

SYNTHESIS AND TECHNOLOGY OF VINYL ESTERS OF AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS BASED ON VINYL ACETATE

Askar B. PARMANOV

National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, asqar.parmanov@mail.ru

Suvonkul E. NURMANOV

National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, nurmonov_se@mail.ru

Saida S. ABDURAKHMANOVA

National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, saidaoilgas@mail.ru

Sarvinoz I. TIRKASHEVA

Jizzakh State Pedagogical University, Jizzakh, Uzbekistan, sarvinozisoqovna@mail.ru

Begzod F. ADASHEV

National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, begzodadashev9@gmail.com

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

 Part of the [Catalysis and Reaction Engineering Commons](#)

Recommended Citation

PARMANOV, Askar B.; NURMANOV, Suvonkul E.; ABDURAKHMANOVA, Saida S.; TIRKASHEVA, Sarvinoz I.; and ADASHEV, Begzod F. () "SYNTHESIS AND TECHNOLOGY OF VINYL ESTERS OF AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS BASED ON VINYL ACETATE," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2024: No. 1, Article 6.

DOI: 10.34920/cce202416

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2024/iss1/6>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact zuchra_kadirova@yahoo.com.

SYNTHESIS AND TECHNOLOGY OF VINYL ESTERS OF AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS BASED ON VINYL ACETATE

Askar B. PARMANOV¹ (asqar.parmanov@mail.ru)
Suvankul E. NURMANOV¹ (nurmonov_se@mail.ru)
Saida S. ABDURAKHMANOVA¹ (saidaoilgas@mail.ru)
Sarvinoz I. TIRKASHEVA² (sarvinozisoqovna@mail.ru)
Begzod F. ADASHEV¹ (begzodadashev9@gmail.com)

¹National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

²Jizzakh State Pedagogical University, Jizzakh, Uzbekistan

In this work the vinylation reactions of aromatic carboxylic acids with vinyl acetate, which contain various substituents, in the presence of 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine were studied for the first time. The influence of the nature of the starting materials, temperature, reaction duration, solvent and reagents - zinc triflate ($Zn(OTf)_2$), 3,3-diphenylbinaphthol (3,3'-Ph₂BINOL-2Li), tertiary potassium butylate (KO^tBu), butyllithium (BuLi) for the synthesis of vinyl esters. The synthesis of vinyl esters of aromatic carboxylic acids was carried out: benzoic, 2-phenylacetic, 4-methylbenzoic, 4-methoxybenzoic, 3,4-dimethoxybenzoic, 2-bromobenzoic, 4-bromobenzoic, 4-fluorobenzoic, 3-nitrobenzoic, 4-nitrobenzoic, 4-tertiary butylbenzoic, 2-chlorobenzoic, 4-chlorobenzoic, 3-hydroxybenzoic and 4-hydroxybenzoic acids has been studied. The structure of synthesized vinyl esters has been determined by modern physical methods and a technological scheme for their production has been elaborated.

Keywords: vinylacetate, aromatic carboxylic acid, vinyl substitution reaction, vinyl ester, 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ ВНИЛАЦЕТАТА

Аскар Б. ПАРМАНОВ¹ (asqar.parmanov@mail.ru)
Суванкул Э. НУРМАНОВ¹ (nurmonov_se@mail.ru)
Саида С. АБДУРАХМАНОВА¹ (saidaoilgas@mail.ru)
Сарвinoз И. ТИРКАШЕВА² (sarvinozisoqovna@mail.ru)
Бегзод Ф. АДАШЕВ¹ (begzodadashev9@gmail.com)

¹Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

²Джизакский государственный педагогический университет, Джизак, Узбекистан

В работе впервые были изучены реакции винилирования винилацетатом ароматических карбоновых кислот, которые содержат различные заместители, в присутствии 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазина. Исследовано влияние природы исходных веществ, температуры, продолжительности реакции, растворителя и реагентов - трифлат цинка ($Zn(OTf)_2$), 3,3-дифенилбинафтол (3,3'-Ph₂BINOL-2Li), третичный бутилат калия (KO^tBu), бутиллитий (BuLi) на синтез виниловых эфиров. Осуществлен синтез виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот: бензойной, 2-фенилуксусной, 4-метилбензойной, 4-метоксibenзойной, 3,4-диметоксibenзойной, 2-бромбензойной, 4-бромбензойной, 4-фторбензойной, 3-нитробензойной, 4-нитробензойной, 4-третичный бутилбензойной, 2-хлорбензойной, 4-хлорбензойной, 3-гидроксibenзойной и 4-гидроксibenзойной кислот. Современными физическими методами была определена структура синтезированных виниловых эфиров и разработана технологическая схема их получения.

Ключевые слова: винилацетат, ароматических карбоновых кислот, реакция винилового замещения, виниловый эфир, 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин

VINILATSETAT ASOSIDA AROMATIK KARBON KISLOTA VINIL EFIRLARI SINTEZINI TEXNOLOGIYASI

Askar B. PARMANOV¹ (asqar.parmanov@mail.ru)
Suvankul E. NURMANOV¹ (nurmonov_se@mail.ru)
Saida S. ABDURAXMANOVA¹ (saidaoilgas@mail.ru)
Sarvinoz I. TIRKASHEVA² (sarvinozisoqovna@mail.ru)
Begzod F. ADASHEV¹ (begzodadashev9@gmail.com)

¹O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

²Jizzax davlat pedagogika universiteti, Jizzax, O'zbekiston

Ishda ilk bor ayrim turli o'rinbosar tutgan aromatik karbon kislotalarni vinilatsetat bilan vinilalmashinish reaksiyalari 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin ishtirokida o'rganilgan. Sintez qilingan vinil efirlar unumiga boshlang'ich moddalar tabiati, harorat, reaksiya davomiyligi, erituvchi va reagentlar- rux triflat ($Zn(OTf)_2$), 3,3-difenil binaftol dilitiy (3,3'-Ph₂BINOL-2Li), kaliy uchlamchi butilat (KO^tBu), butillitiy (BuLi) tabiati ta'siri o'rganilgan. Aromatik karbon kislotalar: benzoic, 2-fenilsirka, 4-metilbenzoic, 4-metoksibenzoic, 3,4-dimetoksibenzoic, 2-brombenzoic, 4-brombenzoic, 4-florbenzoic, 3-nitrobenzoic, 4-uchlamchi butilbenzoic, 2-xlorbenzoic, 4-xlorbenzoic, 3-gidroksibenzoic va 4-gidroksibenzoic kislotalarning vinil efirlari sintez qilingan. Olingan vinil efirlarning tuzilishi zamonoviy fizik-tadqiqot usullarida aniqlangan va ularni olishni texnologik sxemasi ishlab chiqilgan.

