

## ATSETILEN ISHTIROKIDA TOLUIDINNI ATMOSFERA BOSIMIDA GOMOGEN- KATALITIK VINILLASH

**Mirxamitova Dilorom Xudayberdiyevna**

*Toshkent davlat texnika universiteti Olmaliq filiali professori, kimyo fanlari doktori,*

*E-mail: dmirkhamitova@gmail.com*

**Jadilova Dilnavoz Abdulazizovna**

*Toshkent davlat texnika universiteti Olmaliq filiali 4-bosqich talabasi*

**Annotatsiya:** *o-Toluidinni asetilen ishtirokida atmosfera bosimida vinillash jarayoni tadqiq qilindi. Vinillash jarayoniga katalizatorlar tabiati ta'siri o'rganildi va katalizatorlarni faollik qatori aniqlandi. Sintez qilingan 2-Metil-N-vinilanilinni tuzilishi spektroskopik usullar yordamida isbotlandi.*

**Kalit so'zlar:** *asetilen, toluidin, yuqori asosli sistema, erituvchi, katalizator, 2-Metil-N-vinilanilin.*

Jahonda azot tutgan organik moddalarni yuqori bosimda asetilen birikmalari bilan vinillash, og'ir va nozik organik sintez jarayonlarini atmosfera bosimida olib borish, faol vodorod atomi tutgan moddalarning vinil birikmalarini atmosfera bosimida yuqori asosli sistemalarda olish usullarini yaratish, olingan moddalardan turli xil kimyoviy moddalar, polimerlarga qo'shimchalar, qishloq xo'jaligi uchun kimyoviy moddalar olish bo'yicha ilmiy ishlar olib borilmoqda.

Respublikamizda so'nggi yillarda kimyo sanoati korxonalarini qayta rekonstruksiya qilish va qo'shimcha sexlar tashkil etish, ularda yangi texnologiya bo'yicha asetilenni yuqori samaradorlik bilan ishlab chiqarish, xomashyoni yangi zahiralarini yaratish borasida bir qancha ishlar amalga oshirilmoqda. Mahalliy xomashyo bo'lgan asetilen asosida organik sintez mahsulotlari ishlab chiqarish usullarini yaratishga, olingan mahsulotlarni tuzilishini, fizik-kimyoviy, texnologik va ekspluatatsion xossalarini yaxshilashga yo'naltirilgan ilmiy tadqiqotlar muhim ahamiyat kasb etadi.

Azot tutgan geterosiklik birikmalarni yuqori asosli sistemalar ishtirokida vinillash bo'yicha olib borilgan tadqiqotlar natijasida bir qator ilmiy natijalar olingan, jumladan: vinillash jarayoniga selektiv katalizatorlar yaratilgan (A.E.Favorskiy nomidagi Irkutsk kimyo instituti, Rossiya), asetilen birikmalarini selektiv gidrogenlash jarayonlari aniqlangan (Kakatiya universiteti, Hindiston), vinilaminlar sintezida erituvchilar ishlab chiqarish texnologiyasi yaratilgan (Kaprina Federal universiteti, Braziliya), asetilen birikmalarni geteroatom tutgan funksional guruhli hosilalari sintezi, xossalari va tuzilishi aniqlangan, ishqoriy va nanotuzilishli katalizatorlar ishtirokida vinilbirikmalar sintez qilingan (Tokio universiteti, Yaponiya; Elementorganik moddalar instituti, Rossiya), gipervalentli va uchkoordinatsiyalangan geterohalqali birikmalar olingan

(Vena texnologiya universiteti, Avstriya), geteroatom tutgan funksional guruhli asetilen hosilalarini sintezi, tuzilishi va xossalari (Irkutsk kimyo instituti, Rossiya) hamda asetilen birikmalari vinil hosilalarini xossalari aniqlangan (Gubkin nomidagi Rossiya Davlat universiteti).

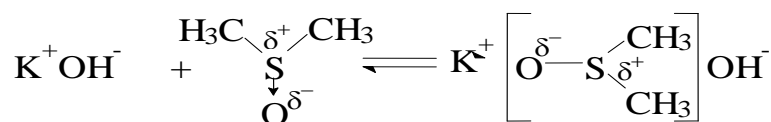
Dunyoda azot tutgan geterosiklik birikmalarni yuqori asosli sistemalar ishtirokida katalitik vinillash bo'yicha qator, jumladan, quyidagi ustuvor yo'nalishlarda tadqiqotlar olib borilmoqda: azot tutgan geterosiklik birikmalarni vinil hosilalarini olish texnologiyasini ishlab chiqish; vinillash jarayoniga yangi avlod katalizatorlarini yaratish; xossalarni o'rganish; vinilaminlar asosida kimyo va tibbiyotda ishlatiluvchi dorivor moddalar olish kabilardir [1-3].

