

**G.Z.HEYDƏRLİ, Ç.Q.RƏSULOV**

**FENOLLARIN ASİLLƏŞMƏ  
REAKSİYALARI**

**Bakı – 2025**

*ETN Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun Elmi Şurasının qərarına  
əsasən dərc olunur (protokol № 7 21.04.2025-ci il)*

**UDK 547:544.**

**Elmi redaktor:** k.e.d., prof. A.C.Əfəndi

**Rəyçilər:** k.e.d., dosent F.X.Əliyeva  
k.ü.f.d. M.X.Məmmədov

**Texniki redaktor:** R.Z.Bağırzadə

**Heydərli G.Z., Rəsulov Ç.Q.** Fenolların asilləşmə reaksiyaları.  
Bakı: Savad, 2025. – 212 səh.

ISBN 978-9952-570-55-7

Monoqrafiya fenolların asilləşmə reaksiyası, asetofenonların müxtəlif üsullarla sintezi və xassələrinin öyrənilməsi, tətbiqi sahələrinin müəyyən olunması istiqamətində tədqiqatlara həsr olunmuşdur.

Monoqrafiya neft-kimya sintezi sahəsində çalışan geniş spektrli elmi tədqiqatlara malik mütəxəssislər, o cümlədən doktorantlar, dissertantlar və magistrantlar üçün nəzərdə tutulmuşdur.

## TƏŞƏKKÜR

Təqdim olunan monoqrafiyada aparılan tədqiqatlar Azərbaycan Elm Fondunun elan etdiyi “Yaşıl Dünya Naminə Həmrəylik İli”nə həsr olunmuş “Əsas Qrant Müsabiqəsi - 2024” qrant müsabiqəsinin qalibi olmuş «Ekoloji təhlükəsiz katalitik sistemdə pirolizin yan məhsulları əsasında səmərəli kimyəvi əlavələrin alınması» (AEF-MGC-2024-2(50)-16/11/4-M-11) layihəsi çərçivəsində Azərbaycan Elm Fondunun maliyyə dəstəyi ilə həyata keçirilmişdir.

Bununla əlaqədar monoqrafiyanın müəllifləri Azərbaycan Elm Fonduna minnətdarlıqlarını bildirirlər.

# MÜNDƏRİCAT

ÖN SÖZ .....	8
GİRİŞ .....	9
Giriş üçün ədəbiyyat .....	12

## **FƏSİL 1. Asetofenonların alınma üsulları və tətbiq sahələri**

1.1. Fenolların və onların törəmələrinin asilləşmə reaksiyasının bəzi nümunələri .....	13
Yarımfəsil 1.1 üçün ədəbiyyat .....	18
1.2. Fenolların asilləşmə reaksiyasında bəzi katalizatorların istifadəsi haqqında .....	20
Yarımfəsil 1.2 üçün ədəbiyyat .....	24
1.3. Fenolların sirkə turşusu və onun anhidridi ilə asilləşməsi .....	26
Yarımfəsil 1.3 üçün ədəbiyyat.....	35

## **FƏSİL 2. Fenolun bəzi törəmələrinin asilləşməsi**

2.1. Krezolların asilləşməsi .....	38
2.2. Naftolların asilləşməsi .....	46
2.3. Anizolun asilləşməsi .....	50
Fəsil 2 üçün ədəbiyyat .....	62

## **FƏSİL 3. Üzvi birləşmələrin müxtəlif siniflərinin asilləşməsi**

3.1. Spirtlərin asilləşməsi .....	68
Yarımfəsil 3.1 üçün ədəbiyyat .....	78
3.2. Karbonil birləşmələrinin (aldehid və keton) asilləşməsi .....	82
Yarımfəsil 3.2 üçün ədəbiyyat .....	85
3.3. Aminlərin asilləşməsi .....	86
Yarımfəsil 3.3 üçün ədəbiyyat .....	95

## **FƏSİL 4. *p*-Tsikloalkilfenolların katalitik asilləşmə reaksiyaları**

4.1. Xammallar, katalizatorlar, təcrübələrin aparılma qaydaları .....	100
4.2. ZnCl <sub>2</sub> katalizatoru iştirakında <i>para</i> -tsikloalkilfenolların asetil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	104

4.2.1 <i>para</i> -(1-Metiltsikloheksil)fenolun ZnCl <sub>2</sub> katalizatoru iştirakında asetil xlorid ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	105
4.2.2. ZnCl <sub>2</sub> katalizatoru iştirakında <i>para</i> -(1-Metiltsiklopentil)fenolun asetil xlorid ilə asilləşmə reaksiyaları .....	111
4.2.3. <i>para</i> -(3-Metiltsikloheksil)fenolun asetil xlorid ilə asilləşmə reaksiyaları .....	114
4.2.4. Asetil xloridlə <i>para</i> -(Metiltsikloheksenil-izopropil)fenolların qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	116
4.2.5. Asetil xlorid ilə <i>para</i> -(arilalkil)fenolun asilləşmə reaksiyaları .....	120
4.3. <i>para</i> -Tsikloalkilfenolların $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl <sub>2</sub> katalizatoru iştirakında AX ilə asilləşmə reaksiyaları .....	123
4.3.1. <i>para</i> -(1-Metiltsikloheksil)fenolun $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispersləşdirilmiş ZnCl <sub>2</sub> katalizatorundan istifadə etməklə asetil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	123
4.3.2. <i>para</i> -(3-Metiltsikloheksil)fenolun $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispersləşdirilmiş ZnCl <sub>2</sub> katalizatorundan istifadə etməklə asetil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	126
4.3.3. (1-Metiltsiklopentil)fenolun $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl <sub>2</sub> iştirakında AX-ilə asilləşmə reaksiyaları .....	129
4.3.4. AX-in <i>para</i> -(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol ilə dispers $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş ZnCl <sub>2</sub> katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyaları .....	132
4.3.5. (4-Metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun AX-ilə $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl <sub>2</sub> katalizatoru iştirakında qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	135
4.3.6. <i>para</i> -[3(4)-Metiltsikloheksen-3-il-izopropil]fenolun dispersləşdirilmiş AX- ilə $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl <sub>2</sub> katalizatoru iştirakında qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	138
4.3.7. AX-ilə arilalkilfenolun $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl <sub>2</sub> katalizatoru iştirakında	

asilləşmə reaksiyaları .....	140
4.4. <i>para</i> -Tsikloalkilfenolların AX-ilə KY-23 katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyaları .....	143
4.4.1. KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə <i>para</i> -(1-metiltsiklopentil)fenolun AX-ilə asilləşməsi.....	143
4.4.2. KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə <i>para</i> -(1-metiltsikloheksil)fenolun AX-ilə asilləşmə reaksiyaları .....	145
4.4.3 KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə <i>para</i> -(3-metiltsikloheksil)fenolun AX-ilə asilləşməsi .....	149
4.4.4. KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə <i>para</i> -[3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]fenolların AX-ilə asilləşməsi .....	151
4.4.5. AX-ilə KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə <i>para</i> -(arilalkil)fenolun asilləşmə reaksiyaları .....	154

**FƏSİL 5. *para*-Tsikloalkilfenolların sirkə turşusu və benzoil xlorid ilə dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyaları**

5.1. <i>para</i> -Tsikloalkilfenolların sirkə turşusu ilə dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyaları .....	158
5.1.1. <i>para</i> -(1-Metiltsiklopentil)fenolun sirkə turşusu ilə dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyaları .....	158
5.1.2. <i>para</i> -(1-Metiltsikloheksil)fenolun sirkə turşusu ilə dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyaları .....	161
5.1.3. Dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında <i>para</i> -(3-metiltsikloheksil)fenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	163
5.1.4. Dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında <i>para</i> -(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	166
5.1.5. Dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında <i>para</i> -(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	169

5.1.6. Dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında <i>para</i> -arilalkilfenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları.....	172
5.2. Dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında <i>para</i> -tsikloalkilfenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	175
5.2.1. Dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında <i>para</i> -(1-metiltsiklopentil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	175
5.2.2. Dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında <i>para</i> -(1-metiltsikloheksil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	178
5.2.3. <i>para</i> -(3-Metiltsikloheksil)fenolun dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında benzoil xlorid ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	182
5.2.4. Dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında <i>para</i> -(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	185
5.2.5. Dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında <i>para</i> -(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	188
5.2.6. <i>para</i> -(Arilalkil)fenolun dispersləşdirilmiş $ZnCl_2$ hopdurulmuş $\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında benzoil xlorid ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları .....	190

## **FƏSİL 6. 2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilaseto- və benzofenonların istifadə sahələrinin tədqiqi**

6.1. 2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonların dizel yanacağında antioksidant kimi sınaqları .....	193
6.2. 2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilaseto-və benzofenonların yüksək sıxlıqlı polietilendə stabilizator kimi sınaqları .....	197
6.3. 2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilbenzofenonların yüksək sıxlıqlı polietilendə radiasiyaya qarşı antirad kimi sınaqları.....	199
Fəsil 4, 5 və 6 üçün ədəbiyyat .....	203

## ÖN SÖZ

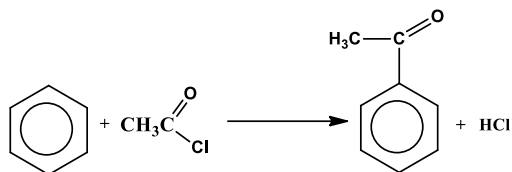
Asilləşmə reaksiyaları üzvi birləşmədəki mütəhərrik H atomununun əvəzlənərək asil qrupun - RCO<sup>-</sup> daxil edilməsidir. Bu tip əvəzetmə reaksiyalarında sirkə turşusu istifadə edildikdə asilləşmə, benzoil turşusu istifadə edildikdə C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>-</sup> benzoilləşmə adlanır.

Turşu qalığının birləşdiyi atomdan asılı olaraq C-asilləşmə, N-asilləşmə və O-asilləşmə mövcuddur. Asilləşdirici maddələr kimi əsasən üzvi turşuların halogen anhidridləri istifadə olunur. Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyalarında katalizator olaraq AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, TiBr<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub> kimi birləşmələr istifadə olunurlar. Asilləşmə reaksiyalarında, alkilləşmə reaksiyalarından fərqli olaraq, ekvivalent miqdarda alüminium xlorid götürülür, çünki katalizator reaksiya məhsulu olan ketonlarla birlikdə addukt meydana gətirə bilirlər.

Fenolun və onun törəmələrinin asilləşmə reaksiyaları üzvi kimya və neft-kimya sintezində maraq doğuran sahələrdəndir. Təqdim olunmuş monoqrafiyada fenolun və onun törəmələrinin asilləşmə reaksiyasının əsas qanunauyğunluqları tədqiq edilmiş, reaksiyanın gedişinə, nəticədə əldə edilən məhsulların çıxımına və seçiciliyinə təsir edən amillər öyrənilmiş, həmçinin bu proses zamanı əmələ gələn asetofenonların əsas tətbiq sahələri göstərilmişdir.

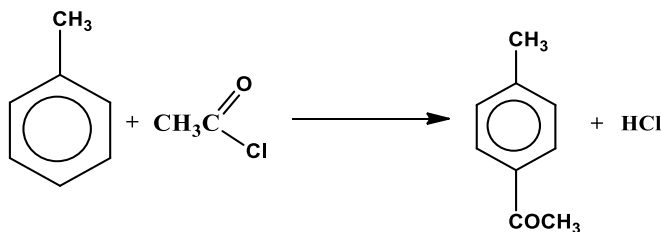
## GİRİŞ

Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyaları dedikdə Lyuis turşu katalizatorlarından istifadə etməklə aromatik birləşmələrin üzvi turşuların halogenanhidridləri ilə qarşılıqlı təsiri nəzərdə tutulur. Bu reaksiyalar zamanı aromatik birləşmələrdən elektrofil əvəz etmə mexanizmi ilə yeni məhsulların alınması baş verir.



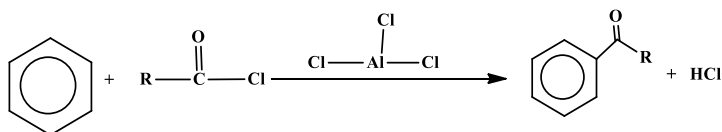
Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyaları Lyuis turşusu ilə turşu xloranhidrinin xlor atomu arasında kompleksin yaranması ilə başlayır. Asilium ionu turşu xloranhidridi molekulundakı C-Cl rabitəsinin qırılması ilə əmələ gəlir. Asilium ionundakı karbon atomu müsbət yükə malikdir, bu səbəbdən asilium ionu elektrofilidir və sonda aromatik nüvə ilə qarşılıqlı təsirindən keton alınır.

Toluolun (metilbenzolun) asilləşmə reaksiyası eyni mexanizmlə getsə də reaksiyanın istiqamətini tənzimləmək daha asandır. Belə ki, toluolun  $CH_3$  qrupu I növ yönəldici olduğu üçün asilləşdirici agent *orto* və *para* vəziyyətə yönləndirir. Qeyd etmək lazımdır ki, seçicilik *para* vəziyyətdə daha yüksək olur.



Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyası aromatik halqaya asil

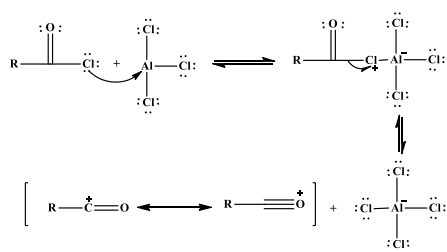
qrupunun əlavə edilməsinə əsaslanır. Bu reaksiyalar zamanı asilləşdirici agent kimi üzvi turşu xloranhidridlərindən (R-(C=O)-Cl) və AlCl<sub>3</sub> kimi Lyuis turşusu katalizatorundan istifadə edilir. Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyasında aromatik halqa ketona çevrilir. Bu şərtlər altında benzol və üzvi turşuların xloranhidridləri arasındakı reaksiya aşağıda göstərilmişdir.



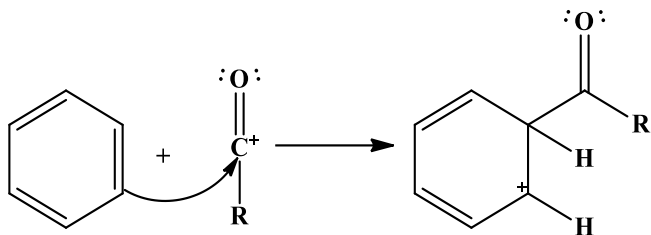
Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyalarında üzvi turşuların halogen anhidridləri əvəzinə bəzi hallarda turşu anhidridləri istifadə olunur. Karbon turşularının halogen anhidridləri ilə asilləşmə reaksiyalarında turşu anhidridinin halogeni ilə Lyuis turşusu kompleks əmələ gətirir, ümumi formul RCO<sup>+</sup> olan və rezonans stabil, yüksək elektrofil asilium ionunu əmələ gəlir.

Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyaları dörd mərhələli mexanizm ilə baş verir.

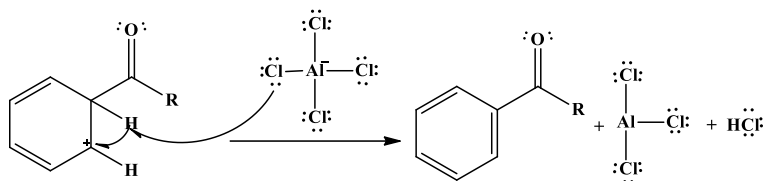
I mərhələdə reaksiya Lyuis turşusu katalizatoru (AlCl<sub>3</sub>) və üzvi turşunun halogenidi arasında baş verir. Kompleks əmələ gəlir və asilləşdirici agent rezonans stabil asilium ionunu yaratmaq üçün halogeni ionunu itirir.



Asilium ionu (RCO<sup>+</sup>) aromatik halqaya elektrofil hücum edir və kompleks əmələ gəldiyi zaman nüvənin aromatikliyi müəyyən qədər azalır.



Aralıq kompleks halqanın aromatikliyini bərpa edərək deprotonlaşır. Bu zaman ayrılmış proton xlor ionu ilə birləşərək HCl əmələ gətirir.



Beləliklə, benzolun asilləşmə reaksiyası başa çatır.

Müvafiq alkilləşmə reaksiyasının bəzi məhdudiyyətlərinin (məsələn, karbokatonun yenidən təşkili və polialkilləşməsi) aradan qaldırılmasına baxmayaraq, Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyasının bir sıra çatışmazlıqları var. Bu növ asilləşmə reaksiyaları zamanı yalnız ketonlar əmələ gəlir.

Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyasının baş verməsinin əsas şərtlərindən biri aromatik birləşmənin monohalogenidbenzoldan daha aktiv olmasıdır. Arilaminlər C-asilləşmə reaksiyalarına daxil olmur, çünki azotdakı cütləşməmiş elektron Lyuis turşusunun boş orbitalı ilə stabil kompleks əmələ gətirir və bu baş verdiyi zaman katalizator deaktivləşir. Lakin, aminlər və spirtlər üçün O- və N- asilləşmə reaksiyaları xarakterikdir.

## Giriş üçün ədəbiyyat

1 Шабаров Ю.С. Органическая химия. Учебник для вузов. М.: Химия, 2000.

2.Беккер Г., Бергер В. и др. Органикум: Практикум по органической химии. М.: Мир, 1992. Т.1, 453 с. Т.2, 442 с.

3.Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М: Изд-во МГУ, 1975. 249 с.

4.Голодников Г В., Мандельштам Т.В. Практикум по органическому синтезу. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976. 373 с.

5.Юрьев Ю.К., Левина Р.Я., Шабаров Ю.С. Практические работы по органической химии. Вып. 4. М.: Изд-во МГУ, 1969. 253 с.

6.Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991.

7.Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. 704 с.

8.Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. М.: Мир, 1973. Ч.1, 620 с. Ч.2, 591 с.

9 Вейганд - Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. 944 с.

10.Скоморохов М.Ю., Ширяев А.К., Климочкин Ю.Н. Ацилирование. Методическое пособие. Самарский Государственный Технический Университет. Самара. 2005. 44 с.

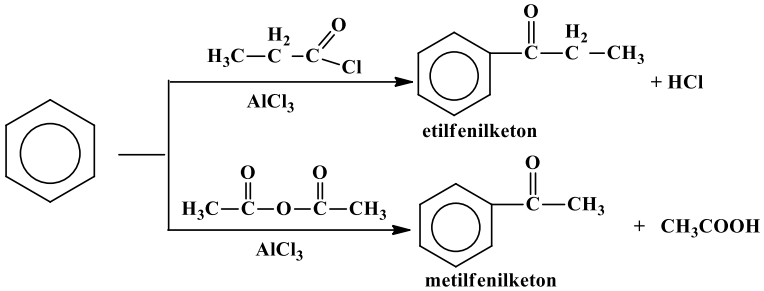
11.Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Калинина Н.В. Ацилирование амидов, гидразидов, аминокислот и дипептидов: монография. Изд-во Директ-медиа. 2024. 163 с.

## FƏSİL 1

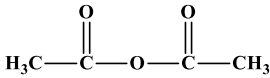
### ASETOFENONLARIN ALINMA ÜSULLARI VƏ TƏTBİQ SAHƏLƏRİ

#### 1.1. Fenolların və onların törəmələrinin asilləşmə reaksiyasının bəzi nümunələri

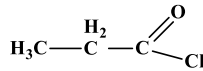
Aromatik birləşmələrin asilləşmə reaksiyaları aromatik ketonların sintezi üçün ən vacib üsullardan biridir. Bu reaksiyalar adətən üzvi turşuların anhidridləri və halogenanhidirlərinin iştirakı ilə gedir. Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyaları Lyuis turşu katalizatorlarının iştirakı ilə aşağıdakı sxemə uyğun aparılır:



Asilləşdirici agentlər:



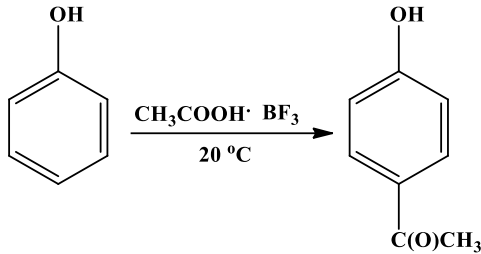
Sirkə anhidridi



Propion turşusunun xloranhidridi

Bununla belə, Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyalarının klasik versiyasında  $\text{AlCl}_3$ -ün iştirakı ilə üzvi turşuların halogen anhidridlərindən asilləşdirici kimi istifadə etməklə fenolun asilləşməsi zamanı məqsədli məhsulların çıxım və seçiciliyi yüksək olmur. Çünki bu reaksiyada fenolun hidroksil qrupu da iştirak

edir. Buna görə, daha səmərəli reaksiya aşağıdakı sxemə uyğun olaraq asilləşdirici agent kimi sirkə turşusundan istifadə etməklə bor triflüorid iştirakında 20 °C temperaturda aparılmışdır və 95% məqsədlə məhsul əldə edilmişdir.



Fenolların asilləşmə reaksiyasının mexanizmi, eləcə də bu reaksiyanın bəzi spesifik xüsusiyyətləri əsərlərdə dəfələrlə müzakirə edilmişdir [1-5], lakin fenolların asilləşmə reaksiyasının öyrənilməsi sahəsində aparılan tədqiqatlar bu günə qədər öz aktuallığını saxlayır. Təqdim olunan işdə fenolların və onların müxtəlif törəmələrinin asilləşmə reaksiyalarına aid tədqiqatların nəticələrini nəzərdən keçirək.

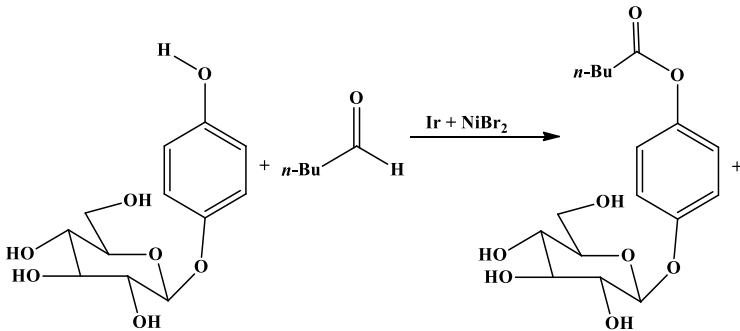
Yüksək qiymətli kimyəvi maddələrin istehsalı üçün liqنین [6] effektiv qiymətləndirilməsi bioemal zavodlarının məhsuldarlığını və gəlirliliyini artıracağı ehtimal olunur. Fenollar kimi liqindən əldə edilən molekulların yüksək qiymətli kimyəvi maddələrə çevrilməsi, ətraf mühitə aşağı təsir və əhəmiyyətli iqtisadi faydaları birləşdirməyin səmərəli üsuludur. Müxtəlif tətbiqlərlə fenol mürəkkəb efiərləri əldə etmək üçün fenol birləşmələrinin seçici O-asilləşməsi çox aktualdır. Bu işdə müəlliflər otaq temperaturunda fenolların selektiv O-asilləşməsi üçün səmərəli və birmərhələli üsul haqqında məlumat verirlər. İlk dəfə asilləşdirici agent kimi təhlükəsiz üzvi duzlardan istifadə edilmişdir. Reaksiya zamanı həm fenolları aktivləşdirən, həm də üzvi duzların deoksiflüorlaşması üçün istifadə edilən dietilaminosulfurtriflüorid vasitəsi ilə həyata keçirilmişdir. Fenolun efiə törəmələri geniş

spektrli fenollardan, o cümlədən liqindən əldə edilən substratlar-  
dan əldə edilmişdir. Bu yeni üsul mövcud metodlardan əhəmiy-  
yyətli dərəcədə fərqlənir və fenolun hidrosil qruplarının aktivləş-  
dirilməsinin elmi kəşfi yeni kimyəvi reaksiyaların öyrənilməsi  
üçün başlanğıc ola bilər.

Fenol törəmələrinin üzvi turşuların xlor anhidridləri ilə asil-  
ləşmə reaksiyalarının turş mühitdə O- və ya C-asilləşmə istiqaq-  
mətində getməsi müqayisəli araşdırılmışdır [7]. Müəyyən edil-  
mişdir ki, səmərəli O-asilləşmə üçün TfOH-un zəyif məhlulu tə-  
ləb olursa da, mülayim şəraitdə səmərəli C-asilləşmə üçün qatı  
TfOH tələb olunur. Bu nəticələr homotirozin törəmələrinin yeni  
üsulla sintezi üçün tətbiq edilmişdir.

Müxtəlif spirtlər, fenollar, aminlər və tiolların üzvi turşula-  
rın anhidridləri və xloranhidridləri ilə otaq temperaturunda, həl-  
ledicisiz şəraitdə asilləşmə reaksiyaları araşdırılmışdır. Ekoloji  
cəhətdən təmiz şərait və katalizatorun təkrar istifadəsinin müm-  
künlüyü bu prosesin ən mühüm üstünlükləridir [8].

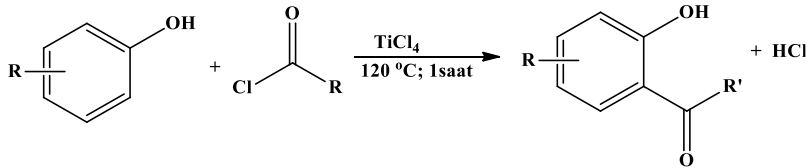
Müəyyən edilmişdir ki, efirlər fenol və aldehidlərdən mü-  
vəqqəti əmələ gələn fenoksil və asil radikallarının qarşılıqlı təsi-  
rindən sintez olunur. Tədqiqat nəticəsində alifatik qrupların iştir-  
akı ilə fenolun hidrosil qruplarının asilləşməsi üçün əlverişli  
üsul müəyyən olunmuşdur [9].



Efirlərin sintezi üçün fenolun hidrosil qrupunun asilləşməsinin əlverişli bir üsul olduğu bildirilir. Fenol və aldehidin həlledici kimi etil asetat, katalizator kimi iridium və nikel bromid istifadə olunmaqla asilləşməsi, otaq temperaturunda, mavi işıq təsirinə aparılmasının səmərəli olduğu müəyyən edilmişdir.

Müxtəlif spirtlərin və fenolların asetil xloridlə yüksək çıxımla qısa reaksiya müddətində, otaq temperaturunda O-asilləşməsi üçün ekoloji cəhətdən təmiz, təkrar istifadə edilə bilən kobalt xlorid katalizatorundan istifadə etməklə yüksək səmərəli həlledicisiz üsul işlənilib hazırlanmışdır. Katalizator katalitik aktivliyini itirmədən dəfələrlə istifadə olunur [10].

Titan (IV) xloridin fenolların və naftolların birbaşa *orto*-asilləşməsi üçün Lyuis turşusu kimi istifadəsi müxtəlif hidroksiaril ketonların alınması üçün əlverişli, səmərəli və daha qısa üsul olduğu araşdırılmışdır [11]. Bu katalizator iştirakında reaksiya regioselektivdir və əksər hallarda qənaətbəxş və ya yüksək çıxımla *orto*-C-asilləşdirilmiş məhsulların alınması ilə nəticələnir.



Bir çox həlledicilərin, xüsusən də üzvi reaksiyalar üçün geniş miqyasda istifadə olunan üzvi həlledicilərin təhlükəli və zəhərli təbiəti ətraf mühit üçün ciddi təhlükəyə səbəb olur [12]. Buna görə də, son vaxtlar yaşıl sintez sahəsində həlledicisiz katalitik reaksiyaların inkişafına böyük diqqət yetirilir. Həlledicisiz reaksiyalarda reagentlər onları gil, seolit, silisium, alüminium oksidi və s. üzərindən keçirməklə həyata keçirilə bilər. Efirlər, tioefirlər və amidlər sənaye, tibb, əczaçılıq və heterotsiklik kimya sahələrində vacib və qiymətli birləşmələrdir. Bu məqalədə spirtlərin, fenolların, tiolların və aminlərin asilləşməsi ilə efirlərin, tioefirlərin və amidlərin sintezi üçün müxtəlif həlledicisiz sistemlər təklif

olunur. Bu icmalda müəlliflər əsasən son illərdə təqdim olunan nəticələri ümumiləşdirmişlər.

Metansulfon turşusu fenolların və naftolların birbaşa orto-asilləşməsi üçün Bronsted turşusu kimi istifadəsi müxtəlif hidrok-siaril ketonların alınması zamanı əlverişli, daha ümumi və birbaşa üsul hesab olunur [13]. Bu marşrut regioselektivdir və əksər hal-larda qənaətbəxş və ya yüksək məhsuldarlıqda *orto*-C-asilləşdi-rilmiş məhsullara gətirib çıxarır. Həllədicisiz reaksiyaların daha sürətli reaksiya müddətləri, əlverişli şərait və arzu olunan məh-sulların daha yüksək məhsuldarlığı və ekoloji cəhətdən təmiz ol-duğu aşkar edilmişdir.