Kalit so'zlar: vinilatsetat, aromatik karbon kislota, vinilalmashinish reaksiyasi, vinil efir, 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin

DOI: 10.34920/ece202416

Kirish

Karbon kislotalar asosida turli xossalarga ega birikmalar olinadi. Karbon kislotalarning vinil efirlari keng tarqalgan birikmalar bo'lib, yengil sanoat materiallari, terini qayta ishlash, qog'oz va yog'och materiallari uchun bo'yoqlar sifatida ishlatiladi [1]. Karbon kislota efirlari odatda

karbon kislota va spirtlardan eterifikatsiya reaksiyasi orqali sintez qilinadi. Bundan tashqari epoksid, kislota galogenidi yoki kislota angidridlaridan ham mos ravishdagi efirlar sintez qilinadi. Ammo bu usullarni karbon kislota vinil efirlari uchun qo'llab bo'lmaydi. Chunki reaksiya sharoitida vinil efirlarning barqarorligi past bo'lib,

ular aldegidlarga izomerlanadi. Shunga qaramay, baʼzi dastlabki vinil efirlar vinil spirtiga mos keladigan aldegid- atsetaldegidan foydalanib sintez qilingan. Ilk bor 1958 yilda atsetaldegid va sirka angidridning benzolsulfon kislota katalizatori ishtirokida 80-90% unum bilan vinilatsetat ishlab chiqarish yoʻlga qoʻyilgan [2]. Hozirgi vaqtda vinilatsetat asosan sirka kislota va etilenning kislorod ishtirokida bugʻ fazada reaksiyasi orqali ishlab chiqariladi. Dunyo boʻyicha vinilatsetat monomeri ishlab chiqarilishi 2020 yilning maʼlumotlariga koʻra 8.47 mln. tonnani tashkil qiladi. Buning deyarli yarmi poli(vinilatsetat) ishlab chiqarish uchun sarflanadi. Bundan tashqari vinilatsetat monomeridan sanoat miqyosida vinilatsetat va poli(vinil spirt) sopolimerlari ishlab chiqarishda foydalaniladi [3]. Aromatik karbon kislotalarning vinil efirlari xususan, vinil benzoat biomateriallar, qoplama materiallar, yelimlar, tibbiy mahsulotlar, qogʻoz qoplamalar, qurilish materiallari, organik sintez va farmatsevtik kimyo sanoatida amalda keng qoʻllaniladi. Vinil efirlarning ishlatilishi keng imkoniyatlarga ega boʻlsada, sintez qilishdagi yuzaga keladigan qiyinchiliklar ularni qoʻllash sohasidagi imkoniyatlarni cheklaydi [4, 5].

Hozirgi vaqtda vinil efirlarni sanoat miqyosida sintezi karbon kislotalarni atsetilen bilan vinillash reaksiyasi orqali amalga oshiriladi. Ammo atsetilenning portlovchanlik xususiyati, reaksiya sharoitlarining murakkabligi va kislotali muhitda olib borilishi natijasida metall uskunalarning korroziyasiga sabab boʻlishi vinil efirlarni sintez qilishda qiyinchilik tugʻdiradi [6-8]. Vinil efirlar olishda qoʻllaniladigan usullaridan yana biri katalizator sifatida reniy, palladiy, ruteniy va simob atsetat ishtirokida karbon kislota va vinil atsetat oʻrtasidagi vinil almashinish reaksiyasi hisoblanadi [9-12]. Barcha sintetik usullar orasida vinil efirlarni karbon kislotasi va vinilatsetatdan vinilalmashinish reaksiyasi orqali sintez qilish iqtisodiy samarador yoʻl hisoblanadi va soʻnggi yillarda ushbu tadqiqot sohasiga katta eʼtibor berilmoqda. Vinilalmashinish reaksiyalarida $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ [13, 14], AuClPPH_3 [15] va $\text{PdX}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) [16] kabi bir qancha katalizatorlar qoʻllanilgan. Biroq, AuClPPH_3 katalizatorlari va $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ katalizatorlari qattiq reaksiya sharoitlarini talab qiladi va tor substrat doirasi bilan cheklangan. Bundan tashqari, $\text{PdX}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$

katalizatorlarining samaradorligi qoniqarli emas. Katalitik miqdordagi $\text{PdX}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ bilan vinil almashinish reaksiyalari orqali 51% gacha unum bilan vinil efirlar sintez qilishga erishilgan. Yuqorida aytib oʻtilgan katalizatorlar ishtirokida yuqori unum bilan vinil efirlarni olish uchun katalizatorning faolligi va selektivligini oshirish uchun turli qoʻshimcha ligand va erituvchilardan (toluol yoki TGF) foydalaniladi. Qoʻshimcha ligand qoʻllamasdan vinilatsetatdan vinil almashinish reaksiyasi orqali selektivlik bilan vinil benzoatlar barqaror va zaharsiz Rh (III) katalizatorlari ishtirokida sintez qilingan [17-20].

Vinilatsetatning vinil guruhini alifatik, aromatik va geteroaromatik kislotalarga kiritilishi vinil efirlarni xavfsiz va samarali usulda sintez qilishni taʼminlaydi [21-23]. Ushbu tadqiqot ishining maqsadi turli oʻrinbosar tutgan aromatik karbon kislotalar bilan vinilatsetat orasidagi vinilalmashinish reaksiyasi orqali karbon kislotalarning vinil efirlarini sintez qilish va mahsulot unumiga turli omillar taʼsirini oʻrganish hisoblanadi [24].

Tadqiqot usuli

Turli oʻrinbosar tutgan aromatik karbon kislotaning 0,01 moli bilan 0,01 mol (1,76 g) 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin 20 ml tetragidrofuranda (TGF) eritildi. Eritma 0-5 °C gacha sovutildi, soʻngra N-metilmorfolinning 1,1 ml miqdori (0,01 mol) qoʻshildi va eritma 1 soat davomida mexanik aralashtirgichda aralashtirildi. Ikkinchi idishga ekvivalent miqdorda reagent (0,005 mol (1,82 g) $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, 0,005 mol (2,25 g) 3,3ʼ-Ph₂BINOL-2Li, 0,01 mol (1,12 g) KO^tBu , 4 ml (0,01 mol) BuLi ning geksandagi 2,5 M eritmasi bilan TGF ning 10 ml suspenziyasi -30 °C gacha sovutildi. Aralashmaga 0,92 ml (0,01 mol) vinilatsetatning 2 ml TGF dagi eritmasi 10-20 min. davomida tomizish yoʻli bilan qoʻshildi. Vinilatsetat berilishida harorat -30 °C dan yuqoriga koʻtarilib ketmasligi nazorat qilib borildi va 30 min. aralashtirildi. Shundan soʻng aralashmaga karbon kislotaning faol trizin efiri qoʻshildi, reaksiya -30 °C haroratda 2 soat davom ettirildi. Soʻngra NH_4Cl ning 5% li 20 ml eritmasi bilan ishlov berildi. Bunda haroratning -10 °C dan yuqoriga koʻtarilib ketmasligi nazorat qilindi. Aralashma dietil efiri bilan (3 marta 15 ml) ekstraksiya qilindi va sovutilgan NaHCO_3 ning 0,5 M eritmasi, NaHSO_4 ning 1 M eritmasi,

