizmlarga qarshi biotsid sifatida qo'llanilgan hamda ularning o'simlik patogen zamburug'lariga qarshi faolligi aniqlangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi ilmiy tadqiqot ishlarida zamonaviy IQ-, 1H va ^{13}C YaMR-spektroskopiya, Xromato-mass spektrometriya,

kvant-kimyoviy hisoblashlar va boshqa tadqiqot usullaridan foydalanilgani bilan asoslanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati, ilk bor turli o‘rinbosar tutgan aromatik karbon kislotalarni vinilatsetat, atsetilen va fenilatsetilen bilan reaksiyasidan vinil efirlar sintezi tizimli tadqiq qilinganligi hamda ayrim vinil efirlarning brom va anilin bilan bromlash va amidlash reaksiyalari orqali 1,2-dibrometilbenzoatlar hamda N-fenilbenzamidlar sintez qilinganligi, ularning tuzilishi IQ-, ^1H , ^{13}C YaMR-spektroskopiya va xromato-mass spektrometriya usullari yordamida aniqlanganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati turli o‘rinbosar saqlagan aromatik karbon kislotalarning vinil efirlari ilk bor vinilatsetat, atsetilen va fenilatsetilendan sintez qilinganligi, olingan vinil efirlarning neft-gaz sanoati qurilmalari biokorroziyasiga qarshi ingibitor sifatida qo‘llanilganligi va o‘simlik patogen zamburug‘lariga qarshi fungitsid sifatida tavsiya etilganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Aromatik karbon kislotalarining vinil efirlari sintezi, xossalari va ishlab-chiqish texnologiyasini tadqiq qilish bo‘yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

aromatik karbon kislotalarning vinil efirlarini ishlab chiqarish usuliga O‘zbekiston Respublikasining intellektual mulk agentligidan foydali model uchun patent olingan (O‘zbekiston Respublikasi Adliya vazirligi, Rasmiy axborotnoma. Foydali model patenti, № FAP 2446. № 4(277) 09.04.2024. 1-3 b.). Natijada aromatik karbon kislotalarning vinilatsetat bilan vinilalmashinish reaksiyasi 2-xlor-4,6-bis(4- metoksifenil)-1,3,5-triazina va 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin ishtirokida karbon kislotalarning vinil efirlari sintez qilish usuli yaratilgan;

sintez qilingan aromatik karbon kislotalar vinil efirlari Muborak gazni qayta ishlash zavodida metallar biokorroziyasiga qarshi ingibitor sifatida amaliyotga joriy qilingan (“Muborak gazni qayta ishlash zavodi” ning 2023 yil 14 dekabrda 1048-G‘K-12 son ma‘lumotnomasi). Natijada metallar biokorroziyasiga qarshi qo‘llaniladigan import ingibitorni mahalliyashtirish imkonini bergan;

vinilatsetat asosida karbon kislotalarining vinil efirlarini sintez qilish usuli Lodz Politexnika universitetida (Polsha) amaliyotga joriy qilingan (Lodz Politexnika universitetining 2024 yil 13 maydagi ma‘lumotnomasi). Natijada geterosiklik birikmalarining yangi vinil efirlarini sintez qilish imkonini bergan;

aromatik karbon kislotalarining vinil efirlarini olish usuli Belarus davlat informatika va radioelektronika universitetida bajarilayotgan “Vinil birikmalar olish uchun nanoo‘lchamli katalizatorlar sintezi, tuzilishi va elektron xossalari” loyihasida amaliyotga joriy etilgan (Belorus davlat informatika va radioelektronika universitetining 2024 yil 6 maydagi 08/19-son ma‘lumotnomasi). Natijada yangi aromatik karbon kislotalarning vinil efirlari sintez qilish imkoniyati yaratilgan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqotning natijalari 22 ta, jumladan 10 ta xalqaro va 12 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma‘ruza qilingan va muhokamadan o‘tgan.

Tadqiqot natijalarining e‘lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha jami 20 ta ilmiy ish, jumladan 1 ta foydali model patenti olingan, 1 ta monografiya chop etilgan, O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta‘lim, fan va innovatsiyalar vazirligi

huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasining doktorlik dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 11 ta maqola respublika, 7 ta maqola xalqaro jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya kirish, beshta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yhati va ilovalardan iborat. Dissertatsiya hajmi 195 bet.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati asoslangan, tadqiqotning maqsadi, vazifalari, ob'ekti va predmetlari tavsiflangan, respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi keltirilgan, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, ularning ishonchliligi asoslangan, tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, amaliyotga joriy qilish, nashr etilgan ilmiy ishlar va dissertatsiya tuzilishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

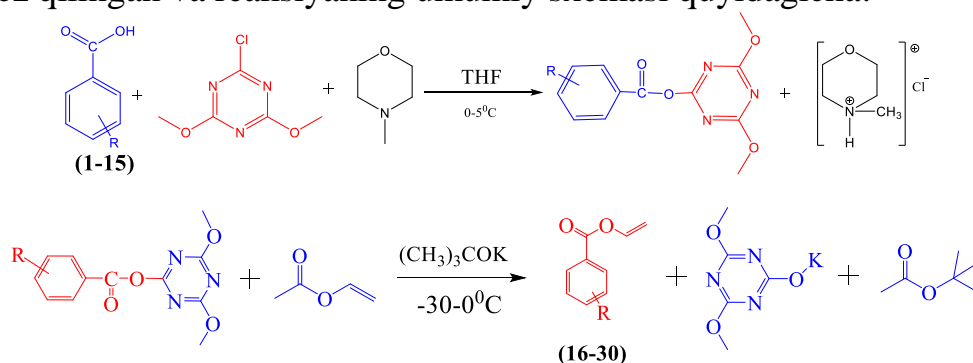
Dissertatsiyaning **“Karbon kislota vinil efirlari: sintezi, xossalari, qo'llanilishi va ishlab chiqarish texnologiyasi”** deb nomlangan birinchi bobida mavzuga oid adabiyotlar sharhi keltirilgan bo'lib, bunda respublikamizda va xorijda chop etilgan ma'lumotlar asosida karbon kislotalarni turli gomogen-geterogen katalitik sistemalar ishtirokida vinil guruhining vinilalmashinish reaksiyasi orqali vinilatsetatdan, vinillash reaksiyasi orqali atsetilendan hamda karbon kislotalarning fenilatsetilen bilan reaksiyasidan karbon kislota vinil efirlarini olish, ular asosida olingan biologik faol moddalar, ularning kimyoviy xossalari, qo'llanilishi va karbon kislota vinil efirlarining ishlab chiqarish texnologiyalari xaqida aniq misollar dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va muhimligi belgilab berilgan.

Dissertatsiyaning **“Turli xil sistemalar ishtirokida aromatik karbon kislotalarning vinil efirlari sintezi hamda fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish”** deb nomlangan ikkinchi bobida turli o'rinbosar tutgan aromatik karbon kislotalarni vinilatsetat, atsetilen va fenilatsetilen bilan reaksiyasi orqali vinil efirlar sintez qilish usullari, ular asosida 1,2-dibrombenzoatlar va N-fenilbenzamidlar olish hamda ularni sintez qilishda foydalanilgan boshlang'ich moddalar, katalizator, erituvchi va qurituvchilar va ularning xossalari keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Aromatik karbon kislotalarning vinil efirlarini turli usullar orqali sintez qilish”** deb nomlangan uchinchi bobida turli o'rinbosar tutgan aromatik karbon kislotalarning vinil efirlari sintezi jarayonlari keltirilgan.

Vinilatsetat asosida aromatik karbon kislotalarning vinil efirlari sintezi: ilk bor ayrim aromatik karbon kislotalarni vinilatsetat bilan vinilalmashinish reaksiyalari 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin ishtirokida amalga oshirilgan. Sintez qilingan vinil efirlar unumiga boshlang'ich moddalar tabiati va mol nisbati, harorat, reaksiya davomiyligi, erituvchi va reagentlar- $Zn(OTf)_2$, 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, KO^tBu va BuLi tabiati o'rganilgan. Aromatik karbon kislotalardan: benzoy (**1**), 2-fenilsirka (**2**), 4-metilbenzoy (**3**), 4-metoksibenzoy (**4**), 3,4-dimetoksibenzoy (**5**), 2-brombenzoy (**6**), 4-brombenzoy (**7**), 4-ftorbenzoy (**8**), 3-nitrobenzoy (**9**), 4-nitrobenzoy (**10**), 4-uchlamchi butilbenzoy (**11**), 2-xlorbenzoy (**12**), 4-xlorbenzoy (**13**), 3-gidroksibenzoy (**14**) va 4-gidroksibenzoy (**15**) kabi aromatik karbon

kislotalarning vinilatsetat bilan reaksiyasidan benzoy kislova vinil efiri (**16**), 2-fenilsirka kislova vinil efiri (**17**), 4-metilbenzoy kislova vinil efiri (**18**), 4-metoksibenzo kislova vinil efiri (**19**), 3,4-dimetoksibenzo kislova vinil efiri (**20**), 2-brombenzo kislova vinil efiri (**21**), 4-brombenzo kislova vinil efiri (**22**), 4-ftorbenzo kislova vinil efiri (**23**), 3-nitrobenzo kislova vinil efiri (**24**), 4-nitrobenzo kislova vinil efiri (**25**), 4-uchlamchi butilbenzo kislova vinil efiri (**26**), 2-xlorbenzo kislova vinil efiri (**27**), 4-xlorbenzo kislova vinil efiri (**28**), 3-gidroksibenzo kislova vinil efiri (**29**) va 4-gidroksibenzo kislova vinil efirlari (**30**) sintez qilingan va reaksiyaning umumiy sxemasi quyidagicha:



1=C₆H₅COOH; **2**=C₆H₅CH₂COOH; **3**= 4-CH₃-C₆H₄COOH; **4**=4-CH₃O-C₆H₄COOH;
5=3,4-CH₃O-C₆H₃COOH; **6**=2-Br-C₆H₄COOH; **7**=4-Br-C₆H₄COOH; **8**=4-F-C₆H₄COOH;
9=3-O₂N-C₆H₄COOH; **10**=4-O₂N-C₆H₄COOH; **11**=4-(CH₃)₃C-C₆H₄COOH; **12**=2-Cl-C₆H₄COOH;
13=4-Cl-C₆H₄COOH; **14**=3-OH-C₆H₄COOH; **15**= 4-OH-C₆H₄COOH.

Sintez qilingan vinil efirlarining tuzilishi IQ-, ¹H, ¹³C YaMR va xromato-mass spektr tahlillari yordamida isbotlandi. ¹H YaMR- spektrlarida 3.76-4.99 m.u. sohada vinil guruhidagi -CH₂ ga xos ikkita protonning dublet-dublet signallari va vinil guruhidagi -CH protonining 7.14-7.67 m.u. sohada kimyoviy siljish signali, IQ-spektrda esa vinil guruhiga (-CH=CH₂) xos signal 1645-1690 sm⁻¹ sohada kuzatildi.

Vinil efirning hosil bo'lish unumi va kimyoviy reaksiyalarning borishiga harorat va reagentlar tabiati ta'sirlari tizimli tahlil qilindi. Reaksiya TGF eritmasida, 2 soat davomida boshlang'ich moddalar (karbon kislova:vinilatsetat) mol miqdori 1:1 nisbatda olib borilganda mahsulot unumi nukleofil reagent sifatida tanlangan metall organik birikmalar 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, BuLi, KO^tBu ga nisbatan Zn(OTf)₂ qo'llanilganda vinil efir unumi maksimum bo'lishi aniqlandi (1-jadval). Jarayonda qo'llanilgan reagentlarning katalitik faollik qatori topildi: 3,3'-Ph₂BINOL-2Li < BuLi < KO^tBu < Zn(OTf)₂ ketma-ketlikda mahsulot unumi oshib borishi aniqlandi. Bunda nukleofil reagentlarning barqarorligi ortib boradi. Harorat -30 °C da Zn(OTf)₂ ishtirokida vinil efirlar maksimum (**16**-69; **17**-72; **18**-75; **19**-82; **20**-74, **21**-44; **22**-60; **23**-66; **24**-62; **25**-59; **26**-78; **27**-48; **28**-60; **29**-50; **30**-55%) unum bilan sintez qilindi.

Aromatik karbon kislova vinil efirlari unumiga boshlang'ich moddalar mol nisbati ta'siri Zn(OTf)₂ ishtirokida tizimli tahlil qilindi. -30 °C haroratda boshlang'ich karbon kislotaga nisbatan vinilatsetat mol miqdori 1:1 nisbatdan 1:1.2 mol nisbatga oshirilganda mahsulotlar unumi ortishi kuzatildi. Aromatik karbon kislova vinil efirlari unumi 2-Br-C₆H₄COOCH=CH₂ < 2-Cl-C₆H₄COOCH=CH₂ < 3-OH-C₆H₄COOCH=CH₂ < 4-OH-C₆H₄COOCH=CH₂ <

$4\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{COOCH=CH}_2 < 4\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COOCH=CH}_2 < 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COOCH=CH}_2 < 3\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{COOCH=CH}_2 < 4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COOCH=CH}_2 < \text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH=CH}_2 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOCH=CH}_2 < 3,4\text{-(CH}_3\text{O)}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{COOCH=CH}_2 < 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOCH=CH}_2 < 4\text{-(CH}_3\text{)}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{COOCH=CH}_2 < 4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{COOCH=CH}_2$

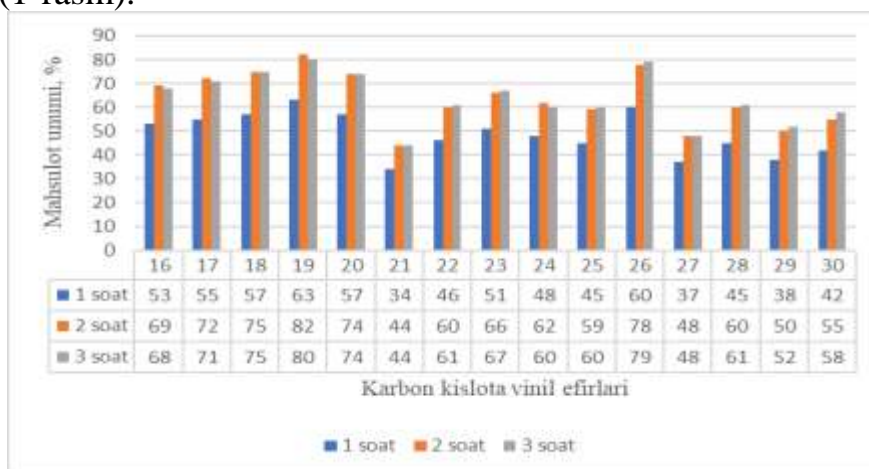
tartibda ortib boradi. Tanlangan karbon kislotalarning kislotali xossasi ortgan sari ularning faol triazin efiridan 2-gidroksi-3,5-dimetoksi-1,3,5-triazin ionining chiqib ketishi qiyinlashadi, natijada vinil efirlarning unumi kamayadi. Vinilatsetatdan viniloksi ionining hosil bo'lishi qaytar jarayon bo'lganligi sababli haroratning -30 dan 0 °C gacha ortishi vinil efiri unumining kamayishiga olib keladi.

1-Jadval

Karbon kislota vinil efirlari unumiga harorat ta'siri

Harorat, °C	Mahsulot unumi, %														
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	3,3'-Ph ₂ BINOL-2Li														
-30	44	49	51	56	50	34	44	49	48	46	62	36	44	32	36
-20	39	44	47	49	43	26	36	40	44	42	58	33	41	30	33
0	31	38	41	42	37	-	26	29	25	26	33	30	23	20	19
	BuLi														
-30	51	57	60	65	58	34	46	51	48	46	63	37	46	37	41
-20	45	51	55	58	50	29	41	44	43	38	59	35	43	34	38
0	34	41	43	45	43	24	31	35	31	33	44	33	40	32	36
	KO ^t Bu														
-30	67	71	74	81	72	42	57	63	59	56	75	45	59	48	53
-20	61	65	64	71	64	39	51	57	49	51	67	40	53	43	47
0	45	51	52	58	56	30	41	48	39	43	57	34	45	37	40
	Zn(OTf) ₂														
-30	69	72	75	82	74	44	60	66	62	59	78	48	60	50	55
-20	63	70	73	79	72	42	57	63	59	56	74	44	54	45	50
0	47	52	54	58	52	30	40	45	42	40	53	33	40	33	37

Aromatik karbon kislota vinil efiri unumiga reaksiya davomiyligi ta'sirini o'rganish uchun vinilatsetat asosida vinilalmashinish jarayonlari 1-3 soat oralig'ida olib borildi (1-rasm).



1-Rasm. Karbon kislota vinil efirlari unumiga reaksiya davomiyligi ta'siri

Mahsulotlarning maksimal unumi 2 soatda hosil bo'lishi aniqlandi. Aromatik karbon kislotalarning vinilatsetat bilan vinilalmashinish reaksiyasi S_N2 mexanizmida boradi va bunda oraliq mahsulot karbon kislota faol triazin efirining elektrofil karbonil uglerodining nukleofil reagent bilan δ -bog'lanishini amalga oshirish uchun kationlarni yaxshi stabillovchi qutbli aproton erituvchilar qulay hisoblanadi. Shuning uchun karbon kislotalarning vinilatsetat bilan vinilalmashinish reaksiyasida tetragidrofuran (TGF), dietil efir (DEE), dixlormetan (DXM) erituvchilari tabiatining karbon kislota vinil efirlari unumiga ta'siri o'rganildi. TGF erituvchisida mahsulotning unumi quyidagicha bo'ldi: **16–69; 17–72; 18–75; 19–82; 20–74, 21–44; 22–60; 23–66; 24–62; 25–59; 26–78; 27–48; 28–60; 29–50 va 30–55 %**.

Aromatik karbon kislotalarning vinilatsetat bilan vinilalmashinish reaksiyasi S_N2 mexanizmida boradi va bunda oraliq mahsulot karbon kislota faol triazin efirining elektrofil karbonil uglerodining nukleofil reagent bilan δ -bog'lanishini amalga oshirish uchun kationlarni yaxshi stabillovchi qutbli aproton erituvchilar qulay hisoblanadi. Shuning uchun karbon kislotalarning vinilatsetat bilan vinilalmashinish reaksiyasida tetragidrofuran (TGF), dietil efir (DEE), dixlormetan (DXM) erituvchilari tabiatining karbon kislota vinil efirlari unumiga ta'siri o'rganildi. TGF erituvchisida mahsulotning unumi quyidagicha bo'ldi: **16–69; 17–72; 18–75; 19–82; 20–74, 21–44; 22–60; 23–66; 24–62; 25–59; 26–78; 27–48; 28–60; 29–50 va 30–55 %**.

Aromatik karbon kislotalarni vinilatsetat bilan reaksiyasida karbon kislotani faollashtiruvchi sifatida 2-xlor-4,6-bis(4-metoksifenil)-1,3,5-triazin (CDMFT) va 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazinlardan (CDMT) foydalanildi (2-jadval).

2-Jadval

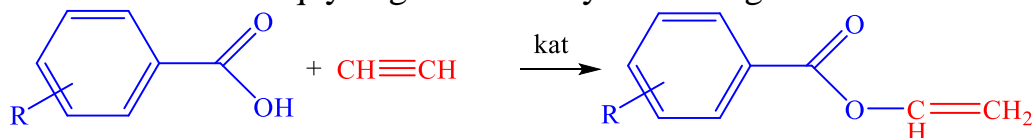
Karbon kislota vinil efirlari unumiga karbon kislotani faollashtiruvchi tabiati ta'siri (karbon kislota:vinilatsetat 1:1 mol nisbatda, -30 °C harorat, erituvchi-TGF, reaksiya vaqti 2 soat)

Reagent	Karbon kislotani faollashtiruvchi	Vinil efir unumi, %									
		16	17	18	19	20	21	22	23	25	26
3,3'-Ph ₂ BINOL-2Li	CDMT	44	49	51	56	50	34	44	49	46	62
	CDMFT	52	54	64	75	56	38	46	52	47	74
BuLi	CDMT	51	57	60	65	58	34	46	51	46	63
	CDMFT	54	61	70	71	58	39	49	53	46	73
KO ^t Bu	CDMT	67	71	74	81	72	42	57	63	56	75
	CDMFT	71	76	83	92	74	50	62	65	59	89
Zn(OTf) ₂	CDMT	69	72	75	82	74	44	60	66	59	78
	CDMFT	71	79	87	95	81	54	65	71	66	91

CDMFT ishtirokida vinil efirlar unumi barcha holatlarda yuqori bo'lishi kuzatildi. CDMFT molekulasidagi fenil guruhining musbat mezomer (+M) ta'siri natijasida triazin faol efiri va undan vinil efirning hosil bo'lishi oson sodir bo'ladi. Reaksiya 2 soat davomida Zn(OTf)₂ ishtirokida olib borilganda vinil efirlar unumi quyidagicha bo'ldi: **16- 71, 17- 79, 18- 87, 19- 95, 20- 81, 21- 54, 22- 65, 23- 71, 25- 66 va 26- 91 %**.

Aromatik karbon kislotalarni gomogen-katalitik sharoitda atsetilen bilan vinillash reaksiyasi: aromatik karbon kislotalardan benzoy kislota (**1**), 2-fenilsirka kislota (**2**), 4-metilbenzoy kislota (**3**), 4-metoksibenzoil kislota (**4**), 2-brombenzoy

kislota (6), 4-brombenzoy kislota (7), 4-nitrobenzoy kislota (10), 4-uchlamchibutilbenzoy kislota (11), 4-gidroksibenzo (15) va 2-gidroksi-2-fenilsirka (31) kislotalarni atsetilen bilan vinillash reaksiyalari gomogen-katalitik usulda quyidagi sxema bo'yicha amalga oshirildi.



Reaksiya xona haroratida DMSO eritmasida Lyuis kislotalari $Zn(CH_3COO)_2$ (boshlang'ich karbon kislota massasiga nisbatan 10%) va $Zn(CH_3COO)_2$ massasiga nisbatan 10% $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$ yoki $AlCl_3$ katalitik sistemalarida 80-130 °C da amalga oshirildi va mos ravishdagi vinil efirlar sintez qilindi (3-jadval).

3-Jadval

Aromatik karbon kislotani vinillash jarayoniga katalizator tabiati va harorat ta'siri (erituvchi-DMSO, reaksiya davomiyligi 4 soat)

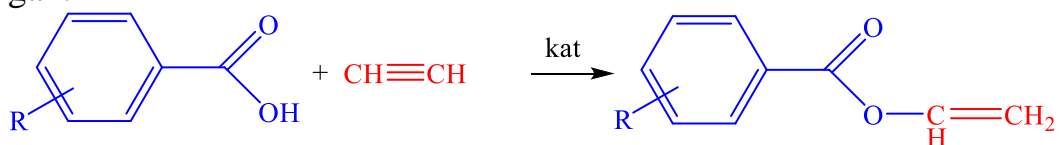
Harorat, °C	Katalitik sistema	Vinil efirlar unumi, %									
		16	17	18	19	21	22	25	26	30	32
80	$Zn(CH_3COO)_2$	45	40	42	35	48	50	38	38	35	46
	$Zn(CH_3COO)_2+ZnCl_2$	48	44	45	39	50	54	40	42	38	49
	$Zn(CH_3COO)_2+CrCl_3$	50	47	50	43	54	57	42	46	42	51
	$Zn(CH_3COO)_2+FeCl_3$	54	50	52	45	57	60	45	49	45	53
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3$	57	55	54	48	60	65	49	54	48	56
100	$Zn(CH_3COO)_2$	57	50	53	43	60	63	50	47	38	56
	$Zn(CH_3COO)_2+ZnCl_2$	60	52	56	45	65	67	53	51	42	59
	$Zn(CH_3COO)_2+CrCl_3$	62	55	58	48	67	70	56	54	45	60
	$Zn(CH_3COO)_2+FeCl_3$	65	58	60	51	70	73	59	57	48	62
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3$	67	60	62	53	72	75	63	60	50	65
120	$Zn(CH_3COO)_2$	60	55	58	47	69	67	57	51	46	66
	$Zn(CH_3COO)_2+ZnCl_2$	64	58	62	50	73	70	60	53	49	70
	$Zn(CH_3COO)_2+CrCl_3$	66	60	65	54	75	73	63	55	53	72
	$Zn(CH_3COO)_2+FeCl_3$	69	62	68	57	78	75	65	58	56	75
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3$	72	65	70	60	81	77	68	61	59	78
130	$Zn(CH_3COO)_2$	58	51	55	44	65	62	53	48	40	61
	$Zn(CH_3COO)_2+ZnCl_2$	61	54	58	47	69	65	55	51	43	65
	$Zn(CH_3COO)_2+CrCl_3$	63	57	60	50	72	68	59	54	46	67
	$Zn(CH_3COO)_2+FeCl_3$	65	61	63	54	75	71	63	57	50	71
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3$	67	63	65	55	76	73	65	60	52	72

Vinil efirlarni sintez qilishda qo'llanilgan katalitik sistemalarning katalitik faolligi $Zn(CH_3COO)_2 < Zn(CH_3COO)_2+ZnCl_2 < Zn(CH_3COO)_2+CrCl_3 < Zn(CH_3COO)_2+FeCl_3 < Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3$ qatori tartibida karbon kislota vinil efir unumi ortib borishi aniqlandi. Lyuis kislotalari karbonil kislородining elektron jufti bilan birikib karbon kislotani faollashtiradi va atsetilenning nukleofil hujumiga moyilligini oshiradi. Haroratning 80 dan 120 °C gacha ortib borishi bilan mahsulot unumi ortadi. Aromatik karbon kislota vinillash jarayoni uchun $Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3$ katalitik sistema ishtirokida 120 °C haroratda maksimum (16–72; 17–65; 18–70; 19–60; 21–81; 22–77; 25–68; 26–61; 30–59; 32–78 %) unum bilan sintez qilindi.