Asetilxlorid ilə aromatik birləşmənin Fridel-Krafts asilləş-mə reaksiyası iki növ ion maye katalizatorları iştirakında tədqiq edilmişdir. İmidazolium əsaslı ion mayeləri bu reaksiyada həm yüksək aktivlik, həm də yüksək seçicilik göstərmişdir. Xüsusilə, imidazolium əsaslı ion mayələrinin katalitik təsiri  $\text{BF}_4^-$  və  $\text{Br}^-$  ani-onları olan ion mayeləri üçün kəskin şəkildə artır. Müxtəlif növ anionların təsiri, ion mayesinin miqdarı, temperatur və reaksiya müddəti katalizator kimi  $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$  (1-Butil-3-metilimidazolium tetrafluoroborat) və ya  $[\text{Bmim}]\text{Br}$  (1-Butil-3-metilimidazolium bromid) istifadə edilərək öyrənilmişdir. Nəticələr göstərir ki, ion mayeləri həm katalizator, həm də həllədicisi kimi istifadə edilə bil-lər [14-16].

Silikogel üzərində  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otaq temperaturunda həllədicisiz şəraitdə müxtəlif fenolların, aminlərin və tiolların asilləşmə pro-sesində heterogen katalizator kimi istifadə edilmişdir [17]. Üsul hidrosil qrupunun, amin qrupunun asilləşməsi üçün yüksək ef-fektivlik və seçicilik göstərmiş və burada heç bir C-asilləşmə mü-shahidə olunmamışdır.

## Yarımfəsil 1.1. üçün ədəbiyyat

1. Степачева А.А., Дмитриева А.А. Механизм ацилирования ароматических соединений в реакции Фриделя-Крафтса // Бюллетень науки и практики. 2017. № 2. С. 42-48

2. Нехорошев В.П., Князев А.С., Нифантьев В.И. Ацилирование о-крезола пиромеллитовым диангидридом // Нефтехимия. 2019. Т 59. № 6. С. 690-695

3. Verma S., Dubey A. Ацилирование фенола на полимерных нанокompозитах на основе диоксида кремния, функционализированного винилфосфоновой кислотой // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 692-694

4. Минкин В.И., Дорофеенко Г.Н. Формилирование и ацилирование органических соединений замещенными амидами карбоновых кислот // Успехи химии. 1960. Т. 29. № 11. С. 1301-1335

5. Пат. 2624220С1. Россия. 2016. Способ ацилирования гидроксиариллов винилацетатом / Беляцкий М.К., Наков Д.Д., Исаев А.Ю. /

6. Zhang Zh., Zhao Z., Mingyang L. Acylation of phenols to phenolic esters with organic salts // Green Chemistry. 2022. Vol. 24. Pp. 9763-9771

7. Murashige R., Hayashi Y., Ohmori S. Comparisons of O-acylation and Friedel–Crafts acylation of phenols and acyl chlorides and Fries rearrangement of phenyl esters in trifluoromethanesulfonic acid: effective synthesis of optically active homotyrosines // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. N 3. Pp. 641-649

8. Massah A., Kalbasi R., Toghiani M. Hydrotalcite as an Efficient and Reusable Catalyst for Acylation of Phenols, Amines and Thiols Under Solvent-free Conditions // E-Journal of Chemistry. 2012. Vol. 9. N 4. Pp. 2501-2517

9. Kawasaki T., Ishida N., Murakami M. Photoinduced Specific Acylation of Phenolic Hydroxy Groups with Aldehydes // Angewandte Chemie International Edition. 2020. Vol. 59. N 41. Pp. 18267-18271

10. Mulla Sh., Inamdar S., Pathan M. Highly Efficient Cobalt (II) Catalyzed O-Acylation of Alcohols and Phenols under Solvent-Free Conditions // *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*. 2012. Vol. 1. N 3. Pp. 31-35

11. Bensari A., Zaveri N. Titanium(IV) Chloride-Mediated Ortho-Acylation of Phenols and Naphthols // *ChemInform*. 2003. Vol. 34. N 2. Pp. 267-271

12. Kazemi M., Sanchez-Mendoza A., Ghobadi M. Solvent-Free Acylation of Alcohols, Phenols, Thiols and Amines // *Journal of Medicinal and Chemical Sciences*. 2019. Vol. 2. N 1. Pp. 1-8

13. Naeimi H., Raesi A.H., Moradian M. Solvent-free direct ortho C-acylation of phenolic systems by methanesulfonic acid as catalyst // *Iranian Journal of Catalysis*. 2011. Vol. 1. N 2. Pp. 65-70

14. Mingjian C., Wang X. Activity Investigation of Imidazolium-Based Ionic Liquid as Catalyst for Friedel-Crafts Alkylation of Aromatic Compounds // *Asian Journal of Chemistry*. 2015. Vol. 27. N 2. Pp. 649-653

15. Surette J., Green L., Singer R. 1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate melts as reaction media for the Friedel-Crafts acylation of ferrocene // *Chemical Communications*. 1996. Vol. 24. Pp. 2753-2755

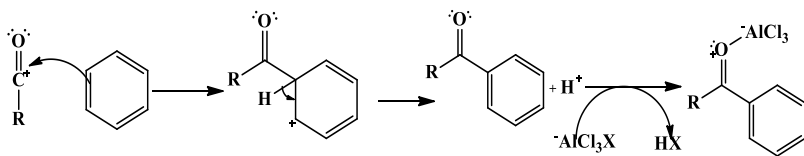
16. Stark A., MacLean B., Singer R. 1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate ionic liquids as solvents for Friedel-Crafts acylation reactions of ferrocene // *Journal of Chemical Society. Dalton Transactions*. 1999. N 1. Pp. 63-66

17. Habibi D., Rahman P., Akbaripanah Z. Acetylation of Phenols, Anilines, and Thiols Using Silica Sulfuric Acid under Solvent-Free Conditions // *Journal of Chemistry*. 2013. N 2. Pp. 1-7

## 1.2. Fenolların asilləşmə reaksiyasında bəzi katalizatorların istifadəsi haqqında

Asilləşmə, bəzən alkanoilləşmə reaksiyaları da adlandırılan asil qrupunun molekula əlavə edildiyi kimyəvi bir prosesdir. Asilləşdirici agent kimi əsasən asil halogenidlər istifadə olunur. Bunun səbəbi asil halogenidlərin müəyyən metal katalizatorları ilə işləndikdə güclü elektrofillər əmələ gətirməsidir. Asilləşmə reaksiyasının mexanizmi aromatik birləşmələrin elektrofil əvəzetmə mexanizminə əsaslanır. Reaksiya üzvi karbon turşularının və törəmələrinin elektrofil karbonil qrupu (C=O) ilə nukleofili (elektron donoru) əvəzlənməsindən ibarətdir. Əvəzetmə adətən əlavə-eliminləşmə reaksiyası ilə baş verir. Asilləşdirici agentlərin bir neçə növü olmasına baxmayaraq, asilləşməyə səbəb olan ən çox yayılmış iki reagent turşu halogenidləri (X = Cl, Br) və anhidridlərdir (X = OCOR).

Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyaları zamanı turşu xloranhidridinin molekulundakı xlor atomu və Lyuis turşu katalizatoru arasında kompleksin əmələ gəlməsi ilə reaksiya başlanır. Asilium ionu kompleksin C-Cl rabitəsinin qırılması ilə əmələ gəlir. Asilium ionundakı karbon müsbət yükə malikdir və rezonans stabildir. Bu asilium ionu elektrofiledir və aromatik nüvə ilə qarşılıqlı təsirdən mono əvəz olunmuş aromatik keton sintez olunur.



Fenolların asilləşmə reaksiyasının mexanizmləri və bəzi qanunauyğunluqları müxtəlif tədqiqatçılar tərəfindən dəfələrlə araşdırılmışdır [1-3]. Bu məqalənin məqsədi tədqiqat nəticələrinə əsasən fenolların və onların törəmələrinin asilləşmə reaksiyasının bəzi xüsusiyyətlərini nəzərdən keçirməkdir. Beləliklə, [4] işində asilləşdirici vasitə kimi sirkə turşusu anhidridindən və ya asetil

xloriddən istifadə etməklə daha az zəhərli, asan əldə edilən və ucuz  $ZnCl_2$  katalizatorunun iştirakı ilə otaq temperaturunda həlledicilər olmadan benzil spirtləri və fenolların effektiv asilləşməsi təsvir edilmişdir. Bu iki asilləşdirici maddənin müqayisəli tədqiqi zamanı asetil xloridlə daha səmərəli nəticələr əldə edilmişdir.

Müəlliflər [5] fenolun, fenol törəmələrinin, naftolların O-asilləşməsi üçün 10%-li  $Ni/SiO_2$  katalizatoru iştirakında 50-80% maksimum konversiya və 100% seçiciliklə aromatik efirləri əldə etmək üçün üsul işləyib hazırlamışlar. Katalizator 4 dövrə qədər təkrar istifadə üçün uyğundur. Bu metodologiya ekoloji cəhətdən təmiz və qənaətcildir, çünki  $Ni/SiO_2$  katalizatorunun aktivliyində dəyişiklik müşahidə olunmur.

Spirtlərin, fenolların və aminlərin stexiometrik miqdarda asetilxlorid və benzoil xlorid ilə asilləşməsi və benzoilləşməsi [6] mis (II) oksid katalizatoru iştirakında, həlledicisiz mühitdə və otaq temperaturunda araşdırılmışdır. Prosesin üstünlükləri: mülayim şərait, qısa reaksiya müddəti, təkrar istifadə oluna bilən, əlçatan və ucuz katalizatorla yüksək konversiya və seçiciliyə nail olunmuşdur.

Az miqdarda sink tozu  $25^\circ C$  temperaturda, həlledicisiz şəraitdə fenolların, tiofenolların, aminlərin və spirtlərin asetil xloridlə dərhal asilləşməsini asanlaşdırma bilər. Katalizator bərpa olunma və təkrar emal edilə bilər ki, bu da bu prosesi sənaye tətbiqləri üçün potensial olaraq faydalı edir [7].

12-Volframfosfor turşusunun ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) ammonium duzu  $30^\circ C$ -də həlledicisiz şəraitdə müxtəlif spirtlərin, fenolların və aminlərin asilləşməsi üçün istifadə edilmişdir [8]. Bu üsulda hidroksil, amin qrupunun asilləşməsi üçün yüksək seçicilik əldə olunsada C-asilləşməsi də müşahidə edilmişdir. Metod sadə, rahat və ekoloji cəhətdən təmizdir, çünki asilləşdirici maddənin stexiometrik istifadəsini nəzərdə tutur. Müəyyən edilmişdir ki, katalizator aktivliyini nəzərə çarpacaq dərəcədə itirmədən beş dövr ərzində təkrar istifadə edilə bilər.

Tədqiqatçılar tərəfindən [9] spirtlərin, fenolların və ya aminlərin həlledici kimi trifenilfosfin istifadə etməklə asiloksi-fosfoniumla reaksiyasından müxtəlif efirlər və amidlər sintez edilmişdir.

Bildirilmişdir [10] ki, kobalt nitrat həlledicisiz şəraitdə və otaq temperaturunda spirtlərin və fenolların stexiometrik miqdarda asetil xlorid və benzoil xlorid ilə asilləşməsinə və benzoilləşməsinə effektiv şəkildə nizamlayır. Üstünlükləri: mülayim və neytral şəraitdə yüksək seçicilik, qısa reaksiya müddəti, təkrar istifadə, kommersiya baxımından əlçatan və ucuz olmasıdır.

İşdə [11] müəlliflər müəyyən *orto*-C-asilləşdirilmiş mono- və dihidroksiaromatik hissələrin sintezi üçün yeni və praktiki üsul təqdim edirlər. Fenol törəmələrinin Fridel-Krafts reaksiyası katalizator kimi alüminium oksidə hopdurulmuş sink xlorid və asilləşdirici maddələr kimi karbon turşularının iştirakı ilə aparılır və fenolun hidrosil qrupunda birləşmələrin regiosektiv *orto*-C-asilləşməsinə səbəb olur. Reaksiya xammalları mikrodalğalı şüa ilə təsir edilərək araşdırılmışdır. Bu reaksiya daha aktiv və bərk katalizatorlardan istifadə etməklə yüksək məhsuldarlıq əldə edilir. Üstəlik, bu reaksiyada *orto* vəziyyətdə yüksək regiosektivlik müşahidə olunur. Alınmış hidroksoaril ketonlar fiziki və spektroskopik üsullarla tədqiq və təsdiq edilmişdir.

Efirlərin və tioefirlərin sintezi üçün mülayim və səmərəli üsul işlənib hazırlanmışdır [12]. Proses tetra-*n*-butilammonium yodid katalizator kimi istifadə edilməsi və kalium karbonatın ( $K_2CO_3$ ) iştirakı ilə baş verir. Spirtlərin, fenolların və tiolların sirkə anhidridlə reaksiyasından yüksək çıxımla efirlər və tioefirlər alınmışdır. Bir sıra spirtlərin, fenolların və tiolların sirkə anhidridi ilə asilləşmə reaksiyaları göstərdi ki, kalium karbonat efirlərin və tioefirlərin sintezi üçün əlverişli və effektiv katalizatorudur. Yüksək məhsuldarlığa və seçiciliyə malik efirlərin və tioefirlərin sintezi üçün mülayim və praktik üsuldur. Reaksiya həlledici kimi DMSO-dan (dimetil sulfoksid) istifadə etməklə, 50°C temperaturda, 2-9 saat ərzində tədqiq olunmuş və 67-88% çıxım əldə edilmişdir.

Rutenium (III) asetilasetonatın (2 mol%) katalitik [Ru(acac)<sub>3</sub>] iştirakında fenolların, spirtlərin və aminlərin otaq temperaturunda, həlledicisiz asilləşməsi verilmişdir [13]. Katalizator məhsul itkisi olmadan ən azı üç dəfə bərpa oluna və təkrar istifadə edilə bilər.

N,N,N',N'-tetrametiletilediamin (TMEDA) otaq temperaturunda və həlledici olmadıqda spirtlərin, fenolların və tiolların asilləşməsi üçün sadə, yumşaq və effektiv katalizator kimi yoxlanılmışdır [14]. Sirkə və benzoy turşu anhidridləri ilə asilləşmə reaksiyası üçün katalizator kimi TMEDA-nın iştirakı ilə aparıldıqda bu zaman yüksək çıxım və seçicilik əldə edilmişdir.