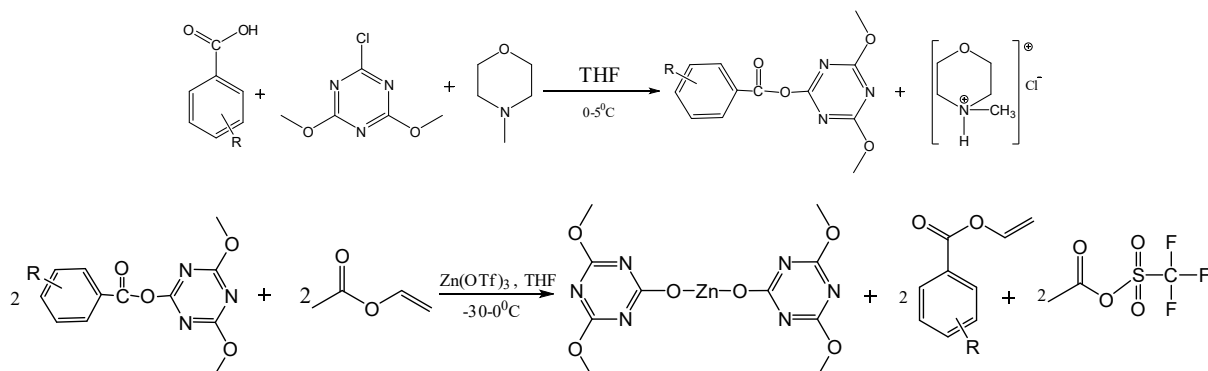
distillangan suv, kaliy xloridning to'yingan eritmasi va distillangan suv bilan ketma ketlikda yuvildi. Ekstrakt 5 g Na₂SO₄ yordamida 12 soat davomida quritildi va filtrlandi. Erituvchi vakuum sharoitida haydaldi, qoldiq massasi o'zgarmay qolguncha vakuumli eksikatorida quritildi va 5:1 nisbatdagi geksan:etil atsetat sistemasi orqali xromotografiya kolonkasida ajratib olindi. Olingan vinil efirlar IQ-, ¹H-, ¹³C-YAMR va Xromato-mass spektr analizlari orqali tahlil qilindi.

Natijalar va muhokama

Ushbu ishda ilk bor ayrim turli o'rinbosar tutgan aromatik karbon kislotalarni vinilasetat bilan vinilalmashinish reaksiyalari 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin ishtirokida o'rganildi. Sintez qilingan vinil efirlar unumiga boshlang'ich

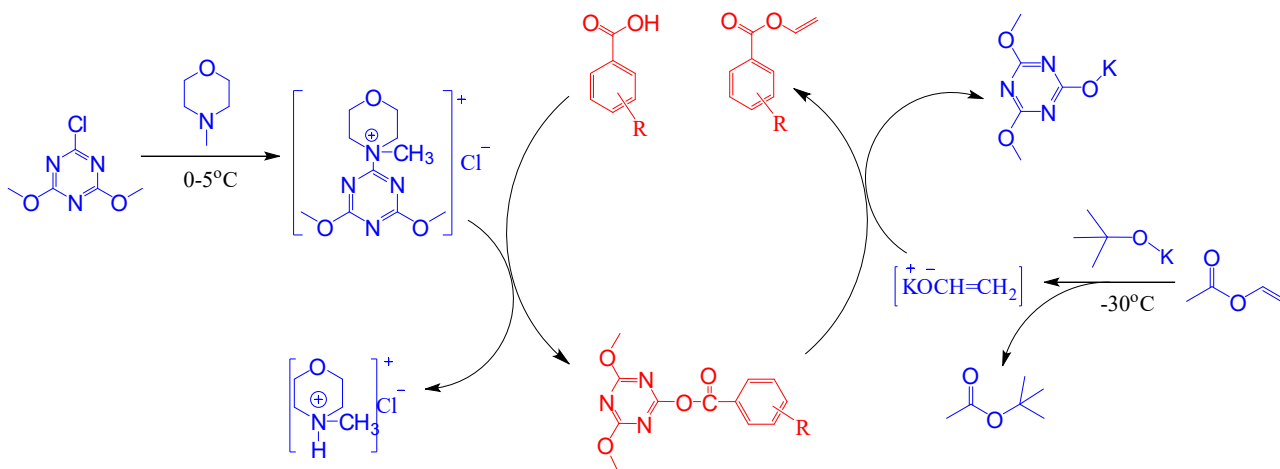
moddalar tabiati, harorat, reaksiya davomiyligi, erituvchi va reagentlar- rux triflat (Zn(OTf)₂), 3,3-difenilbinaftol (3,3'-Ph₂BINOL-2Li), kaliy uchlamchi butilat (KO^tBu), butillitiy (BuLi) tabiati o'rganildi. Aromatik karbon kislotalardan: benzoy, fenilsirka, 4-metilbenzoy, 4-metoksibenzo, 3,4-dimetoksibenzo, 2-brombenzo, 4-brombenzo, 4-ftorbenzo, 3-nitrobenzo, 4-nitrobenzo, 4-uchlamchi butilbenzo, 2-xlorbenzo, 4-xlorbenzo, 3-gidroksibenzo va 4-gidroksibenzo kislotalarning vinil efirlari sintez qilindi. Olingan vinil efirlarning tuzilishi zamonoviy fizik-tadqiqot usullarida aniqlandi va ularni ishlab chiqish texnologik sxemasi yaratildi.

Reaksiyaning umumiy sxemasi quyida keltirilgan.



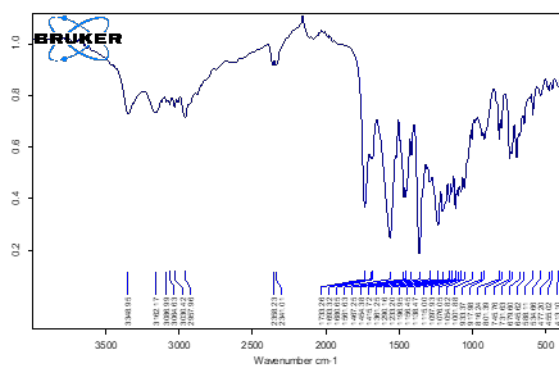
Bunda: 1=C₆H₅COOH; 2=C₆H₅CH₂COOH; 3= 4-CH₃-C₆H₄COOH; 4=4-CH₃O-C₆H₄COOH; 5=3,4-CH₃O-C₆H₃COOH; 6=2-Br-C₆H₄COOH; 7=4-Br-C₆H₄COOH; 8=4-F-C₆H₄COOH; 9=3-O₂N-C₆H₄COOH; 10=4-O₂N-C₆H₄COOH; 11=4-(CH₃)C-C₆H₄COOH; 12=2-Cl-C₆H₄COOH; 13=4-Cl-C₆H₄COOH; 14=3-OH-C₆H₄COOH; 15= 4-OH-C₆H₄COOH.