Gomogen-katalitik sharoitda aromatik karbon kislotalarni atsetilen bilan vinillash reaksiyasi orqali vinil efirlar olish jarayoniga reaksiya davomiyligi ham katta ta'sir etadi. Vinillash reaksiyalari 2-6 soat oralig'ida olib borildi. Jarayon borishi uchun maqbul sharoit $Zn(CH_3COO)_2 + AlCl_3$ katalitik sistema ishtirokida 4 soatni tashkil etdi. Bunda hosil bo'lgan vinil efirlar unumi **16–72**; **17–65**; **18–70**; **19–60**; **21–81**; **22–77**; **25–68**; **26–61**; **30–59**; **32–78** % ni tashkil etdi.

Karbon kislota vinil efiri unumiga erituvchilar tabiati ta'siri tizimli ravishda tahlil qilindi. Bunda aromatik karbon kislotalarni atsetilen bilan vinillash jarayonlari 4 soat davomida, 120 °C haroratda amalga oshirildi. Katalizatorlar sifatida $Zn(CH_3COO)_2 + AlCl_3$ katalitik sistema qo'llanildi, erituvchi sifatida DMSO va DMFA dan foydalanildi. Vinillash jarayon DMSO eritmasida olib borilganda vinil efirlar DMFA ga nisbatan yuqori unum bilan chiqishi kuzatildi. DMSO DMFA ga nisbatan yuqori qutblilikga ega. Umuman olganda, erituvchining qutbliligi, reaksiyaga kirishuvchi va oraliq mahsulotlarning barqarorlashuvi, karbon kislotalarning dissotsiyanishining ortishi va DMSO eritmasida vinillash reaksiyasining tezligi yuqori bo'lishi mahsulot unumining yuqori bo'lishini ta'minlaydi.

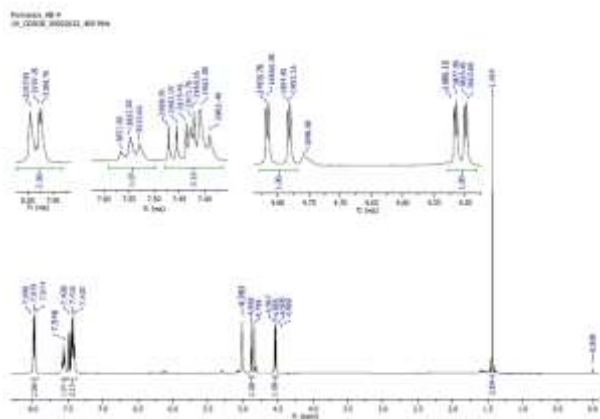
Aromatik karbon kislotalarni geterogen-katalitik sharoitda Zn/SiOC, ZnO/SiOC va Ni/SiOC nanotuzilishli katalitik sistema ishtirokida vinillash reaksiyasi orqali vinil efirlar sintezi³. Ushbu ishda ilk bor ayrim aromatik karbon kislotalarni geterogen-katalitik sharoitda kremniy oksikarbid asosidagi (SiOC) nanotuzilishli Zn/SiOC, SiOC/ZnO va Ni/SiOC katalitik sistemalar ishtirokida atsetilen bilan vinillash reaksiyalari orqali vinil efirlar sintezi jarayoni amalga oshirildi. Aromatik karbon kislotalarni geterogen-katalitik sharoitda atsetilen bilan vinillash reaksiyasidan mos ravishda benzoy kislota vinil efiri (**16**), 4-metilbenzoy kislota vinil efiri (**18**), 4-metoksibenzoil kislota vinil efiri (**19**), 4-florbenzoil kislota vinil efiri (**23**), 4-uchlamchi butilbenzoil kislota vinil efiri (**26**) va 4-xlorbenzoil kislota vinil efirlari (**28**) sintez qilindi. Reaksiyaning umumiy sxemasi quyida keltirilgan.



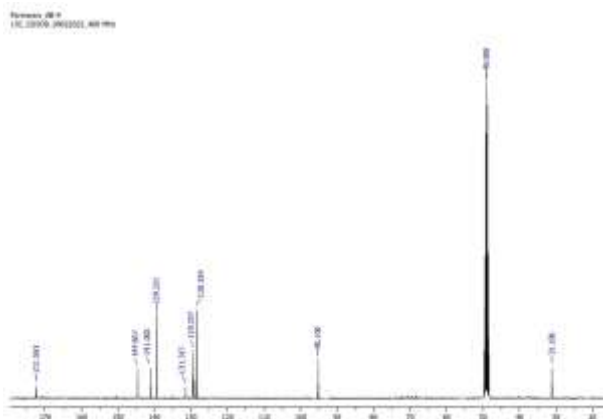
1=C₆H₅COOH; **3**=4-CH₃-C₆H₄COOH; **4**=4-CH₃O-C₆H₄COOH;
8=4-F-C₆H₄COOH; **11**=4-(CH₃)₃C-C₆H₄COOH; **13**=4-Cl-C₆H₄COOH.

Sintez qilingan vinil efirlarining tuzilishi IQ-, ¹H va ¹³C YaMR-spektr tahlillari yordamida isbotlandi (2, 3 rasmlar).

³ Muallif nanotuzilishli katalitik sistemalarni sintez qilish va katalitik xususiyatlarini tadqiq qilishdagi ilmiy maslahatlari uchun kimyo fanlari doktori, professor O.N.Ruzimuradovga samimiy minnatdorlik bildiradi.



2-Rasm. 18 ning ¹H YaMR-spektri



3-Rasm. 18 ning ¹³C-spektri

Ayrim aromatik karbon kislotalarni atsetilen bilan vinillash reaksiyasi nanotuzilishli katalitik sistemalar (Zn/SiOC_50, ZnO/SiOC_50, Ni/SiOC_50) ishtirokida DMFA eritmasida 150 °C haroratda, 12 soat davomida olib borildi. Boshlang'ich aromatik karbon kislota va atsetilen 1:2 mol nisbatda, katalitik sistema esa boshlang'ich karbon kislota mol miqdoriga nisbatan 10 mol % nisbatda olindi (4-jadval).

4-Jadval

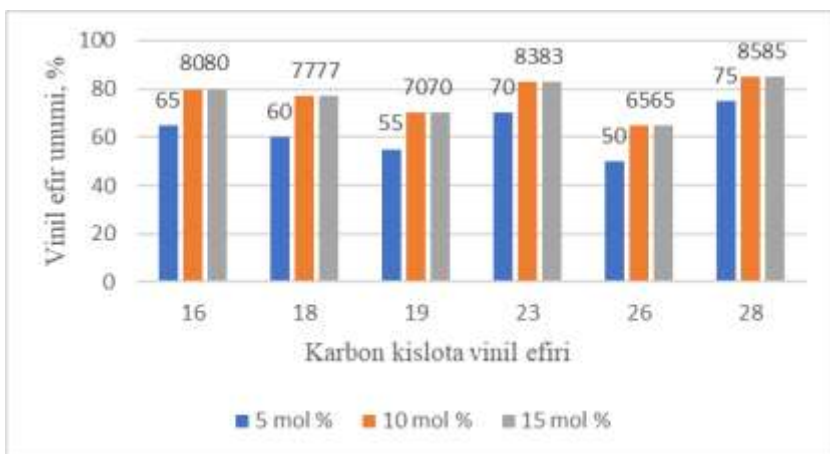
Vinillash jarayoniga katalitik sistemalar tabiati ta'sirlari

№	Karbon kislota vinil efiri	Katalitik sistema / Vinil efir unumi, %		
		Zn/SiOC_50	ZnO/SiOC_50	Ni/SiOC_50
1	16	80	75	55
2	18	77	70	50
3	19	70	65	45
4	23	83	80	65
5	26	65	60	40
6	28	85	83	70

Vinillash reaksiyasida qo'llanilgan katalitik sistemalar Ni/SiOC_50 < ZnO/SiOC_50 < Zn/SiOC_50 qatori tartibida vinil efirlar unumi oshib borishi va nanotuzilishli katalitik sistema Zn/SiOC_50 faol ekanligi aniqlandi va mahsulot unumi **16-80, 18-77, 19-70, 23-83, 26-65** va **28-85%** ni tashkil etdi.

Ni/SiOC, ZnO/SiOC va Zn/SiOC kabi kremniy oksikarbid katalitik sistemalardagi metallning massa ulushi aromatik karbon kislotalarni atsetilen bilan vinillash reaksiyalarida vinil efirlarning unumiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Metall miqdori reaksiya uchun mavjud bo'lgan faol markazlarga, metallning SiOC g'ovak qismlarida tarqalishiga va umumiy katalitik samaradorlikka ta'sir qiladi. Aromatik karbon kislotalarni atsetilen bilan vinillash reaksiyalariga Zn/SiOC katalitik sistemasida rux metali massa ulushining (10, 30, 50 va 70%) vinil efirlar unumiga ta'siri tizimli tahlil qilindi.

Karbon kislotalarni atsetilen bilan vinillash reaksiyasida ishlatiladigan katalizator miqdori vinil efirlarning unumiga sezilarli ta'sir qiladi. Vinillash jarayoni orqali vinil efirlar sinteziga Zn/SiOC_50 katalitik sistemaning har xil miqdori (5, 10 va 15 mol %) ta'sirlari tizimli tahlil qilindi (4-rasm).



4-Rasm. Katalizator miqdorining vinil efir unumiga ta'siri (katalitik sistema- Zn/SiOC₅₀, harorat-150 °C, reaksiya davomiyligi-12 soat, erituvchi-DMFA)

Vinil efirlar sintezi jarayoni uchun 10 mol % Zn/SiOC katalitik sistemasidan foydalanilganda yuqori bilan mahsulot olindi. Katalizator miqdori 5 moldan 10 mol % ga oshirilganda **16-** 65 dan 80% ga, **18-** 60 dan 77% ga, **19-** 55 dan 70 % ga, **23-**70 dan 83% ga, **26-** 50 dan 65% ga va **28-** 75 dan 85% gacha ortishi kuzatilgan. Ammo katalizator miqdorini 10 mol % dan 15 mol % ga oshirish amalda mahsulot unumining ortishi kuzatilmadi, bu reaksiya katalitik samaradorlik cho'qqisiga yetib borganligini ko'rsatadi.

Nanotuzilishli Zn/SiOC₅₀ katalitik sistema ishtirokida vinil efirlari sintezi jarayoniga harorat ta'siri o'rganildi (5-jadval).

5-Jadval

Vinil efirlar unumiga harorat ta'siri (katalitik sistema- 10 mol % Zn/SiOC₅₀, reaksiya davomiyligi-12 soat, erituvchi-DMFA)

№	Karbon kislota vinil efiri	Harorat, °C / Vinil efir unumi,%			
		50	100	150	200
1	16	40	60	80	75
2	18	35	55	77	70
3	19	32	53	70	65
4	23	45	65	83	78
5	26	30	50	65	60
6	28	50	70	85	80

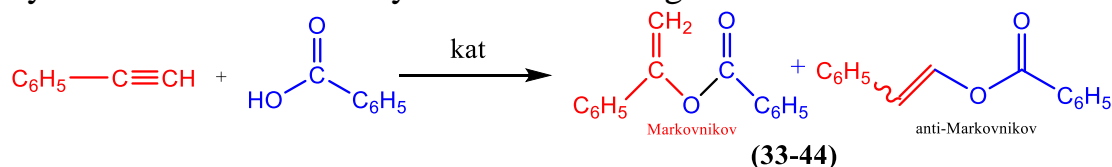
Jarayon 50 °C va 100 °C haroratlarda olib borilganida faol molekula va ionlarning to'qnashishlar soni uchun yetarlicha energiyaga ega bo'lmagani bois mahsulot unumi kam bo'lishi kuzatildi. Harorat 50 °C dan 150 °C gacha ko'tarilganida mahsulot unumi **16-** 40 dan 80% ga, **18-**35 dan 77% ga, **19-**32 dan 70% ga, **23-** 45 dan 83% ga, **26-** 30 dan 65% ga va **28-** 50 dan 85% gacha ortganligi kuzatildi. Haroratning 200 °C ga qadar ko'tarilishi qo'shimcha reaksiyalarning borishi yoki katalizatorning faolsizlanishiga olib keladi, natijada vinil efir unumida kamayish kuzatiladi.

Aromatik karbon kislotalarni vinillash jarayoni 6-15 soat interval oralig'ida olib borildi 12 soatda mahsulot unumi maksimal bo'lishi aniqlandi: (**16-** 80%, **18-** 77%, **19-** 70%, **23-** 83%, **26-** 65% va **28-** 85%).

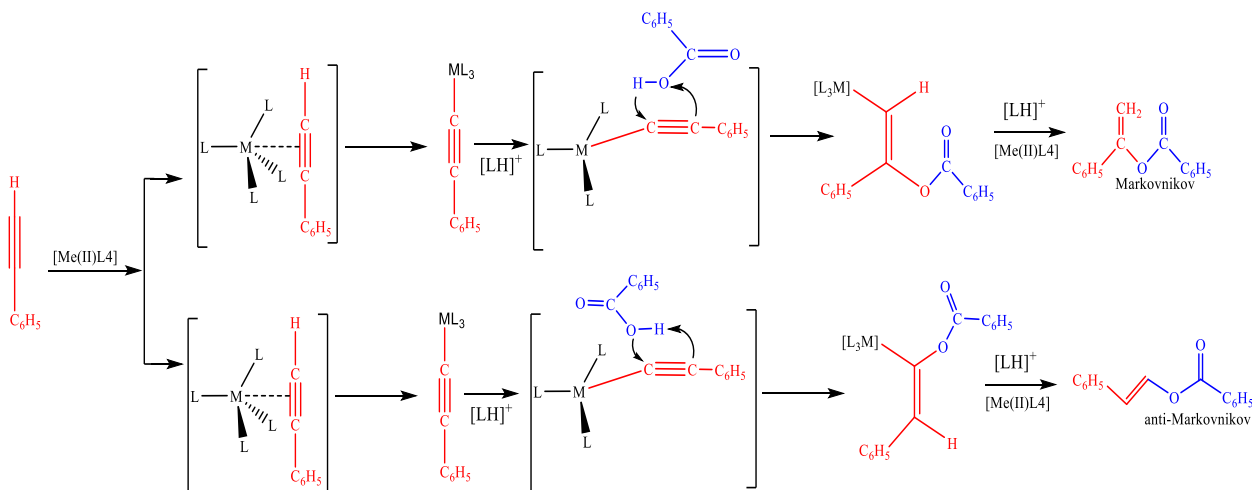
Karbon kislotalarni atsetilen bilan vinillash jarayoni qutbli aproton erituvchilar DMFA va DMSO ishtirokida amalga oshirildi. DMFAda DMSOga nisbatan vinil efirlar unumi nisbatan yuqori unum bilan hosil bo'lishi aniqlandi.

Aromatik karbon kislotalarning katalitik sistemalarda fenilatsetilen bilan reaksiyasi: Fenilatsetilenga aromatik karbon kislotalarning birikishidan vinil birikmalar sintezi jarayonlari $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_3(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ va $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)_4](\text{NO}_3)_2$ kompleks katalizatorlari ishtirokida amalga oshirilgan.

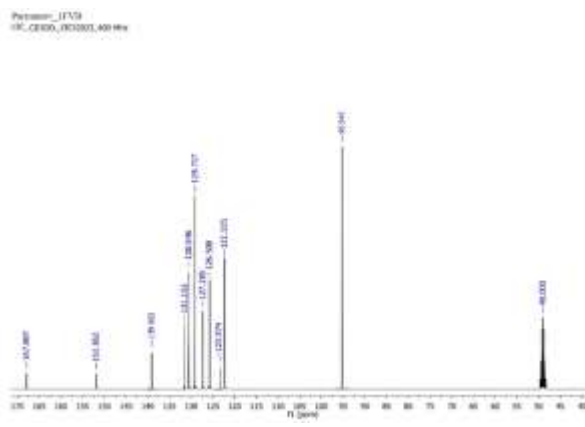
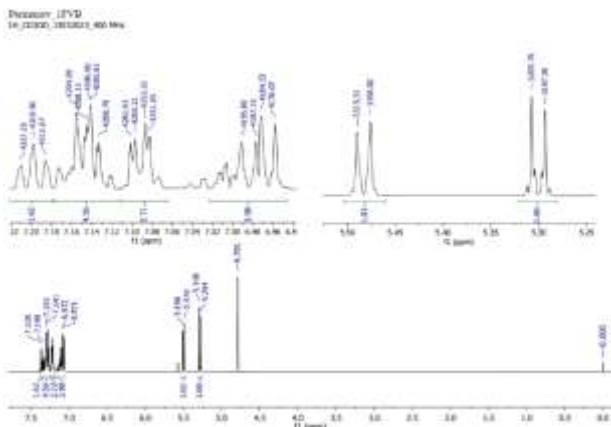
Benzoy kislota (**1**), 4-metilbenzoy kislota (**3**), 4-metoksibenzoy kislota (**4**), 2-brombenzoy kislota (**6**), 4-brombenzoy kislota (**7**) va 4-xlorbenzoy kislotalarning (**13**) fenilatsetilen bilan reaksiyasidan Markovnikov va anti-Markovnikov birikish mahsulotlari 1-fenilvinil benzoat (**33**), stiril benzoat (**34**), 1-fenilvinil-4-metilbenzoat (**35**), stiril-4-metilbenzoat (**36**), 1-fenilvinil-4-metoksibenzoat (**37**), stiril-4-metoksibenzoat (**38**), 1-fenilvinil-2-brombenzoat (**39**), stiril-2-brombenzoat (**40**), 1-fenilvinil-4-brombenzoat (**41**), stiril-4-brombenzoat (**42**), 1-fenilvinil-4-xlorbenzoat (**43**) va stiril-4-xlorbenzoatlar (**44**) sintez qilindi. Quyida benzoy kislota misolida reaksiya sxemasi keltirilgan.



Fenilatsetilenga karbon kislotalarning katalizator ishtirokida birikish mexanizm taklif qilindi. Reaksiyaning regiosektivligi metall ionining uchbog'ga kordinatsiyalanishiga bog'liq. Metall ionining alkin molekulasidagi ikkinchi uglerod atomiga kordinatsiyalanishi natijasida birinchi holatdagi (C_1) uglerod atomi qisman musbat zaryadlanadi. Karboksil ionining nukleofil birikish reaksiyasidan Markovnikov birikish mahsuloti hosil bo'ladi. Aksincha bo'lsa anti-Markovnikov birikish mahsuloti olinadi. Benzoy kislotaning fenilatsetilen bilan reaksiyasidan Markovnikov birikish mahsuloti 1-fenilvinil benzoat va anti-Markovnikov birikish mahsuloti stiril benzoat hosil bo'ladi.



Sintez qilingan vinil efirlarining tuzilishi IQ-, ^1H -, ^{13}C YaMR- va xromato-mass spektr tahlillari yordamida isbotlandi (5, 6-rasmlar).



5-Rasm. 33 ning ^1H YaMR-spektri

6-Rasm. 33 ning ^{13}C YaMR-spektri

Reaksiya toluol eritmasida $110\text{ }^\circ\text{C}$ haroratda, 24 soat davomida olib borildi. Boshlang'ich benzoy kislota va fenilatsetilen 1:1 mol nisbatda, katalizator esa boshlang'ich benzoy kislotaga nisbatan 1 mol % olindi (6-Jadval).

6-Jadval

Benzoy kislotaning fenilatsetilen bilan reaksiyasi

No	Katalizator	Umumiy unum, %	1-Fenilvinil benzoat unumi, %	Stiril benzoat unumi, %
1	$[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)_4](\text{NO}_3)_2$	67	80	20
2	$[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S})(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_2$	63	82	18
3	$[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	60	85	15
4	$[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	55	90	10

Olingan natijalardan ko'rinadiki, barcha kompleks katalizatorlar ishtirokidagi reaksiyalarda Markovnikov birikish mahsuloti 1-fenilvinil benzoat ko'proq miqdorda hosil bo'lishi kuzatildi. Katalizatorlarning faolligi va selektivligi ligandning metall ioni atrofida joylashuvi va egallagan fazoviy hajmiga bog'liq. Benzoy kislotaning tetrakis-(2-amino-5-etiltio-1,3,4-tiadiazol)-rux(II) dinitrat kompleks katalizator ishtirokida fenilatsetilen bilan reaksiyasida mahsulotning umumiy unumi 67% ni tashkil etdi.

Ishda mahsulot unumiga turli erituvchilar tabiati ta'sirlari $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)_4](\text{NO}_3)_2$ katalizatori ishtirokida tadqiq qilindi. Jarayonda uglerod tetraxlorid, toluol va siklogeksan kabi qutbsiz erituvchilar yuqori faollik nomoyon qildi. Reaksiya uglerod tetraxlorid, siklogeksan, toluol, TGF va dioksan eritmalarida $60\text{ }^\circ\text{C}$ va xar bir erituvchining qaynash haroratlarida olib borildi. Maximal unum toluol eritmasida ($110\text{ }^\circ\text{C}$) 67 % ni tashkil etdi. Siklogeksan eritmasida reaksiya Markovnikov birikishi bo'yicha borishi va umumiy unum 60 % ni, 1-fenilvinilbenzoatning unumi esa umumiy mahsulotga nisbatan 83% bo'lishi aniqlandi. Qutbliligi nisbatan yuqori bo'lgan erituvchilardan dioksan (43%), tetragidrofuran (40%) da mahsulotning umumiy unumi nisbatan kam bo'ldi.

Keyingi tadqiqotlarda reaksiya toluol eritmasida, $110\text{ }^\circ\text{C}$ haroratda, katalizator- 1 mol % $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)_4](\text{NO}_3)_2$ ishtirokida olib borildi. Fenilatsetilenning karbon kislotalar bilan vinil efirlar sintezida mahsulot unumi karbon kislotalarning tabiatiga bog'liq ekanligi aniqlandi. Vinil efirlar unumi $4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{COOH} < 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} < 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COOH} <$

4-Br-C₆H₄COOH < 2-Br-C₆H₄COOH kislotalar qatori tartibida ortib boradi. Karbon kislotaning kislotaligi reaksiyaning regioselektivligiga ta'sir qiladi. Karbon kislotaning kislotalilik xususiyati ortgan sari Markovnikov birikish mahsuloti ko'proq miqdorda hosil bo'ladi. Aksincha kislotalilik xususiyati kamaygani sari anti-Markovnikov birikish mahsuloti miqdori ortadi. Karbon kislota bilan fenilatsetilen reaksiyasida mahsulotlarning umumiy unumi **1** da 67% (80/20), **3** da 44% (65/35), **4** da 40% (60/40), **6** da 82% (85/15), **7** da 78% (82/18), **13** da 75% (80/20) ni tashkil etdi.

Mahsulot unumiga reaksiya davomiyligining ta'siri 12-48 soat oralig'ida tadqiq qilindi (7-jadval).

7-Jadval

Vinil efir unumiga reaksiya davomiyligi ta'siri (harorat 110 °C, erituvchi toluol, katalizator 1 mol % [Zn(C₄H₇N₃S₂)₄](NO₃)₂)

Karbon kislota	Mahsulot unumi, %			
	12 soat	24 soat	36 soat	48 soat
C ₆ H ₅ COOH	45 (78/22)	67 (80/20)	75 (81/19)	71 (82/18)
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ COOH	32 (64/36)	44 (65/35)	50 (66/34)	45 (65/35)
4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ COOH	30 (58/42)	40 (60/40)	44 (62/38)	42 (61/39)
2-Br-C ₆ H ₄ COOH	55 (82/18)	82 (85/15)	91 (86/14)	87 (84/16)
4-Br-C ₆ H ₄ COOH	52 (80/20)	78 (82/18)	86 (83/17)	83 (80/20)
4-Cl-C ₆ H ₄ COOH	50 (79/21)	75 (80/20)	83 (82/18)	80 (79/21)

Bunda reaksiya jarayoni 110 °C haroratda, 1 mol % [Zn(C₄H₇N₃S₂)₄](NO₃)₂ katalizator va erituvchi toluol muhitida 12 va 24 soat davomida olib borilganda, boshlang'ich fenilatsetilen va karbon kislota o'zaro to'liq reaksiyaga kirishmasdan qolganligi sababli mahsulot unumi past bo'lishi kuzatildi. Jarayon 36 soat davomida olib borilganda boshlang'ich moddalar toluol eritmasida reaksiya oxirigacha borganligini, 48 soat davomida amalga oshirilganida sistemada qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lishi natijasida vinil efirlar unumida kamayish kuzatildi.

Aromatik karbon kislota va fenilatsetilen asosida vinil birikmalar sintez qilish uchun boshlang'ich moddalarning mol miqdorlari ta'siri tahlil qilindi (8-jadval).