Ekoloji cəhətdən təmiz, heterogen turşu katalizatorları seriyası Preissler, Wells-Dowsen və Keggin HPA-lar spirtlərin, fenolların və salisil turşunun sirkə anhidridi ilə asilləşməsi üçün katalizator kimi istifadə edilmişdir [15]. Salisil turşunun asilləşdirilməsində asilləşdirici agent kimi sirkə anhidridinin iştirakı ilə müxtəlif formalarda heteropoliturşuların effektivliyinin müqayisəsi aparılmışdır.

## Yarımfəsil 1.2 üçün ədəbiyyat

1.Захарова В.Г., Кавардина В.А. Перегруппировка Фриса и ацилирование по Фриделю-Крафтсу // Матер. конф. «Поколение будущего: взгляд молодых ученых-2019». Курск. 2019. С. 20-22

2.Маматкулов Н.Н. Влияние соотношения реагентов и катализатора на выход реакции хлорацетилирования фенола и изомерных крезолов // Universum. Химия и биология. 2021. № 4. С. 82-89

3.Нехорошев В.П. Синтез пиромеллитовых индикаторов для трассерных исследований // Матер. конф. «Безопасный Север: чистая Арктика». Сургут. 2019. С.с23-24

4.Yadav P., Lagarkba R., Baila Z. Comparative Study of Acetylation of Alcohols and Phenols with Different Acetylating Agents Using Zinc Chloride as Catalyst Under Solvent Free Conditions at Room Temperature // Asian Journal of Chemistry. 2010. Vol. 22. N 7. Pp. 5155-5158

5.Alam M., Rahman A., Alandis N. Ni/Silica cataluzed acetylation of phenols and naphthols. An eco-friendly approach // Arabian Journal of Chemistry. 2014. Vol. 7. Pp. 53-56

6.Meshram G.A., Patil V.D. Chemoselective Acylation and Benzoylation of Alcohols, Phenols and Amines using Copper Oxide under Solvent Free Condition // Inter. Journal of Chem. Sci. 2008. Vol. 6. N 3. Pp. 1315-1323

7.Afzal M.P., Reddy M., Krishnappa M. Zinc dust: An extremely active and reusable catalyst in acylation of phenols, thio-phenol, amines and alcohols in a solvent-free system // European Journal of Chemistry. 2010. Vol. 1. N 4. Pp. 387-390

8.Satam J., Jayaram R. Acetylation of alcohols, phenols and amines using ammonium salt of 12-tungstophosphoric acid: Environmentally benign method // Catalysis Communications. 2008. Vol. 19. N 14. Pp. 2365-2370

9.Zhou Q-Z., Chun H-L., Chen Z-C. Novel acylation of alcohols, phenols and amines with diacetoxyiodobenzene in the

presence of iodine and triphenylphosphine // *Chin. J. Org. Chem.* 2008. Vol. 28. N 6. Pp. 1097-1101

10.PAtil V., Priyanka R., Jaymala P. Efficient Acylation and Benzoylation of Alcohols and Phenols Using Cobalt Nitrate under Solvent-Free Condition // *IUP Journal of Chemistry.* 2010. Vol. 3. N 1. Pp. 42-50

11.Naeimi H., Amini A., Moradian M. Regioselective direct *ortho* C-acylation of phenol and naphthol derivatives catalyzed by modified ZnCl<sub>2</sub> on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalyst under solvent-free and microwave conditions // *Organic Chemistry Frontiers.* 2014. Vol. 1. N 4. Pp. 415-421

12.Kazemi M., Kohzadi H., Noori Z. Potassium carbonate: a highly efficient catalyst for the acylation of alcohols, phenols and thiols under mild conditions // *Iranian Chemical Communications.* 2014. Vol. 2. N 1. Pp. 1-81

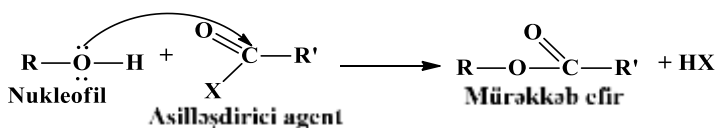
13.Varala R., Nasreen A., Adapa S. Ruthenium(III) acetylacetonate [Ru(acac)<sub>3</sub>] — An efficient recyclable catalyst for the acetylation of phenols, alcohols, and amines under neat conditions // *Canadian Journal of Chemistry.* 2007. Vol. 85. N 2. Pp. 148-152

14.Kadam S., Lee H-B., Sung S-K. TMEDA: Efficient and Mild Catalyst for the Acylation of Alcohols, Phenols and Thiols under Solvent-free Condition // *Bulletin of the Korean Chemical Society.* 2009. Vol. 30. N 5. Pp. 1071-1076

15.Heravi M., Bebbahami F., Banioharram F. Acetylation of alcohols, phenols and salicylic acid by heteropoly acids in acetic anhydride: A green and eco-friendly protocol for synthesis of acetyl salicylic acid (Aspirin) // *ARKIVOC.* 2007. Vol. 16. Pp. 123-131

### 1.3 Fenolların sirkə turşusu və onun anhidridi ilə asilləşməsi

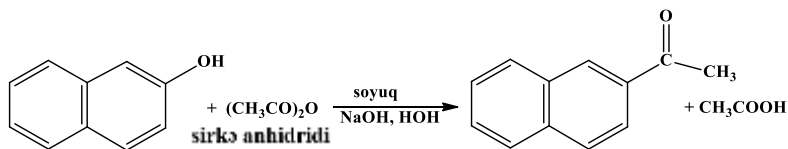
Məlumdur ki, fenollar spirtlər kimi O-nukleofillər olub karbon turşularının törəmələri - asil halogenidləri və karbon turşularının anhidridləri, həmçinin karbon turşularının özləri kimi elektrofil reagentlərlə asilləşmə reaksiyalarına daxil olurlar [1,2]. Ümumiyyətlə, həm fenollara, həm də spirtlərə aid O-asilləşmə reaksiyası aşağıdakı sxem kimi təqdim edilə bilər:



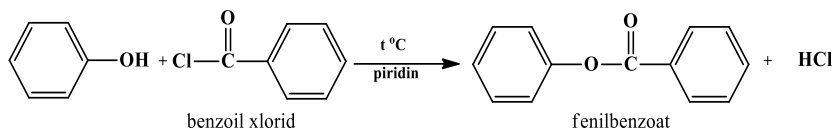
R = alkil, fenil

Fenollar daha zəif nukleofillərdir və buna görə də katalizatorların - turşuların və ya əsasların iştirakı ilə yalnız güclü asilləşdirici maddələrlə asilləşdirilir. Bu halda, əsasi kataliz şəraitində fenolların asilləşməsinin iki əsas üsulu var:

1) soyuq və ya bir qədər temperaturla təsir etməklə qələvi məhlulunda fenolların asilləşməsi:



2) Fenolun benzoil xloridlə benzoilləşmə reaksiyaları piri-din iştirakında, susuz mühitdə araşdırılmışdır. Prosesin susuz mü-hitdə aparılması yan məhsulların miqdarının azalmasına səbəb olur.



Təqdim olunan yarım-fəsilidə sirkə anhidridi və turşusundan asilləşdirici agent kimi istifadə etməklə fenolların və onların törəmələrinin asilləşmə reaksiyaları öyrənilmişdir.

### 1) Fenolların sirkə və digər anhidridlərlə asilləşməsi

Tədqiqat işində [3] göstərilmişdir ki, müxtəlif spirtlər və fenollar sirkə anhidridi ilə otaq temperaturunda natrium bikarbonatın iştirakında asilləşmə reaksiyaları araşdırılmışdır. 4-Nitrobenzil spirtinin asilləşmə reaksiyaları bikarbonatlar istifadə etməklə də aparılmışdır. Seziyum bikarbonat və litium karbonatın iştirakı ilə reaksiya nəticəsində yüksək çıxımla 4-nitrobenzilasetat alınmışdır və  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  və ya  $\text{KHCO}_3$  olduqda isə çıxım 80-95% arasında olur. Kalsium və kobalt karbonatlar sirkə anhidridi ilə 4-nitrobenzil spirtinin asilləşmə reaksiyaları üçün səmərəli katalizator hesab olunmur. 4-Nitrobenzil spirtinin asilləşmə reaksiyası zamanı etil asetat, THF, toluol, dietil efiri, dixlorometan və asetonitrildən istifadə edilmiş və 75-99% arasında çıxım əldə edilmişdir. Reaksiya üçün ən yaxşı həlledici toluol, ən az təsirli isə dietil efiridir. Reaksiya aşağıdakı sxemə uyğun olaraq gedir:



Tədqiqatların nəticələri cədvəl 1-də təqdim edilir

## Cədvəl 1.

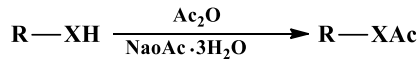
Substratın təbiətinin asilləşmə reaksiyasının çıxımına təsiri

№	Substrat	Asetilləşmə məhsulu	Məhsulun çıxımı, %
1	HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	AcO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	>99
2	HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NHAc	AcO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NHAc	95
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(OAc)CH <sub>3</sub>	90
4	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OAc) <sub>3</sub> COOAc	>99
5	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OAc)CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	92

Tədqiqatçılar [4] müəyyən etmişlər ki, *para*-xlorfenolun karbon tetraxlorid mühitində asilləşdirici agent kimi sirkə anhidridi istifadə etməklə piridin iştirakında asilləşməsində yüksək çıxım və seçiciliklə əldə olunur.

Bir sıra spirtlərin və fenolların otaq temperaturunda və ya qaynama nöqtəsində qatı silisium sulfat katalizatoru iştirakında sirkə anhidridlə asilləşdirilməsi zamanı prosesin sürətli və səmərəli üsulu müəyyən edilmişdir [5]. İş [6]-da otaq temperaturunda fenolların sirkə anhidridi ilə asetilləşdirilməsinin heterogen TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> superturşununun iştirakı ilə mülayim şəraitdə, sürətli və yüksək çıxımın əldə edildiyi veılmışdır.

Ədəbiyyat mənbəyində [7] həlledicisiz şəraitdə, müxtəlif spirtlər və fenolların sirkə anhidridindən çox ucuz və əlçatan natrium asetat trihidratın katalitik iştirakı ilə qısa müddətdə, otaq temperaturunda, effektiv şəkildə asilləşmə reaksiyalarının nəticələri verilmişdir. Reaksiya sxemi aşağıda göstərilmişdir:



R = Aril, alkil  
X = O, S

Müəlliflər tədqiqatların nəticələrini cədvəl 2-də təqdim ediblər.

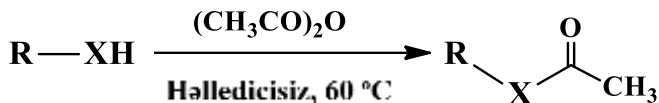
## Cədvəl 2.

Substratın təbiətinin fenolların asetilləşməsi məhsulunun məhsuldarlığına təsiri

Nö	Substrat	Müddət, dəq.	Çıxım, %
1	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH$	15	96
2	$C_6H_5CH=CHCH_2OH$	10	91
3	$C_6H_5CH_2OH$	10	95
4	$MeOC_6H_4CH_2OH$	10	98
5	$(CH_3)_3COC_6H_4CH_2OH$	10	96
6	$ClC_6H_4CH_2OH$	10	98
7	$NO_2C_6H_4CH_2OH$	10	88
8	$C_6H_5CH(CH_3)OH$	20	91
9	$C_6H_5CH(Ph)OH$	10	96
10	$C_6H_5OH$	10	95

İş [8]-də spirtlərin və fenolların sirkə anhidridi ilə asilləşmə reaksiyası üçün yeni seolit katalizatoru işlənib hazırlanmışdır. Bu yüksək səmərəli üsuldur və Na-Y seolit təkrar istifadə edilə bilən katalizatorudur, ona görə də sintetik üzvi kimyaya ekoloji cəhətdən təmiz bir yol təqdim edilir.

Müəlliflər [9] həlledici və katalizatorsuz şəraitdə spirtlərin, aminlərin, fenolların və tiolların asilləşməsinə sadə və səmərəli yanaşma haqqında məlumat verirlər. Təcrübə şəraiti ənənəvi üsullardan daha mülayimdir və reaksiyalar daha qısa müddətdə tamamlanır. Tədqiq olunan substratlar qısa reaksiya müddətində asilləşərək məqsədli məhsulların daha yüksək çıxımına nail olunur. Bu işin əvvəllər dərc edilmiş prosedurlarla müqayisəsi göstərir ki, bu metod əvvəllər istifadə olunmuş katalizatorlar və həlledicilər üzərində müəyyən üstünlüklərə malikdirlər. Sintez edilmiş məhsulların təmizliyini və eyniliyini təmin etmək üçün  $^1H$  NMR spektroskopik və qaz-maye xromatoqrafiya üsulu ilə xarakterizə edilmişdir. Bundan əlavə, bu reaksiyanın mümkün mexanizmi təklif edilmiş və onun mərhələli diaqramı verilmişdir.

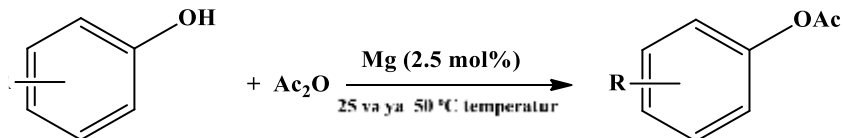


**R = Aril, alkil**

**X = NH, O, S**

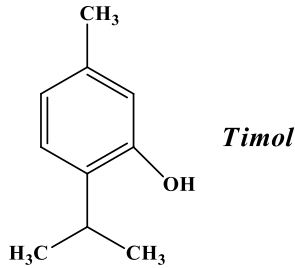
Fenollar, spirtlər, tiollar, amin və aldehidlərin otaq temperaturunda sirkə anhidridi ilə Fridel-Krafts asilləşməsi reaksiyalarında poli(2-naftol)-un sulfon turşusu ilə modifikasiyasından istifadə edilmişdir [10]. Yeni heterogen katalizator yüksək seçiciliyi və reaksiyadan sonra asan ayrılması baxımından perpektivli hesab oluna bilər.

Müəlliflər [11] fenolların sirkə anhidridi ilə asilləşmə reaksiyalarını otaq temperaturunda maqnezium tozundan istifadə etməklə və həllədicisiz mühitdə tədqiq etmişlər. Reaksiya nəticəsində 98%-ə qədər müvafiq fenilasetatlar əldə edilmişdir.