Umumiy holda jarayon mexanizmini quyidagicha taklif etish mumkin:

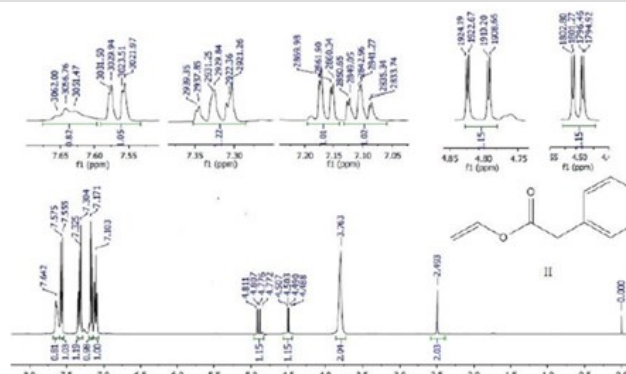


Sintez qilingan vinil efirlarining tuzilishi IQ-, ¹N-, ¹³C YAMR va Xromato-mass spektr tahlillari yordamida isbotlandi. Quyida 2-fenilsirka kislota

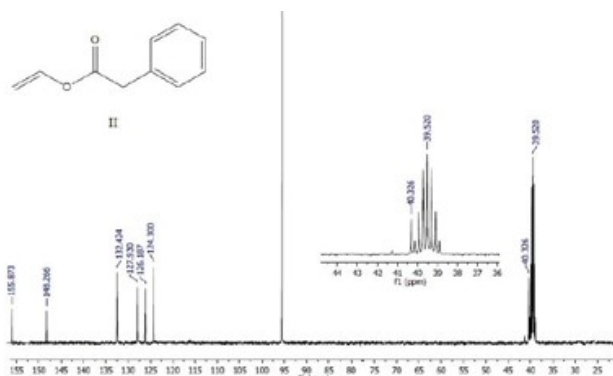
vinil efirining IQ-spektri (1-rasm), ¹N YAMR-spektri (2-rasm), ¹³C MR-spektri (3-rasm) va Xromato-mass spektri (4-rasm) keltirilgan.



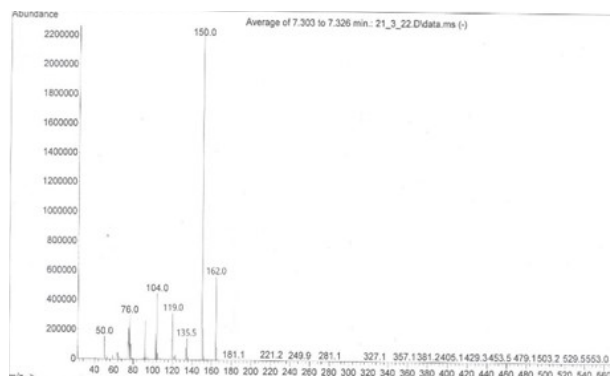
1-Rasm. 2-Fenilsirka kislota vinil efirining IQ-spektri.



2-Rasm. Fenilsirka kislota vinil efirining ¹H YAMR – spektri.



3-Rasm. Fenilsirka kislota vinil efirining ¹³C-spektri.



4-Rasm. 2-Fenilsirka kislota vinil efirining xromato-mass spektri.

Sintez qilingan aromatik karbon kislota vinil efirlarining ¹H YAMR-spektrlarini tahlil qilish natijasida 3,76-4,99 m.u. soha oralig'ida 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 kuzatildi. Bundan tashqari, IQ-spektrda vinil guruhiga (-CH=CH₂) xos signal 1645-1650 sm⁻¹ sohalarda kuzatildi [26].

Vinil efir unumiga haroratning 0-(-30) °C intervallar oralig'ida ta'siri tadqiq qilindi. Tanlangan sistemalarda: Zn(OTf)₂, 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, KO^tBu va BuLi reaksiya TGF eritmasida, boshlang'ich moddalar (karbon kislota:vinilasetat) 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).

Olingan natijalar asosida vinil efirlarni sintez qilishda qo'llanilgan reagentlarning katalitik faollik qatori topildi, unga ko'ra, 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/TGF < BuLi/TGF < KO^tBu/TGF < Zn(OTf)₂/TGF ketma-ketlikda mahsulot unumi oshib borishi aniqlandi. Buning sababi, yuqorida keltirilgan tartib bo'yicha nukleofil reagentlarning barqarorligi ortib boradi. 3,3-Difenil binaftalat

ionining fazoviy qarshiligi ham mahsulot unumining kamayishiga olib keladi. Harorat -30 °C da Zn(OTf)₂/TGF ishtirokida vinil efirlar maksimum (1-69; 2-72; 3-75; 4-82; 5-74, 6-44; 7-60; 8-66; 9-62; 10-59; 11-78; 12-48; 13-60; 14-50; 15-55%) unum bilan sintez qilindi. Aromatik karbon kislota vinil efirlari unumi 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-C₆H₃COOCH=CH₂ < 4-CH₃-C₆H₄COOCH=CH₂ < 4-(CH₃)₃C-C₆H₄COOCH=CH₂ < 4-CH₃O-C₆H₄COOCH=CH₂ tartibda ortib boradi.

Tajriba natijalaridan ko'rinadiki, 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. 4-Almashingan o'rinbosar elektrodonor guruh bo'lsa aromatik halqaga elektron effekti bilan ta'sir etib faol triazin efiri hosil bo'lishini osonlashtiradi. Bundan tashqari gidroksi va nitrobenzoy kislotalarda azot va kislorod atomlari ham elektrofil markaz bo'lganligi uchun qo'shimcha mahsulot hosil bo'lishi kuzatildi. Vinilasetatdan viniloksi ionining hosil bo'lishi