8-Jadval

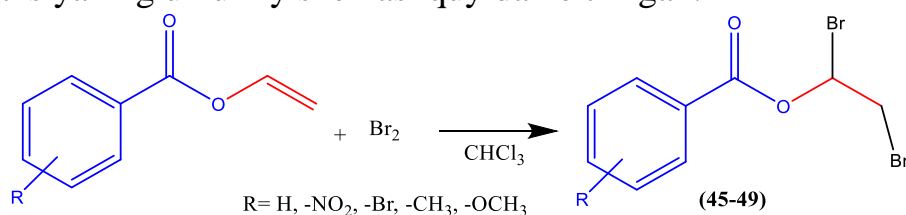
Vinil efir unumiga boshlang'ich moddalar miqdori ta'siri (reaksiya davomiyligi 36 soat, harorat 110 °C, erituvchi toluol, katalizator 1 mol % [Zn(C₄H₇N₃S₂)₄](NO₃)₂)

Fenilatsetilen : karbon kislota mol miqdori	Vinil birikmalarning umumiy unumi, %					
	1	3	4	6	7	13
3:1	60 (85/15)	37 (70/30)	32 (68/32)	72 (90/10)	72 (88/12)	67 (85/15)
2:1	67 (82/18)	43 (68/32)	36 (64/36)	87 (88/12)	78 (85/15)	75 (83/17)
1:1	75 (81/19)	50 (66/34)	44 (62/38)	91 (86/14)	86 (83/17)	83 (82/18)
1:2	62 (75/25)	45 (60/40)	35 (55/45)	79 (82/18)	73 (80/20)	71 (77/27)

Fenilatsetilen miqdori karbon kislotalarga nisbatan o'zaro ekvivalent miqdorda olinganda mahsulotning umumiy unumi yuqori, oraliq va qo'shimcha mahsulotlar esa past unumda hosil bo'lishi kuzatildi. Fenilatsetilenning miqdori

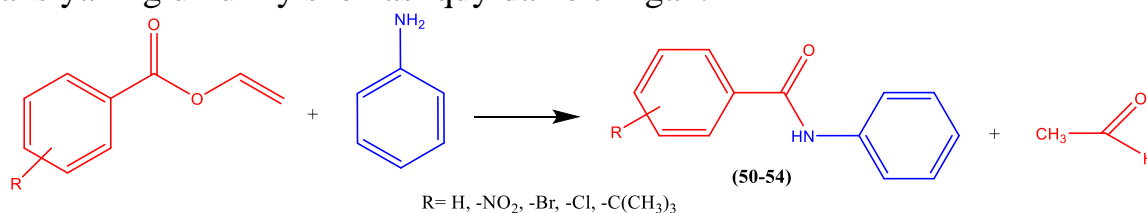
karbon kislota nisbatan 3:1 hamda 2:1 mol nisbatda olib borilganda, qo‘shimcha reaksiyalarning borishi natijasida umumiy unumning kamayishi kuzatildi.

Aromatik karbon kislota vinil efirlarini bromlash reaksiyasi: Ushbu ishda ayrim aromatik karbon kislota vinil efirlarini xloroform eritmasida bromlash reaksiyasi orqali dibromli birikmalar sintez qilindi. Aromatik karbon kislota vinil efirlaridan benzoy kislota vinil efiri (**16**), 4-metilbenzoy kislota vinil efiri (**18**), 4-metoksibenzo kislota vinil efiri (**19**), 4-brombenzoy kislota vinil efiri (**22**) va 4-nitrobenzoy kislota vinil efirlari (**25**) bilan bromning reaksiyasidan 1,2-dibrometilbenzoatlar – 1,2-dibrometil benzoat (**45**), 1,2-dibrometil-4-metilbenzoat (**46**), 1,2-dibrometil-4-metoksibenzoat (**47**), 1,2-dibrometil-4-brombenzoat (**48**) va 1,2-dibrometil-4-nitrobenzoatlar (**49**) sintez qilindi. Reaksiyaning umumiy sxemasi quyida keltirilgan.



Reaksiya 35 °C haroratda, 2 soat davomida olib borildi. Boshlang‘ich karbon kislota vinil efiri va brom 1:1 mol nisbatda olindi. Metil (-CH₃) va metoksi (-OCH₃) kabi elektron donor guruhlar brom ionining vinil guruhiga elektrofil birikish reaksiyasini osonlashtiradi, bu esa mahsulotning yuqori unum bilan olish imkonini beradi. Brom (-Br) va nitro (-NO₂) guruhlar kabi elektronakseptor guruhlar elektrofil birikish reaksiyasini kamaytiradi va mos ravishda mahsulot unumida pasayish kuzatiladi. Tanlangan vinil efirlarni bromlash reaksiyasi orqali 1,2-dibrometil benzoat (73%), 1,2-dibrometil 4-metilbenzoat (78%), 1,2-dibrometil-4-metoksibenzoat (80%), 1,2-dibrometil-4-nitrobenzoat (53%) va 1,2-dibrometil-4-brombenzoat (60%) lar sintez qilindi.

Aromatik karbon kislota vinil efirlarining anilin bilan amidlash reaksiyasi: sintez qilingan ayrim aromatik karbon kislotalarning vinil efirlarining anilin bilan amidlash reaksiyasi toluol eritmasida katalitik miqdorda trietilamin ishtirokida amalga oshirildi. Ushbu usul yordamida benzoy kislota vinil efirlari (**16**), 4-brombenzoy kislota vinil efiri (**22**), 4-nitrobenzoy kislota vinil efiri (**25**), 4-uchlamchi butilbenzoy kislota vinil efiri (**26**), 4-xlorbenzoy kislota vinil efiri (**28**) bilan anilinning reaksiyasidan aromatik karbon kislota amidlari- N-fenilbenzamid (**50**), 4-brom-N-fenilbenzamid (**51**), 4-nitro-N-fenilbenzamid (**52**), 4-uchlamchi butil-N-fenilbenzamid (**53**) va 4-xlor-N-fenilbenzamidlar (**54**) sintez qilindi. Reaksiyaning umumiy sxemasi quyida keltirilgan.



Reaksiya toluol eritmasida 60 °C haroratda, 4 soat davomida olib borildi. Boshlang‘ich karbon kislota vinil efiri va anilin 1:1 mol nisbatda olindi. Olingan natijalar jadvalda keltirilgan (9-jadval).

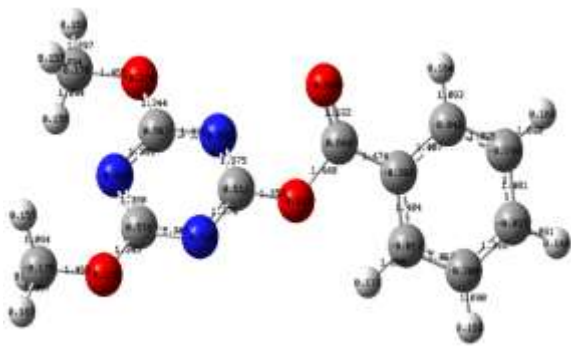
Aromatik karbon kislota vinil efirlarining anilin bilan amidlash reaksiyasi

№	Aromatik karbon kislota vinil efiri	Mahsulot unumi, %
1	$C_6H_5COOCH=CH_2$	65
2	$4-Cl-C_6H_4COOCH=CH_2$	70
3	$4-Br-C_6H_4COOCH=CH_2$	75
4	$4-NO_2-C_6H_4COOCH=CH_2$	80
5	$4-(CH_3)_3C-C_6H_4COOCH=CH_2$	60

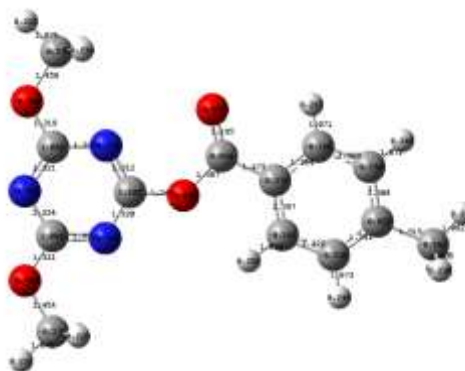
Olingan natijalardan ko‘rishimiz mumkinki, aromatik halqada o‘rinbosar tutmagan benzoy kislota vinil efiri bilan anilinning reaksiyasidan 65% unum bilan N-fenilbenzamid hosil bo‘ldi. Elektron akseptor (Cl, Br, NO₂) guruh karbonil guruhidagi uglerod atomining musbat zaryadini oshirib, amino guruhning nukleofil xujumini osonlashtiradi. Elektron donor (uchlamchi butil) guruh karbonil uglerodning elektrofilligini pasaytiradi va mahsulot unumida kamayish kuzatiladi.

Dissertatsiyaning **“Aromatik karbon kislota vinil efirlari sintezi kinetikasi, kvant-kimyoviy hisoblari, jarayonni matematik modellashtirish va ularni olish texnologiyasi”** nomli to‘rtinchi bobida aromatik karbon kislotalarning vinil efirlarini vinilatsetat, atsetilen va fenilatsetilendan sintez qilish jarayonida qo‘llanilgan boshlang‘ich va hosil bo‘lgan moddalarning kvant-kimyoviy hisoblashlari, vinil efirlar sintezi jarayoni kinetikasi o‘rganilgan, faollanish energiyasi qiymati hisoblab topilgan, tajriba natijalari matematik modellashtirilgan va matematik qayta ishlangan. Vinil efirlarni atmosfera sharoitida gomogen, geterogen-katalitik usullarda, katalizatorlar ishtirokida ishlab chiqarishning texnologik parametrlari aniqlangan hamda olish texnologiyasi va moddiy balansi keltirilgan.

Hozirgi kunda kvant-kimyoviy hisoblash usullari moddalarning elektron tuzilishini o‘rganish eng muhim va qulay usul hisoblanadi. Shulardan kelib chiqib, ishda foydalanilgan boshlang‘ich karbon kislotalar, reagentlar va reaksiya mexanizmlari o‘rganildi, kvant-kimyoviy hisoblashlari olib borildi. Molekulaning kvant-kimyoviy hisoblashlar Gaussian 09W, Gauss View 6.0.16 programmasida yarim emperik usulida to‘liq geometrik parametrlarni optimallashtirish bilan o‘rganildi. Vinilatsetat asosida vinil efir sintez qilishda karbon kislotaning 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin bilan hosil qilgan faol triazin efiri molekulasida zaryadlarning taqsimlanishi benzoy va 4-metilbenzoy kislotalar misolida quyida ko‘rib chiqildi (7, 8-rasmlar). O‘rganilgan molekulalarda zaryadlarning atomlarda taqsimlanishi shuni ko‘rsatdiki, benzoy kislota faol triazin molekulasida karboksil guruhi tarkibidagi uglerod atomining musbat zaryad qiymati 0.664 ga, kislorodning manfiy zaryad qiymati -0.431 ga teng. 4-Metilbenzoy kislota faol triazin efirida esa bu qiymatlar mos ravishda 0.994 va -0.805 ga teng. Shu sababli viniloksi ionining karbon kislota triazin faol efiriga nukleofil birikishi 4-metilbenzoy kislota faol triazin efirida osonroq ketishi aniqlandi.



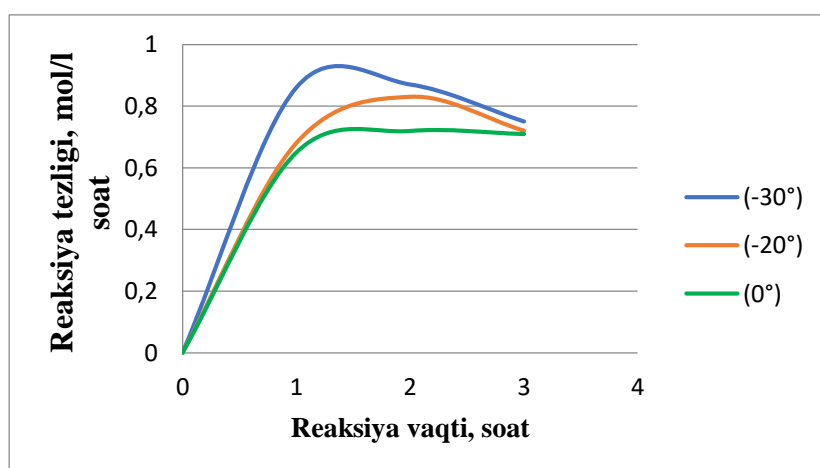
7-Rasm. Benzoy kislota faol triazin efiri molekulasida zaryadlarning taqsimlanishi



8-Rasm. 4-Metilbenzoy kislota faol triazin efiri molekulasida zaryadlarning taqsimlanishi

Fenilatsetilen va aromatik karbon kislota orasida rux va koboltning kompleks katalizatorlari ishtirokida boradigan reaksiyalarning kvant-kimyoviy hisoblashlari amalga oshirildi. Fenilatsetilen molekulasida zaryadlarning atomlarda taqsimlanishi shuni ko'rsatdiki, uch bog' tutgan uglerod atomlarining ikkinchi uglerod atomida manfiy zaryad qiymati yuqoriligi (-0.456) va tetrakis-(2-amino-5-etiltio-1,3,4-tiadiazol) - rux(II) dinitrat molekulasidagi rux ionining musbat zaryad qiymati (1.17) yuqoriligi sababli, fenilatsetilenning ikkinchi uglerod atomiga rux ioni kordinatsiyalanadi.

Kimyoviy jarayonlarni amalga oshirishda faollanish energiyasini aniqlash muhim ahamiyatga ega. Shuning uchun vinilatsetat asosida aromatik karbon kislotalarning vinil efirlari sintezining kinetikasi 4-uchlamchi butilbenzoy kislota vinil efiri misolida o'rganildi. 4-Uchlamchi butilbenzoy kislotalarning vinilatsetat bilan reaksiyasi rux triflat ishtirokida 2 soat davomida, 0, -20, va -30 °C harorat oraliklarida amalga oshirildi. Reaksiyaning o'rtacha reaksiya tezligi hisoblandi. Natijalarga asoslanib, 4-uchlamchi butil benzoy kislota vinil efiri unumiga reaksiya haroratiga bog'liqlik grafigi tuzildi (9-rasm).

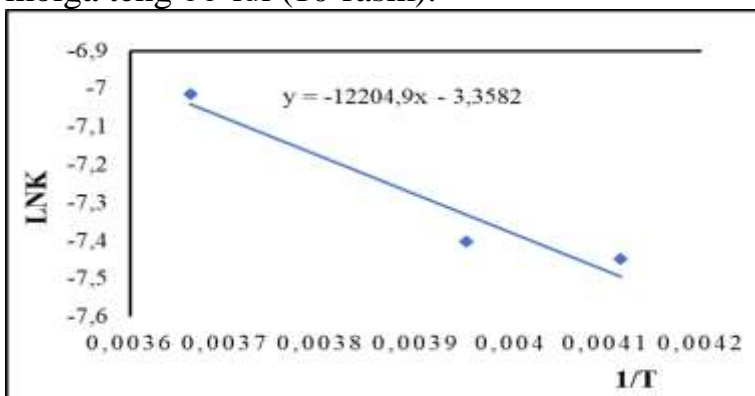


9-rasm. 4-Uchlamchi butilbenzoy kislota vinil efiri hosil bo'lish reaksiyasi o'rtacha tezligining harorat va reaksiya vaqtiga bog'liqligi

Vinilatsetatning 4-uchlamchi butilbenzoy kislota bilan vinilalmashinish reaksiyasi jarayonida olingan kinetik ma'lumotlardan foydalanib ushbu reaksiya uchun faollanish energiyasi hisoblandi.

Faollanish energiyalarini hisoblash uchun vinilalmashinish reaksiyasining tezlik konstantalarini logarifmik qiymatlarini haroratning teskari qiymatiga

bog‘liqlik grafiklari keltirilgan. Olingan kinetik natijalar asosida Arrenius usuli bo‘yicha faollanish energiyasi (E) hisoblandi, uning qiymati mos ravishda 101.4 kJ / molga teng bo‘ldi (10-rasm).



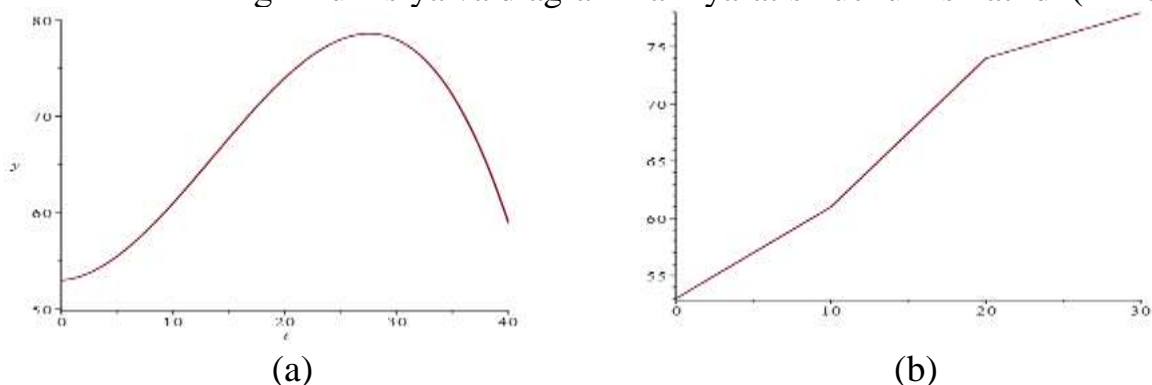
10-Rasm. Vinilatsetatning 4-uchlamchi butilbenzoy kislota bilan reaksiyasi aktivlik energiyasini hisoblash uchun $\ln k_2$ ning $1/T$ ga bog‘liqlik grafigi.

Hozirgi vaqtda matematik modellashtirishdan kimyoviy jarayonlarni oldindan tahmin qilish va jarayonning optimal sharoitlarini topishda keng foydalanilmoqda. Ishda vinilasetning 4-uchlamchi butilbenzoy kislota bilan vinilalmashinish reaksiyasi orqali vinil efir sintezi jarayonida olingan tajriba natijalarini kam sonli kvadratlar usulidan foydalangan holda matematik modellashtirish amalga oshirildi.

Jarayonni modellashtirish ikki bosqichda amalga oshirildi:

1. Tanlangan bog‘liqlikning namoyon bo‘lishini aniqlash.
2. $Y=f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)$ funksiyadagi bog‘liqlik koeffitsientini aniqlash, bunda bu bog‘liqlik boshlang‘ich funksiyadagi a_i parametrlari orqali chiqarilgan.

Reaksiyaning kinetik parametrlarini aniqlash uchun analitik funksiya va matematik model yaratildi. Olingan matritsalaridan foydalangan holda, Maple 18 dasturi vinil efir sintezida ishlatiladigan reagent mahsulot unumiga haroratning ta‘sirini ko‘rsatadigan funksiya va diagrammani yaratish uchun ishlatildi (11-rasm).

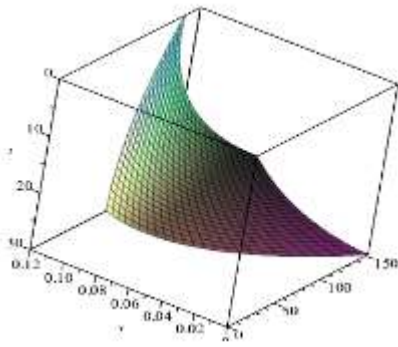


11-Rasm. Mahsulot unumiga haroratning ta‘sirini ko‘rsatadigan funksiya va diagramma

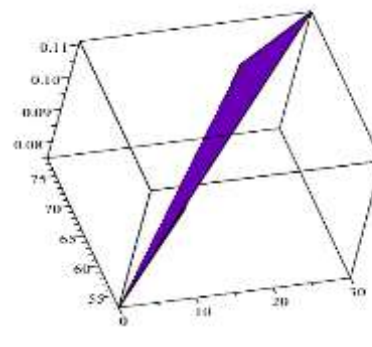
(a)-tajribada $plot(a \cdot t^3 + b \cdot t^2 + c \cdot t^1 + d, t = 320 \dots 450, y = 82 \dots 90)$

(b)-modellashtirilganda $plot([[0, 53], [10, 61], [20, 74], [30, 78]])$;

Shunday qilib, harorat va mahsulot unumiga bog‘liqlik funksiyalarini boshqaruvchi parametrlar o‘rnatildi. Olingan natijalarga ko‘ra jarayon uchun Mahsulot unumi va reaksiya o‘rtacha tezligi asosida natijalar ikonogrammasi tuzildi (12-rasm).



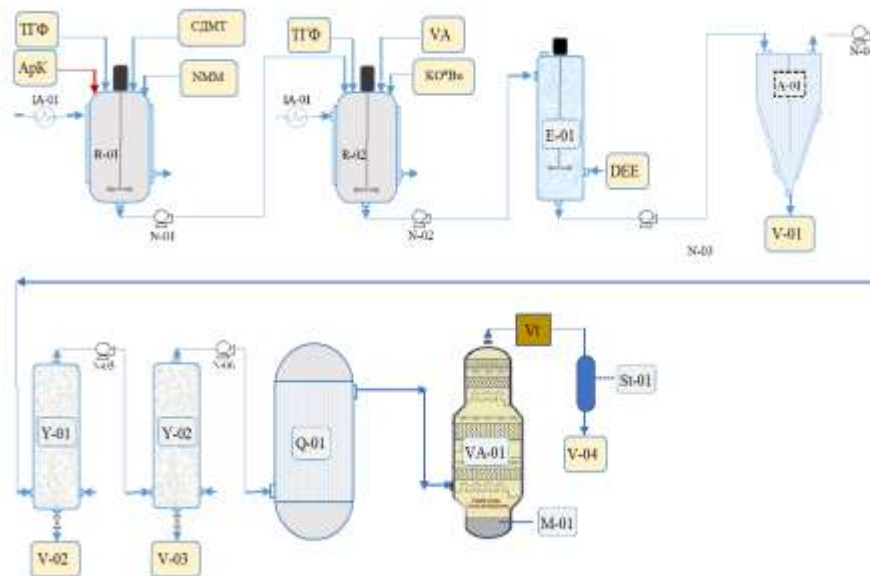
(a)



(b)

12-Rasm. Mahsulot unumi va reaksiya o'rtacha tezligiga bog'liqlik ikonogrammasi

Ushbu tadqiqot ishida vinilatsetat asosida aromatik karbon kislotalarning vinil efirlarini olish texnologiyasi yaratildi (13-rasm).



13-Rasm. Aromatik karbon kislota vinil efirlarini ishlab chiqarish qurilmasining prinsipial texnologik sxemasi

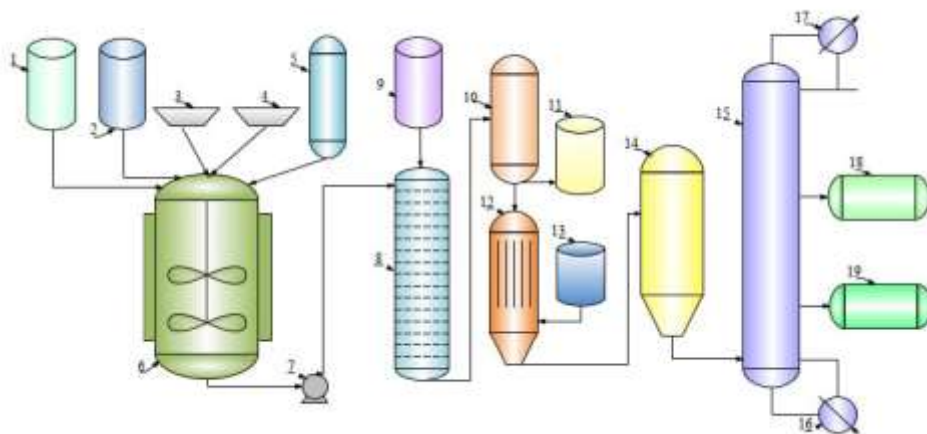
R-01, R-02– Sintez reaktorlari (5 m^3); IA-01 – issiqlik almashgich; N-01, N-02, N-03, N-04, N-05, N-06 nasoslar; Ye1-ekstraksiya kolonnasi; A-01 (1 m^3) – ajratgich; Y-01 (8 m^3), Y-02 (8 m^3)-skrubber; Q-01-quritgich; VA-01 vakuum ajratkich; V-01 ($0,2 \text{ m}^3$), V-02 ($0,5 \text{ m}^3$)– sig'implar; St-01 – sovitish tizimi.

Sintez jarayoni atmosfera bosimida, 0-(-30) °C haroratda davriy ravishda amalga oshiriladi. Bunda sovitish tizimi bilan jihozlangan reaktorga (R-01) maxsus naylar yordamida dastlabki moddalar: karbon kislota, 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin, N-metilmorfalin va erituvchi TGF yuklanadi. Reaktordagi xom ashyo 1 soat davomida, 0-5 °C haroratda atmosfera bosimida mexanik aralastirgich yordamida aralashiriladi. Shu bilan bir vaqtda sovitish tizimi bilan jihozlangan ikkinchi reaktorga (R-02) TGF da eritilgan kaliy uchlamchi butilat eritmasi yuborilib, -30 °C haroratgacha sovutiladi. So'ngra aralashmaga vinilatsetatning TGF dagi eritmasi sekinlik bilan yuborilib, 30 min. davomida aralashiriladi. So'ngra birinchi reaktordagi hosil bo'lgan kislotaning faol triazin efirini o'z ichiga olgan reaksiyon aralashma N-01 nasos bilan ikkinchi reaktorga

(R-02) yuboriladi va 2 soat davomida aralashiriladi. Sintez jarayoni tugagach, ikkinchi reaktordagi reaksiyon aralashma IA-01 issiqlik almashgich orqali hona haroratigacha (25 °C) sovitiladi va N-02 nasos orqali ekstraksiya kolonnasiga yuboriladi. Ekstraksiya kolonnasida reaksiyon aralashma dietil efir yordamida ekstraksiya qilinadi va N-03 nasos orqali ajratish kolonnasiga o'tkaziladi. Yuqori efirli qatlam qismida karbon kislota vinil efiri, butilasetat efiri, sirka aldegid va kam miqdorda reaksiyaga kirishmagan dastlabki karbon kislota mavjud bo'ladi. Ajratish jarayonida TGF da erigan pastki qatlamda karbon kislota ning triazin faol efiri, 2-gidroksi-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin, N-metilmorfalin va qo'shimcha hamda reaksiyaga kirishmagan moddalar fraksiyalarga ajratilib qaytadan reaktorga yuboriladi.