Biologiyanın müxtəlif sahələrində, eləcə də sintetik üzvi kimyada fenolların, spirtlərin, aril və alkil tiolların asilləşdirilmiş törəmələrinin sintezi yüksək aktuallığa malik olması baxımından, təqdim olunan işdə [12] asilləşmə reaksiyalarının aparılması üçün həllədicilərdən istifadə etmədən üsul təklif edilir. Ənənəvi asilləşmə reaksiyaları həllədicisiz şəraitdə həddindən artıq sirkə anhidridindən və ya sirkə anhidridinin üzvi həllədicilərdə stexiometrik miqdarı ilə həll etməklə həyata keçirilir; hər iki üsul efirləşməni sürətləndirmək üçün əsas və ya turşu katalizatorlarının əlavə edilməsini tələb edir. Buna görə də, onlar adətən böyük miqdarda tullantıların yaranmasına gətirib çıxarır ki, bu da prosesin E faktorunu əhəmiyyətli dərəcədə artırır. Buna görə də, daha

sabit bir sistem hazırlamaq üçün həlledicisiz stexiometrik asilləşmə üsulu təklif olunur. Təklif olunan işdə timol və törəmələrinin 1%  $\text{VOSO}_4$ -ün iştirakı ilə yüksək çıxımla müvafiq bioloji aktiv efirə çevrilməsi tədqiq olunmuşdur. Maraqlıdır ki, bu proses digər timol efirlərinin sintezi, həmçinin spirtlərin, aril və alkil tiolların asilləşməsi üçün effektiv şəkildə istifadə edilə bilər. Qeyd edək ki, sirkə anhidridinin daha ekoloji təhlükəsiz alternativini olan izopropenil asetat ilə əvəz edilməsi ilə daha da təkmilləşdirilmiş üsul əldə edilib.



Müəlliflər [13] katalizator kimi Amberlyst-15, asilləşdirici agent kimi sirkə anhidridindən istifadə edərək fenolların və spirtlərin həlledicisiz asetilləşmə reaksiyalarını araşdırmışlar. Nəticədə katalizatorun yüksək səmərəliliyə malik olduğu sübut olunmuşdur.

Metilendifosfon turşusu otaq temperaturunda, həlledicisiz şəraitdə struktur cəhətdən müxtəlif spirtlərin, fenolların və aminlərin sirkə anhidridlə asilləşdirilməsi üçün sadə, ucuz və təkrar istifadə edilə bilən heterogen katalizator olduğu sübut edilmişdir [14]. Bu üsul hidrosil və amin qruplarının yüksək seçiciliklə asilləşmə reaksiyaları üçün məqsədəuyğun hesab olunur.

Tədqiqatçılar [15] asilləşmə reaksiyalarında natrium tiosulfatdan istifadə etmişdir ki, o da anhidridlərlə reaksiyaya girərək asil-Bunte duzlarını əmələ gətirir, bundan sonra fenollarla reaksiya başlayır. Bu prosesdə fenolun hidrosil qrupunun asilləşmə re-

aksiyasında əsas üstünlükləri prosesin asanlıığı, yüksək səmərəlilik, qoxusuz və aşığı toksik reagentlərinin istifadəsidir.

Göstərilmişdir [16] ki, tetra-*n*-butilammonium hidrosidin (TBAOH) sulu məhlulu spirtlərin, fenolların və tiolların asilləşməsi üçün effektiv katalizatorudur. Bu prosedur rahat, sadə və yüksək məhsuldarlıqla efirlərin və tioefirlərin sintezi üçün əlverişlidir. Müəyyən edilmişdir ki, 50°C-də TBAOH-un 20%-li sulu məhlulu olduqda asilləşmə məhsullarının yüksək məhsuldarlığı müşahidə olunur.

Susuz sirkə turşusu ilə fenolun qlutar, *trans*-1,2-tsikloheksandikarboksil, malein, ftal və *sis*-1,2-tsikloheksandikarboksil anhidridlərlə asilləşmə reaksiyası zamanı adətən əsas məhsul kimi fenilasetatin əmələ gəlir [17].

## 2) Fenolların sirkə turşusu ilə asilləşməsi

Təqdim olunan işdə [18] fenolların fosfor pentoksidinə iştirakı ilə buzlu sirkə turşusu ilə asilləşməsi tədqiq edilmiş, nəticədə 10-40% məhsuldarlıqla *o*-asetil törəmələri əldə edilmişdir.

Hidroksiasetofenonlar, xüsusilə *para*-izomerlər əcəçılıq sənayesində istifadə olunan vacib birləşmələrdir. Onlar fenolun sirkə turşusu ilə asilləşməsi ilə əldə edilə bilər, lakin bu reaksiyanın termodinamik xüsusiyyətləri haqqında məlumat yoxdur. Bu reaksiyanın xassələrinin Benson üsulu ilə qiymətləndirilməsi göstərir ki, hidroksiasetofenonların əmələ gəlməsi 300 ilə 800 K arasında olan temperaturda əlverişlidir. Daha yüksək temperatur fenilasetatin əmələ gəlməsinə kömək edir. Bu temperatur intervalında *meta*-hidroksiasetofenon digər izomerlərdən daha sabitdir [19].

Digər ədəbiyyat mənbəyində müəlliflər fenol və naftol törəmələri mikrodalğalı şüalanma altında FeCl<sub>3</sub> katalizatoru və üzvi turşuların iştirakında, həlledici olmadan regiosektiv *orto*-asilləşmə reaksiyalarını araşdırmışlar [20]. Reaksiyalar qısa müddətdə başa çatdırılmış, məhsullar yüksək çıxımla alınmışdır.

Mənbədə [21] ZSM-5 fenolların seçici asilləşməsi üçün katalizator kimi işlənmişdir. ZSM-5 ammonium nitratla modifikasiya olunmuşdur. Reaksiyalar maye fazada 383 K temperaturda

aparılmışdır. Asilləşdirici agent kimi sirkə turşusu və propion turşusu seçilmişdir. Qaz xromatoqrafiyası vasitəsilə tədqiq olunduğu zaman iki məhsul aşkar edilmişdir: fenilasetat və demək olar ki, yalnız *para*-hidroksiasetofenon; *orto* məhsul alınmamışdır. Bu *para*-seçiciliyi ZSM-5-in məsamələrinə aid etmək olar, burada reaksiya molekullarası reaksiya vasitəsilə baş verir. Bu, parasetamolun əsası kimi tanınan *para*-hidroksiasetofenon istehsalı üçün nisbətən sadə bir üsuldur.

Tədqiqat işində [22] HZSM-5 seolitində (Si/Al = 42) fenolun sirkə turşusu ilə asilləşməsi zamanı hidroksiasetofenonların əmələ gəlməsinin kinetik araşdırılması zamanı yalnız *orto*-və *para*-izomerlər əmələ gəldiyi verilmişdir. Alınmış nəticələrdə *orto*-hidroksiasetofenonun sintezi üçün optimal şəraitlər verilmişdir.

Ədəbiyyat mənbəyində [23] *para*-(3-metiltsikloheksil)fenolun ZnCl<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakında sirkə turşusu və benzoilxloridin iştirakı ilə qarşılıqlı təsiri ilə 2-hidroksi-5-(3-metiltsikloheksil)aseto- və benzofenonların sintezinin nəticələri təqdim olunur.

Modifikasiya edilmiş seolit tərkibli katalizator KH-30M katalizatoru iştirakında pirolizin maye məhsullarının 130-190 °C fraksiyasının (PMMF) komponentləri ilə fenolun arilalkilləşməsinin nəticələri təqdim olunur [24]. *p*-Arilalkilfenolların maksimum məhsuldarlığını təmin edən optimal şəraitləri tapmaq üçün temperaturun, reaksiya müddəti, başlanğıc komponentlərin molyar nisbətləri, katalizatorun miqdarının məqsədli məhsulun çıxımına və prosesin seçiciliyinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya temperaturu 120°C, müddəti 6 saat, fenolun PMMF-ə molyar nisbəti 1:3 və katalizatorun miqdarı – götürülmüş fenola 10%, *p*-arilalkilfenolun məhsuldarlığı 81.2%, seçicilik isə məqsədli məhsula görə 94.7% təşkil edir. Fenol arilalkilləşmə reaksiyasından əvvəl və sonra PMMF-nin xromatoqrafik tədqiqatları göstərdi ki, reaksiya əsasən stiro,  $\alpha$ -metilstiro, viniltolul, indenin doymamış karbohidrogenlərini əhatə edir, reaksiya-

dan sonra PMMF-də stirolun qatılığı 32.18%-dən 32%-ə,  $\alpha$ -metilstirol 5.96-1.15%, viniltoluol 7.37-1.86%, inden 4.28-0.80%-ə qədər azalır. Nəticədə *para*-arilalkilfenol 95.4% *p*- $\alpha$ -metilbenzilfenoldan ibarətdir. Nanoölçülü ZnCl<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakı ilə *p*-arilalkilfenol sirkə turşusu ilə reaksiyasından 2-hidroksi-5-arilalkilasetofenon sintez edilmişdir. Tədqiqatlar nəticəsində asilləşmə reaksiyası üçün optimal şərait tapılmışdır: temperatur 140°C, reaksiya müddəti 40 dəqiqə, *p*-arilalkilfenolun sirkə turşusuna molyar nisbəti 1:2. Aşkar edilmiş optimal şəraitə görə, götürülmüş *p*-arilalkilfenola görə məqsədli məhsulun çıxımı 66.7%-ni təşkil etmişdir. Sintez edilmiş birləşmə həm istilik, həm də günəş radiyasına məruz qalma şəraitində istifadə edilən polistirolun antioksidant sabitliyini artıran inhibitor kimi istifadə edilmişdir.

### Yarımfəsil 1.3 üçün ədəbiyyat

1. Скоморохов М.Ю., Ширяев А.К., Климочкин Ю.Н. Ацилиро-вание. Методическое пособие//Изд-во Самарского Государств-тенного Технического Университета. 2005. Самара. 44 с.

2. Хасанов В.В. Реакции алкилирования и ацилирования в органическом практикуме // Изд-во Томского Государственнного Университета. 2018. Томск. 21 с.

3. Lugenwa F.N., Shaikh K., Hochstedt E. Facile and Efficient Acetylation of Primary Alcohols and Phenols with Acetic Anhydride Catalyzed by Dried Sodium Bicarbonate // Catalysts. 2013. Vol. 3. N 4. Pp. 954-965

4. Bonner T.G., McNamara P. The pyridine-catalysed acetylation of phenols and alcohols by acetic anhydride // Journal of the Chemical Society B. Physical Organic. 1968. N 1. Pp. 795-797

5. Zhao Y., Liu L-B., Chen Z., Tong S.L. Rapid and Efficient Method for Acetylation of Alcohols and Phenols with Acetic Anhydride Catalyzed by Silica Sulfate // Synthetic Communication. 2006. Vol. 36. N 9. Pp. 1221-1227

6. Yan-Ran M., Tong Sh.J., Wang Z., Li T-Sh. A rapid and efficient method for acetylation of phenols with acetic anhydrides catalyzed by  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  solid superacid // Indian Journal of Chemistry. 2003. Vol. 42B. pp. 1777-1779

7. Mojtahedi M., Samadian Sh. Efficient and Rapid Solvent-Free Acetylation of Alcohols, Phenols, and Thiols Using Catalytic Amounts of Sodium Acetate Trihydrate // Journal of Chemistry. 2013. N 2. Pp. 513-520

8. Bahule B., Nandurkar Y.M. A mild, efficient and green route for acylation of alcohols and phenols with acetic anhydride and Na-Y zeolite // Journal of Applied Chemictry. 2012. Vol 3. N 1. Pp. 4-6

9. Anbu N., Nagarjun N., Manju J. Acetylation of Alcohols, Amines, Phenols, Thiols under Catalyst and Solvent-Free Conditions // Chemistry. 2019. Vol. 1. N 1. Pp. 69-79

10. Kalla R., Reddy S., Kim J. Acylation of Phenols, Alcohols, Thiols, Amines and Aldehydes Using Sulfonic Acid Functionalized Hyper-Cross-Linked Poly(2-naphthol) as a Solid Acid Catalyst // *Catalysis Letters*. 2019. Vol. 149. Pp. 2696-2705

11. Bairacharya G.B., Shrestha S. Unprecedented acetylation of phenols using a catalytic amount of magnesium powder // *Synthetic Communications*. 2018. Vol. 48. N 13. Pp. 1688-1693

12. Valentini F., Galloni P., Brancadoro D., Conte V. A Stoichiometric Solvent-Free Protocol for Acetylation Reactions // *Frontiers in Chemistry*. 2022. Vol. 10. N 2. Pp. 33-41

13. Pande M., Samant S. Amberlyst-15 catalyzed acetylation of phenols and alcohols under solvent free conditions // *Recyclable Catalysis*. 2012. Vol. 1. N 1. Pp. 6-9

14. Minhao X., Wang H., Jun W., He Y. Highly efficient and versatile acetylation of alcohols, phenols and amines catalyzed by methylenediphosphonic acid (MDP) under solvent-free conditions // *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2021. Vol. 56. N 4. Pp. 884-886

15. Liao W-J., Lin S-Y., Kuo Y-S., Liang C-F. Site-Selective Acylation of Phenols Mediated by a Thioacid Surrogate through Sodium Thiosulfate Catalysis // *Org. Lett.* 2022. Vol. 24. N 23. Pp. 4207-4211

16. Kazemi M., Soleiman-Beigi M. Tetra-N-Butyl Ammonium Hydroxide as Highly Efficient for the Acylation of Alcohols, Phenols and Thiols // *Current Research in Organic Chemistry*. 2013. Vol. 2. N 2. Pp. 1-6

17. Haddadin M.J., Higuchi T., Stella V. Acylation of phenol by cyclic and acyclic anhydrides in anhydrous acetic acid // *J. Pharm. Sci.* 1975. Vol. 64. N 11. Pp. 766-770

18. Batra P.C., Rozdon O.N. Acetylation of phenols using acetic acid // *Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Section A*. 1949. Vol. 29. Pp. 349-351

19. Sobrinho E.V., Cardoso D., Souza-Aguiar E.F. Thermodynamic analysis of phenol acylation with acetic acid // Journal of Braz. Chem. Soc. 1998. Vol. 9. N 3. Pp. 305-310

20. Naeimi H., Moradi L. Regioselective *ortho*-acylation of phenol and naphthol derivatives catalyzed by FeCl<sub>3</sub> under microwave conditions // Russian Journal of Organic Chemistry. 2007. Vol. 43. Pp. 1757-1759

21. Roswanda R., Sirampun A.D., Mukti R., Mujahidin D. A Straightforward Selective Acylation of Phenols over ZSM-5 towards Making Paracetamol Precursors // Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis. 2018. Vol. 13. N 3. Pp. 472-487

22. Neves B., Jayat F., Lukyanov D.B., Maquoux P. Kinetic Study of the Acylation of Phenol with Acetic Acid Over A HZSM5 Zeolite // Chapter on Book Catalysis of Organic Reactions. 1995. 1-st Edition. Pp.1-5

23. Расулов Ч.К., Чалышкан М.М., Салманова Ч.К., Алиев Б.М. Синтез 2-гидрокси-5-(3-метилциклогексил)ацето- и бензофенонов // Азерб. хим. журнал. 2014. №3. С. 63-67

24. Гасанов А.А., Гейдарли Г.З., Расулов Ч.К., Нагиева М.В., Курбанлы У.Р. Синтез и свойства 2-гидрокси-3(3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил)-5-арилалкилацетофенона // Журнал Российского химического общества имени Д.И. Менделеева. 2022. Т. 66. № 4. С. 664-666

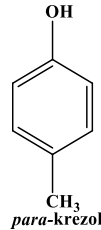
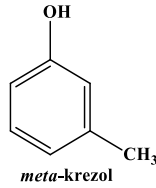
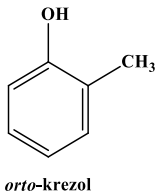
## FƏSİL 2

### FENOLUN BƏZİ TÖRƏMƏLƏRİNİN ASİLLƏŞMƏSİ

Fenol homoloqlarının asilləşmə reaksiyaları əsasında alınan maddələrin neft-kimya və üzvi sintez üçün mühüm birləşmələr olması bu proseslərə marağın artmasına səbəb olur. Bu birləşmələr bir çox polifunksional, sənaye əhəmiyyətli maddələrinin alınması üçün əsas xammallar hesab olunur. Çoxsaylı fenol törəmələrindən krezolların, naftolların və anizolların asilləşməsi ən geniş tədqiq olunan sahələrdəndir.