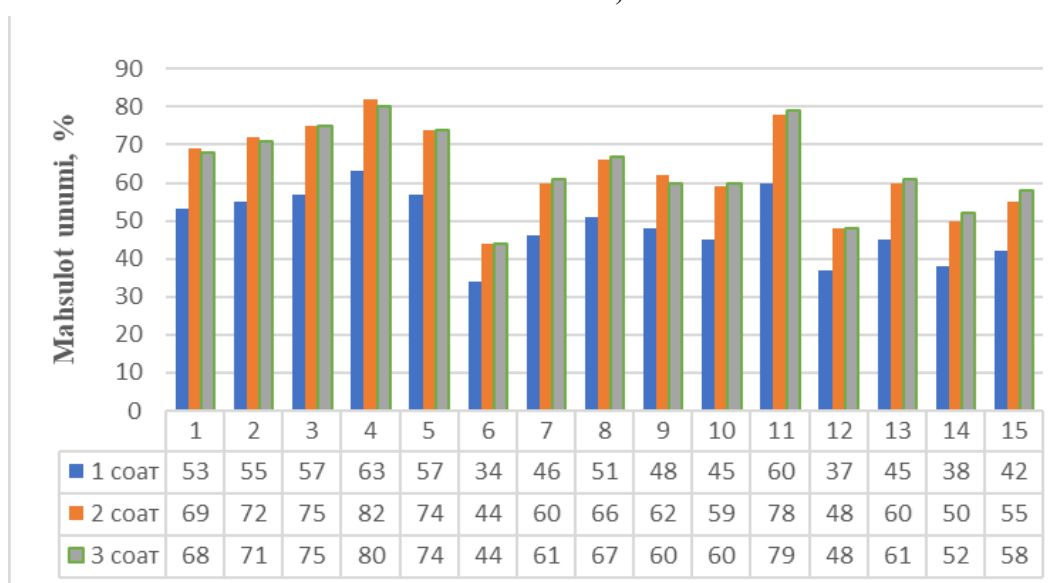
Karbon kislota vinil efirlari unumiga harorat ta'siri
 (karbon kislota: vinilatsetat 1:1 mol nisbatda, erituvchi-TGF, reaksiya davomiyligi 2 soat)

Harorat, °C	Mahsulot unumi, %														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	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	35
	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

qaytar jarayon bo'lganligi sababli haroratning -30 dan 0 °C gacha ortishi vinil efiri unumining kamayishiga olib keladi.

Aromatik karbon kislota vinil efiri

unumiga reaksiya davomiyligi ta'sirini o'rganish uchun vinilasetat asosida vinilalmashinish jarayonlari 1-3 soat oralig'ida olib borildi (5-rasm).



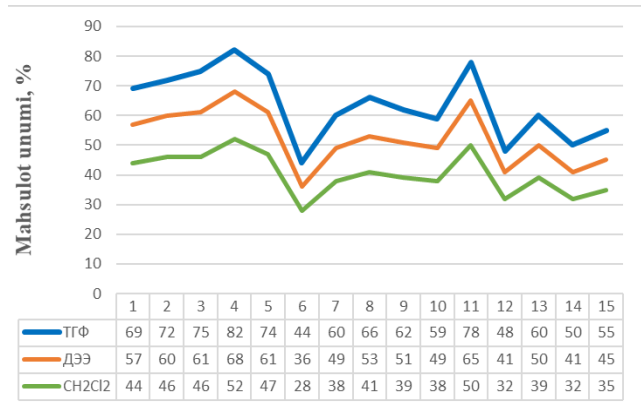
5-Rasm. Karbon kislota vinil efir unumiga reaksiya davomiyligi ta'siri
 (harorat -30 °C, erituvchi TGF, reagent-Zn(OTf)₂,
 karbon kislota : vinilasetat miqdori 1:1 mol nisbatda).

Dastlab reaksiya 1 soat davomida olib borilganida, boshlang'ich karbon kislota bilan 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin to'liq reaksiyaga kirishmaganligi, oraliq birikma kislota faol triazin efirining yetarli miqdorda hosil bo'lmashligi aniqlandi. Jarayon vaqti 2 soatga uzaytirilganda, vinilalmashinish reaksiyasining to'liq borishi, sistemada triazin faol efirining hosil bo'lishi bilan reaksiya tezligi ortishi natijasida mahsulot unumi nisbatan yuqori (1-69; 2-72; 3-75; 4-82; 5-74, 6-44; 7-60; 8-66; 9-62; 10-59; 11-78; 12-48; 13-60; 14-50; 15-55 %) bo'lishi kuzatildi. Tanlangan karbon kislotalarni vinilasetat bilan vinilalmashinish reaksiyasi 3 soatgacha oshirilganda esa amalda mahsulot unumida o'zgarish kuzatilmadi. Jadvaldan ko'rinib turibdiki, reaksiya davomiyligi 2 soat bo'lganda mahsulot unumining maksimum orqali o'tish kuzatildi.

Hozirgi vaqtda metallorganik birikmalar orqali ko'plab organik reaksiyalar olib borilmoqda. Metallorganik birikmalarni organik sintezda ko'p qo'llanilishiga sabab shuki, ular kimyoviy juda faol va turli reaksiyalarga oson kirishadi va ayrimlari selektiv reagent hisoblanadi [25]. Erituvchilar metallorganik birikmalarning faolligiga, reaksiya tezligiga, selektivlikka va oraliq mahsulotlarning barqarorligiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Ko'pgina metallorganik birikmalar keng tarqalgan organik erituvchilarda erimaydi va bunda maxsus erituvchilardan foydalanishni talab qiladi. So'nggi vaqtlarda metallorganik birikmalar ishtirokida boradigan reaksiyalar tetragidrofuran (TGF), dietil efir (DEE), dixlormetan (DXM) va toluol kabi qutbli aproton erituvchilar ishtirokida olib boriladi [26].

Aromatik karbon kislotalarning vinilasetat bilan vinilalmashinish reaksiyasi S_N2 mexanizmida boradi va bunda oraliq mahsulot karbon kislota faol triazin efirining elektrofil karbonil uglerodning nukleofil reagent bilan δ bog'lanishini amalga oshirish uchun kationlarni yaxshi stabillovchi qutbli aproton erituvchilar qulay hisoblanadi. Ma'lumki, qutbli aproton erituvchilar kislotali xossaga ega bo'lib, vodorod ajratmaydi, ammo tarkibida elektromanfiy atom mavjud bo'lganligi bois musbat zaryadli metall kationlari bilan bog' hosil qila oladi va nukleofillarni solvatlamaydi. Shuning uchun nukleofil birikish reaksiyalari proton erituvchilarga qaraganda qutbli aproton

erituvchilarda sezilarli darajada tez boradi. Erituvchi molekulasida ushbu jarayonda hosil bo'lgan vinilasetatning viniloksi anionini solvatlamaganligi sababli substrat-karbon kislota faol triazin efiri bilan reaksiyaga kirishish uchun erkin bo'ladi [27]. Shuning uchun karbon kislotalarning vinilasetat bilan vinilalmashinish reaksiyasida DXM, DEE va TGF erituvchilari tabiatining karbon kislota vinil efiri unumiga ta'siri o'rganildi (6-rasm).



6-Rasm. Karbon kislota vinil efiri unumiga erituvchilar tabiati ta'siri (harorat -30 °C, reaksiya davomiyligi 2 soat, reagent- Zn (OTf), R-COOH:CH₃-COO-CH=CH₂, mol miqdori 1:1).