4-Uchlamchibutil benzoil kislota vinil efiridan 1000 kg ishlab chiqarish uchun xomashyo, materiallar sarfi va material balansi, jarayon sxemasi, asosiy xomashyo, yordamchi materiallar va energoresurslar yillik sarf me'yorlari, iqtisodiy samaradorlik hisoblandi. 4-Uchlamchibutil benzoil kislota vinil efiri ishlab chiqarishning bir martalik texnologik reglamenti ishlab chiqildi.

Tadqiqot ishida aromatik karbon kislotalarni atsetilen bilan gomogen-katalitik usulda vinillash reaksiyasi orqali tegishli karbon kislota vinil efirlarini ishlab chiqarish ustida tadqiqotlar olib borildi. Bunda mavjud texnologik jarayonlarni takomillashtirish orqali karbon kislota vinil efirlari ishlab chiqarildi (14-rasm).



14-Rasm. Aromatik karbon kislota vinil efirlarini ishlab chiqish texnologik sxemasi

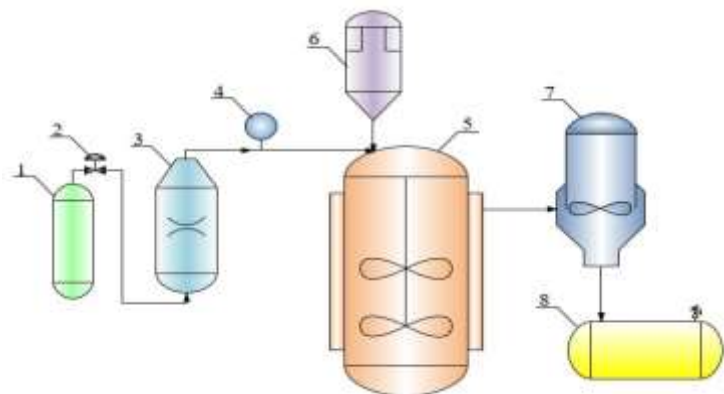
1,2,9- Boshlang'ich karbon kislota va erituvchilar uchun rezervuarlar; 3, 4 – katalizator uchun bunker; 5 – atsetilen balloni; 6 – reaktor; 7, 16,17-nasos; 8 – ekstraktor; 10 – separator; 11-reaksiyon aralashma qoldig'i uchun rezervuar;

12-skrubber; 13-yuvish eritmalari uchun rezervuar; 14 – quritgich; 15 – rektifikatsiya kolonnasi; 18 – qo'shimcha mahsulotlar uchun idish; 19 – aromatik karbon kislota vinil efirlari uchun idish.

Jarayonda hosil bo'ladigan qo'shimcha va chiqindi mahsulotlarni qaytadan sistemaga kiritish orqali atrof muhitga chiqadigan zaharli gazlar, chiqindi va qoldiq mahsulotlar miqdori kamaytirildi. Shuningdek, jarayonning atmosfera bosimida olib borilishi, faolligi yuqori bo'lgan arzon va maxalliy katalizatorlarni qo'llash, kam

energiya talab qiladigan texnologik qurilmalardan foydalanish hisobiga mahsulot tannarxining kamayishiga, samaradorlik va resurs tejamkorlikga erishildi.

Aromatik karbon kislotalarini geterogen–katalitik usulda vinillash vertikal joylashgan, kvarsdan qilingan reaktorda amalga oshiriladi. Foydalanilgan qurulma sxemasi quyida keltirilgan (15-rasm).



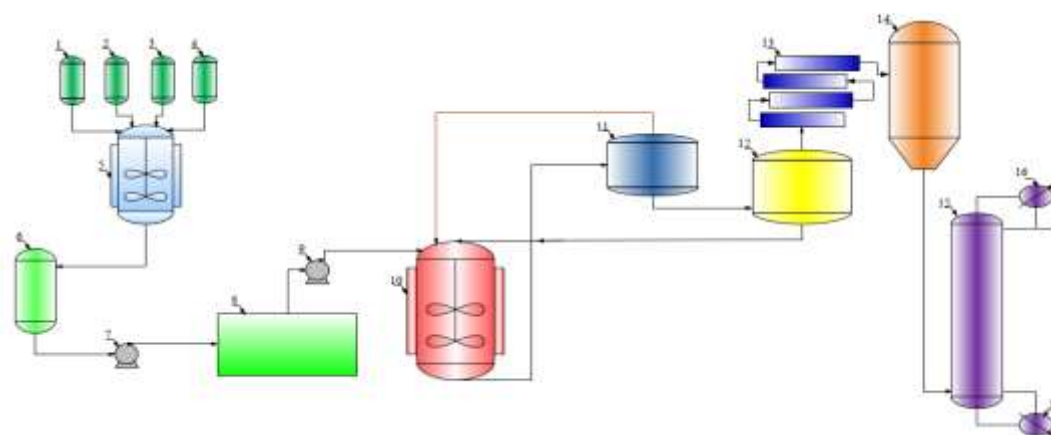
15-Rasm. Aromatik karbon kislotalarini geterogen-katalitik usulda vinillash qurulmasining sxemasi

1. Atsetilen ballon
2. Gaz o'Ichagich
3. Atsetilenni tozalash skrubberi
4. Reometr
5. Reaktor
6. Dozator
7. Sovitgich
8. Yig'gich.

Atsetilen gazi ballondan (1) tozalash qurilmasi (3) va reometr (4) orqali reaktorga (5) beriladi. Aromatik karbon kislota esa erituvchida eritilib dozator (6) yordamida reaktorga beriladi. Erituvchi sifatida qutbli erituvchilardan DMFA va DMSO lardan foydalanildi. Reaktorning yuqori qismi, katalizator yuzasida inert qatlam (forfor bo'laklari) joylashgan. Reaktor harorati termopara yordamida nazorat qilinadi, reostat yordamida esa boshqariladi. Hosil bo'lgan mahsulot sovitgich (7) orqali o'tish jarayonida soviydi. Suyuq modda yig'gichga (8) yig'iladi, gaz holatdagi moddalar esa gazgolderda yig'iladi, tozalanib sistema qayta kiritiladi. Yig'gichda hosil bo'lgan suyuq holdagi katalizat analiz qilinadi. Aromatik karbon kislotalarni atsetilen bilan geterogen-katalitik sistemada vinillash reaksiyasining barcha texnologik parametrlari o'rganildi.

Fenilatsetilen va aromatik karbon kislotalarning katalizator ishtirokida reaksiyasi asosida Markovnikov va anti-Markovnikov birikish mahsulotlari 1-fenilvinil benzoat; 1-fenilvinil-4-metilbenzoat; 1-fenilvinil-4-brombenzoat; 1-fenilvinil-2-brombenzoat; 1-fenilvinil-4-metoksibenzoat; 1-fenilvinil-4-xlorbenzoat va stiril benzoatlar kabi aromatik karbon kislotalarning vinil birikmalarini ishlab chiqarish texnologiyalari yaratildi (16-rasm).

Dastlab fenilatsetilen, karbon kislota, katalizator va erituvchi joylashtirilgan konteynerlardan (1-4) monometrlar orqali boshqarilib bir xil miqdorda 0.15 soat davomida po'latdan tayyorlangan trubalar orqali saturatorga (5) yuboriladi va ular mexanik meshalka yordamida aralashtiriladi. Saturatorga joylashtirilgan reagentlar 0,25 soat davomida aralashtirilib turiladi va aralashma bufer rezervuar (6) ga yuborilib ma'lum muddatda tindiriladi. Tindirilgan aralashma nasos (7) yordamida oraliq rezervuar (8) ga joylanadi va nasos (9) orqali reaktor (10) ga yuboriladi. Reaktorda sistema mexanik meshalka yordamida 110 °C haroratda 24 soat davomida aralashtiriladi. Reaktorda hosil qilingan aralashma separator (11) ga yuboriladi. Separatorda ajratib olingan organik moddalar qismi dietilefir yordamida ekstraktor kolonnasida (12) ekstraksiya qilinib ajratib olinadi.



16-Rasm. Fenilatsetilen va karbon kislota asosida aromatik karbon kislotalarning vinil birikmalarini olish texnologiyasi

1, 2, 3, 4 – rezervuarlar; 5 – saturator; 6,8 – rezervuar; 7,9 – nasoslar; 10 – reaktor; 11 – separator; 12 – ekstraktor; 13 – yuvish kolonnalari; 14 – quritish kolonnasi; 15 – rektifikatsiya kolonnasi; 16-Markovnikov birikish mahsuloti fraksiyasi uchun sig‘im; 17-anti-Markovnikov birikish mahsuloti fraksiyasi uchun sig‘im.

Dissertatsiyaning “**Aromatik karbon kislota vinil efirlarining qo‘llanilishi**” nomli beshinchi bobida sintez qilingan vinil efirlarning qo‘llanilish sohalari o‘rganilgan. Sintez qilingan vinil efirlarni neft-gaz sanoati metall qurilmalari korroziyasini keltirib chiqaruvchi va neft parchalovchi: *Desulfovibrio sp*, *Acinetobacter sp*, *Micrococcus album*, *Rhodococcus terrae*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Acetoanaerobium noterae*, *Desulfotomaculum sp* kabi mikroorganizmlarga qarshi ingibitorlik faolligi O‘zR FA Mikrobiologiya institutining “Sanoat mikrobiologiyasi” laboratoriyasida o‘rganildi. Natijada 4-uchlamchi butilbenzoy kislotaning vinil efiri, 4-brombenzoy kislotaning vinil efiri va 4-xlorbenzoy kislotaning vinil efirlari metall qurilmalarida biokorroziya jarayonini keltirib chiqaruvchi mikroorganizmlar-bakteriya va zamburug‘larga qarshi faol ingibitor ekanligi aniqlandi.

Sintez qilingan vinil efirlar neft va gaz qazib olish hamda uni qayta ishlash sanoati po‘lat konstruksiyalari korroziyasiga qarshi ingibitorlar sifatida sinovdan o‘tkazildi. Vinil efirlarining 0.001% eritmasi ingibitor sifatida 20 °C da ximoyalash darajasi 86.8% gacha bo‘lishi aniqlandi.

Aromatik karbon kislota vinil efirlarining *fusarium oxysporum* va *aspergillus niger* o‘simlik patogen zamburug‘lariga qarshi faolligi o‘rganildi. Eng yuqori fungitsidlik faollik 0.001% konsentratsiyada **22** (4-brom benzoy kislota vinil efiri) va **28** (4-xlor benzoy kislota vinil efiri) moddalarida kuzatildi. 4-Brombenzoy kislotaning vinil efiri 0.001% konsentratsiyada *Fusarium oxysporum* va *Aspergillus niger* zamburug‘lariga nisbatan 93.3 va 100 % fungitsidlik faollik ko‘rsatdi, bu esa mos ravishda nazorat variantidan 13.3 % va 6.7 % ga oshdi. 4-Xlorbenzoy kislota vinil efirida bu qiymat ikkala holatda xam 93.3% ni tashkil etib, *Fusarium oxysporum* o‘simlik zamburug‘ida nazoratga nisbatan 13.3 % ga oshdi, *Aspergillus niger* zamburug‘ida esa nazorat bilan bir xil qiymatni tashkil etdi.

XULOSA

1. Ilk bor aromatik karbon kislotalar va vinilatsetatni 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin faollashtiruvchi va reagentlar- $Zn(OTf)_2$, 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, KO^tBu, BuLi ishtirokidagi reaksiyasi orqali vinil efirlar sintez qilish usuliga O'zbekiston Respublikasi patenti olingan. Mahsulot unumiga turli omillar ta'siri aniqlangan, maqbul sharoitlar topilgan, reaksiya borish mexanizmi taklif etilgan.

2. Ilk bor aromatik karbon kislotalarni gomogen-katalitik sharoitda Lyuis kislotalari $Zn(CH_3COO)_2$ va $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ ishtirokida, geterogen-katalitik sharoitda esa $Zn/SiOC$, $ZnO/SiOC$ va $Ni/SiOC$ nanotuzilishli katalitik sistemalarda atsetilen bilan vinillash reaksiyasi orqali vinil efirlar sintez qilish usullari ishlab chiqilgan, jarayonlar borishi optimallashtirilgan.

3. Ilk bor ayrim aromatik karbon kislotalarni fenilatsetilen bilan reaksiyasi kompleks katalizatorlar $[Co(C_3H_5N_3S_2)_2(CH_3COO)_2]$, $[Zn(C_4H_7N_3S)_3(OH_2)](NO_3)_2$, $[Zn(C_4H_7N_3S)_2(CH_3COO)_2]$ va $[Zn(C_4H_7S_2)_4](NO_3)_2$ ishtirokida amalga oshirilgan. Jarayonda Markovnikov va anti-Markovnikov birikish mahsulotlari hosil bo'lishi aniqlangan, reaksiya mexanizmi taklif etilgan.

4. Ayrim aromatik karbon kislota vinil efirlarini bromlash reaksiyasi orqali dibromli birikmalar sintez qilingan. Mahsulot unumiga aromatik halqada joylashgan o'rinbosarlarning tabiati ta'siri aniqlangan. Vinil efirlar bilan brom reaksiyasidan 1,2-dibrometilbenzoatlar – 1,2-dibrometilbenzoat (73%), 1,2-dibrometil-4-metilbenzoat (78%), 1,2-dibrometil-4-metoksibenzoat (80%), 1,2-dibrometil-4-nitrobenzoat (53%) va 1,2-dibrometil-4-brombenzoat (60%) sintez qilingan.

5. Aromatik karbon kislotalarning vinil efirlarini anilin bilan amidlash reaksiyasi orqali N-fenilbenzamidlar sintez qilingan. Mahsulot unumiga aromatik halqada joylashgan o'rinbosarlarning tabiati ta'siri aniqlangan va aromatik karbon kislota amidlari: 4-brom-N-fenilbenzamid (75%), 4-xlor-N-fenilbenzamid (70%), 4-uchlamchi butil-N-fenilbenzamid (60%), 4-nitro-N-fenilbenzamid (80%), N-fenilbenzamid (65%) sintez qilingan.

6. Sintez qilingan vinil efirlar va ular asosida olingan 1,2-dibrometilbenzoat hamda N-fenilbenzamidlar tozaligi, tuzulishi va tarkibi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida aniqlangan, reaksiya mexanizmlari taklif qilingan, qo'llanilgan birikmalarning kvant-kimyoviy hisoblashlari amalga oshirilgan, jarayon matematik modellashtirilgan va tajriba natijalari matematik qayta ishlangan.

7. Vinil efirlarni gomogen va geterogen-katalitik usullarda sintez qilish texnologik parametrlari aniqlangan, ularni olishni bir martalik texnologik reglamenti ishlab chiqilgan. 4-Uchlamchi butilbenzoy kislota vinil efiri ishlab chiqarishning iqtisodiy samaradorligi hisoblangan va tonnasiga 180 mln. so'm ekanligi asoslangan.

8. Sintez qilingan vinil efirlarini neft-gaz sanoati metall qurilmalari korroziyasini keltirib chiqaruvchi va neft parchalovchi bakteriya shtammlari hamda o'simlik patogen zamburug'lariga qarshi biologik faolligi aniqlangan va qo'llashga tavsiya etilgan.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ НА ОСНОВЕ НАУЧНОГО СОВЕТА
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ПАРМАНОВ АСКАР БАСИМОВИЧ

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ
АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

02.00.14 – Технология органических веществ и материалов на их основе

**АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Ташкент – 2024

Тема диссертация доктора химических наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан под номером B2024.3.DSc/K200.

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета www.ik-kimyo.nuuz.uz и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziyounet.uz.

Научный консультант: Нурманов Сувонкул Эрханович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Максумов Абдухамид Гафурович
доктор химических наук, профессор
Матчанов Алимджон Давлатбоевич
доктор химических наук, профессор
Адилов Равшан Иркинович
доктор технических наук, профессор

Ведущая организация: Ташкентский государственный
технический университет

Защита диссертации состоится « 21 » декабря 2024. в 9⁰⁰ часов на заседании разового научного совета на основе Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (99871) 246-07-88, факс: (+99824) 246-02-24. E-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирована за № 153). Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24; e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz

Автореферат диссертации разослан « 6 » декабря 2024 г.
(реестр протокола рассылки № 34 « 5 » декабря 2024 г.)


З.А.Сманова
председатель разового Научного совета по
присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор


Н.Х.Кутлимуротова
председатель разового Научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор


А.К. Абдушукуров
председатель Научного семинара при разовом
Научном совете по присуждению ученых
степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (Аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Сегодня с развитием промышленности в мире возрастает спрос на использование материалов на основе органических соединений в сферах фармацевтики, электротехники, косметики, радиохимии, строительства, авиации. Особое практическое значение имеют виниловые эфиры ароматических карбоновых кислот потому, т.к. на их основе получают новые фунгициды, стимуляторы, антибиотики, гормоны, полимеры, пластмассы и биоматериалы, покрытия, изделия медицинского назначения, клеи.

В настоящее время проводятся исследования по синтезу виниловых эфиров карбоновых кислот из винилацетата, ацетилена и фенилацетилена с использованием гомогенных и гетерогенных каталитических систем, разработке технологий, их совершенствованию и определению областей применения. Важным научным аспектом является разработка высокоэффективных методов повышения урожайности продукции, а также технологий получения биоцидов для защиты от биокоррозии, биостимуляторов, дефолиантов, ингибиторов коррозии и фунгицидов на основе полученных веществ.

В нашей республике в последние годы проводятся широкомасштабные мероприятия по организации научных исследований в области производства новых типов продукции в химической промышленности и обеспечению местного рынка химическими препаратами, которые могут заместить импорт. В результате достигнуты значительные результаты в получении конкурентоспособных продуктов на основе органического синтеза из натурального сырья. В стратегии развития Узбекистана обозначены важные задачи по «дальнейшему развитию потенциала местных отраслей промышленности с полным использованием имеющихся возможностей и внедрению стандартов, соответствующих внешнему рынку и международным требованиям»⁴. В связи с этим особое значение приобретают исследования, направленные на ускорение разработки технологии синтеза виниловых эфиров с использованием каталитических систем, синтез виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот из винилацетата, ацетилена и фенилацетилена на основе местного сырья.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных указом Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 г. № УП-60 «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», Постановлениями Президента Республики Узбекистан № ПП-5953 от 2 марта 2020 года «О государственной программе по реализации в Год развития науки, просвещения и цифровой экономики», УП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по дальнейшему совершенствованию развития химической промышленности в Республике Узбекистан», УП-3479 от 17 января 2018 года «О мерах по стабильному обеспечению отраслей экономики страны продукцией и сырьем,

⁴Постановление Правительства Республики Узбекистан от 28 января 2022 года №ПП-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы».

пользующихся повышенным спросом», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Узбекистана VII «Химическая технология и нанотехнология».

Обзор зарубежных исследований по теме диссертации⁵.

На сегодняшний день в ведущих научных центрах и высших учебных заведениях мира проводятся научные исследования, направленные на синтез виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот с различными заместителями, расширение ассортимента различных соединений на их основе, внедрение технологий производства, в том числе Массачусетском технологическом институте, Калифорнийском университете, Беркли (США), факультете химии и прикладных биологических наук (Швейцария), Институте исследований полимеров Макса Планка (Германия), университете и технологическом институте Токоху (Япония), Шанхайском институте Органической химии (Китай), Сибирском отделении РАН, Российском государственном университете имени Губкина и Национальном университете Узбекистана (Узбекистан). Обширные исследования и проекты по производству и коммерциализации виниловых эфиров в промышленности осуществляют компании BASF и Evonik Industries (Германия), а также DuPont (США) по промышленному применению виниловых эфиров. Кроме того, связь С–Н, которая важна для синтеза виниловых эфиров, была идентифицирована различными совместными исследовательскими центрами, включая Сеть Активации С–Н (С–HAN), Европейскую федерацию полимеров (EPF) и Исследования Центра селективной функционализации С–Н (CCNF), направленные на активацию и полимеризацию, проводятся в международных научных центрах, включая многие университеты. В число этих международных научных организаций входят научно-исследовательские учреждения Европы, Северной Америки, США и Азии. Одним из известных исследователей в этой области являются профессор Роберт Х. Граббс (Калифорнийский технологический институт, США) в области клик-химии, связанной с реакциями окисления и синтезом виниловых эфиров и профессор К. Барри Шарплесс (Scripps Research, США) получившие Нобелевскую премию за исследования по метатезису олефинов и синтезу виниловых эфиров.

Степень изученности проблемы. Исследования и разработки по химии, физике, технологии и применению виниловых эфиров карбоновых кислот быстро развиваются.

A.Nakamura, H.Nakagawa, T.Ueyama, R.Jiang,, K.Ishihara, J.F.Chen, L.J.Goossen, V.Cadierno, S.Karabulut, T.K.Zimmermann, M.Rotem и другие специалисты проводят научные исследования в этом направлении за рубежом. В результате систематического анализа влияния реагентов, субстратов,

⁵ Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации подготовлен на основе <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com> и других источников.

растворителей, количества и природы катализаторов, температуры, продолжительности реакции были определены оптимальные условия проведения процесса и на основе этого достигнуто увеличение выхода продуктов. В частности, научная группа Ruihang Jiang синтезировала виниловые эфиры ароматических карбоновых кислот с различными заместителями в молекуле посредством реакции винилового обмена из винилацетата. В результате нуклеофильного присоединения винилацетата к комплексам ароматических карбоновых кислот с $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ с высоким выходом был синтезирован виниловый эфир. Научные работы U.Repre, В.А.Трифимов и J.J.Keijsper посвящены синтезу виниловых эфиров карбоновых кислот на основе каталитических систем, F.M.Kimmix создал технологию синтеза бензойной кислоты из ацетиленом гетерогенно-каталитическим методом с использованием платинового катализатора, E.Drent синтезировал виниловые эфиры под высоким давлением с присутствием разветвленных карбоновых кислот и катализаторов солей рутения, кадмия, меди и ацетилена; китайский ученый Jun Gao синтезировал винилбензоат на углероде, который способствовал синтезу винилацетата посредством реакции винилового обмена в присутствии платиновых катализаторов, E.T. Tostenson синтезировал нанокмозиты углеродные нанотрубки/виниловый эфир, M.L.Devis исследовал процесс циклопропилирования виниловых эфиров, полимеризацию виниловых эфиров; S.Harrison, Sh. Jasavl изучали процесс разложения смол на основе виниловых эфиров.

В республике научные исследования в области химии ацетиленовых соединений проводили ученые, в том числе Т.С. Сирлибоев, создавший основные теоретические закономерности химических процессов на основе ацетилена. Под руководством Д.А. Юсупова были синтезированы новые комплексы, ионообменные смолы, солевой слой и ингибиторы коррозии на основе ацетиленовых углеводородов и освоено их применение в промышленности, а под руководством А.Г. Махсумова синтезированы сложные гетероциклические соединения различного строения на основе пропаргилового спирта и определены области их применения в медицине. А. Икромов добился увеличения выхода продуктов за счет использования различных гетерогенных каталитических систем в химии ацетиленовых углеводородов. С.Э. Нурманов исследовал процесс каталитической винилирования органических веществ, содержащих активный водород и его технологические параметры. О.Э. Зиядуллаевым различными методами синтезированы ароматические ацетиленовые спирты и их виниловые эфиры. Однако, синтезы виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот в присутствии 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триамина на основе винилацетата, ацетилена и фенилацетилена не проводились.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.

Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана в рамках фундаментальных и прикладных проектов по темам MU-FZ-20171025111

«Научные основы винилирования карбоновых кислот и свойства полученных соединений» (2018-2019 гг.), OT-F-7-52 «Закономерности взаимодействия и реакционной способности органические и неорганические соединения различной природы а также получения новых соединений комплексной свойствами» (2017-2020 гг.), FL-7923051904 «Синтез, структура и электронные свойства наноразмерных катализаторов и их носителей для получения виниловых соединений» (2024-2025 гг.) выполняемые в рамках фундаментальных и прикладных проектов.

Целью исследования является разработка новых методов синтеза виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот, создание технологий их получения и определение областей применения.