#### 2.1. Krezolların asilləşməsi

Krezollar (metilfenollar) molekulda aromatik halqa, metil qrupu, hidroksil qrupu saxlayan, rəngsiz, kristallik və ya maye aqreqat halında, *orto*-, *meta*- və *para*-izomerləri olan üzvi birləşmələrdir. Krezollar etanol, dietil efiri, benzol, xloroform və asetonunda, suda, qələvi məhlullarda (krezolyat duzlarının əmələ gəlməsi ilə) həll olunur. Fenol kimi krezollar da zəif turşulardır



Krezollar asanlıqla elektrofil əvəzetmə və kondensləşmə (aldehidlərlə) reaksiyalarına daxil olurlar. *para*-Krezol Pb, Mn və ya Fe oksidləri ilə *para*-hidroksibenzoy turşusuna, daha güclü oksidləşdirici maddələrlə isə xinona və ya hidroxinona qədər oksidləşir. Katalitik reduksiya zamanı metilsikloheksanollara və metilsikloheksanonlara çevrilir.

Krezol izomerləri,  $\text{NH}_3$  varlığında xlorlu su ilə qarışdıqda rəngli birləşmələr əmələ gətirir: *orto*-krezol – sarı-qəhvəyidən yaşıl rəngə; *meta*-krezol – yaşıldan tünd sarı rəngə; *para*-krezol – tünd sarı rəngdən narıncı və ya qırmızı rəngə çevrilir.

*Orto*-, *meta*- və *para*-krezolların texniki qarışığı trikrezol adlanır. Trikrezol xarakterik qoxuya malik açıq sarı və ya rəngsiz mayedir. Üzvi sintezdə həlledicilər və ya ara məhsullar kimi istifadə olunur. Krezollar aromatik birləşmələrin, antiseptiklərin, boyaların, sintetik kauçukların, yanacaq və sürtkü materiallarının, fenol-formaldehid və digər qatranların, insektisidlərin, funqisidlərin və herbisidlərin, dərmanların istehsalında və ya laboratoriyada hazırlanmasında istifadə olunur.

Trikrezol güclü geniş spektrli antiseptikdir. Əsasən ümumi dezinfeksiya üçün sabun məhlulları şəklində istifadə olunur (Lizol). Duru məhlulu bəzən inyeksiya üçün konservant kimi istifadə olunur. Onlar papillomaların və bəzi digər dəri şişlərinin çıxarılması üçün yerli nekrotik və mumiyalaşdırıcı vasitə kimi istifadə olunan "Ferezol" (trikrezol) və "Verrukasid" (metakresol) bu tip preparatlara aiddir.

*o*-Krezol aşağıdakı fiziki-kimyəvi xassələrə malikdir: sıxlıq  $1.05 \text{ q/sm}^3$ , ərimə temperaturu  $29.8^\circ\text{C}$ , qaynama temperaturu  $191^\circ\text{C}$ .

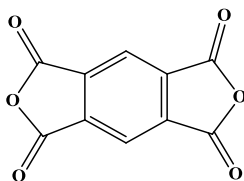
*m*-Kresol aşağıdakı fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərə malikdir: sıxlıq  $1.03 \text{ q/sm}^3$ , ərimə temperaturu  $11.8^\circ\text{C}$ , qaynama temperaturu  $202^\circ\text{C}$ .

*p*-Kresol aşağıdakı fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərə malikdir: sıxlıq  $1.02 \text{ q/sm}^3$ , ərimə temperaturu  $35.5^\circ\text{C}$ , qaynama temperaturu  $201.9^\circ\text{C}$ .

Bronsted turşusu seolitlərindən katalizator kimi istifadə etməklə fenol birləşmələrinin üzvi karbon turşuladı ilə Fridel-Krafts asilləşməsi bərpa olunan xammaldan yanacaq və kimyəvi maddələrin istehsalında tətbiq oluna bilən maraqlı reaksiyadır [1]. Protik seolitlərin katalitik iştirakı ilə *m*-krezolun sirkə turşusu ilə birbaşa asilləşmə reaksiyasının mexanizmi və reaksiya mühiti-

nin, prosesin seçiciliyində rolu hazırda maraq doğuran mövzulardır. Bu işdə müəlliflər bu reaksiyanı müxtəlif şəraitdə turşu sahələrinin müxtəlif sıxlığı olan H-ZSM-5 katalizatorları nümunəsində araşdırmışlar. Müəlliflər bu reaksiyanın kinetikasını, diffuziya və katalizatorun fəallığını öyrənmişlər. Aktiv sahə sıxlığını daha da azaltmaqla və diffuziyasız şəraitdə işləməklə, səthlə döymüş şəraitdə H-ZSM-5-də istehsal olunan asetofenonun (2-hidroksil-4-metilasetofenon) əmələ gəlməsi üçün aktivləşmə enerjisi nisbətən aşağıdır (41kJ/mol). Bu dəyər, aralıq efir törəmələrinin əmələ gəlməsinə kömək etmədiyi halda, asil növlərinin əmələ gəlməsi üçün karbonturşunun dehidrasiyası ilə bağlı maneə yaradır. Reaksiyanın kinetik təhlilinə əsasən, adsorbsiya olunmuş *m*-tolilasetatdan asilium ionunun əmələ gəlməsinin reaksiya sürətinin aşağı düşməsinə səbəb olan mərhələ olduğu güman edilir. Bu nəticəyə əsasən demək olar ki, asilləşdirici agent kimi sirkə turşusu istifadə olduğu proseslərlə müqayisədə *m*-tolilasetatın iştirakı ilə gedən proseslərdə sürət nəzərəcarpacaq dərəcədə azalır. Bu nəticə göstərir ki, *m*-tolilasetatın diffuziyası yavaş-yavaş baş verir və seolit məsamələrində kinetik əhəmiyyətli efir əmələ gəlir. Müəlliflər suyu *m*-tolil asetatla birgə qidalandıraraq, böyük həcmli efirin hidrolizə məruz qalaraq daha kiçik molekullar əmələ gətirdiyini, bu molekulların seolit məsamələrində daha sürətli yayıldığını və sonradan reaksiya sürətini artırdığını aşkar edilmişdir. Turşu sahələrinin aşağı sıxlığı olan H-Beta seolitdə *m*-kresolun sirkə turşusu ilə buxar fazalı asilləşmə reaksiyası, asilləşdirilmiş məhsulun əmələ gəlmə sürətinin artırılmasında aktiv efir aralıq məhsulunun rolunu təsdiqləyir. Reaksiya zamanı katalizatorun deaktivləşməsi sirkə turşusunun parsial təzyiqinin artması ilə, hətta yaranan keten qazının qismən təzyiqinin sabit qaldığı sıfır dərəcəli kinetik rejimdə də artır. Bu nəticə göstərir ki, deaktivləşməsinin əsas səbəbi bu adi koks prekursoru deyil, sirkə turşusunun asilləşdirilmiş məhsulla (məsələn, 2-hidroksi-4-metilasetofenon) sonrakı efirləşməsi nəticəsində əmələ gələn daha həcmli birləşmələrdir.

*o*-Krezolun piromellit dianhidrid (PMDA) ilə asilləşmə reaksiyaları təcrübi tədqiq edilmişdir [2]. *o*-Krezolun PMDA ilə asilləşmə reaksiyası üçün optimal şərait müəyyən edilmişdir. Sintez PMDA:*o*-krezol:SnCl<sub>4</sub> = 1.0:4.1:2.0 reagentlərin mol nisbətində 30 saat ərzində 120°C-də araşdırılmışdır. Məqsədli məhsulun - 3,3,7,7-tetrakis(3-metil-4-hidroksifenil)piromellitidin çıxımı 62.0% təşkil edir. Məqsədli məhsulun strukturu spektral üsullarla təsdiq edilmişdir: element tərkibi analizi; nazik təbəqə xromatoqrafiyası; UB, İQ və NMR spektroskopiyası; DSK və kütlə spektroskopiyasına qoşulmuş maye xromatoqrafiya. 3,3,7,7-Tetra-(3-metil-4-hidroksifenil)piromellitidin müəyyən edilmiş xassələri onu neft yataqlarının qiymətləndirilməsi üçün göstərici kimi tövsiyə etməyə imkan verir.



*Pyromellit dianhidridi*

Müəlliflər bildirmişlər [3] ki, üzvi turşu və fenolun qurudulmuş sink xloridin iştirakı ilə kondensləşməsi ilə bağlı Nenki reaksiyası krezollarla müqayisədə kifayət qədər tədqiq edilməmişdir. Üç krezoldan yalnız *m*-kresol istifadə edilmişdir, reaksiya propion və butir turşuları, həmçinin onların 4-asil törəmələri ilə sınaqdan keçirilmişdir; Nenki reaksiyasının şərtlərindən istifadə etməklə *o*- və *p*-krezolların sirkə, propion və butir turşuları ilə kondensləşmə reaksiyası tədqiq edilmişdir. İşin müəllifləri həmçinin *m*-krezol və sirkə turşusunun qarşılıqlı təsirini öyrənməyə çalışmışlar. Sonuncu halda 4-asetil-*m*-kresol əldə edilmişdir. *o*-Krezol ilə həm *o*-, həm də *p*-əvəz edilmiş törəmələr müxtəlif nisbətlərdə alınmışdır, halbuki *p*-krezol halda yalnız 5-asil törəməsi reaksiya məhsuludur. Bütün hallarda məhsuldarlıq temperaturdan

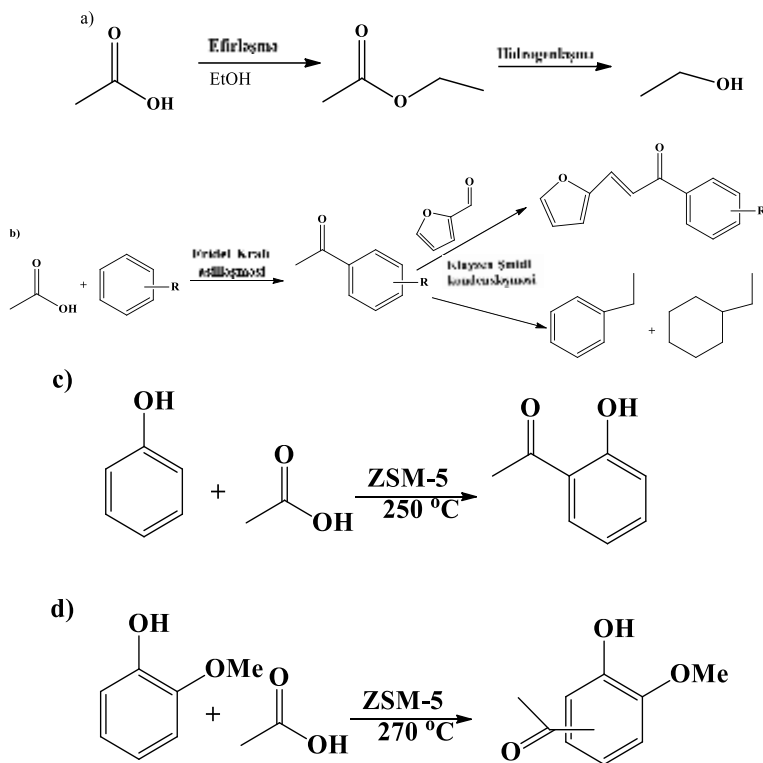
asılı olaraq dəyişir və hər bir reaksiyanın maksimum məhsuldarlıq üçün öz optimal müddəti var. Qeyd etmək lazımdır ki, yuxarıda təsvir olunan kondensləşmələr nəticəsində əldə olunan məhsuldarlıq Fris reaksiyası ilə müvafiq fenol efirlərinin izomerləşməsi nəticəsində əldə edilən məhsullardan bir qədər aşağıdır.

Digər ədəbiyyat mənbəyində [4] göstərilmişdir ki, az miqdarda sink tozu 25°C-də həlledicisiz şəraitdə çoxlu sayda funksionallaşdırılmış fenolların, tiofenolların, aminlərin və spirtlərin asetil xloridlə dərhal asilləşməsini asanlaşdırma bilər. Katalizator bərpa edilə və təkrar istifadə edilə bilər, bu da prosesin sənaye tətbiqləri üçün potensial olaraq faydalıdır. Göstərilmişdir ki, *p*-krezol ilə reaksiya 94% *p*-metilfenilbenzoat (ərimə temperaturu 71 °C), *m*-krezol ilə reaksiyasından isə 92% çıxımla. *m*-metilfenilbenzoat (ərimə nöqtəsi 54 °C) alınır.