Natijalardan ko'rish mumkinki, vinilasetat va karbon kislotalar reaksiyasida vinil efirlar olishda TGF erituvchisi qo'llanilsa mahsulotning nisbatan yuqori unumi quyidagicha bo'ldi: 1-69; 2-72; 3-75; 4-82; 5-74, 6-44; 7-60; 8-66; 9-62; 10-59; 11-78; 12-48; 13-60; 14-50 va 15-55%. Qo'llanilgan erituvchilar orasida aproton erituvchilar hisoblangan DEE va TGF da mahsulotning sezilarli darajada yuqori unum bilan chiqishini quyidagicha izohlash mumkin. Qutbli aproton erituvchi TGF efirga nisbatan kuchli solvatlash qobiliyatiga ega bo'lgan erituvchi hisoblanadi. Uning molekulasidagi efir qoldig'i bo'lgan alkil guruhining halqa hosil qilishi kislorodning taqsimlanmagan elektron juftlari bilan metall ionining ta'sirlashishini osonlashtiradi va metall ionining barqarorligini oshiradi. TGF da reagent eritmaga tez va oson o'tib, reaksiyaning borishi, ya'ni boshlang'ich moddalarda faol markaz hosil bo'lishi uchun qulay gomogen muhit yaratadi. Dielektrik doimiyligi DEE ($\epsilon = 4,5$) va DXM ($\epsilon = 1,5$) ga nisbatan yuqori bo'lgan TGF da ($\epsilon = 7,5$) muhitning qutbliligi ortishi natijasida aktivlangan komplekslarning hosil bo'lishi hisobiga reaksiya tezlik doimiysi ortib boradi, bu esa vinil efir unumi yuqori bo'lishiga olib keladi.

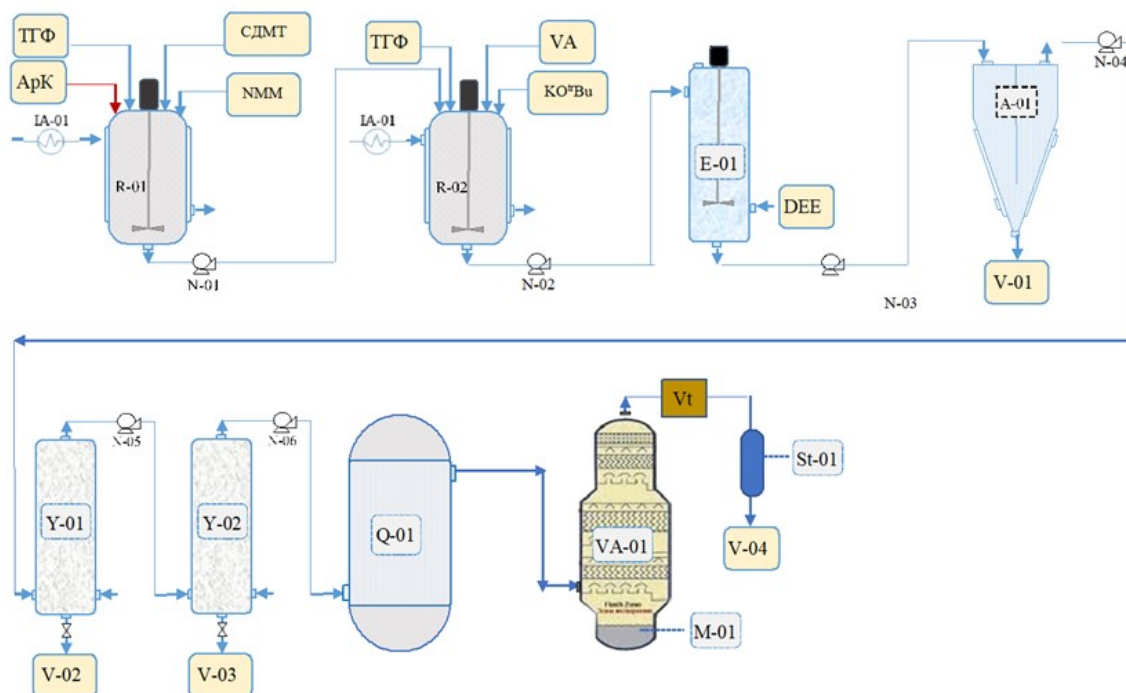
DEE ham qutbli aproton erituvchi bo'lib, tabiati jixatidan TGF ga o'xshaydi. DEE metallorganik birikmalarning faolligiga va barqarorligiga TGF ga o'xshab ta'sir qiladi. Ammo DEE TGF ga nisbatan metall ionlarini kamroq barqarorlashtiradi. Shuning uchun ham vinil efirlar unumida kamayish kuzatildi. Dixlorometan (CH_2Cl_2) organik reaksiyalarda ko'p qirrali erituvchi bo'lib o'rtacha qutblilik va turli metallorganik birikmalarni eritishi tufayli organik sintezda keng qo'llaniladigan erituvchidir. DXM TGF va DEE ga qaraganda ko'plab metallorganik birikmalarga nisbatan inert bo'lib, bu erituvchida metallorganik birikma molekullari erkin yoki dimer holida mavjud bo'ladi. Shuning uchun vinil efir unumi eng past bo'lishi kuzatildi [28].

Ushbu tadqiqot ishida vinilasetat asosida aromatik karbon kislotalarning vinil efirlarini ishlab chiqarish texnologiyasi yaratildi. Jarayonda atmosfera bosimi ostida katalizator ishtirokisiz vinilasetatning vinil guruhini karbon kislotaga vinilalmashinish reaksiyasi orqali kiritib vinil efirlari sintezi amalga oshirildi.

Jarayonda 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazinning vazifasi karbon kislotani faollashtiradi. Vinil efirlarni TGF eritmasida gomogen usulda sintez qilish jarayoni ikki bosqichda amalga

oshirildi. Birinchi bosqichda TGF erituvchi muhitida karbon kislota N-metilmorfalin ishtirokida 0-5 °C haroratda 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin bilan reaksiyaga kirishib karbon kislotaning faol triazin efirini hosil qiladi. Ikkinchi bosqichda -30 °C haroratda karbon kislota faol triazin efiri bilan vinil asetatning reaksiyasidan mos ravishdagi vinil efirlar sintezi amalga oshiriladi.