Задачи исследования:

синтез виниловых эфиров различных замещенных ароматических карбоновых кислот из винилацетата в присутствии трифторметансульфо кислоты цинка (цинк трифлат, $Zn(OTf)_2$), 3,3'-дифенилбинафтолдилития ($3,3'-Ph_2BINOL-2Li$), бутиллития ($BuLi$) и третичных бутилатных систем калия (KO^tBu) в присутствии 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триамина;

синтез виниловых эфиров винилированием ароматических карбоновых кислот ацетиленом в гомогенных и гетерогенно-каталитических условиях, определение и систематический анализ влияния температуры, продолжительности реакции, природы растворителей, исходных материалов и катализаторов на процесс;

изучение реакции ароматических карбоновых кислот с фенилацетиленом, влияния температуры, продолжительности реакции, количества и природы растворителей, катализаторов, исходных веществ на ход химических реакций, предложение их механизмов, изучение свойств синтезированных соединений физико-химическими методами, выполнение квантово-химические расчетов с использованием современных компьютерных программ;

проведение процесса синтеза 1,2-дибромэтилбензоатов и N-фенилбензамидов реакциями бромирования и амидирования некоторых синтезированных виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот;

доказательство структуры синтезированных соединений с использованием современных физико-химических методов исследования, проведение и анализ квантово-химических расчетов, математическое моделирование и обработка результатов экспериментов;

разработка экономически эффективных, экологически безопасных, безотходных, энергосберегающих и ресурсосберегающих технологий производства синтезированных виниловых эфиров;

исследование ингибирующих свойств синтезированных виниловых эфиров в отношении микроорганизмов в нефти, вызывающих биокоррозию металлических конструкций, и изучение их активности в отношении патогенных грибов растений.

Объектами исследования являлись различные замещенные ароматические карбоновые кислоты и их виниловые эфиры, процессы

винилирования с ацетиленом и фенилацетиленом, реакции винил-обмена на основе винилацетата, реакции бромирования и амидирования, их биологическая активность, моделирование процессов и разработка технологии.

Предметом исследования являлись ароматические карбоновые кислоты, сложные виниловые эфиры на их основе, ацетилен, фенилацетилен, винилацетат, 1,2-дибромэтилбензоат, N-фенилбензамид, катализаторы, гомогенный и гетерогенный катализ, технологии получения виниловых эфиров, микроорганизмы, биоциды и ингибиторы.

Методы исследования. При проведении научных исследований используются методы гомогенно- и гетерогенного катализа, ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, а также методы квантово-химических расчетов, математического моделирования и математической обработки.

Научная новизна результатов исследования:

впервые были синтезированы виниловые эфиры различных замещенных ароматических карбоновых кислот из винилацетата в присутствии 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазина с использованием каталитических систем $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, 3,3'- Ph_2BINOL -2Li, BuLi, KO^tBu и установлено что в порядке 3,3'- Ph_2BINOL -2Li, BuLi, KO^tBu , $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ выход виниловых эфиров увеличивается;

реакция винилирования ароматических карбоновых кислот ацетиленом проведена в гомогенных каталитических условиях в присутствии катализаторов Льюиса: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ZnCl_2 , CrCl_3 , FeCl_3 и AlCl_3 , а также в гетерогенных каталитических условиях с использованием наноструктурированных каталитических систем на основе оксикарбида кремния: цинка/оксикарбида кремния (Zn/SiOC), оксида цинка/оксикарбида кремния (ZnO/SiOC) и никеля/оксикарбида кремния (Ni/SiOC). В результате с более высокими выходами синтезированы виниловые эфиры в каталитических системах $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{AlCl}_3/\text{DMCO}$ и $\text{Zn}/\text{SiOC}/\text{DMFA}$;

впервые реакциями фенилацетилена с избранными ароматическими карбоновыми кислотами были получены диацетато-ди (2-амино-5-метилтио-1,3,4-тиадиазоло) кобальт(II) ($[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$), аква-трис (2-амино-5-динитрат этил-1,3,4-тиазол) цинка(II) ($[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_3(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_2$), бис(2-амино-5-этил-1,3,4-тиадиазол) диацетатоцинк(II) ($[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$) и тетракис-(2-амино-динитрат 5-этилтио-1,3,4-тиадиазол)цинка(II) ($[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)_4](\text{NO}_3)_2$) с использованием сложных каталитических систем, выход виниловых эфиров был высоким в присутствии $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)_4](\text{NO}_3)_2$;

бромированием и амидированием виниловых эфиров некоторых ароматических карбоновых кислот анилином синтезированы 1,2-дибромэтилбензоаты и N-фенилбензамиды и предложены механизмы реакций;

определены физико-химические константы и квантово-химические параметры виниловых эфиров и полученных на их основе

1,2-дибромэтилбензоатов и N-фенилбензамидов, доказана их чистота хроматографическими и спектроскопическими методами, разработана технология синтеза и проведено математическое моделирование процессов;

определены ингибирующие свойства синтезированных виниловых эфиров в отношении микроорганизмов в нефти, вызывающих биокоррозию металлических конструкций, а также 93,3 и 100% активность в отношении патогенных грибов растений.

Практические результаты исследования:

виниловые эфиры ароматических карбоновых кислот синтезированы с использованием систем $Zn(OTf)_2$, 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, BuLi и KO^tBu на основе винилацетата в присутствии 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазина;

синтез виниловых эфиров осуществлен реакцией винилирования ароматических карбоновых кислот ацетиленом в гомогенно-каталитических условиях $Zn(CH_3COO)_2$ и $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ и в гетерогенно-каталитических условиях наноструктурированными каталитическими системами Zn/SiO₂, ZnO/SiO₂ и Ni/SiO₂;

1,2-дибромэтилбензоаты и N-фенилбензамиды были получены реакциями бромирования и амидирования виниловых эфиров некоторых ароматических карбоновых кислот анилином;

разработана технология получения виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот на основе винилацетата, рассчитаны материальный баланс и ожидаемая экономическая эффективность, которая составляет 180 млн сумов за тонну, а также был создан технологический регламент;

в нефте-газовой промышленности виниловые эфиры ароматических карбоновых кислот применяют в качестве биоцидов против микроорганизмов, установлена их активность в отношении фитопатогенных грибов.

Достоверность результатов исследования. Достоверность информации, представленной в диссертации, основана на экспериментальных результатах, полученных с использованием современных методов, таких как ИК-, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, квантово-химические расчеты и другими методами.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследований объясняется тем, что впервые систематически изучен синтез виниловых эфиров по реакции различных замещенных ароматических карбоновых кислот с винилацетатом, ацетиленом и фенилацетиленом и тем, что 1,2-дибромэтилбензоаты и N-фенилбензамиды были синтезированы реакциями бромирования и амидирования некоторых виниловых эфиров бромом и анилином, а их структура установлена методами ИК-, ¹H, ¹³C ЯМР-спектроскопии, хромато-масс спектроскопии.

Практическая значимость результатов исследований состоит в том, что виниловые эфиры ароматических карбоновых кислот с различными заместителями впервые были синтезированы из винилацетата, ацетилена и фенилацетилена, а полученные виниловые эфиры использовались в качестве ингибиторов биокоррозии оборудования нефтегазовой промышленности и они рекомендуются в качестве фунгицидов против фитопатогенных грибов.

Внедрение результатов исследования. На основании научных результатов исследования синтеза, свойств и технологии производства виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот:

получен патент Республики Узбекистан на полезную модель в области интеллектуальной собственности — способ производства виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот (Министерство юстиции Республики Узбекистан, Официальный бюллетень. Патент на полезную модель, № FAP 2446, № 4(277), 09.04.2024, стр. 1–3). На основе реакции винилобмена ароматических карбоновых кислот с винилацетатом в присутствии 2-хлор-4,6-бис(4-метоксифенил)-1,3,5-триамина и 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триамина был разработан метод синтеза виниловых эфиров кислот;

синтезированные виниловые эфиры ароматических карбоновых кислот внедрены в практику в качестве ингибиторов биокоррозии металлов на Мубаракском ГПЗ (справка № 1048-Г'К-12 от 14 декабря 2023 года ОАО «Мубаракский ГПЗ»). В результате удалось локализовать импортный ингибитор биокоррозии металлов;

способ синтеза виниловых эфиров карбоновых кислот на основе винилацетата внедрен в практику Лодзинского Политехнического университета (Польша) (справка Лодзинского политехнического университета от 13 мая 2024 г.). В результате дало возможность синтезировать новые виниловые эфиры гетероциклических соединений;

способ получения виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот был реализован в практике международного проекта «Синтез, структура и электронные свойства наноразмерных катализаторов получения виниловых соединений», выполняемого в Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники (справка Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники от 6 мая 2024 года № 08/19). В результате дало возможности синтезировать виниловые эфиры новых ароматических карбоновых кислот.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были представлены и обсуждены на 22, в том числе 10 международных и 12 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 20 научных работ, из них 1 патент на полезную модель, 11 статей в республиканских журналах, 7 статей в зарубежных журналах, 1 монография в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения, использованных источников литературы, приложений. Объем диссертации составляет 195 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обосновывается актуальность и востребованность, цель и задачи темы диссертации, а также характеризуются объект и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследований, обоснована достоверность полученных результатов, изложены теоретическая и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Виниловые эфиры карбоновых кислот: синтез, свойства, применение и технология производства**» излагается обзор литературы, в котором на основе опубликованных в нашей республике и за рубежом сведений получения карбоновых кислот из винилацетата реакцией винилобмена винильной группы в присутствии различных гомогенно-гетерогенных каталитических систем, из ацетиленом по реакции винилирования и из карбоновых кислот с фенилацетиленом, полученным в результате реакции виниловых эфиров карбоновых кислот, полученные на их основе биологически активные вещества, их химические свойства, применение и технологии производства виниловых эфиров карбоновых кислот, конкретные примеры определены актуальность и значимость темы диссертации.

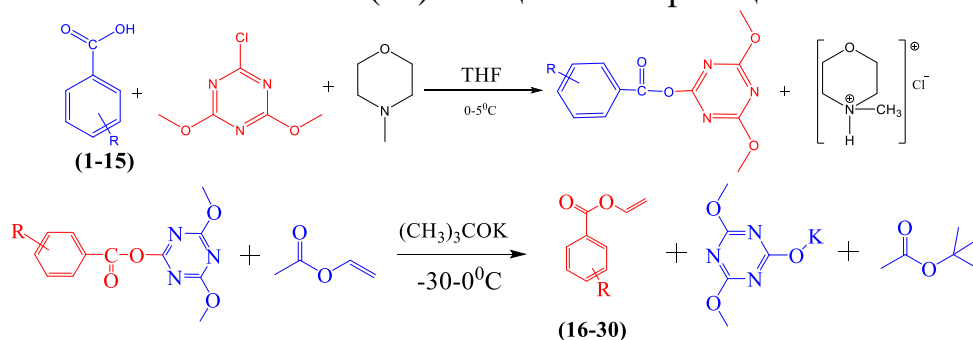
Во второй главе диссертации «**Синтез виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот с участием различных систем и исследование физико-химических свойств**» описаны методы синтеза виниловых эфиров взаимодействием различных замещенных ароматических карбоновых кислот с винилацетатом, ацетиленом и фенилацетиленом, а также на их основе представлены исходные материалы, катализаторы, растворители и осушители, используемые при синтезе 1,2-дибромэтилбензоатов и N-фенилбензамидов и их свойств.

В третьей главе диссертации «**Синтез виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот различными методами**» были изучены процессы синтеза виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот с различными заместителями.

Синтез виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот на основе винилацетата: впервые проведены реакции винилового обмена некоторых ароматических карбоновых кислот с винилацетатом в присутствии 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триамина. Изучено влияние природы и мольного соотношения исходных веществ, температуры, продолжительности реакции, природы растворителя и реагента – $Zn(OTf)_2$, 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, KO^tBu и BuLi на выходы синтезированных виниловых эфиров.

Были использованы следующие ароматические карбоновые кислоты: бензойная (1), 2-фенилуксусная (2), 4-метилбензойная (3), 4-метоксибензойная (4), 3,4-диметоксибензойная (5), 2-бромбензойная (6), 4-бромбензойная (7), 4-фторбензойная (8), 3-нитробензойная (9), 4-нитробензойная (10), 4-трет-бутилбензойная (11), 2-хлорбензойная (12),

4-хлорбензойная (**13**), 3- гидроксibenзойная (**14**) и реакцией ароматических типа 4-гидроксibenзойная (**15**) с винилацетатом были синтезированы виниловые эфиры: бензойной кислоты (**16**), 2-фенилуксусной кислоты (**17**), 4-метилбензойной кислоты (**18**), 4-метоксибензойной кислоты (**19**), 3,4-диметоксибензойной кислоты (**20**), 2-бромбензойной кислоты (**21**), 4-бромбензойной кислоты (**22**), 4-фторбензойной кислоты (**23**), 3-нитробензойной кислоты (**24**), 4-нитробензойной кислоты (**25**), 4-трет-бутилбензойной кислоты (**26**), 2-хлорбензойной кислоты (**27**), 4-хлорбензойной кислоты (**28**), 3-гидроксibenзойной кислоты (**29**) и 4-гидроксibenзойной кислоты (**30**). Общая схема реакции:



1=C₆H₅COOH; **2**=C₆H₅CH₂COOH; **3**= 4-CH₃-C₆H₄COOH; **4**=4-CH₃O-C₆H₄COOH;
5=3,4-CH₃O-C₆H₃COOH; **6**=2-Br-C₆H₄COOH; **7**=4-Br-C₆H₄COOH; **8**=4-F-C₆H₄COOH;
9=3-O₂N-C₆H₄COOH; **10**=4-O₂N-C₆H₄COOH; **11**=4-(CH₃)₃C-C₆H₄COOH; **12**=2-Cl-C₆H₄COOH;
13=4-Cl-C₆H₄COOH; **14**=3-OH-C₆H₄COOH; **15**= 4-OH-C₆H₄COOH.

Строение синтезированных виниловых эфиров было подтверждено методами ИК-, ¹H, ¹³C ЯМР и хромато-масс-спектральным анализом. В спектрах ЯМР ¹H наблюдались дублет-дуплетные сигналы двух протонов винильной группы -CH₂ в области 3,76-4,99 м.д. и сигнал химического сдвига протона -CH винильной группы в области 7,14-7,67 м.д., в ИК-спектре сигнал, характерный для винильной группы (-CH=CH₂), появился в области 1645-1690 см⁻¹.

Систематически проанализировано влияние температуры и природы реагентов на выход винилового эфира и ход химических реакций. Реакцию проводили в растворе ТГФ в течение 2 часов, исходные вещества (карбоновая кислота: винилацетат) в мольном соотношении 1:1 и установлено, что выход винилового эфира максимален при использовании Zn(OTf)₂ в отношении металлоорганических соединений 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, BuLi, KO^tBu, выбранных в качестве нуклеофильного реагента (таблица 1). Выявлен диапазон каталитической активности используемых в процессе реагентов и установлено, что выход продуктов возрастает в ряду: 3,3'-Ph₂BINOL-2Li < BuLi < KO^tBu < Zn(OTf)₂. В результате повышается стабильность нуклеофильных реагентов. Виниловые эфиры с максимальным выходом (**16**-69; **17**-72; **18**-75; **19**-82; **20**-74, **21**-44; **22**-60; **23**-66; **24**-62; **25**-59; **26**-78; **27**-48; **28**-60; **29**-50; **30**-55%) были синтезированы в присутствии Zn(OTf)₂ при температуре -30°C.

Таблица 1

Влияние температуры на выход виниловых эфиров карбоновых кислот

Температура, °C	Выход продукта, %														
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	3,3'-Ph ₂ BINOL-2Li														
-30	44	49	51	56	50	34	44	49	48	46	62	36	44	32	36
-20	39	44	47	49	43	26	36	40	44	42	58	33	41	30	33
0	31	38	41	42	37	-	26	29	25	26	33	30	23	20	19
	BuLi														
-30	51	57	60	65	58	34	46	51	48	46	63	37	46	37	41
-20	45	51	55	58	50	29	41	44	43	38	59	35	43	34	38
0	34	41	43	45	43	24	31	35	31	33	44	33	40	32	36
	KO ^t Bu														
-30	67	71	74	81	72	42	57	63	59	56	75	45	59	48	53
-20	61	65	64	71	64	39	51	57	49	51	67	40	53	43	47
0	45	51	52	58	56	30	41	48	39	43	57	34	45	37	40
	Zn(OTf) ₂														
-30	69	72	75	82	74	44	60	66	62	59	78	48	60	50	55
-20	63	70	73	79	72	42	57	63	59	56	74	44	54	45	50
0	47	52	54	58	52	30	40	45	42	40	53	33	40	33	37

В присутствии Zn(OTf)₂ систематически проанализировано влияние мольного соотношения исходных веществ на выход виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот. При температуре -30 °C увеличение выхода продуктов наблюдалось при увеличении мольного соотношения винилацетат и карбоновая кислота от 1:1 до 1:1.2. Выход виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот увеличивается в следующем порядке: 2-Br-C₆H₄COOCH=CH₂ < 2-Cl-C₆H₄COOCH=CH₂ < 3-OH-C₆H₄COOCH=CH₂ < 4-OH-C₆H₄COOCH=CH₂ < 4-O₂N-C₆H₄COOCH=CH₂ < 4-Br-C₆H₄COOCH=CH₂ < 4-Cl-C₆H₄COOCH=CH₂ < 3-O₂N-C₆H₄COOCH=CH₂ < 4-F-C₆H₄COOCH=CH₂ < C₆H₅COOCH=CH₂ < C₆H₅CH₂COOCH=CH₂ < 3,4-(CH₃O)₂-C₆H₃COOCH=CH₂ < 4-CH₃-C₆H₄COOCH=CH₂ < 4-(CH₃)₃C-C₆H₄COOCH=CH₂ < 4-CH₃O-C₆H₄COOCH=CH₂. По мере увеличения кислотности выбранных карбоновых кислот высвобождение иона 2-гидрокси-3,5-диметокси-1,3,5-триамина из их активного триазинового эфира становится затрудненным, в результате чего выход виниловых эфиров снижается. Поскольку образование винилокси-иона из винилацетата является обратимым процессом, повышение температуры от -30 до 0 °C приводит к снижению выхода винилового эфира.

С целью изучения влияния длительности реакции на выход виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот процесс винилообмена на основе винилацетата проводили в интервале 1-3 часа (рис. 1). Установлено, что максимальный выход продукции образуется через 2 часа.

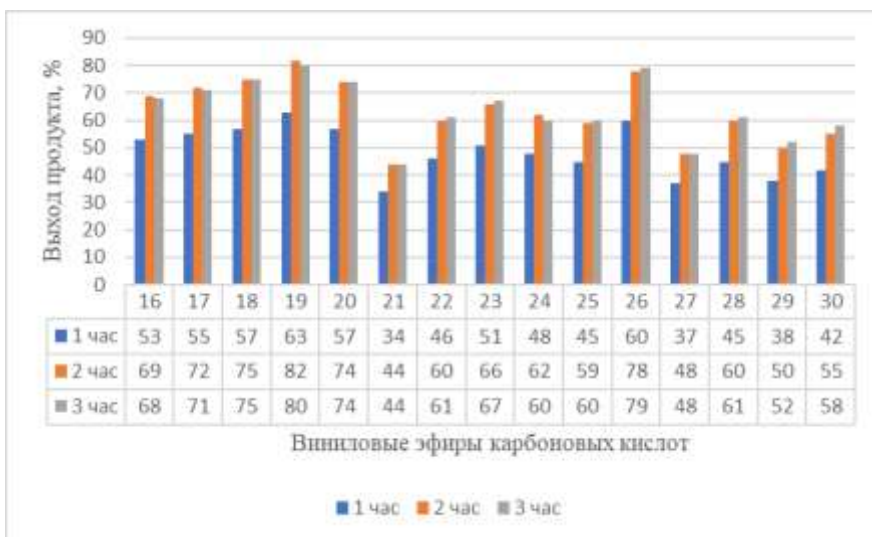


Рис. 1. Влияние продолжительности реакции на выход виниловых эфиров карбоновых кислот

Реакция винилового обмена ароматических карбоновых кислот с винилацетатом протекает по S_N2 -механизму, а для осуществления δ -связывания электрофильного карбонильного углерода активного эфира триазина с нуклеофильным реагентом промежуточного продукта карбоксильной группы пригодны полярные апротонные растворители, стабилизирующие катионы. Поэтому изучено влияние природы растворителей тетрагидрофурана (ТГФ), диэтилового эфира (ДЭЭ), дихлорметана (ДХМ) на выход виниловых эфиров карбоновых кислот в их реакции винилового обмена с винилацетатом. Выход продуктов в ТГФ составляет: **16–69; 17–72; 18–75; 19–82; 20–74, 21–44; 22–60; 23–66; 24–62; 25–59; 26–78; 27–48; 28–60; 29–50 и 30–55 %**.

В реакции ароматических карбоновых кислот с винилацетатом в качестве активаторов карбоновой кислоты использовали 2-хлор-4,6-бис(4-метоксифенил)-1,3,5-триазин (CDMFT) и 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин (CDMT). В присутствии CDMFT выход виниловых эфиров был выше во всех случаях (таблица 2).

Таблица 2

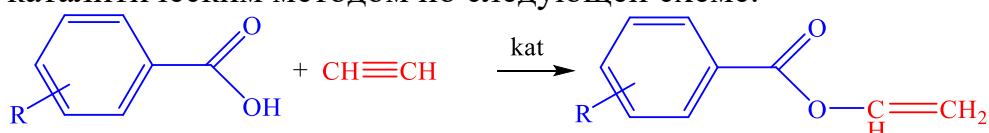
Влияние активирующей природы карбоновых кислот на выход виниловых эфиров (карбоновая кислота:винилацетат в мольном соотношении 1:1, температура $-30\text{ }^\circ\text{C}$, растворитель - ТГФ, время реакции 2 часа)

Реагент	Активатор карбоновой кислоты	Выход винилового эфира, %									
		16	17	18	19	20	21	22	23	25	26
3,3'-Ph ₂ BINOL-2Li	CDMT	44	49	51	56	50	34	44	49	46	62
	CDMFT	52	54	64	75	56	38	46	52	47	74
BuLi	CDMT	51	57	60	65	58	34	46	51	46	63
	CDMFT	54	61	70	71	58	39	49	53	46	73
KO ^t Bu	CDMT	67	71	74	81	72	42	57	63	56	75
	CDMFT	71	76	83	92	74	50	62	65	59	89
Zn(OTf) ₂	CDMT	69	72	75	82	74	44	60	66	59	78
	CDMFT	71	79	87	95	81	54	65	71	66	91

В результате положительного мезомерного эффекта (+M) фенильной группы в молекуле CDMFT из него легко образуются активный эфир триазина

и виниловый эфир. При проведении реакции в присутствии $Zn(OTf)_2$ в течение 2 часов выходы виниловых эфиров составляют: **16- 71, 17- 79, 18- 87, 19- 95, 20- 81, 21- 54, 22- 65, 23- 71, 25- 66** и **26- 91** %.

Реакции винилирования ароматических карбоновых кислот ацетиленом в гомогенно-каталитических условиях. Реакции винилирования проводили с использованием кислот: бензойная (**1**), 2-фенилуксусная (**2**), 4-метилбензойная (**3**), 4-метоксибензойная (**4**), 2-бромбензойная (**6**), 4-бромбензойная (**7**), 4-нитробензойная (**10**), 4-трет-бутилбензойная (**11**), 4-гидроксибензойная (**15**) и 2-гидрокси-2-фенилуксусная (**31**) ацетиленом проводили гомогенно-каталитическим методом по следующей схеме.



Реакции проводили при 80-130°C в 10%-ных каталитических системах $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ на основе кислот Льюиса $Zn(CH_3COO)_2$ (10% по массе карбоновой кислоты) в растворе ДМСО и синтезировали соответствующие виниловые эфиры (табл. 3).

Таблица 3

Влияние природы катализаторов и температуры на винилирование ароматических карбоновых кислот (растворитель-ДМСО, время реакции 4 часа)

Температура, °С	Каталитическая система	Выход винилового эфира, %									
		16	17	18	19	21	22	25	26	30	32
80	$Zn(CH_3COO)_2$	45	40	42	35	48	50	38	38	35	46
	$Zn(CH_3COO)_2+ZnCl_2$	48	44	45	39	50	54	40	42	38	49
	$Zn(CH_3COO)_2+CrCl_3$	50	47	50	43	54	57	42	46	42	51
	$Zn(CH_3COO)_2+FeCl_3$	54	50	52	45	57	60	45	49	45	53
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3$	57	55	54	48	60	65	49	54	48	56
100	$Zn(CH_3COO)_2$	57	50	53	43	60	63	50	47	38	56
	$Zn(CH_3COO)_2+ZnCl_2$	60	52	56	45	65	67	53	51	42	59
	$Zn(CH_3COO)_2+CrCl_3$	62	55	58	48	67	70	56	54	45	60
	$Zn(CH_3COO)_2+FeCl_3$	65	58	60	51	70	73	59	57	48	62
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3$	67	60	62	53	72	75	63	60	50	65
120	$Zn(CH_3COO)_2$	60	55	58	47	69	67	57	51	46	66
	$Zn(CH_3COO)_2+ZnCl_2$	64	58	62	50	73	70	60	53	49	70
	$Zn(CH_3COO)_2+CrCl_3$	66	60	65	54	75	73	63	55	53	72
	$Zn(CH_3COO)_2+FeCl_3$	69	62	68	57	78	75	65	58	56	75
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3$	72	65	70	60	81	77	68	61	59	78
130	$Zn(CH_3COO)_2$	58	51	55	44	65	62	53	48	40	61
	$Zn(CH_3COO)_2+ZnCl_2$	61	54	58	47	69	65	55	51	43	65
	$Zn(CH_3COO)_2+CrCl_3$	63	57	60	50	72	68	59	54	46	67
	$Zn(CH_3COO)_2+FeCl_3$	65	61	63	54	75	71	63	57	50	71
	$Zn(CH_3COO)_2+AlCl_3$	67	63	65	55	76	73	65	60	52	72

Установлено, что активность каталитических систем, используемых в синтезе виниловых эфиров, возрастает в следующем порядке: $Zn(CH_3COO)_2 <$

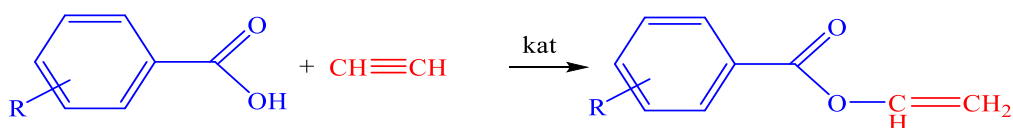
$Zn(CH_3COO)_2 + ZnCl_2 < Zn(CH_3COO)_2 + CrCl_3 < Zn(CH_3COO)_2 + FeCl_3 < Zn(CH_3COO)_2 + AlCl_3$. Кислоты Льюиса соединяются с электронной парой карбонильного кислорода, активируя карбоновую кислоту и повышая склонность ацетилену к нуклеофильной атаке. При повышении температуры от 80 до 120°C выход продуктов увеличивается. Для процесса винилирования ароматической карбоновой кислоты с максимальным выходом (**16–72; 17–65; 18–70; 19–60; 21–81; 22–77; 25–68; 26–61; 30–59; 32–78 %**) синтезированы виниловые эфиры при температуре 120°C с участием каталитической системы $Zn(CH_3COO)_2 + AlCl_3$.