İki fazalı sistemdə natrium hidrosidinin sulu məhlulunun (müvafiq olaraq 20 ml 10% NaOH və dixlormetan) iştirakı ilə ekvimolekulyar miqdarda fenollar və müxtəlif alkanoil xloridlərlə fenol efirlərinin sintezi yenidən tədqiq edilmişdir [5]. Efirləşmə bir neçə dəqiqə ərzində tamamlanır və nəticədə yaranan efir yüksək saflığa malik olur. Məsələn, fenilasetat 0°C-də 5 dəqiqə ərzində stexiometrik miqdarda əldə edilmişdir. Bu asilləşmə prosesi texniki cəhətdən sadədir və susuz şərait tələb edir. Dördlü ammonium kationu ilə fenoksid anionu arasında əmələ gələn üzvi faza bir ion cütü ilə alkanoil xloridin bimolekulyar elektrofil hücumu sürəti təyin edən əsas mərhələ hesab olunur. Müəlliflər bu üsulun fenol efirlərinin sintezi üçün sadə, sürətli, rahat, asanlıqla ayrılan və effektiv üsul olduğunu düşünürlər.

Məlumdur ki, sürətli piroliz yolu ilə alınan bioyağların tərkibində çoxlu oksigen tərkibli komponentlər, o cümlədən sirkə turşusu və qarışqa turşusu var [6]. Bununla belə, sürətli piroliz nəticəsində yaranan bioyağlarda mövcud olan bu turşular yağların qeyri-sabitliyinə və korroziyasına səbəb olur. Bu turşular asetatlar əmələ gətirmək üçün spirtlərlə efirləşmə yolu ilə sürətli piroliz üsulu ilə alınmış bioyağdan çıxarılsa da, bu asetatlar yanacaq kimi istifadə üçün lazım olan müvafiq sayda karbon atomuna malik

birleşmələrə çevrilə bilmir. Bu işdə səkkizdən çox karbon atomu saxlayan və yanacağın qiymətli komponentlərinə çevrilə bilən asetofenonların əmələ gəlməsi üçün sirkə turşusu vasitəsilə Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyaları aparılmışdır.



Məlum ədəbiyyat mənbəyində [7] müxtəlif nSi/nFe nisbətərinə malik üçölçülü mezoməsəmli ferrosilikat tipli materiallar güclü turşu mühitdə səthi aktiv maddə kimi setiltrietilamonium bromiddən istifadə etməklə yumşaq şablonlama texnikasından istifadə etməklə hazırlanmışdır. Katalizator müxtəlif müasir üsullarla araşdırılmışdır. Bu katalizatorların *m*-krezolun izopropilləşməsində və toluolun asilləşməsində katalitik aktivliyi tədqiq edilir və nəticələr birözlü mezoməsəmli katalizatorlarla müqayisə

edilir. Reaksiya şəraitinə temperaturun və reaktivin mol nisbətinin və s. müxtəlif reaksiya parametrlərinin təsiri də öyrənilmişdir. Bu katalizatorlar arasında FeSBA-1(36) katalizatoru birölcüli mezoməsaməli katalizatorlarla müqayisədə həm *m*-krezol, həm də toluolla aparılan reaksiyalarda yüksək konversiyanın əldə edilməsi üçün uyğun hesab edilir.

Mezoməsaməli (Al)MCM-41 və (Al,Zn)MCM-41 katalizatorlarının katalitik aktivliyi *m*-krezolun etil asetatla buxar fazalı asilləşmə prosesi üçün araşdırılmışdır [8]. Reaksiya şərtləri (temperatur, komponentlərin mol nisbəti və reaksiya müddəti) 4,7-dimetilkumarinin yüksək çıxımına nail olmaq üçün optimallaşdırılmışdır ki, bu da halqanın birbaşa asilləşməsi, ardınca *m*-asilkrezolun efirləşmə və molekul daxili kondensləşməsi nəticəsində əmələ gəlir.

Müəlliflər tərəfindən qeyd olunur ki, [9] Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyaları aromatik ketonların istehsalında mühüm rol oynayır, onlardan incə kimyəvi sintezdə aralıq məhsullar və ya əsas məhsullar kimi istifadə olunur. Mezoməsaməli seolitlər asilləşmə reaksiyaları üçün sənaye potensialına malik yüksək aktiv və seçici katalizatorlardır. Seolitlərin forması prosesin seçiciliyi və birbaşa məqsədli məhsulun alınması, komponentlərin mezoməsaməli katalizatorların səthinin yüksək diffuziya sürətinə əsasən yüksək konversiya əldə edilir. Bu icmalda müəlliflər molekulyar ələk strukturu, turşu sahəsinin növü və qatılığı, aromatik və olefin karbohidrogenlərin müxtəlif katalizatorlar iştirakında asilləşməsində aktivlik/seçicilik arasındakı əlaqənin tədqiqi əsas məqamdır. Bu asilləşmə reaksiyalarının məhsulları əczaçılıq, ətir, qida sənayesi, boya-lar, polimerlər, aqrokimyəvi maddələr və digər tətbiqlər üçün vacib birləşmələrdir.

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (PPA) asiloksibenzol törəmələrinin asilləşmə və Frisin yenidənqruplaşma reaksiyalarının, həmçinin fenol törəmələrinin karbon turşularla birbaşa asilləşmə reaksiyasının öyrənilməsi üçün səmərəli yeni reagent olmuşdur [10]. Reaksiyalar FPA-nın iştirakı ilə mülayim və hidrokksiaril ketonların *orto* izo-

merlərinin istehsalı üçün yüksək selektivdir. Eyni şəkildə, müəlliflər *orto*-, *meta*- və *para*-əvəzedilmiş benzoy turşusu törəmələrinin asilləşmə reaksiyalarına təsirini, həmçinin PPA katalizatorunu Frislin yenidənqruplaşma reaksiyalarında rolunu öyrənmişlər.

Müxtəlif spirtlərin və fenol törəmələrinin qısa reaksiya müddətində yüksək məhsuldarlıqla asetil xlorid ilə *o*-asilləşməsi üçün ətraf mühit şəraitində katalizator kimi ekoloji cəhətdən təmiz, təkrar istifadə oluna bilən heterogen kobalt xloriddən istifadə etməklə yüksək səmərəli, həlledicisiz üsul işlənib hazırlanmışdır. Katalizator katalitik aktivliyini itirmədən dəfələrlə istifadə olunur [11].

Metansulfon turşusunun (MSA) fenolların və naftolların birbaşa *orto*-asilləşməsi üçün Bronsted turşusu kimi istifadəsi müxtəlif hidrosiaril ketonların hazırlanması üçün əlverişli və daha sadə üsul hesab olunur. Bu üsul regioselektivdir və qənaətbəxş miqdarda *orto*-C-asilləşdirilmiş məhsulların sintezinə gətirib çıxarır [12]. Həlledicisiz reaksiyalar daha sürətli, ekoloji cəhətdən təmiz və məqsədli məhsulların daha yüksək məhsuldarlığı baxımından məqsədəuyğun hesab olunur. İşdə temperaturun, reagentlərin mol nisbətinin və katalizatorun miqdarının reaksiya şəraitinə təsiri öyrənilmişdir. Bununla belə, 60-100°C-də, 10-18 dəqiqəlik reaksiyadan sonra 98%-dən çox *orto*-asilləşmə məhsullarının seçiciliyi əldə edilmişdir. Bu üsul ekoloji cəhətdən təmiz asilləşmə üsulludur, çünki MSA bioloji parçalana bilən turşudur və dekantlaşma üsulu ilə reaksiya qarışığından asanlıqla ayrılır.

Başqa bir işdə [13] müəyyən edilmişdir ki, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> həlledicisiz mühitlərdə mikrodalğalı şüalanma altında fenol və naftol törəmələrinin karbon turşularla birbaşa asilləşmə reaksiyaları araşdırılmışdır.

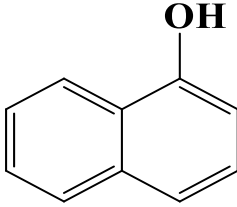
CH<sub>3</sub>F/CO qarışığının  $\gamma$ -şüalandırılması ilə fenol törəmələrinin CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> ionları ilə qaz fazada asilləşməsi 380-760 bar təzyiq diapazonunda və NH<sub>3</sub> iştirakı ilə tədqiq edilmişdir [14-16]. Daha yüksək təzyiqlərdə, hidrosiasetofenonların *orto*-izomerlərinin alınması istiqamətində daha yaxşı nəticələr əldə edilmişdir. Aromatik nüvənin asilləşməsi zamanı isə ümumi təzyiqdən və NH<sub>3</sub>-ün miqdarından asılı olaraq *o*- və *p*-hidrosiasetofenonlar alınır.

## 2.2. Naftolların asilləşməsi

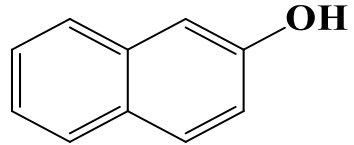
Naftollar naftalin  $C_{10}H_{(8-n)}(OH)_n$ -nin oksid törəmələridir, burada  $n=1, 2, 3$  və ya daha çox olur. Naftollar bir çox xassələrinə görə aromatik karbohidrogenlərdən daha çox fenollara bənzəyir. Naftollar və onların törəmələri boyalar və üzvi maddələrin alınmasında aralıq birləşmələri kimi istifadə olunur.

Naftollar iki növ izomerliyə malikdir:

– Aromatik halqada hidroksil qrupunun yerləşməsinə əsasən: 1-naftol ( $\alpha$ -naftol) və ya 2-naftol ( $\beta$ -naftol);



**1-naftol ( $\alpha$ -naftol)**



**2-naftol ( $\beta$ -naftol)**

– Aromatik halqaya birləşmiş karbohidrogen zəncirinin quruluşuna və onların sayına əsasən

Naftollar zəif fenol qoxusu olan rəngsiz kristal maddələrdir. Naftollar etanol, dietil efir, xloroform, benzol kimi üzvi həlledicilərdə yüksək dərəcədə həll olunur; soyuq suda zəif, isti suda bir qədər yaxşı həll olunur.

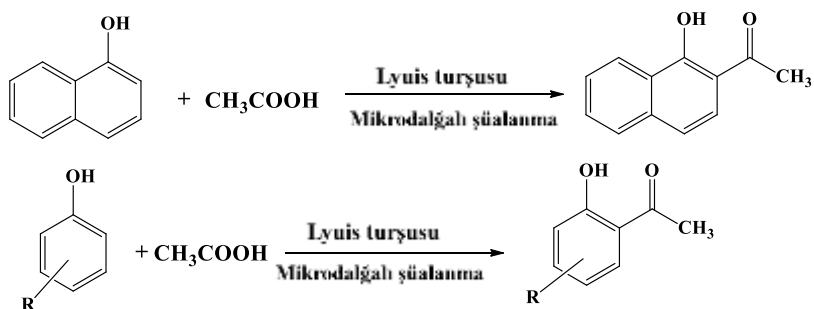
Naftollar fenollara bənzər kimyəvi xassələrə malikdirlər. Fenollar kimi zəif turşulardır. Qələvilərin sulu məhlulları ilə reaksiyalarda onlar suda yaxşı həll olan duzlar - naftolatlar əmələ gətirirlər.

2-Naftolun (nerolin və ya bromeliad) etil efiri portağal çiçəklərindən (*Citrus aurantium amara* və *Citrus aurantium aurantium*) əldə edilən neroli yağının bir hissəsidir.

Kimya sənayesində naftollar müxtəlif azo boyalarının sintezində aralıq məhsulu kimi istifadə olunur. 1-Naftoldan 1-hidroksinaften-2-karboksil turşusu və 1-naftilurea (zoosid kimi istifadə olunur) alınır. 2-Naftol 2-hidroksinaften-3-karboksil-, 2-hidroksinaftalin sulfon turşularının, 2-naftilaminin və 2-fenil-1-naftilamin sintezi üçün xammal kimi istifadə edilir. 2-Naftol antiseptik və həmçinin skipidar və kauçuklar üçün antioksidant kimi istifadə olunur. Trinitrobenzol, trinitrotoluol və dinitroklorobenzol ilə qarışıqda 2-naftol funqisid kimi istifadə olunur.

Tədqiqatçılar [18] işində naftolların və bəzi heterotsiklik birləşmələrin doymamış turşuların xloridləri ilə asilləşməsi və onların pestisid xüsusiyyətləri tədqiq etmişlər.

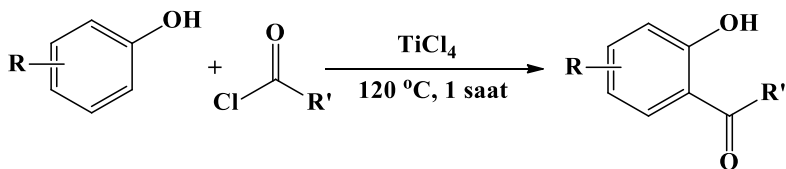
Müəlliflər tərəfindən [17] göstərilmişdir ki, fenol və naftol törəmələrinin üzvi turşularla birbaşa *orto*-asilləşməsində müxtəlif Lyuis turşularının iştirakı ilə və atmosfer şəraitində, mikrodalğalı şüalanma altında daha yüksək nəticələr əldə edilir. Bu üsul *orto*-hidroksiaryl ketonların hazırlanması üçün yeni, sadə və təmiz reaksiya təmin edir, *orto* mövqedə asil qrupunun əvəzlənməsi üçün yüksək məhsuldarlıq və yüksək regiosektivlik əldə edilir. Bu reaksiyaların digər üsullarla müqayisədə bəzi üstünlükləri vardır, məsələn: qısa reaksiya müddəti, məqsədli məhsulların yüksək çıxımı və regiosektivliyi, reaksiyaları asanlaşdıran mülayim şərait.



Tədqiqat işində 1,5,7-trialkoxi-4-naftolların alınması üçün uyğun üsulun seçilməsi verilmişdir [19]. Təbii nafto[2,3-c]piran-5,10-xinonların sintezi üçün bu birləşmələrin yüksək məhsuldarlıqla müvafiq 3-asetil-4-naftollara çevrilməsi üsulu işlənib hazırlanmışdır. Xinonun A rasemik dimetil efininin bor trixloridlə monometilləşməsi piran halqasının stereokimyasını pozmadan həyata keçirilmişdir. Əldə olunan maddə rentgen kristalloqrafik analizi ilə təsdiqlənmişdir.