Sintez jarayoni atmosfera bosimida, 0(-30) °C haroratda davriy ravishda amalga oshiriladi. Bunda sovutish 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 aralastiriladi. Shu bilan bir vaqtda sovutish tizimi bilan jihozlangan ikkinchi reaktorga (R-02) TGFda eritilgan kaliy uchlamchi butilat eritmasi yuborilib, -30 °C haroratgacha sovutiladi. So'ngra aralashmaga vinilasetatning TGFdagi eritmasi sekinlik bilan yuborilib, 30 min. davomida aralastiriladi. So'ngra birinchi reaktordagi hosil bo'lgan kislotaning faol triazin efirini o'z ichiga olgan reaksiyon aralashma N-01 nasos bilan



7-Rasm. Aromatik karbon kislota vinil efirlarini ishlab chiqarish qurilmasining prinsipial texnologik sxemasi:
 R-01, R-02 – Sintez reaktori (5 m³); IA-01 – issiqlik almashgich; N-01, N-02, N-03, N-04, N-05, N-06 nasoslar; E1-ekstraksiya kolonnasi;
 A-01 (1 m³) – ajratgich; Y-01 (8 m³), Y-02 (8 m³)-yuvish kolonnasi; Q-01-quritish kolonnasi; VA-01 vakuumli fraksiyalash; V-01 (0,2 m³), V-02 (0,5 m³)- sig'imlar; St-01 – sovutish tizimi.

po'latdan tayyorlangan trubalar orqali (po'latdan yasalgan trubalar tarkibida rangli metallar bo'lmashligi kerak) ikkinchi reaktorga (R-02) yuboriladi va 2 soat davomida aralashiriladi. Sintez jarayoni tugagach, ikkinchi reaktordagi reaksiya aralashma IA-01 issiqlik almashgich orqali xona haroratigacha (25 °C) sovitiladi. Ikkinchi reaktordagi reaksiya aralashmaga NH₄Cl ning 5% li eritmasi qo'shiladi va N-02 nasos orqali ekstraksiya kolonnasiga yuboriladi. Ekstraksiya kolonnasida reaksiya 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 TGFda erigan pastki qatlamda karbon kislotaning 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.

Dietil efir qatlamida erigan asosiy aralashma N-04 nasos orqali Y-01 yuvish kolonnasiga yuboriladi. Yuvish kolonnasida karbon kislotaning vinil efirini o'z ichiga olgan efirli qatlam NaHCO₃ ning 0,5 M eritmasi bilan yuviladi va N-05 nasos orqali Y-02 yuvish kolonnasiga yuboriladi. Bu yerda efirli qatlam 1 M NaHSO₄ eritmasi bilan yuviladi. Bu jarayonda ham hosil bo'lgan juda kam miqdordagi qo'shimcha mahsulotlar ajratib olinib qayta ishlanadi. So'ngra efirli qatlam N-06 nasos orqali quritish kolonnasiga yuboriladi. Efirli qatlam Na₂SO₄ yordamida suvdan quritiladi, so'ngra vakuumli haydash orqali dietil efir va karbon kislotaning vinil efiri ajratib olinadi, efir sistemaga qayta yuboriladi. Karbon kislota vinil efiri sintezini amalga oshirish texnologik sxemasi 7-rasmda keltirilgan.

Karbon kislotaning vinil efirini sintez qilishda hosil bo'ladigan oraliq va qo'shimcha mahsulotlarning tarkibi, miqdori aniqlandi, ular ikkilamchi qayta ishlanib texnologik jarayonda takroran berildi, natijada mahsulot unumini oshirishga, uning tannarxini tushirishga, chiqindi mahsulotlar miqdorini kamaytirishga erishildi.

Vinil efir sintezini davriy amalga oshirish uchun sintez reaktoriga reglamentda ko'rsatilgan hajmlarda xomashyo yuklanadi. Namuna sifatida 1000 kg 4-uchlamchibutil benzoy kislota vinil

2-Jadval

Xomashyoning sarflari

№	Xomashyo	1 t mahsulot uchun sarf, kg
1	4-Uchlamchibutil benzoy kislota	1163,4
2	Vinilatsetat	562,0
3	2-Xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin	1147,1
4	N-Metilmorfalin	607,0
5	Kaliy uchlamchi butilat	732,0
6	Tetragidrofuran	1000,0
7	Dietil efir	1000,0
8	Ammoniy xlorid	5,0
9	Natriy gidrokorbanat	5,0
10	Natriy gidrosulfat	5,0
Jami		6226,5

efirini ishlab chiqarish uchun sarflanadigan boshlang'ich xomashyolarning bir soatda va sutkalik sarflari 2-jadvalda keltirilgan. 4-Uchlamchibutil benzoy kislota vinil efiridan 1000 kg ishlab chiqarish uchun xomashyo, materiallar sarfi va material balansi 2-jadvalda keltirilgan. Ekstraksiya jarayonida ajratib olingan 2-(4-uchlamchi butil)-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin benzoat, 2-gidroksi-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin, N-Metilmorfalin, tetragidrofuran va dietil efirlar reaksiyaga qayta beriladi. Bu esa mahsulot unumini oshirishga va tannarxini kamayishiga olib keladi.

Xulosa

Ilk bor turli xil tabiatga ega bo'lgan aromatik karbon kislotalar bilan vinilasetatning 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin, N-metilmorfalin va reagentlar- Zn(OTf)₂, 3,3'-Ph₂BINOL-2Li, KO^tBu, BuLi ishtirokida vinilalmashinish reaksiyasi orqali aromatik karbon kislota vinil efirlari sintez qilindi.

Reaksiya borish mexanizmi taklif etilgan va 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin va N-metilmorfalindan faol oraliq triazin efir hosil bo'lishi, uning vinilasetning viniloksi ioni bilan nukleofil birikish reaksiyasi hisobiga karbon kislotaning vinil efiri hosil bo'lishi ko'rsatilgan.

Vinil efirlar unumiga boshlang'ich

moddalar tabiati, harorat, erituvchilar tabiati, reaksiya davomiyligi va reagentlar- $Zn(OTf)_2$, $3,3'$ - $Ph_2BINOL-2Li$, KO^tBu , $BuLi$ tabiati ta'sirlari tadqiq qilindi hamda olingan natijalar asosida jarayonlarning eng muqobil sharoitlari topildi. Unga ko'ra tanlangan aromatik karbon kislotalar bilan vinilasetatning vinilalmashinish reaksiyasi uchun harorat $-30\text{ }^\circ\text{C}$, karbon kislotav:vinilasetat: 1:1 mol nisbatda, erituvchi TGF, reaksiya davomiyligi 2 soat bo'lganda

aromatik karbon kislotav vinil efirlari eng yuqori unum bilan sintez qilishga erishildi.

Aromatik karbon kislotav vinil efirlari sintezi uchun tanlangan erituvchilar- TGF, DEE va DXM tahlil qilinganda eng yuqori unum TGF da hosil bo'lgan.

Sintez qilingan vinil efirlarning tuzilishi IQ-, 1H -, ^{13}C -YAMR va Mass- spektrlar tahlili asosida isbotlangan. Vinil efirlarni ishlab chiqish texnologik sxemasi taklif etilgan.