Установлено, что продолжительность реакции оказывает существенное влияние на получение виниловых эфиров реакцией винилирования ароматических карбоновых кислот ацетиленом в гомогенных каталитических условиях. Реакции винилирования проводились в течение 2-6 часов. Оптимальные условия проведения процесса составили 4 часа при участии каталитической системы $Zn(CH_3COO)_2 + AlCl_3$. Выход образующихся виниловых эфиров составил **16–72; 17–65; 18–70; 19–60; 21–81; 22–77; 25–68; 26–61; 30–59; 32–78 %**.

Проведен систематический анализ влияния природы растворителей на выход виниловых эфиров карбоновых кислот. Процессы винилирования ароматических карбоновых кислот ацетиленом проводились в течение 4 часов при температуре 120°C. В качестве катализатора использовали систему $Zn(CH_3COO)_2 + AlCl_3$, в качестве растворителей – ДМСО и ДМФА. Было обнаружено, что при проведении винилирования в растворе ДМСО выход виниловых эфиров выше, чем в ДМФА. ДМСО обладает более высокой полярностью, чем ДМФА. Полярность растворителя, стабилизация реагентов и промежуточных продуктов, усиление диссоциации карбоновых кислот и высокая скорость реакции винилирования в растворе ДМСО обеспечивают высокий выход продуктов.

Синтез виниловых эфиров винилированием ароматических карбоновых кислот в гетерогенно-каталитических условиях с использованием наноструктурированных каталитических систем $Zn/SiOC$, $ZnO/SiOC$ и $Ni/SiOC$ ⁶. В данной работе впервые осуществлен синтез виниловых эфиров реакцией винилирования некоторых ароматических карбоновых кислот ацетиленом в присутствии наноструктурированных каталитических систем $Zn/SiOC$, $SiOC/ZnO$ и $Ni/SiOC$ на основе оксикарбида кремния ($SiOC$) в гетерогенных каталитических условиях. Виниловые эфиры ароматических кислот: бензойной (**16**), 4-метилбензойной (**18**), 4-метоксибензойной (**19**), 4-фторбензойной (**23**), 4-трет-бутилбензойной (**26**) и 4-хлорбензойной (**28**) были синтезированы их винилированием ацетиленом в гетерогенно-каталитических условиях. Общая схема реакции:

⁶Автор выражает искреннюю благодарность доктору химических наук, профессору О.Н.Рузимурадову за его научные консультации по синтезу и исследовании каталитических характеристик наноструктурных каталитических систем.



1=C₆H₅COOH; **3**=4-CH₃-C₆H₄COOH; **4**=4-CH₃O-C₆H₄COOH;
8=4-F-C₆H₄COOH; **11**=4-(CH₃)₃C-C₆H₄COOH; **13**=4-Cl-C₆H₄COOH.

Строение синтезированных виниловых эфиров подтверждено анализами ИК-, ¹H и ¹³C ЯМР-спектров (рис. 2,3).

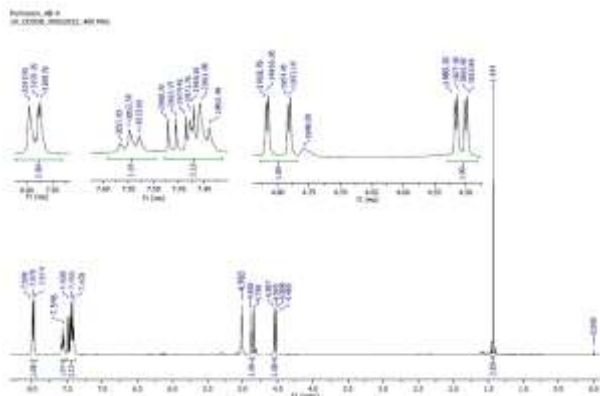


Рис. 2. ¹H ЯМР- спектр 18

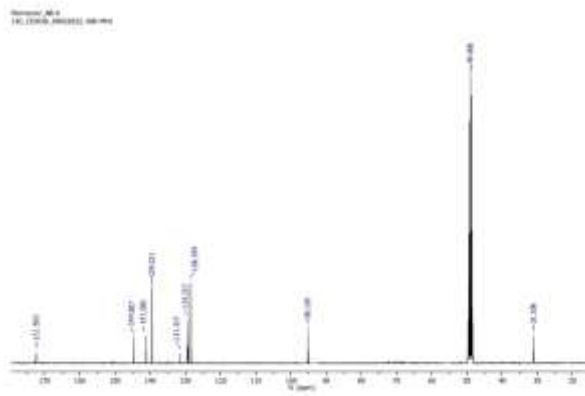


Рис. 3. ¹³C ЯМР- спектр 18

Реакцию винилирования некоторых ароматических карбоновых кислот ацетиленом проводили в растворе ДМФА при температуре 150°C в течение 12 часов в присутствии наноструктурных каталитических систем (Zn/SiOC₅₀, ZnO/SiOC₅₀, Ni/SiOC₅₀). Исходную ароматическую карбоновую кислоту и ацетилен использовали в мольном соотношении 1:2, а каталитическую систему получали в мольном соотношении 10/% относительно исходного мольного количества карбоновой кислоты (табл. 4).

Таблица 4

Влияние природы каталитических систем на процесс винилирования

№	Виниловый эфир карбоновой кислоты	Каталитическая система / Выход винилового эфира, %		
		Zn/SiOC ₅₀	ZnO/SiOC ₅₀	Ni/SiOC ₅₀
1	16	80	75	55
2	18	77	70	50
3	19	70	65	45
4	23	83	80	65
5	26	65	60	40
6	28	85	83	70

Установлено, что каталитические системы, использованные в реакции винилировании, повышают выход виниловых эфиров в ряду Ni/SiOC₅₀ < ZnO/SiOC₅₀ < Zn/SiOC₅₀, при этом активна наноструктурная каталитическая система Zn/SiOC₅₀, в присутствии которой выход продукта составил **16-80, 18-77, 19-70, 23-83, 26-65** и **28-85%**.

Массовая доля металла в каталитических системах оксикарбида кремния, таких как Ni/SiOC, ZnO/SiOC и Zn/SiOC, оказывает существенное влияние на выход виниловых эфиров в реакциях винилирования

ароматических карбоновых кислот ацетиленом. Количество металла влияет на количество активных центров, доступных для реакции, распределение металла в порах оксикарида кремния и общую каталитическую эффективность. Проведен систематический анализ влияния на выход виниловых эфиров массовой доли (10, 30, 50 и 70%) металлического цинка в каталитической системе Zn/SiOC реакциях винилирования ароматических карбоновых кислот ацетиленом.

Количество катализатора, используемого в реакции винилирования карбоновых кислот ацетиленом, существенно влияет на выход виниловых эфиров. Систематически проанализировано влияние различных количеств (5, 10 и 15 моль/%) каталитической системы Zn/SiOC_50 на синтез виниловых эфиров (рис. 4).

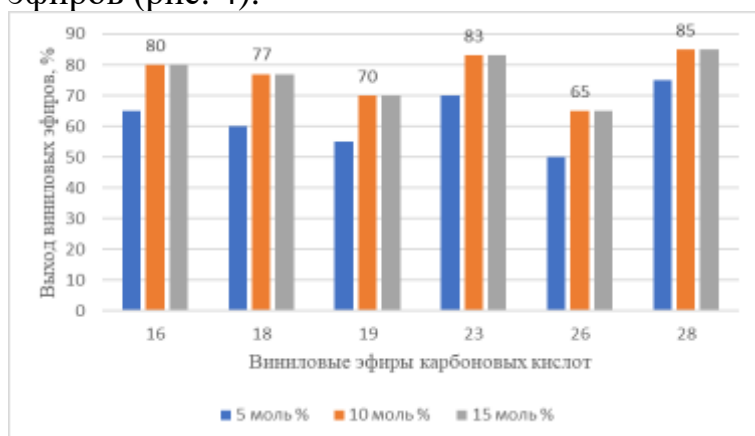


Рис. 4. Влияние количества катализатора на выход винилового эфира (каталитическая система - Zn/SiOC_50, температура - 150°C, продолжительность реакции - 12 часов, растворитель - ДМФА)

При синтезе виниловых эфиров продукт был получен с высоким выходом при использовании каталитической системы 10 моль/ % Zn/SiOC. При увеличении количества катализатора с 5 до 10 моль % выход увеличивается у **16-** с 65 до 80%, **18-** с 60 до 77%, **19-** с 55 до 70%, **23-** 70 до **83%**, **26** - с 50 до 65%, **28** - с 75 до 85%. Однако при увеличении количества катализатора с 10 до 15 мол % увеличения выхода продукта практически не наблюдалось, но при этом показано, что пик каталитической эффективности был достигнут.

Изучено влияние температуры на синтез виниловых эфиров с участием наноструктурированной каталитической системы Zn/SiOC_50 (табл. 5).

Таблица 5

Влияние температуры на выход виниловых эфиров (каталитическая система - 10 мол % Zn/SiOC_50, продолжительность реакции - 12 часов, растворитель - ДМФА)

№	Виниловый эфир карбоновой кислоты	Температура, °С / Выход виниловых эфиров, %			
		50	100	150	200
1	16	40	60	80	75
2	18	35	55	77	70
3	19	32	53	70	65
4	23	45	65	83	78
5	26	30	50	65	60
6	28	50	70	85	80

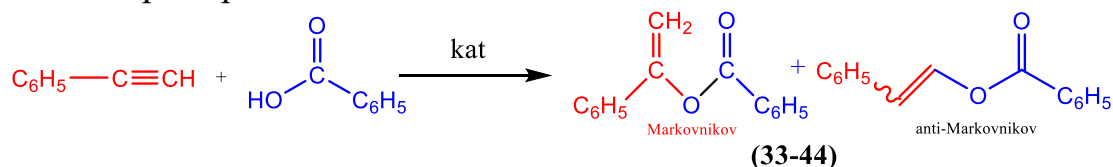
При проведении процесса при температурах 50 и 100 °С выход продукта был низким из-за недостаточности энергии для количества столкновений активных молекул и ионов. При повышении температуры с 50 до 150°С выход продукта увеличивается у **16**- с 40 до 80%, **18**- с 35 до 77%, **19**- с 32 до 70%, **23**- с 45 до 83%, **26**- с 30 до 65%, **28**- с 50 до 85%. Повышение температуры до 200 °С приводило к протеканию дополнительных реакций или дезактивации катализатора, в результате чего наблюдалось снижение выхода винилового эфира.

Винилирование ароматических карбоновых кислот проводилось в течение 6-15 часов, при этом было установлено, что выход продукта был максимальным через 12 часов: (**16**- 80%, **18**- 77%, **19**- 70%, **23**- 83%, **26**- 65% и **28**- 85%).

Винилирование карбоновых кислот ацетиленом проводили в присутствии полярных апротонных растворителей ДМФА и ДМСО. Установлено, что в ДМФА виниловые эфиры образуются с относительно высоким выходом по сравнению с ДМСО.

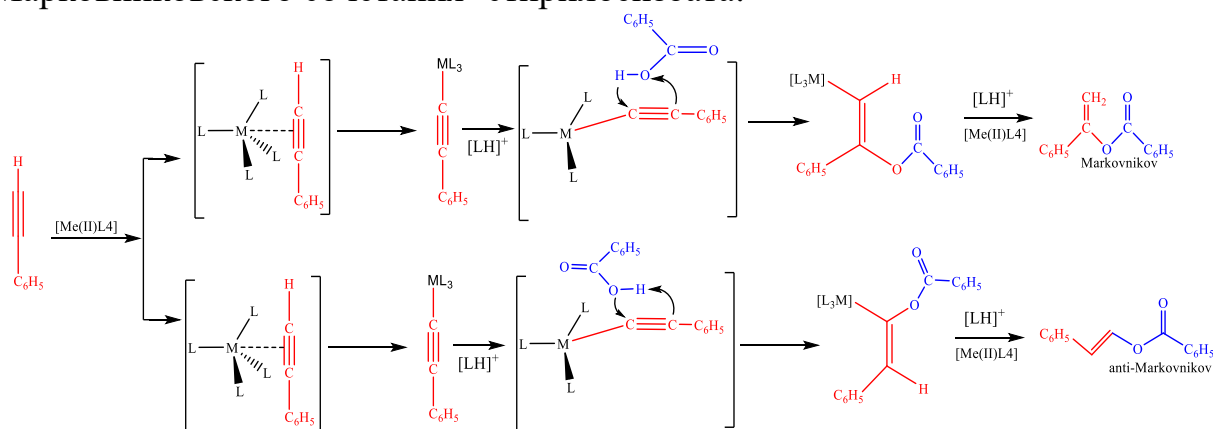
Реакции ароматических карбоновых кислот с фенилацетиленом в каталитических системах: Синтез винильных соединений присоединением ароматических карбоновых кислот к фенилацетилену осуществляли в присутствии комплексных катализаторов таких как $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_3(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)_4](\text{NO}_3)_2$.

Продукты Марковниковского и анти-Марковниковского присоединения 1-фенилвинилбензоат (**33**), стирилбензоат (**34**), 1-фенилвинил-4-метилбензоат (**35**), стирил-4-метилбензоат (**36**), 1-фенилвинил-4-метоксибензоат (**37**), стирил-4-метоксибензоат (**38**), 1-фенилвинил-2-бромбензоат (**39**), стирил-2-бромбензоат (**40**), 1-фенилвинил-4-бромбензоат (**41**), стирил-4-бромбензоат (**42**), 1-фенилвинил-4-хлорбензоат (**43**) и стирил-4-хлорбензоат (**44**) синтезированы реакцией бензойной кислоты (**1**), 4-метилбензойной кислоты (**3**), 4-метоксибензойной кислоты (**4**), 2-бромбензойной кислоты (**6**), 4-бромбензойной кислоты (**7**) и 4-хлорбензойной кислоты (**13**) с фенилацетиленом. Ниже представлена схема реакции на примере бензойной кислоты.



Предложен механизм реакции связывания карбоновых кислот фенилацетиленом в присутствии катализатора. Региоселективность реакции зависит от тройной координации иона металла. В результате координации иона металла со вторым атомом углерода в молекуле алкина атом углерода в первом положении (C_1) оказывается частично заряженным положительно. Продукт сочетания по Марковникову образуется в результате реакции нуклеофильного сочетания карбоксильного иона. В противном случае получается продукт антимарковниковского интегрирования. Реакция

бензойной кислоты с фенилацетиленом приводит к образованию продуктов сочетания по Марковникову 1-фенилвинилбензоата и анти-Марковниковского сочетания- стирилбензоата:



Строение синтезированных виниловых эфиров подтверждено данными ИК-, ^1H -, ^{13}C ЯМР- и хромато-масс-спектрального анализа (рис. 5,6).

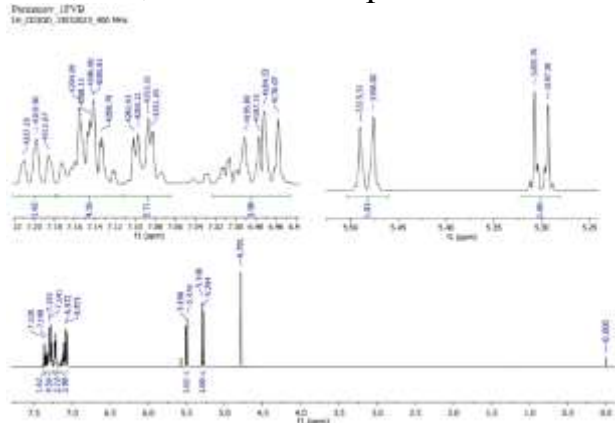


Рис.5. ^1H ЯМР- спектр 33

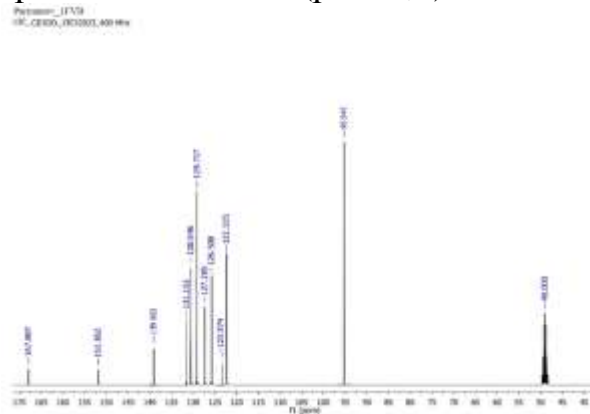


Рис.6. ^{13}C ЯМР- спектр 33

Реакцию проводили в растворе толуола при температуре 110 °С в течение 24 часов. Исходную бензойную кислоту и фенилацетилен использовали в мольном соотношении 1:1, катализатор в концентрации 1 мол./% относительно исходной бензойной кислоты (табл. 6).

Таблица 6

Реакция бензойной кислоты с фенилацетиленом

№	Катализатор	Общий выход, %	Выход 1-фенилвинил бензоата, %	Выход стирил бензоата, %
1	$[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)_4](\text{NO}_3)_2$	67	80	20
2	$[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_3(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_2$	63	82	18
3	$[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	60	85	15
4	$[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	55	90	10

Из полученных результатов видно, что в реакциях с участием всех комплексных катализаторов в большем количестве образуется продукт реакции Марковникова 1-фенилвинил бензоат. Активность и селективность катализаторов зависят от расположения лиганда вокруг иона металла и занимаемого им объема пространства. В результате реакции динитратного

комплекса тетраakis-(2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазол)-цинка(II) бензойной кислоты с фенилацетиленом в присутствии катализатора общий выход продукта составил 67%.

Влияние различных растворителей на выход продуктов изучали в присутствии катализатора $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)_4](\text{NO}_3)_2$. В этом процессе неполярные растворители, такие как четыреххлористый углерод, толуол и циклогексан не обеспечили высокую активность. Реакцию проводили в растворах четыреххлористого углерода, циклогексана, толуола, ТГФ и диоксана при 60°C и температурах кипения каждого растворителя. Максимальный выход составил 67% в растворе толуола (110°C). Установлено, что реакция протекает по правилу Марковникова в растворе циклогексана и общий выход составляет 60%, а выход 1-фенилвинилбензоата - 83% по сравнению с общим продуктом. Из растворителей с относительно высокой полярностью диоксан (43%), тетрагидрофуран (40%) дали относительно низкий общий выход продукта.

В дальнейших исследованиях реакцию проводили в растворе толуола при температуре 110 °C в присутствии катализатора – 1 моль/% $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)_4](\text{NO}_3)_2$. Установлено, что выход продукта при синтезе фенилацетилена с карбоновыми кислотами и виниловыми эфирами зависит от природы карбоновых кислот. Выход виниловых эфиров увеличивается в ряду кислот $4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{COOH} < 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} < 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COOH} < 4\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COOH} < 2\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$. Кислотность карбоновой кислоты влияет на региоселективность реакции. По мере увеличения кислотности карбоновых кислот продукт по правилу Марковникова образуется в больших количествах. Напротив, по мере снижения кислотности количество продуктов анти-Марковниковского сочетания увеличивается. Общий выход продуктов реакции карбоновой кислоты с фенилацетиленом составляет **1**-67% (80/20), **3**-44% (65/35), **4**-40% (60/40), **6**-82 % (85/15), **7**-78 % (82/18), **13**-75 % (80/20).

Влияние продолжительности реакции на выход продукта изучали в течение 12-48 часов (табл. 7).

Таблица 7

Влияние продолжительности реакции на выход винилового эфира (температура 110 °C, растворитель толуол, катализатор 1 мол. % $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)_4](\text{NO}_3)_2$)

Карбоновая кислота	Выход продукта, %			
	12 часов	24 часов	36 часов	48 часов
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	45 (78/22)	67 (80/20)	75 (81/19)	71 (82/18)
$4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	32 (64/36)	44 (65/35)	50 (66/34)	45 (65/35)
$4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	30 (58/42)	40 (60/40)	44 (62/38)	42 (61/39)
$2\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	55 (82/18)	82 (85/15)	91 (86/14)	87 (84/16)
$4\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	52 (80/20)	78 (82/18)	86 (83/17)	83 (80/20)
$4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	50 (79/21)	75 (80/20)	83 (82/18)	80 (79/21)

В этом случае при проведении реакции при 110 °С 1 моль/% катализатора $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)_4](\text{NO}_3)_2$ и растворителя толуола в течение 12 и 24 часов, поскольку исходные фенилацетилен и карбоновая кислота не полностью прореагировали друг с другом, наблюдалась низкая производительность реакции. При проведении процесса в течение 36 часов он в толуольном растворе не доходил до конца, а при продолжительности в 48 часов наблюдалось снижение выхода виниловых эфиров за счет образования дополнительных продуктов.

Проведен анализ влияния мольного соотношения исходных веществ на синтез виниловых соединений на основе ароматической карбоновой кислоты и фенилацетилена (табл. 8).

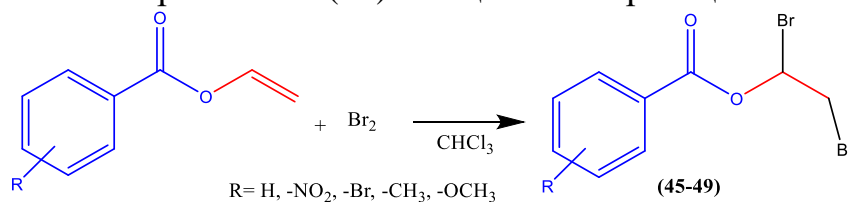
Таблица 8

Влияние мольного соотношения исходных веществ на выход виниловых эфиров (продолжительность реакции 36 часов, температура 110 °С, растворитель толуол, катализатор 1 мол % $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)_4](\text{NO}_3)_2$)

Мольное соотношение фенилацетилен: карбоновая кислота	Общий выход виниловых соединений, %					
	1	3	4	6	7	13
3:1	60 (85/15)	37 (70/30)	32 (68/32)	72 (90/10)	72 (88/12)	67 (85/15)
2:1	67 (82/18)	43 (68/32)	36 (64/36)	87 (88/12)	78 (85/15)	75 (83/17)
1:1	75 (81/19)	50 (66/34)	44 (62/38)	91 (86/14)	86 (83/17)	83 (82/18)
1:2	62 (75/25)	45 (60/40)	35 (55/45)	79 (82/18)	73 (80/20)	71 (77/27)

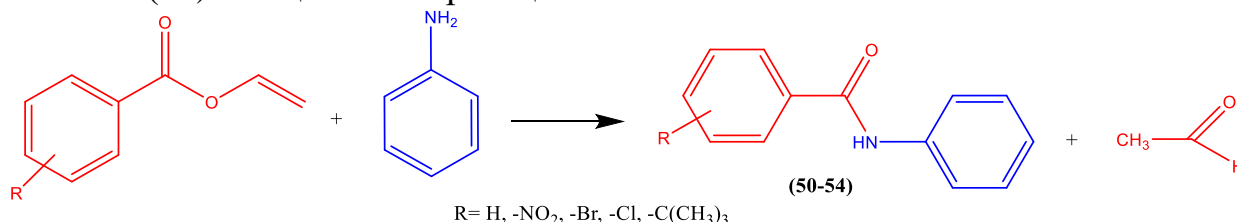
Установлено, что при количестве фенилацетилена, эквивалентном карбоновым кислотам, общий выход продукта высок, а выходы промежуточных и дополнительных продуктов были низкие. При использовании фенилацетилена в мольном соотношении 3:1 и 2:1 по сравнению с карбоновой кислотой в результате протекания дополнительных реакций наблюдалось снижение общего выхода.