Asetilen asosida vinilbirikmalar sintez qilish bo'yicha B.A.Trofimov, O.N.Temkin, R.M.Flid, L.B.Fisher, I.L.Kotlyarevskiy, A.A.Petrov, B.Gusev, A.V.Shelkunov, Paru Ram Pao, L.Panivnika, Yoko Yamamoto, Biao Jiang, A.G.Maxsumov, K.M.Axmerov, T.S.Sirliboev, D.Yusupov, A.Ikromov, B.F.Muxiddinov, S.E.Nurmonov va boshqalar ilmiy tadqiqotlar olib borgan. Ular tomonidan dorivor preparatlar sintezi; ularning biologik xossalari; jarayonlar uchun yuqori asosli va nanotuzilishli sistemalar yaratish; geterosiklik birikmalarni vinil hosilalari sintezi; jarayonni atmosfera bosimida amalga oshirish texnologiyasini ishlab chiqish; reaksiya borishini maqbul sharoitini topish; yuqori asosli va nanotuzilishli katalitik sistemalarni qo'llash; vinillash jarayonini matematik modellash ishlab chiqilgan. Shu bilan birga bugungi kunda geterohalqali birikmalarni vinillash jarayoni asosida neft sanoati; qishloq xo'jaligi va tibbiyotda foydalanish mumkin bo'lgan vinilbirikmalar olish; ushbu jarayonlarga yangi avlod katalitik sistemalarini yaratish bo'yicha ilmiy tadqiqot ishlari olib borilmoqda.

Asetilen kimyosiga ishqor-dipolyar aproton eritma bo'lgan yuqori asosli muhitning tadbiq etilishi ilgari qiyin olinadigan aromatik aminlarni vinil birikmalari, shuningdek, azot tutgan geterosikllar va ularning N -vinilhosilalarini olish sharoitlarini optimallashtirishga imkon yaratdi.

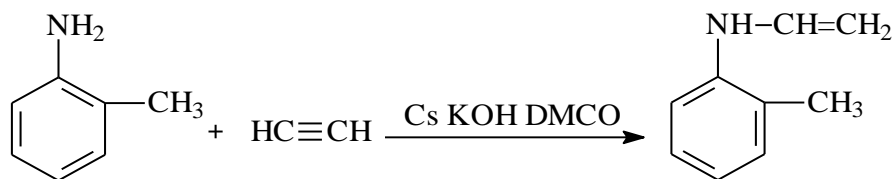
Yuqoridagilardan kelib chiqib, toluidinning ishqor (KON) ta'sirida KON-DMSO va KON-DMFA yuqori asosli sistemalaridan foydalanib vinillash reaksiyalari batafsil o'rganildi.

KON-DMSO sistemasidagi DMSO ning o'rni asosdagi ion juftining bo'linishi bilan aniqlanib, bunda yuqori asosli va kam solvatlanadigan dimsil anioni hosil bo'ladi:



Umumiy holda, ushbu omillarning o'zgarishini muhitning dielektrik o'tkazuvchanligi, vodorod bog'lari va boshqalarni hisobga olish kerak. Ushbu keltirilgan sistemani asosligini yanada oshirish uchun metall ftoridlari tasir ettirilsa, jarayonni olib borish bir muncha osonlashadi va mahsulot unumi ham yuqoriroq bo'ladi.

Ushbu ishda *o*-toluidinni vinillash uchun yuqori asosli CsF-NaOH va CsF-MOH-DMSO (M=Li, Na) katalitik sistemasidan foydalanilgan. Bunda 2-metil N-vinilanilinni hosil bo'lishi aniqlandi, reaksiyani sxematik ko'rinishi quyidagicha:



Bunda sistemaning asosligi yanada oshadi va hosil bo'lgan mahsulotni unumi keskin oshishiga imkon beradi. Shu sababli, ishda KON-DMSO sistemasiga seziiy ftorid tuzi tasir ettirilib yuqori asosli sistema hosil qilingan va *o*-toluidinni vinillash jarayoniga qo'llanilgan.

**Vinillash jarayoniga katalizatorlar tabiati tasirini o'rganish.** Ma'lumki, ko'pgina katalitik jarayonlarda mahsulot unumi va reaksiya yo'nalishiga katalizator va erituvchi tabiati va miqdori, harorat va mol nisbatlar, shuningdek dastlabki reagentlarning kiritilish tezliklari katta tasir ko'rsatadi.

Vinillash jarayoniga katalizator tabiati tasiri ham o'rganildi. Katalizatorlar sifatida litiy, natriy, kaliy gidroksidlari kukun xolida ishlatildi. Barcha xollarda 2-metil-N-vinilanilin hosil bo'lishi aniqlandi.

Qo'llanilgan katalizator tabiatining ta'siriga ko'ra olingan natijalar 1-jadvalda keltirildi.