REFERENCES

1. 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, 3, 35–40. DOI: 10.9734/ajocs/2023/v13i3242
2. Schobert H. Production of acetylene and acetylene-based chemicals from coal. *Chemical Reviews*, 2014, 114, 1743–1760. DOI: 10.1021/cr400276u
3. Luo J. A study of VAM domestic market situation and downstream consumption. *Guangdong chemical industry*, 2013, 40, 78–80.
4. Muzalevskiy V.M., Shastin A.V., Tirkasheva S.I., Ziyadullaev O.E., Parmanov A.B., Nenajdenko V.G. CCl_4 -TMEDA-CuCl—A novel convenient catalytic system for dimerization of terminal acetylenes in mild conditions. *Catalysts*, 2023, 13, 1330–1345. DOI: 10.3390/catal13101330
5. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Kolesinsko B., Maniecki T., Ziyadullaev O.E. Homogeneous vinylation of 2-hydroxy-2-phenylethanal acid. *Azerbaijan Chem. J.*, 2019, 4, 32–34. DOI: 10.32737/0005-2531-2019-4-32-34
6. Tirkasheva, S.I.; Ziyadullaev, O.E.; Muzalevskiy, V.M.; Parmanov, A.B. 8,13-Dimethylcyclohexa-9,11-Diene-8,13-Diol. *Molbank*, 2022, 4, M1484. DOI: 10.3390/M1484
7. Jiang R., Chen Z., Zhan K., Liu L., Zhou J., Ai Y., Li S., Bao H., Hu Z., Qi L., et al. Reusable Rhodium Catalyst for the Selective Transvinylolation of Sp²-C Linked Carboxylic Acid. *Tetrahedron Lett.*, 2018, 59, 3279–3282. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.07.039
8. Nicks F., Aznar R., Sainz D., Muller G., Demonceau A. Novel, Highly Efficient and Selective Ruthenium Catalysts for the Synthesis of Vinyl Esters from Carboxylic Acids and Alkynes. *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 5020–5027. DOI: 10.1002/ejoc.200900697.
9. Nakamura A., Tokunaga M. Au(I) Complexes-Catalyzed Transfer Vinylolation of Alcohols and Carboxylic Acids. *Tetrahedron Lett.*, 2008, 49, 3729–3732. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.04.037
10. Melis K., Opstal T., Verpoort F. Selective Dimerisation and Addition of Carboxylic Acids to Terminal Alkynes, Catalysed by Thermolysed Grubbs' Catalyst: A Novel Synthesis of Enynes and Vinyl Esters. *Eur. J. Org. Chem.* 2002, 22, 3779–3784. DOI: 10.1002/1099-0690(200211)2002:22<3779::AID-EJOC3779>3.0.CO;2-J
11. Gao J., Guan D., Xu D., Zhao L., Zhang L., Li, M. Eco-Environmental Synthesis of Vinyl Benzoate through Transesterification Catalyzed by Pd/C Catalyst. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2018, 32, 351. DOI: 10.4314/bcse.v32i2.13
12. Ziriakus J., Zimmermann T.K., Pöthig A., Drees M., Haslinger S., Jantke D., Kühn F.E. Ruthenium-Catalyzed Transvinylolation - New Insights. *Adv. Synth. Catal.* 2013, 355, 2845–2859. DOI: 10.1002/adsc.201300447
13. Nakagawa, H.; Okimoto, Y.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. Synthesis of Enol and Vinyl Esters Catalyzed by an Iridium Complex. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 103–106. DOI: 10.1016/S0040-4039(02)02451-6
14. Goossen L.J., Paetzold J., Koley D. Regiocontrolled Ru-Catalyzed Addition of Carboxylic Acids to Alkynes: Practical Protocols for the Synthesis of Vinyl Esters We Thank Prof. Dr. M. T. Reetz for Generous Support and Constant Encouragement, and Gratefully Acknowledge the DFG, the FCI, and the BMBF for Financial Support. *Chem. Commun.*, 2003, 6, 706–707. DOI: 10.1039/b211277a
15. Ishihara K., Nakajima N., Itoh T., Yamaguchi H.; Nakamura K., Furuya T., Hamada H. A Chemoenzymatic Synthesis of Aromatic Carboxylic Acid Vinyl Esters. *J. Mol. Catal. B Enzym.* 1999, 7, 307–310. DOI: 10.1016/S1381-1177(99)00090-9
16. Barbara I., Birot M., Bismarck A., Deleuze H. Preparation of Divinyl Esters by Transvinylolation between Vinyl Acetate and Dicarboxylic Acids. *Arxivoc*, 2016, 3, 23–35. DOI: 10.3998/ark.5550190.p009.410
17. Kaliyaperumal Appayee S., Pandurang Nikumbh S., Reddy Govindapur R., Banerjee S., Bhalerao D.S., Syam Kumar U.K. Ethenolate Transfer Reactions: A Facile Synthesis of Vinyl Esters. *Helv. Chim. Acta*, 2014, 97, 1115–1122. DOI: 10.1002/hlca.201300396
18. Gooßen L.J., Rodríguez N., Gooßen K. Carboxylic Acids as Substrates in Homogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47/17, 3100–3120. DOI: 10.1002/anie.200704782
19. Blotny, G. Recent Applications of 2,4,6-Trichloro-1,3,5-Triazine and Its Derivatives in Organic Synthesis. *ChemInform* 2006, 37. DOI: 10.1002/chin.200651255
20. Kamiński, Z.J.; Kolesińska, B.; Małgorzata, M. Mild and Efficient Synthesis of Carboxylic Acid Anhydrides from Carboxylic Acids and Triazine Coupling Reagents. *Synth. Commun.* 2004, 34, 3349–3358. DOI: 10.1081/SCC-200030581
21. Wu, X.-F.; Neumann, H. Zinc-Catalyzed Organic Synthesis: C=C, C=N, C=O Bond Formation Reactions. *Adv. Synth. Catal.* 2012, 354, 3141–3160. DOI: 10.1002/adsc.201200547
22. Einhorn, C.; Einhorn, J.; Luche, J.-L. Nucleophilic Properties of Butyllithium versus Free Carboxylic Acids. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 2771–2774. DOI: 10.1016/0040-4039(91)85082G
23. Kotha S., Meshram M. Application of organometallics in organic synthesis. *Journal of organometallic chemistry*, 2018, 874, 13–25. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2018.08.008
24. Parmanov A.B., Nurmonov S.E., 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, 40–55. DOI: 10.1051/e3sconf/202340104055
25. Gutmann V. Solvent effects on the reactivities of organometallic compounds. *Coordination chemistry reviews*, 1976, 2, 225–255. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)82045-7
26. Sangon S. et al. Direct comparison of safer or sustainable alternative dipolar aprotic solvents for use in carbon-carbon bond formation. *Reaction chemistry & engineering*, 2020, 9, 1798–1804. DOI: 10.1039/D0RE00174K
27. Cicco L. et al. Water opens the door to organolithiums and Grignard reagents: exploring and comparing the reactivity of highly polar organometallic compounds in unconventional reaction media towards the synthesis of tetrahydrofurans. *Chemical Science*, 2016, 2, 1192–1199. DOI: 10.1039/C5SC03436A
28. Petrosyan V. S., Reutov G. A. The effect of solvent upon the rates and mechanisms of organometallic reactions.: I. General aspects. *Journal of organometallic chemistry*, 1973, 2, 307–314. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)95151-9