Реакция бромирования виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот: дибром содержащие соединения были синтезированы бромированием виниловых эфиров некоторых ароматических карбоновых кислот в растворе хлороформа. Из виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот – бензойной (16), 4-метилбензойной (18), 4-метоксибензойной (19), 4-бромбензойной (22) и 4-нитробензойной в реакции с бромом были синтезированы следующие 1,2-дибромэтилбензоаты: 1,2-дибромэтил бензоат (45), 1,2-дибромэтил-4-метилбензоат (46), 1,2-дибромэтил-4-метоксибензоат (47), 1,2-дибромэтил-4-бромбензоат (48) и 1,2-дибромэтил-4-нитробензоат (49). Общая схема реакции:



Реакцию проводили при 35°C в течение 2 часов. Исходный виниловый эфир карбоновой кислоты и бром использовал в мольном соотношении 1:1. Электронодонорные группы, такие как метил (-CH₃) и метокси (-OCH₃), облегчают реакцию электрофильного присоединения иона брома к винильной группе, что в свою очередь позволяет получать продукт с высоким выходом. Электроноакцепторные группы, такие как бром (-Br) и нитрогруппа (-NO₂) уменьшают скорость реакции электрофильного сочетания и выход продукта. Реакцией бромирования выбранных виниловых эфиров были синтезированы 1,2-дибромэтилбензоаты (73%), 1,2-дибромэтил-4-метилбензоаты (78%), 1,2-дибромэтил-4-метоксибензоаты (80%), 1,2-дибромэтил-4-нитробензоаты (53%) и 1,2-дибромэтил-4-бромбензоаты (60%).

Реакция амидирования виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот анилином: амидирование виниловых эфиров некоторых синтезированных ароматических карбоновых кислот анилином проводили в присутствии каталитического количества триэтиламина в растворе толуола. Этим методом были синтезированы амиды ароматических карбоновых кислот – N-фенилбензамид (50), 4-бром-N-фенилбензамид (51), 4-нитро-N-фенилбензамид (52), 4-трет-бутил-N-фенилбензамид (53) и 4-хлор-N-фенилбензамид (54) реакцией анилина с виниловыми эфирами бензойной кислоты (16), Виниловый эфир 4-бромбензойной кислоты (22), виниловый эфир 4-нитробензойной кислоты (25), виниловый эфир 4-трет-бутилбензойной кислоты (26), виниловый эфир 4-хлорбензойной кислоты (28). Общая схема реакции:



Реакцию проводили в растворе толуола при температуре 60 °C в течение 4 часов. Исходный виниловый эфир карбоновой кислоты и анилин использовали в мольном соотношении 1:1 (табл. 9).

Таблица 9

Реакция амидирования виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот анилином

№	Виниловый эфир ароматической карбоновой кислоты	Выход продукта, %
1	C ₆ H ₅ COOCH=CH ₂	65
2	4-Cl-C ₆ H ₄ COOCH=CH ₂	70
3	4-Br-C ₆ H ₄ COOCH=CH ₂	75
4	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ COOCH=CH ₂	80
5	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄ COOCH=CH ₂	60

Из полученных результатов видно, что N-фенилбензамид образовался по реакции анилина с незамещенным виниловым эфиром бензойной кислоты в ароматическом кольце с выходом 65%. Группа-акцептор электронов (Cl, Br,

NO₂) не только увеличивает положительный заряд атома углерода в карбонильной группе, но и облегчает нуклеофильную атаку аминогруппы. Электронодонорная (трет-бутильная) группа снижает электрофильность карбонильного углерода и наблюдается снижение выхода продукта.

В четвертом главе диссертации «**Кинетика синтеза виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот, квантово-химические расчеты, математическое моделирование процесса и технология их получения**» имеются квантово-химические расчеты исходных и полученных веществ, используемых в синтезе виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот из винилацетата, ацетилен и фенилацетилен, изучена кинетика синтеза виниловых эфиров, рассчитана энергия активации, проведено математическое моделирование и математическая обработка результатов экспериментов, определены технологические параметры производства виниловых эфиров в атмосферных условиях гомогенным, гетерогенно-каталитическим способами с участием катализаторов, представлены технология и экономическое обоснование их производства.

В настоящее время методы квантово-химических расчетов являются актуальным и удобным методом исследования электронного строения веществ. Изучены первичные карбоновые кислоты, реагенты и механизмы реакций, проведены квантово-химические расчеты, которые расчеты молекул проводились полной оптимизацией геометрических параметров в программе Gaussian 09W, Gauss View 6.0.16 полуэмпирическим методом. Распределение зарядов в молекуле активного триазинового эфира, образованного карбоновой кислотой с 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазином при синтезе винилового эфира на основе винилацетата, рассмотрено ниже на примере бензойной и 4-метилбензойной кислот (рис. 7, 8).

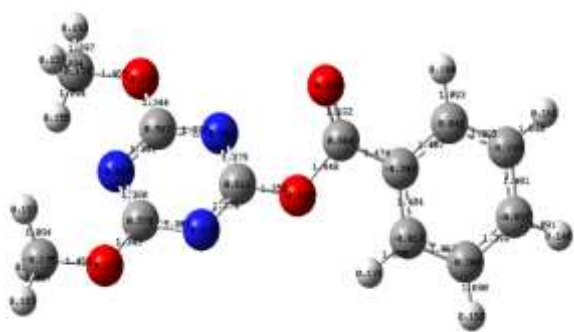


Рис.7. Распределение зарядов в молекуле активного триазинового эфира бензойной кислоты

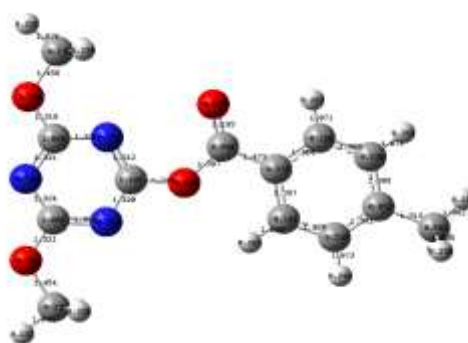


Рис.8. Распределение зарядов в молекуле активного триазинового эфира 4-метилбензойной кислоты

Распределение зарядов по атомам в исследованных молекулах показало, что величина положительного заряда атома углерода карбоксильной группы активной молекулы триазина в бензойной кислоте равна 0,664, а величина отрицательного заряда кислорода равна -0,431. На активном триазиновом эфире 4-метилбензойной кислоты эти значения были равны 0,994 и -0,805 соответственно. Таким образом, было обнаружено, что нуклеофильное присоединение винилокси-иона к активному эфиру триазина в карбоновой

кислоте легче происходит в активном эфире триазина в 4-метилбензойной кислоте.

Проведены квантово-химические расчеты реакций фенилацетилена с ароматической карбоновой кислотой с использованием цинкового и кобальтового в комплексных катализаторов. Распределение зарядов по атомам в молекуле фенилацетилена показало, что ион цинка координирован со вторым атомом углерода фенилацетилена из-за его высокого значения отрицательного заряда (-0,456) тройной связью и высокого значения положительного заряда (1,17) иона цинка в молекуле тетракис-(2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазол)-цинка(II) динитрата.

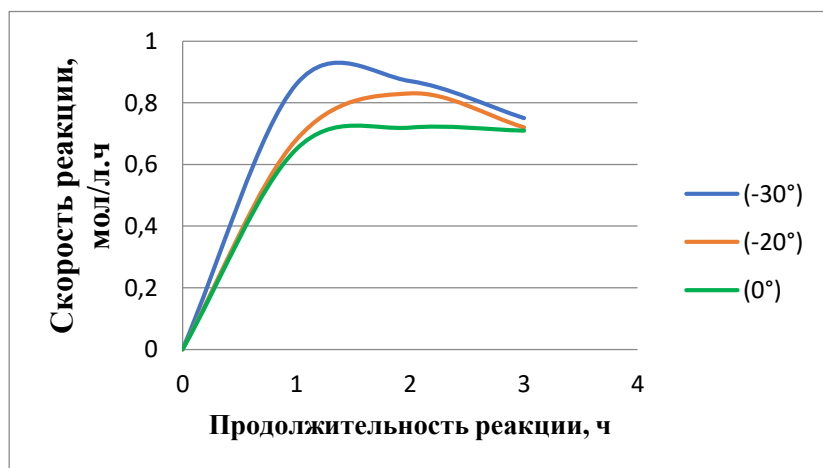


Рис. 9. Зависимость средней скорости реакции образования винилового эфира 4-трет-бутилбензойной кислоты от температуры и времени реакции

Определение энергии активации важно при осуществлении химических процессов. Поэтому кинетика синтеза виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот на основе винилацетата исследована на примере винилового эфира 4-трет-бутилбензойной кислоты, который подвергали взаимодействию с винилацетатом в присутствии трифлата цинка в течение 2 часов при температурах 0, -20 и -30 °С. Рассчитывали среднюю скорость реакции. На основе результатов построен график зависимости выхода винилового эфира 4-трет-бутилбензойной кислоты от температуры (рис. 9).

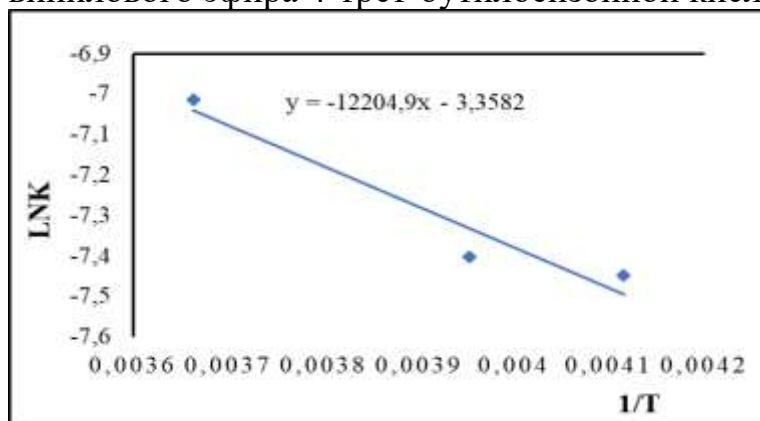


Рис.10. График зависимости $\ln k_2$ от $1/T$ для расчета энергии активации реакции винилацетата с 4-трет-бутилбензойной кислотой.

Энергию активации рассчитывали с использованием кинетических данных, полученных в ходе реакции винильного замещения винилацетата 4-трет-бутилбензойной кислотой. Для расчета энергий активации был построен график логарифмических значений констант скорости реакции винилового обмена в зависимости от обратного значения температуры (рис.

10). На основании полученных кинетических результатов по методу Аррениуса рассчитывали энергию активации (E), ее значение составило 42,1 кДж/моль (рис. 10).

В настоящее время математическое моделирование широко используется для прогнозирования химических процессов и поиска оптимальных технологических условий. Математическое моделирование экспериментальных результатов, полученных при синтезе винилового эфира реакцией винилобмена винилацетата с 4-трет-бутилбензойной кислотой, проводилось с использованием метода наименьших квадратов. Моделирование процесса осуществлялось в два этапа:

1. Определение проявление выделенной зависимости.
2. Определение коэффициента зависимости в функции $Y=f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)$, где эта зависимость получена через параметры a_i в начальной функции.

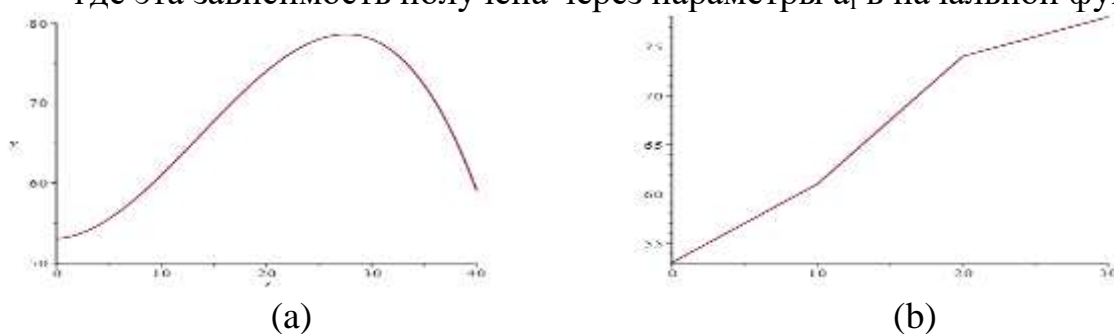


Рис.11. Функция и диаграмма, показывающая влияние температуры на выход продукта

Для определения кинетических параметров реакции созданы аналитическая функция и математическая модель. Программное обеспечение Maple 18 использовалось для создания функции и диаграммы, показывающих влияние температуры на выход продукта в синтезе винилового эфира (рис. 11).

В (a) эксперименте $plot(a \cdot t^3 + b \cdot t^2 + c \cdot t^1 + d, t = 320 .. 450, y = 82 .. 90)$

В (b) моделировании $plot([[0, 53], [10, 61], [20, 74], [30, 78]])$;

Таким образом установлены параметры, определяющие функции зависимости от температуры и выхода продукта. По полученным результатам была построена иконограмма результатов на основе выхода продукта и средней скорости реакции по процессу (рис. 12).

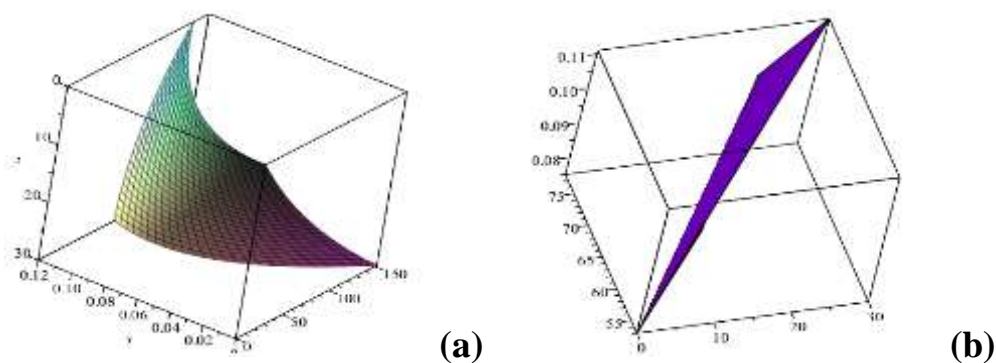


Рис.12. Иконограмма зависимости выхода продукта от средней скорости реакции

В данной исследовательской работе была создана технология получения виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот на основе винилацетата (рис. 13).

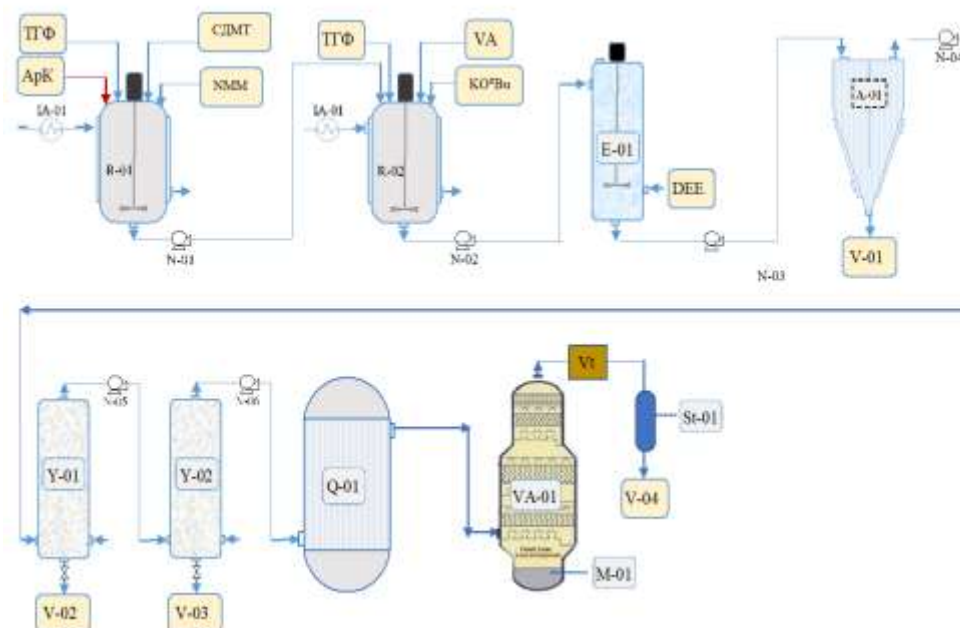


Рис.13. Принципиальная технологическая схема получения виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот

R-01, R-02 – реакторы синтеза (5 м³); IA-01 – обменник теплоты; N-01, N-02, N-03, N-04, N-05, N-06 насосы; E-01 – экстракционная колонна; A-01 (1 м³) – разделитель; Y-01 (8 м³), Y-02 (8 м³) – скруббер; Q-01 – осушитель; VA-01 вакуумный разделитель; V-01 (0,2 м³), V-02 (0,5 м³) – емкости; St-01 – система охлаждения.

Синтез проводят периодически при атмосферном давлении и температуре 0-(-30) °С. При этом в реактор (R-01), оборудованный системой охлаждения, с помощью специальных форсунок загружается сырье: карбоновая кислота, 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин, N-метилморфалин и растворитель ТГФ. Сырье в реакторе перемешивают механической мешалкой в течение 1 часа при температуре 0-5°С и атмосферном давлении. При этом раствор трет-бутилата калия в ТГФ направляют во второй реактор (R-02), оборудованный системой охлаждения, и охлаждают до температуры -30 °С. Затем к смеси медленно добавляли раствор винилацетата в ТГФ и перемешивали в течение 30 минут. Затем реакцию смесь, содержащую активный триазиновый эфир, образовавшийся в первом реакторе, насосом N-01 направляют во второй реактор (R-02) и перемешивают в течение 2 часов. После завершения процесса синтеза реакцию смесь во втором реакторе охлаждают до комнатной температуры (25 °С) и через теплообменник IA-01 насосом N-02 направляют в экстракционную колонну, в которой реакцию смесь экстрагируют диэтиловым эфиром и насосом N-03 переносят в разделительную колонну. Верхний эфирный слой содержит виниловый эфир карбоновой кислоты, бутилацетатный эфир, ацетальдегид и небольшое количество непрореагировавшей первичной карбоновой кислоты. В процессе

разделения триазиновый активный эфир карбоновой кислоты, 2-гидрокси-4,6-диметокси-1,3,5-триазин, N-метилморфалин и дополнительные и непрореагировавшие вещества разделяются на фракции и направляются обратно в реактор, а нижний слой растворяли в ТГФ. Рассчитаны сырье, материалоемкость и материальный баланс, технологическая схема, годовые нормы расхода основного сырья, вспомогательных материалов и энергоресурсов, экономическая эффективность для производства 1000 кг винилового эфира 4-трет-бутилбензойной кислоты. Разработан единый технологический регламент его производства.

В работе проведены исследования по получению соответствующих виниловых эфиров карбоновых кислот гомогенно-каталитической реакцией винилирования ароматических карбоновых кислот ацетиленом. Совершенствованием существующих технологических процессов были получены виниловые эфиры карбоновых кислот (рис. 14).

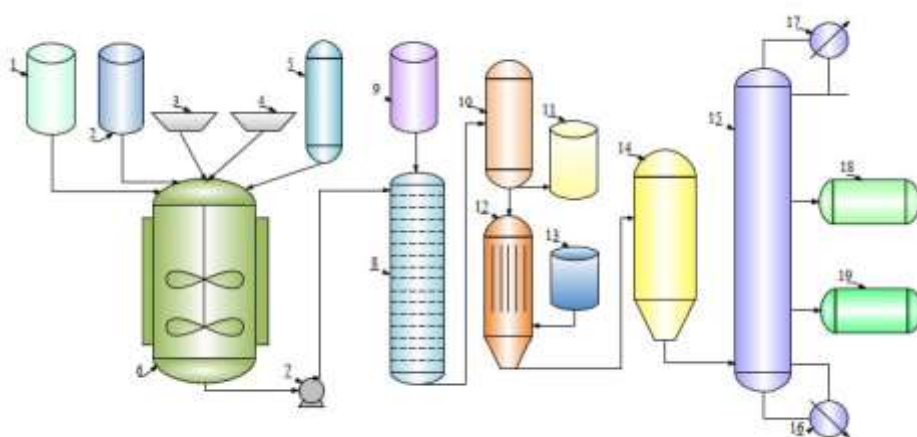


Рис.14.
Технологическая
схема получения
виниловых
эфиров
ароматических
карбоновых
кислот

1,2,10- резервуары для карбоновой кислоты и растворителей; 3, 4 – бункеры для катализатора; 5 – ацетиленовый баллон; 6 – реактор; 7, 16,17-насосы; 8 – экстрактор; 11 – сепаратор; 12- резервуар для остатков реакционной смеси; 13-скруббер; 14-резервуар для растворов мойки; 15 – осушитель; 16 – ректификационная колонна; 19 – емкость для дополнительных продуктов; 20 – емкость для виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот.

За счет повторного введения в систему побочных продуктов и отходов, образующихся в процессе, количество токсичных газов, отходов и остаточных продуктов, выбрасываемых в окружающую среду, удалось сократить. Кроме того, за счет проведения процесса при атмосферном давлении, применения дешевых и локальных катализаторов с высокой активностью, а также малоэнергетических технологических устройств достигнуто снижение себестоимости продукции, эффективность и экономия ресурсов.

Гетерогенно-каталитическое винилирование ароматических карбоновых кислот проводилось в вертикально расположенном кварцевом реакторе. Схема используемого устройства представлена на (рис. 15). Газообразный ацетилен из баллона (1) подается в реактор через установки очистки (3) и реометр (4). Ароматическую карбоновую кислоту растворяют в

растворителе и подают в реактор дозатором (6). В качестве растворителей использовали ДМФА и ДМСО. В верхней части реактора на поверхности катализатора имеется инертный слой (порфоровые частицы). Температура реактора контролируется термопарой и регулируется реостатом. Полученный продукт охлаждался по мере прохождения через охладитель (7). Жидкое вещество собирается в накопителе (8), а газообразные вещества собираются в газгольдере, очищаются и повторно вводятся в систему. Проведен анализ жидкого катализата, образовавшегося в накопителе. Изучены все технологические показатели реакции винилирования ароматических карбоновых кислот ацетиленом в гетерогенной каталитической системе.

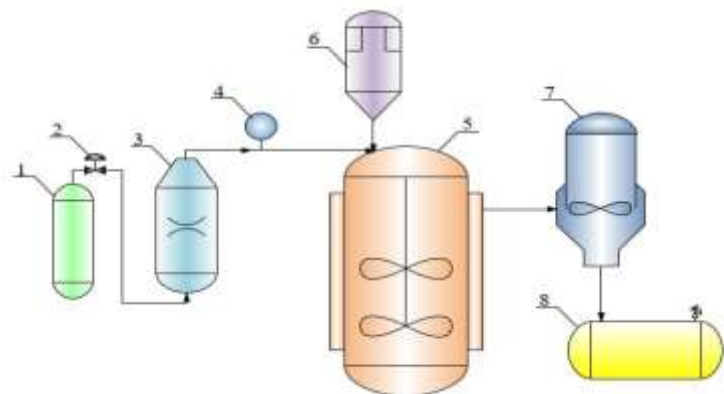


Рис.15. Схема установки для винилирования ароматических карбоновых кислот гетерогенно-каталитическим методом

- 4. Ацетиленовый баллон
- 5. Газовый счетчик
- 6. Скруббер для очистки ацетилена
- 4. Реометр
- 5. Реактор
- 6. Дозатор
- 7. Охладитель
- 8. Накопитель.

Созданы технологии получения виниловых соединений ароматических карбоновых кислот, таких как 1-фенилвинилбензоат; 1-фенилвинил-4-метилбензоат; 1-фенилвинил-4-бромбензоат; 1-фенилвинил-2-бромбензоат; 1-фенилвинил-4-метоксибензоат; 1-фенилвинил-4-хлорбензоат и стирилбензоаты на основе реакции фенилацетилена и ароматических карбоновых кислот в присутствии катализатора (рис. 16).

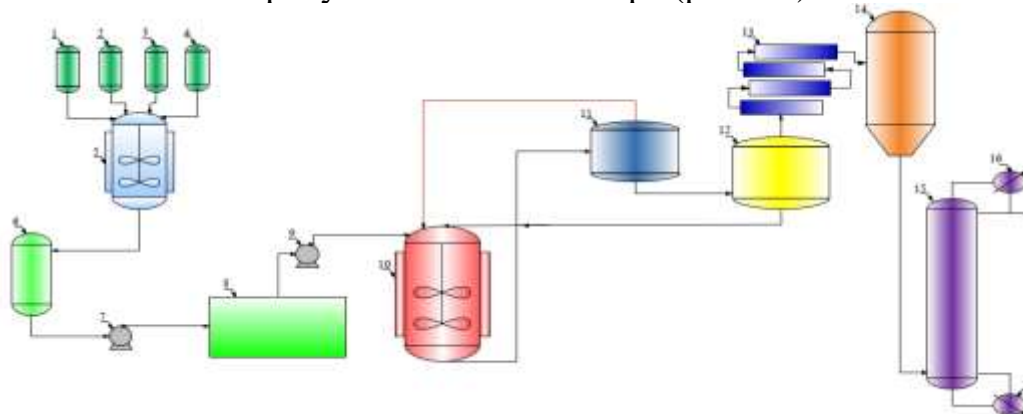


Рис.16. Технология получения виниловых соединений на основе фенилацетилена и карбоновой кислоты

1, 2, 3, 4 – контейнеры; 5 – сатуратор; 6, 8 – резервуары; 7, 9 – насосы; 10 – реактор; 11 – сепаратор; 12 – экстрактор; 13 – колонна для мойки; 14 – колонна для сушки; 15 – реактификационная колонна; 16 – фракция продукта присоединения по Марковникову; 17 – фракция продукта присоединения анти-Марковникова.