#### 1-Jadval

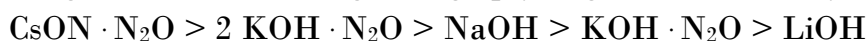
2-Metil-N-vinilanilin unumiga katalizator tabiati ta'siri  
(reaksiya davomiyligi - 3 soat, harorat - 60°S)

№	Katalizator	Mahsulot unumi, %
1.	LiOH	5,4
2.	NaOH	14,2
3.	KOH	22,7

Olingan natijalarga ko'ra, eng faol katalizator KON bo'lib, bunda 2-metil-N-vinilanilin unumi 22,7 % ni tashkil qiladi, LiOH va NaOH qo'llanilganda mos ravishda 5,4 va 14,2 %.

Tajribalar erituvchisiz olib borilganda toluidinni vinillash jarayoni qiyin ketadi, mahsulot unumi juda past bo'lganligi sababli, uni ajratib olib tarkibini aniqlash imkoni bo'lmadi. DMSO ishtirokida vinillashni amalga oshirish uchun toluidin massasini 10 % miqdorida katalizator talab qilinadi. Shunga ko'ra, vinillashga katalizator miqdori ta'sirini o'rganishda uning miqdorini 10-20 % oralig'ida olindi [4-6].

Vinillash jarayoni atmosfera bosimida ishqoriy metallar gidroksidlari ishtirokida olib borilgan. Katalizatorning faolligi quyidagi tartibda kamayib borishi aniqlangan:



KON va (2KON·N<sub>2</sub>O, KON·N<sub>2</sub>O) larning katalitik faolligi solishtirilganda barcha holatlarda suv miqdori vinillash jarayonini qiyinlashtirishini tasdiqlaydi. Vinillash

jarayonida ishqoriy metallarning suvsiz gidroksidlari qo'llab ko'rilganda CsON samara berganligi aniqlangan. Biroq rubidiy va seziy gidroksidlarini suvsizlantirish juda qiyin. Odatda suv bilan azeotrop hosil qiladigan oktan, toluol kabi erituvchilar bilan qaynatib suv chiqarib yuboriladi.

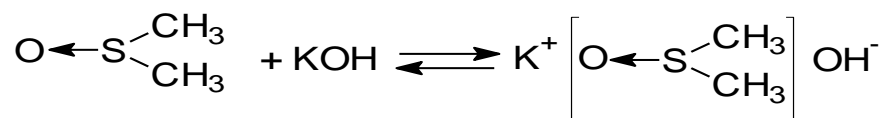
Tajribada olingan natijalarga ko'ra, KON ning sistemadagi miqdori reaksiya borishiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi va uning optimal miqdori toluidin massasining 10 % ga teng bo'ladi, keyingi ishlarda katalizator miqdori shu foizda olib borildi.

Toluidinni vinillashdan olingan natijalar asosida toluidinni asetilen bilan atmosfera bosimida gomogen-katalitik vinillash usuli ishlab chiqildi.

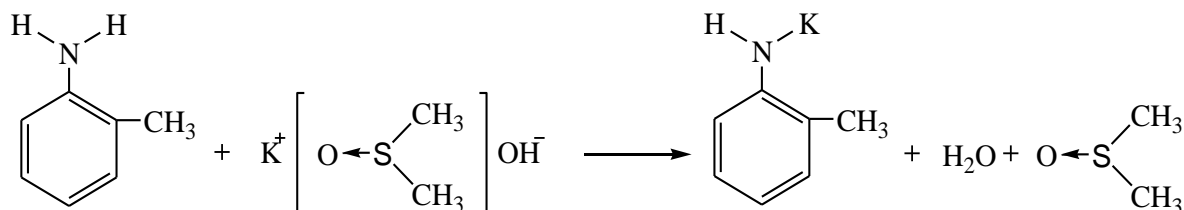
2-Metil-N-vinilanilinning tuzilishi IQ-spektroskopiya usulida isbotlandi [7]. 2-Metil-N-vinilanilinning IQ-spektri tahlili quyidagicha: 1619  $\text{sm}^{-1}$  – C=C vinil guruhining valent tebranishi, 1580  $\text{sm}^{-1}$ -benzoldagi C=C bog'ining valent tebranishi, 3018  $\text{sm}^{-1}$ -benzoldagi C-H bog'ining valent tebranishi, 2853; 2969  $\text{sm}^{-1}$  molekuladagi -CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub> guruhlarining simmetrik va asimmetrik valent tebranishi, 1376  $\text{sm}^{-1}$  CH<sub>3</sub> guruhining simmetrik deformatsion tebranishi, 1428  $\text{sm}^{-1}$  CH<sub>2</sub> guruhining deformatsion tebranishi, 1493  $\text{sm}^{-1}$  CH<sub>3</sub> guruhining asimmetrik deformatsion tebranishi, 748  $\text{sm}^{-1}$  4 (-CH) guruhining deformatsion tebranishlari kuzatildi.