Первоначально из емкостей (1-4) по стальным трубам в течение 0,15 часа направляют фенилацетилен, карбоновую кислоту, катализатор и

растворитель через сатуратор (5) и их смешивают механической мешалкой. Реагенты перемешиваются в течение 0,25 часа, смесь направляется в буферный резервуар (6) и выдерживается определенное время. Разбавленная смесь помещается в промежуточный резервуар (8) с помощью насоса (7) и через насос (9) направляется в реактор (10), где систему перемешивали в течение 24 часов при температуре 110°C механической мешалкой. Смесь, образовавшаяся в реакторе, направляется в сепаратор (11). Часть органических веществ, отделенных в сепараторе, отделяют экстракцией в экстракторной колонне (12) диэтиловым эфиром.

В пятой главе диссертации «**Применение виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот**» изучены области применения синтезированных виниловых эфиров. В лаборатории «Промышленная микробиология» института Микробиологии АН РУз изучена ингибирующая активность синтезированных виниловых эфиров в отношении таких микроорганизмов как *Desulfovibrio sp*, *Acinetobacter sp*, *Micrococcus album*, *Rhodococcus terrae*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Acetoanaerobium noterae*, *Desulfotomaculum sp*, вызывающих коррозию металлических изделий нефтегазовой промышленности и разлагающих нефть. В результате было установлено, что виниловые эфиры 4-трет-бутилбензойной кислоты, 4-бромбензойной кислоты и 4-хлорбензойной кислот являются активными ингибиторами в отношении микроорганизмов – бактерий и грибов, вызывающих процесс биокоррозии в металлических устройствах.

Синтезированные виниловые эфиры прошли испытания в качестве ингибиторов коррозии стальных конструкций в нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности. Установлено, что 0,001% растворы виниловых эфиров в качестве ингибиторов проявляют степень защиты до 86,8% при 20°C. Изучена активность виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот против патогенных грибов растений *fusarium oxysporum* и *aspergillus niger*. Наибольшая фунгицидная активность наблюдалась у соединений **22** (виниловый эфир 4-бром бензойной кислоты) и **28** (виниловый эфир 4-хлор бензойной кислоты) в концентрации 0,001%. Виниловый эфир 4-бромбензойной кислоты в концентрации 0,001% проявлял 93,3 и 100% фунгицидную активность против *Fusarium oxysporum* и *Aspergillus niger*, это в свою очередь, показывает увеличение роста на 13,3 и 6,7% соответственно от контрольного варианта. В случае винилового эфира 4-хлорбензойной кислоты это значение в обоих случаях составило 93,3%, в грибах *Fusarium oxysporum* оно было увеличено на 13,3% по сравнению с контролем, а в грибах *Aspergillus niger* оно было одинаковым с контролем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые получен патент Республики Узбекистан на способ синтеза виниловых эфиров реакцией ароматических карбоновых кислот и винилацетата с 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазином в присутствии активатора и реагентов – $Zn(OTf)_2$, 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, KO^tBu, BuLi. Было

определено влияние различных факторов на выход продукта, найдены оптимальные условия и предложен механизм реакции.

2. Впервые разработаны методы синтеза ароматических карбоновых кислот с кислотами Льюиса $Zn(CH_3COO)_2$ и $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ в гомогенно-каталитических условиях и виниловых эфиров реакцией винилирования ацетиленом в гетерогенно-каталитических условиях с наноструктурированными каталитическими системами $Zn/SiOC$, $ZnO/SiOC$ и $Ni/SiOC$, оптимизирован технологический процесс.

3. Впервые проведена реакция некоторых ароматических карбоновых кислот с фенилацетиленом в присутствии комплексных катализаторов $[Co(C_3H_5N_3S_2)_2(CH_3COO)_2]$, $[Zn(C_4H_7N_3S)_3(OH_2)](NO_3)_2$, $[Zn(C_4H_7N_3S)_2(CH_3COO)_2]$ и $[Zn(C_4H_7S_2)_4](NO_3)_2$. При этом образуются продукты присоединения по правилу Марковникова и анти-Марковниковского взаимодействию, предложен механизм реакции.

4. Дибромированные соединения синтезированы бромированием виниловых эфиров некоторых ароматических карбоновых кислот. Установлено влияние природы заместителей ароматического кольца на выход продукта. При реакции брома с виниловыми эфирами были синтезированы 1,2-дибромэтилбензоаты – 1,2-дибромэтилбензоат (73%), 1,2-дибромэтил-4-метилбензоат (78%), 1,2-дибромэтил-4-метоксибензоат (80%), 1,2-дибромэтил-4-нитробензоат (53%) и 1,2-дибромэтил-4-бромбензоат (60%).

5. Синтезированы N-фенилбензамиды реакцией амидирования виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот анилином. Определено влияние природы заместителя ароматического кольца на выход продукта и синтезированы амиды ароматических карбоновых кислот: 4-бром-N-фенилбензамид (75%), 4-хлор-N-фенилбензамид (70%), 4-трет-бутил-N-фенилбензамид (60%), 4-нитро-N-фенилбензамид (80%), N-фенилбензамид (65%).

6. Современными физико-химическими методами исследования определены чистота, строение и состав синтезированных виниловых эфиров и полученных на их основе 1,2-дибромметилбензоат и N-фенилбензамиды, предложены механизмы реакций, проведены квантово-химические расчеты использованных соединений, математическое моделирование процесса и математическая обработка результатов экспериментов.

7. Определены технологические параметры синтеза виниловых эфиров гомогенным и гетерогенно-каталитическим методами и разработан единовременный технологический регламент их производства. Рассчитана экономическая эффективность производства винилового эфира 4-трет-бутилбензойной кислоты из расчета 180 млн сумов за тонну.

8. Определена и рекомендована к использованию биологическая активность синтезированных виниловых эфиров в отношении нефтеразлагающих штаммов бактерий, вызывающих коррозию металлического оборудования в нефтегазовой промышленности, а также в отношении патогенных грибов растений.

**ONCE-ONLY SCIENTIFIC COUNCIL DSc.03/30.12.2019.K.01.03 ON THE
ADMISSION OF SCIENTIST DEGREES AT THE NATIONAL
UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

PARMANOV ASKAR

**SYNTHESIS, PROPERTIES AND TECHNOLOGY OF VINYL
ESTERS OF AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS**

02.00.14 – Technology of organic substances and materials based on them

**DISSERTATION ABSTRACT FOR THE DOCTOR OF
CHEMICAL SCIENCES (DSc)**

Tashkent – 2024

The theme of the Doctor of Science (DSc) dissertation has been registered with the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science, and Innovations of the Republic of Uzbekistan under the number B2024.3.DSc/K200.

The dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available on the website at www.ik-kimyo.nuuz.uz and on the website of "ZiyoNET" information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific adviser: **Nurmanov Suvonkul**
doctor of technical science, professor

Official opponents: **Maksumov Abduhamid Gafurovich**
doctor of chemical sciences, professor

Matchanov Alimjon Davlatboyevich
doctor of chemical sciences, professor

Adilov Ravshan Irkinovich
doctor of technical sciences, professor

Leading organization: **Tashkent State Technical University**

The defense of the dissertation will take place on "21" December 2024 in "9⁰⁰" at the meeting of Scientific council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, University street 4. Ph.: (99871) 246-07-88, fax: (+99824) 246-02-24. E-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz).

The dissertation has been registered at the Information Resource Centre of National University of Uzbekistan under № 153 (Address: 100174, Tashkent, University 4. Ph.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; fax: (+99871) 246-53-21; 246-02-24; e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz)

The abstract of the dissertation has been distributed on "6" December 2024 year Protocol at the register № 34 dated "5" December 2024 year


Z.A. Smanova
Chairman of the Scientific Council for
awarding of the scientific degrees,
Department of Chemical Sciences, professor


N.X. Kutlimurotova
Scientific Council for
awarding of the scientific degrees,
Department of Chemical Sciences, Professor


A. Abdushukurov
Chairman of the Scientific seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of (DSc) dissertation)

The aim of the research is to develop new methods for the synthesis of vinyl esters of aromatic carboxylic acids, create technologies for their production and determine areas of application.

The objects of the research were various substituted aromatic carboxylic acids and their vinyl esters, processes of vinylation with acetylene and phenylacetylene, vinyl exchange reactions based on vinyl acetate, bromination and amidation reactions, their biological activity, process modeling, and technology development.

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time, vinyl esters of various substituted aromatic carboxylic acids were synthesized from vinyl acetate in the presence of 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine using the catalytic systems $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, BuLi, KO^tBu and in the order of 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, BuLi, KO^tBu, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$; it was found that the yields of vinyl esters were increased;

the vinylation reaction of aromatic carboxylic acids with acetylene was carried out under homogeneous catalytic conditions in the presence of Lewis catalysts: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ZnCl_2 , CrCl_3 , FeCl_3 and AlCl_3 , as well as under heterogeneous catalytic conditions using nanostructured catalytic systems based on silicon oxycarbide: zinc/silicon oxycarbide (Zn/SiOC), zinc oxide/silicon oxycarbide (ZnO/SiOC) and nickel/silicon oxycarbide (Ni/SiOC). As a result, vinyl ethers were synthesized with higher yields in the catalytic systems $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{AlCl}_3/\text{DMSO}$ and Zn/SiOC/DMF ;

for the first time, as a result of the reaction of phenylacetylene with selected aromatic carboxylic acids, diacetato-di (2-amino-5-methylthio-1,3,4-thiadiazolo)cobalt(II) ($[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$), aqua-tris(2-amino-5-dinitrate ethyl-1,3,4-thiazole)zinc(II) ($[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_3(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_2$), bis(2-amino-5-ethyl 1,3,4-thiadiazole) diacetatozinc(II) ($[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$) and tetrakis-(2-amino-dinitrate-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole)zinc(II) ($[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)_4](\text{NO}_3)_2$) was carried out using complex catalytic systems, the yield of vinyl esters was high in the presence of $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)_4](\text{NO}_3)_2$;

by bromination and amidation of vinyl esters of some aromatic carboxylic acids with aniline, 1,2-dibromomethylbenzoates and N-phenylbenzamides were synthesized and reaction mechanisms were proposed;

the physico-chemical constants and quantum-chemical parameters of vinyl esters and 1,2-dibromomethylbenzoates and N-phenylbenzamides obtained on their basis were determined, their purity was proven by chromatographic and spectroscopic methods, a synthesis technology and mathematical modelation of the process were developed;

The inhibitory properties of the synthesized vinyl esters against microorganisms in oil that cause biocorrosion of metal structures, as well as 93.3 and 100% activity against pathogenic plant fungi, were determined.

Implementation of research results. Based on the scientific results of the study of the synthesis, properties and production technology of vinyl esters of aromatic carboxylic acids:

a patent of the Republic of Uzbekistan for a utility model of intellectual property for a method for producing vinyl esters of aromatic carboxylic acids was obtained (Ministry of Justice of the Republic of Uzbekistan, Official Bulletin. Patent for a Utility Model, No. FAP 2446. No. 4 (277) 09.04.2024. 1-3 pp.). As a result of this, the vinyl exchange reaction of aromatic carboxylic acids with vinyl acetate in the presence of 2-chloro-4,6-bis (4-methoxyphenyl) -1,3,5-triazine and 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine was elaborated a method for the synthesis of vinyl esters of acids;

synthesized vinyl esters of aromatic carboxylic acids have been put into practice as inhibitors of metal biocorrosion at the Mubarak Gas Processing Plant (certificate No. 1048-G'K-12 dated December 14, 2023, OJSC Mubarak Gas Processing Plant). As a result, it was possible to localize an imported inhibitor of metal biocorrosion;

a method for synthesizing vinyl esters of carboxylic acids based on vinyl acetate has been introduced into practice at the Lodz University of Technology (Poland) (reference from the Lodz University of Technology dated May 13, 2024). This made it possible to synthesize new vinyl esters of heterocyclic compounds;

method for obtaining vinyl esters of aromatic carboxylic acids was implemented in the practice of the project "Synthesis, structure and electronic properties of nanosized catalysts for obtaining vinyl compounds", carried out at the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (reference of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics dated May 6, 2024, No. 08/19). As a result it became possible to synthesize vinyl esters of new aromatic carboxylic acids.

Structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, 5 chapters and conclusion, references, appendices. The main printed text of the dissertation is 195 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; part I)

1. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Ziyadullayev O.E., Mavloniy M.I. Aromatik karbon kislotalarning vinil efirlarini olish usuli // O'zbekiston Respublikasi Adliya vazirligi, Rasmiy axborotnoma. Foydali model patenti, FAP 2446. № 4(277), 09.04.2024. –B. 1-3.
2. Парманов А.Б. Нурманов С.Э. Карбон кислота винил эфирларининг синтези, хоссалари ва қўлланилиши // Монография, Globe Edit is a trademark of Dodo Books Indian Ocean Ltd., member of the OmniScriptum S.R.L. publishing group. -2022, –P. 112.
3. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Kolesinsko B., Maniecki T., Ziyadullayev O.E. Homogeneous vinylation of 2-hydroxy-2-phenylethanal acid // Azerbaijan chemical journal. -2019, № 4. –P. 32-34 (Scopus, №3).
4. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Ziyadullaev O.E., Khoroshko L.S., Tirkasheva S.I. Synthesis of vinyl esters of some aromatic carboxylic acids from vinyl acetate // Azerbaijan chemical journal. -2024, №2. –P. 53-59 (Scopus, №3).
5. Parmanov A.B., Nurmonov S.E., Djumagulov Sh., Isomiddonov J. Synthesis of divinyl ester of adipic acid // European journal of molecular & clinical medicine. -2020, Vol. 07, Iss. 07. –P. 909-920 (Scopus, №3).
6. Parmanov A.B., Nurmonov S.Э., Tursunov Sh., Erkanova Y. Facile synthesis of vinyl esters of aromatic carboxylic acids with the participation of 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine // E3S Web of Conferences. -2023, № 401. –P. 1-8. (Scopus, №3).
7. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Ruzimuradov O.N., Torambetov B.S., Ziyadullaev M.E., Abdullaev J.U., Tirkasheva S.I., Tursunov Sh.Sh. Reaction of aromatic carboxylic acids with phenylacetylene with the participation of a zinc catalyst // BIO Web of Conferences. -2024, № 84, –P. 1-8 (Scopus, №3).
8. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Abdullaev J.U., Mamajonov J.Sh., S.S.Abdurakhmanova, Boykobilov D.B., Tadjiev J.N., Juraboev F.M. Synthesis of vinyl esters of some furan carboxylic acids based on vinyl acetate // E3S Web of conferences. –2024, № 549, –P. 1-7. (Scopus, №3).
9. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Ziyadullaev M.E., Tursunov Sh.Sh., Bekboyeva N.U., Xolmuhammedov N.D. Catalytic reaction with benzoic acid phenylacetylene in the presence of complex catalysts // Asian journal of chemical sciences. -2023, Vol. 13, Iss. 3. –P. 35-40 (Google Scholar).
10. Парманов А.Б., Мавлоний М.Э., Нурманов С.Э., Турсунов Ш.Ш. Винилацетат асосида ароматик карбон кислота винил эфирлари синтези // Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси маърузалари. -2022, № 3. –Б. 71 – 75 (02.00.00., №8).
11. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Махкамов С.А., Ёдгорова Ф.Ш. Винил эфирларини нефтни парчаловчи микроорганизмларга қарши биологик

- фаоллиги // Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси маърузалари. -2022, № 5. –Б. 88-91 (02.00.00., №8).
12. Парманов А.Б., Нурманов С.Э. Реакция ароматических карбоновых кислот с фенилацетиленом в присутствии катализатора // Узбекский химический журнал. -2023. -№4. –С. 17-24 (02.00.00., №6).
 13. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Шадиева Г.Қ., Худиярова Г.С. Ароматик карбон кислота винил эфирларини винилацетатдан синтез қилиш // Ўзбекистон Миллий университети илмий ахборотномаси. -2022, №3/2. –Б. 427-431 (02.00.00., №12).
 14. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Tursunov Sh.Sh., Bekboyeva N.U., Holmuhamedov N.D. Benzoy kislotaning fenilatsetilen bilan katalitik reaksiyasi // Samarqand Davlat universiteti ilmiy tadqiqotlar axboratnomasi. -2023, № 3/1 (139). –В. 63-67 (02.00.00., №9).
 15. Parmanov A., Nurmanov S., Abduraxmanova S.S., Tirkasheva S.S., Adashev B. Vinilatsetat asosida aromatik karbon kislota vinil efirlari sintezini texnologiyasi // Kimyo va kimyo texnologiyasi jurnali. -2024, № 1. –В. 35-43 (02.00.00., №2).
 16. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Мавлоний М.И., Мамадаминов Х.У., Зиядуллаев М.Э. Ароматик карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтези ва уларни ўсимлик патоген замбуруғларига қарши фаоллиги // “ҚарДУ хабарлари” илмий ахборотномаси. 2022, № (4/1) 54. –Б.75-79. (02.00.00., №23).
 17. Парманов А.Б., Нурманов С.Э. Ароматик карбон кислота винил эфирларининг биологик фаоллиги // Science and innovation. – 2023, №. 8. –Б. 1621-1625 (02.00.00., ОАК, 13.06.2022, №01-07/1368 sonli javob xati).
 18. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Мавлоний М.И., Худиярова Г.С. Синтез виниловых эфиров фуранкарбоновых кислот // Узбекский химический журнал. -2024. -№2. –С. 61-69 (02.00.00., №6).
 19. Парманов А.Б. Адипин кислотанинг винил эфирлари синтези // Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси маърузалари. -Тошкент, -2019. № 4, –Б. 32-36 (02.00.00., №8).
 20. Мавлоний М.И., Парманов А.Б., Нурманов С.Э. Сут кислотанинг винил эфири синтези ва биокоррозия ингибитори сифатида қўлланилиши // Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси маърузалари. -Тошкент, -2020. № 1, –Б. 51-55 (02.00.00., №8).

II бўлим (II часть; part II)

21. Парманов А., Нурманов С., Худиярова Г., Алишеров Н. Синтез винилового эфира 2-фуранкарбоновой кислот // II Меж. Конф. “Актуальные проблемы науки и техники” ИжГТУ имени М.Т. Калашникова. Сарапул (Россия). -2022, –С. 354-357.
22. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Турсунов Ш.Ш., Бекбоева Н.У. Синтез виниловых соединений на основе фенилацетилена // X Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (APSSP-2023). Минск, Беларусь. -2023. –Ст. 302.

23. Parmanov A., Nurmonov S., Ziyadullaev O., Fayzullaeva M., Tursunov Sh. Synthesis of vinyl esters of some aromatic carboxylic acids // VIII Int. Russian-Kazakh Conf. "Chemical Technologies of Functional Materials". April 28-29. Kazakhstan-2022. Pp. 179-182.
24. Parmanov A., Nurmanov S., Ziyadullaev O., Hudiyarova G.S. Synthesis of vinyl esters of some aromatic carboxylic acids from vinyl acetate // 21st ICS International Chemistry Congress. Tabriz, Iran. -2022. -P. 1.
25. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Адашев Б.Ф.. Бензой кислота ва унинг айрим ҳосилалари ва винилацетат асосида винил эфирлар синтези // Табиий фанлар соҳасидаги долзарб муаммолар ва инновацион технологиялар. Халқаро илмий-амалий конференция, Тошкент. 4-5 апрел 2024. -Б. 156-158.
26. Parmanov A.B., Nurmanov S.E. Synthesis of vinyl esters of aromatic carboxylic acids from vinyl acetate via vinyl exchange groups // Advanced science and technology: Celebrating 15 years of Turin polytechnic university in Tashkent. 2024. April 22-23, -P. 48.
27. Нурмонов С.Э., Парманов А.Б., Абдуллаев Ж.Ў. Гликол кислота асосида мономер синтези // Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари. Рес. конф. ЎЗМУ. -2020, 19-20 март. –Б. 328.
28. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Мавлоний М.И., Турсунов Ш.Ш., Ибрагимов Т.Э. Ароматик карбон кислота винил эфирларининг $BuLi$ иштирокида синтез қилиш // Қорақалпоғистон Республикасида Кимё ва кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб масалалари. ҚорДУ. Қорақалпоғистон-2021, 24-март. -Б. -155-156.
29. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Зиядуллаев О.Э., Турсунов Ш.Ш. Новые подходы синтезу виниловых эфиров карбоновых кислот // Кимё, нефть-газни қайта ишлаш ҳамда озиқ-овқат саноатларини ривожланишида инновацион технологияларни долзарб муаммолари мавзусидаги халқаро конференция. 25-26 май, Тошкент-2021. -Б.-128-129 б.
30. Парманов А., Нурманов С., Турсунов Ш., Бойтемиров О., Худиярова Г.. Табиий газни қайта ишлаш маҳсулоти-винилацетат асосида винил эфирлар синтези // Инновацион техника ва технологияларнинг қишлоқ хўжалиги — озиқ-овқат тармоғидаги муаммо ва истиқболлари мавзусидаги II-Халқаро анжумани. 22-23-апрель. Тошкент Давлат техника университети. Тошкент-2022. -Б.75-77.
31. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Турсунов Ш.Ш., Худиярова Г.С., Алишерова Н. Газни қайта ишлаш маҳсулоти асосида карбон кислоталарнинг винил эфирлари синтези // Нефть ва газ соҳасида Таълим-ишлаб чиқариш кластерини ривожлантиришда инновацион ёндашувлар. Халқаро конференция. Ташкент, 2022. -Б. 278-280.
32. Худиярова Г.С., Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Эрханова Ю.С. А.А.Мавлонов. Карбон кислота винил эфирларининг ўсма (рак) хужайраларига қарши хусусиятлари // Илмий конференция, Тошкент, 2022. –Б. 179-180.

33. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Мавлоний М.И. Ароматик карбон кислота винил эфирлари асосида мономерлар синтези // Современные проблемы науки о полимерах. Узбекско-Казахский микросимпозиум. Ташкент. 2022, –Б. 136-137.
34. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Худиярова Г.С., Эрханова Ю.С. 2-Фуранкарбон кислотасининг винил эфири синтези // Кимёнинг ривожда фундаментал, амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари. Рес. конф. Тошкент, 2022 йил 22-23 сентябрь. -Б. 131-133.
35. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Мавлоний М.И., Махкамов С. Винил эфирларини нефтни парчаловчи микроорганизмларга қарши биологик фаоллиги // Рес. конф. Кимё ва тиббиёт: назариядан амалиётгача. Бухоро давлат тиббиёт институти. 2022 йил 7-8 октябрь. –Б. 145-147.
36. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Торамбетов Б.С., Бекбоева Н.У., Холмухаммедов Н.Д. Фенилацетилен асосида винил бирикмалар синтези // Оролбўйи ҳудудларида кимё ва кимёвий технология ривожланишининг ҳозирги замон тенденциялари // ҚорДУ. Рес. Конф. 13 март, Нукус - 2023. -Б. 169-170.
37. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Худиярова Г.С., Холмухаммедов Н.Д. Фуран карбон кислоталар асосида мономерлар синтези //Функционал полимерларнинг фундаментал ва амалий жиҳатлари. ЎЗМУ. Тошкент, 2023 йил 17-18 март. -Б. 223-225.
38. Парманов А.Б., Турсунов Ш, Ҳайдарова Ш.О, Холмухаммедов Н.Д. Ароматик карбон кислота винил эфирларини винилацетатдан синтез қилиш // Табиий фанларни ўқитишнинг долзарб муаммолари ва ечимлари. Республика илмий-амалий анжумани материаллари. Бухоро – 2023. -Б.376-380.
39. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Торамбетов Б.С., Турсунов Ш.Ш., Бекбоева Н.У. Фенилацетилен билан карбон кислоталар реакциясида металл катализаторларнинг роли // “Нодир ва ноёб металллар кимёси ва технологияси: бугунги ҳолати, муаммолари ва истиқболлари”. Республика илмий-амалий конференцияси. 28-29 апрель, Термиз-2023. -Б. 256-257.
40. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Турсунов Ш.Ш., Торамбетов Б.С., Бекбоева Н.У. Бензой кислотанинг фенилацетилен билан каталитик реакцияси // Аналитик кимёнинг долзарб муаммолари. Халқаро конференция. Тошкент-2023. -Б. 158-159.
41. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Адашев Б.Ф. Ароматик карбон кислоталарнинг комплекс каталитик системалар иштирокида фенилацетилен билан реакцияси // “Барқарор ривожланишда кимё фанининг роли” илмий-амалий конференция. Тошкент, 2024, -Б. 104-107.
42. Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Турсунов Ш.Ш., Адашев Б.Ф. Ароматик карбон кислоталарни гомоген- каталитик усулда виниллаш реакцияси // “Барқарор ривожланишда кимё фанининг роли” илмий-амалий конференция. 2024 йил 21-22 май. -Б. 107-110.

Avtoreferat “O‘zMU xabarlari” jurnalida tahrirdan o‘tkazildi.



№ 10-3279

Bosishga ruxsat etildi: 30.11.2024.
Bichimi: 60x84^{1/16} «Times New Roman»
garniturada raqamli bosma usulda bosildi.
Shartli bosma tabog‘i 4,5. Adadi 100. Buyurtma: № 165
Tel: (99) 832 99 79; (77) 300 99 09
Guvohnoma reestr № 10-3279
“IMPRESS MEDIA” MChJ bosmaxonasida chop etildi.
Manzil: Toshkent sh., Yakkasaroy tumani, Qushbegi ko‘chasi, 6-uy.