Ushbu keltirilgan fikrlarni tasdiqlash uchun toluidinni asetilen ishtirokida gomogen sharoitda vinillash orqali 2-metil N-vinilanilin hosil bo'lish mexanizmi keltirildi.

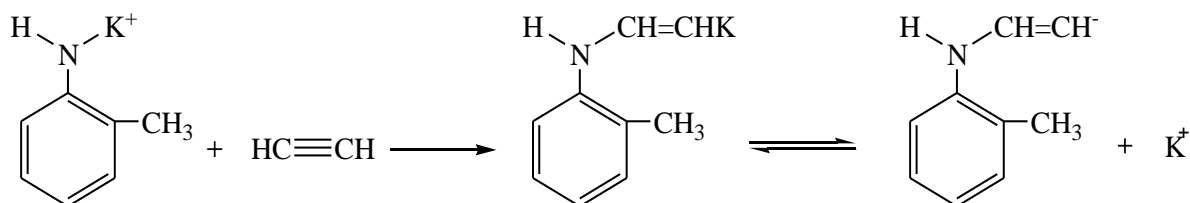
Dastlab DMSO kaliy gidroksidi bilan yuqori asosli sistema hosil qiladi, bunda kaliy gidroksidning ionlarga dissotsilanishi osonlashadi:



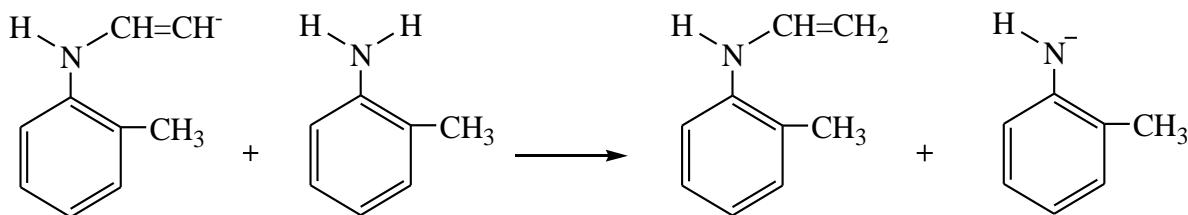
Keyin esa sistema o-toluidin molekulasini bilan tasirlashib, ushbu sxemada keltirilgan kaliyli tuzini hosil qiladi:



So'ngra o-toluidinni kaliyli tuzi asetilenga nukleofil birikadi va 2-metil-N-vinilanilin anioni hosil bo'ladi:



Jarayonda oraliq hosil bo'lgan anion o-toluidin molekulasini bilan ta'sirlashib mahsulotni – 2-metil N-vinilanilin va toluidin anionini hosil qiladi. Bu esa o'z navbatida asetilenga ta'sir qilish bilan jarayonni uzluksiz davom ettiradi.



Vinillash jarayonida keltirilgan yuqori asoslilikning mohiyati shundaki, ikki yoki bir necha asosning sinergizmi asosida metall ionini delokallangan zaryadli kompleks kation hosil qiladi va anionning faolligini keskin oshiradi.

### FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR:

1. Schmidt E. Y., Trofimov B. A. Acetylene in Organic Synthesis. From the Chaos of Small Molecules to Highly Organized Structures. A Review //Doklady Chemistry. – Moscow : Pleiades Publishing, 2022. – T. 505. – №. 1. – С. 127-145.
2. Trofimov B. A., Schmidt E. Yu. Acetylenes in the Superbase-Promoted Assembly of Carbocycles and Heterocycles Acc. Chem. Res. 2018, 51, 5, 1117–1130 <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00618>.
3. Трофимов Б.А., Шмидт Э.Ю. Реакции ацетиленов в сверхосновных средах. Последние достижения //Российское химическое обозрение.– 2014. – Т.83. – №. 7. – С. 600.
4. Mirkhamitova D., Kozinskaya L. Catalytic vinylation of heterocyclic amines // (Monograph). LAP Lambert Academic Publishing , 2021. -pp. 117.
5. Мирхамитова Д.Х. Азот тутган гетероҳалқали бирикмаларни винилхосилалари синтези ва хоссалари. // ЎзМУ Хабарлари журнали. -Ташкент, - 2012. -№3/1. -С.79-84.
6. Мирхамитова Д.Х., Зокирова Ш., Ацетилен асосида янги каталитик синтезлар. // Композицион материаллар илмий-техникавий ва амалий журнали, Тошкент, 2019, - №1. -Б.12-15.
7. Хрипач Н., Барановский А. Применение спектроскопии в органической химии // Наука и инновация. 2013. - №3. -С. 1-4.