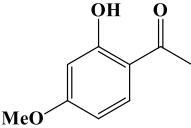
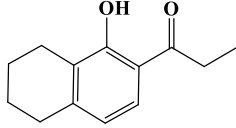
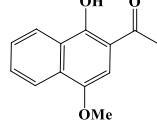
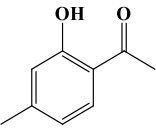
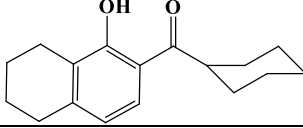
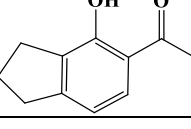
Müəlliflər [20] tərəfindən fenolların və naftolların katalizator kimi metansulfon turşusu ilə birbaşa *orto*-asilləşməsi mikrodalğalı şüaların təsiri altında tədqiq edilmişdir. Mikrodalğalı şüaların təsiri ilə aparılan reaksiyalar daha sürətli, mülayim şərtlər və arzu olunan məhsulların daha yüksək çıxımı baxımından ekoloji cəhətdən səmərəli hesab olunur. Bu üsulla aparılan prosesdə 200-300 Vt-da 3-4 dəqiqəlik reaksiya müddətindən sonra *orto*-asilləşmiş məhsulların seçiciliyi 98%-dən əldə edilmişdir. Bu reaksiyaların digər üsullarla müqayisədə bəzi üstünlükləri var, məsələn: qısa reaksiya müddəti, məhsulun yüksək məhsuldarlığı və regiosektivliyi, mülayim reaksiya şəraiti və regioseçiciliyin asanlıığı.

Göstərilmişdir ki, titan (IV) xloridin fenolların və naftolların birbaşa *orto*-asilləşməsi üçün Lyuis turşusu kimi istifadəsi müxtəlif hidroksoarilketonların daha əlverişli, daha ümumi üsuldur [21]. Üsul regiosektivdir, əksər hallarda qənaətbəxş və ya yüksək çıxımla *orto*-C-asilləşdirilmiş məhsulların alınması ilə nəticələnir.



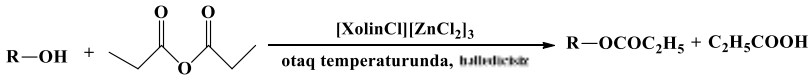
**Cədvəl 1.**

Müvafiq asilləşmə reaksiyalarından alınan məhsullar:

Məhsul	Çıxım, %
	82
	85
	62
	84
	60
	90

Xolin xlorid və sink xlorid əsasında asanlıqla hazırlanan həlledici  $[\text{CholineCl}][\text{ZnCl}_2]_3$  yaşıl rəngdədir və ikinci dərəcəli spirtlərin, fenolların və naftolların turşu anhidridləri ilə asilləşmə reaksiyaları üçün uyğundur [22]. Onun effektivliyi mülayim şəraitdə yüksək məhsuldarlıqla sterik maneə törədən ikili spirtlərin və turşu anhidridlərinin asilləşməsinə imkan verir. Katalizator

ucuzdur, idarə etmək asandır, bir mərhələdə sintez etmək üçün uyğundur və katalitik aktivliyini əhəmiyyətli dərəcədə itirmədən bir neçə dəfə istifadə edilə bilər.

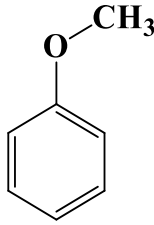


10% Ni/SiO<sub>2</sub> katalizatorundan istifadə edərək fenol, naftol və spirt törəmələrinin asilləşməsi üçün mülayim maye faza şəraitində maksimum 50-80% konversiya və 100% seçicilik ilə efirlərin əmələgəlməsi üçün üsul hazırlanmışdır. [23]. Katalizator yüksək nəticə göstərmişdir və 4 dövrə qədər təkrar istifadə edilə bilər. Bu metod Ni/SiO<sub>2</sub> katalizatorlarından istifadə ekoloji cəhətdən təmiz və qənaətcildir.

2-Naftil asetatın sintezinin effektiv, seçici və sadə yolu işlənib hazırlanmışdır [24]. Reflü şəraitində 2-naftolun nikel nitrat katalizatorları ilə asilləşməsi zamanı orta və ya yüksək çıxımla 2-naftilasetat alınır. Nikel nitrat digər nikel duzları ilə müqayisədə daha yaxşı katalitik performans göstərmişdir. Müxtəlif asilləşdirici reagentlər: sirkə turşusu, asetil xlorid və sirkə anhidridi müqayisəli yoxlanılmışdır və sirkə turşusu ilə aparılan proseslərdə onun daha yüksək nəticələrə malik asilləşdirici olduğu müşahidə edilmişdir. Metod qısa reaksiya müddəti, asilləşdirilmiş məhsula qarşı yüksək kimyəvi seçicilik və emal asanlıığı kimi üstünlüklərə malikdir.

### 2.3. Anizolun asilləşməsi

Anizol (metoksibenzol, metil fenil efiri) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>, üzvi maddədir, efir kimi təsnif edilir.



## Anizol

Anizol xoş qoxulu rəngsiz mayedir. Etil spirti, dietil efiri və benzolda asanlıqla, suda zəif həll olur (0.15 q/100q su). Aşağıdakı fiziki-kimyəvi xassələrə malikdir: sıxlığı 0.9954 q/sm<sup>3</sup>, ərimə temperaturu -37.5 °C, qaynama temperaturu 153.8 °C, alışma temperaturu 41°C, öz-özünə alışma temperaturu 475°C, sındırma əmsalı 1.5178.

Anizol boyalar, dərmanlar və ətirlərin istehsalında həlledici və aralıq məhsul kimi istifadə olunur.

Müəlliflər ədəbiyyat mənbəyində [25] HZSM-5 katalizatoru iştirakında anizolun karboksil turşu ilə maye fazada asilləşməsini aşağı temperaturda (<403 K) araşdırdıqları zaman üstünlük təşkil edən məhsul 4-asilanizol, daha yüksək temperaturda isə (>423 K) fenilkarboksil efirinin əmələ gəlmişdir.

Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyası üçün sadə hopdurma üsulu ilə modifikasiya olunmuş ZIF-8 katalizatoru hazırlanmışdır. Ən yaxşı nəticələr 20wt% STA/ZIF-8-də müşahidə edilmişdir. Anizolun konversiyası və p-benzoilanizola əsasən seçicilik müvafiq olaraq 99.2 və 93.5% müəyyən olunmuşdur [26]. N<sub>2</sub> fizisorbsiyası, XRD, FT-İQ analizlərinin nəticələri göstərir ki, STA-nın ZIF-8-ə daxil edilməsi onun əsas strukturunu dəyişməyib, lakin turşu mərkəzlərinin aktivliyini artırır; bu da yaranan katalizatorun təkmilləşdirilmiş katalitik performansının əsas səbəbidir.

Müəlliflər göstərmişlər ki, [27] Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyası xüsusi kimyəvi maddələrin, eləcə də əzcaçılıq məhsulla-

rının istehsalında istifadə olunan aromatik ketonların hazırlanması üçün ən vacib üsullardan biridir. Bu işdə müəlliflər ZSM-5 məsaməli katalizatorundan istifadə edərək anizolun sirkə anhidridlə asilləşməsi üçün səmərəli və rahat üsulu təqdim edirlər. Məsaməli katalizator ZSM-5, makroməsaməli şablon kimi stiro-butadien polimerindən istifadə edilərək sintez edilmişdir. Katalizatorlar XRD, SEM və FT-İQ analizlərindən istifadə edərək struktur xüsusiyyətlərinə görə xarakterizə edilmişdir. Temperaturun, molyar nisbətə və katalizatorun miqdarının anizol asilləşməsinə təsiri ətraflı öyrənilmişdir. Anizolun sirkə anhidridinə molar nisbəti, katalizatorun miqdarı və reaksiya temperaturu kimi reaksiya parametrləri müvafiq olaraq 5:1, 0.2 q və 70 °C kimi optimallaşdırılmışdır. Burada təsvir edilən üsul ekoloji cəhətdən təmizdir və homogen katalizatoru yüksək aktiv və təkrar emal edilə bilən katalizatorla əvəz edir.

Kimyəvi maddələrin və əczaçılıq sənayesi üçün aralıq məhsul olan 4-metoksipropiofenonun sintezi müxtəlif bərk turşu katalizatorlarından istifadə etməklə anizolun propion anhidridlə Fridel-Krafts asilləşməsi ilə əldə edilmişdir [28]. Reaksiyalar həlledicisiz şəraitdə aparılmışdır. Laboratoriyada hazırlanmış yeni mezməsaməli superturşu katalizatoru UDCaT-5 ən aktiv, seçici və etibarlı olmuşdur. 383 K-də UDCaT-5 (0,05 q/sm<sup>3</sup>) istifadə edərək anizolun propion anhidridə 5:1 molyar nisbətində propion anhidridin və 4-metoksipropiofenona çevrilməsi müvafiq olaraq 57% və 98.6% olmuşdur. Daxili reaksiya kinetikasını çıxarmaq üçün müxtəlif reaksiya parametrlərinin reaksiya sürətinə və seçiciliyə təsiri tədqiq edilmişdir. Eksperimental məlumatlara əsasən, Ely-Rideel mexanizminə uyğun kinetik model hazırlanmışdır.

Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyası üçün homogen katalizi əvəz edərək daha yüksək aktivliyə və sabitliyə malik bərk turşu katalizatorlarının yaradılmasına çoxsaylı cəhdlər edilmişdir [29]. Bu tədqiqatda MWW seolitlərinin mikromiqyaslı strukturunun sirkə anhidridi ilə anizolun asilləşməsinin kinetikasına təsir mexanizmini öyrənmək üçün dəqiq müəyyən edilmiş model katali-

zatorlar kimi bir və çox qatlı MWW seolitlərindən istifadə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, anizolun asilləşməsi yalnız MWW seolitlərinin xarici turşu sahələrində baş verir və proses Langmuir-Hinshelwood mexanizmini izləyir. Daha çox xarici turşu sahələri olan tək qatlı MWW (SL-MWW) toplu reaksiyada anizolun asilləşməsi üçün daha aşağı katalitik aktivlik nümayiş etdirir, halbuki SL-MWW-nin təkrar emal dayanıqlığı çox qatlı MWW (ML-MWW) ilə müqayisədə xeyli yüksəkdir. Kinetik nəticələr göstərir ki, məhsulun adsorbsiyasının böyük tarazlıq sabiti ilə birlikdə SL-MWW səthindəki 12MR ciblərində məhdudlaşdırma effekti məhsulun çətin desorbsiyasına və kiçik sürət sabitinə gətirib çıxarır. Bu nəticələrə əsasən, SL-MWW seolitinin struktur üstünlüklərini vurğulamaq üçün davamlı axın prosesi yüksək temperaturda (493 K) həyata keçirilmişdir. SL-MWW-nin fəallığı optimal reaksiya şəraitində 300 saata çata bilər ki, bu da Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyaları sahəsində sənaye tətbiqləri üçün potensial katalizatordur.

Məsaməli montmorillonit (PMMT) və təbii montmorillonitin (MMT) katalitik aktivliyi anizolun propion anhidridlə Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyasında yoxlanılmışdır [30]. Ən çox Bronsted turşusu sahələrinə malik olan PMMT/30FVK katalizatoru yüksək katalitik aktivlik göstərərək məqsədli məhsul olan *p*-metoksipropiofenona görə prosesin seçiciliyi 95% təşkil etmişdir.

Təqdim olunan işdə [31] anizolun ftal anhidridlə Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyası sirkonium geldən hazırlanmış bir neçə növ sulfatlaşdırılmış katalizator: JRC-ZRO-2, JRO-ZRO-3, JRC-ZRO-4 və JRO-ZRO-5 iştirakında tədqiq olunmuşdur.

Yaşıl asilləşdirici agent kimi oktan turşusundan istifadə etməklə anizolun Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyası həlledicisiz, seolit katalizatorlar iştirakında tədqiq edilmişdir [32]. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq edilən katalizatorlar arasında tartar və oksalat turşusundan ibarət qarışıq üzvi turşu, modifikasiya olunmuş seolit H $\beta$  (Mix-H $\beta$ ) ən yaxşı katalitik göstəricilər göstərmişdir. Oktanoil turşuya çevrilmə və *p*-oktanoilanizol seçiciliyi müvafiq

olaraq 72.7% və 82.5% olmuşdur. İnduktiv birləşmiş plazma analizi və  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spektroskopiyaya üsulu ilə H $\beta$  seolitinin dealüminiumlaşması tədqiq olunmuşdur, nəticədə daha aktiv turşu sahələr yaranmış və Mix-H $\beta$  seolitinin daha yaxşı katalitik fəaliyyəti müşahidə edilmişdir. Bundan əlavə, infraqırmızı spektrometrik üsulla müəyyən edilmiş Mix-H $\beta$  seolitinin Lyuis və Brensted turşusu mərkəzləri anizol demetilləşməsinin və sonrakı efirləşmənin qarşısını alır.

Seolit tərkibli katalizator iştirakında Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyalarında asilləşdirici agent kimi sirkə anhidridindən və həlledici kimi sirkə turşusundan istifadə edilmişdir [33].

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$  olan mordenit seolitindən istifadə etdikdə anizolun asilləşmə reaksiyası daha səmərəli olduğu,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 110$ -da isə Brensted turşuluğunun artırılması ilə reaksiyanın 2 saat ərzində başa çatdığı müəyyən olunmuşdur. İzomerlər arasında əsas məhsul 4-metoksiasetofenondur (4-MA), əlavə məhsullar və ya izomerlər aşkar edilməmişdir. Təkrar istifadəyə yararlı olduğu üçün mordenit seolit həm anizolun çevrilməsində, həm də 4-MA seçiciliyində ən azı 30 dəfə artım göstərmişdir. Bu göstəricilər bu katalizatorun həm kifayət qədər seçici olduğunu, həm də heterogen asilləşmə reaksiyası üçün yaşıl texnologiyani dəstəklədiyini göstərir.

Kristallarının ölçüləri 80-100 nm olan nanoölçülü beta-seolitlər sintez edilmişdir [34]. Nanoölçülü HBeta seolitləri anizol və toluolun sirkə anhidridlə Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyası zamanı hissəciklərin ölçülüsü daha böyük seolitlərlə müqayisədə daha yüksək aktivlik və stabillik nümayiş etdirmişlər. Nanoölçülü seolitlərin ölçüsünün kiçik olması aktiv mərkəzlərin daha əlçatan olmasına və sonradan katalitik aktivliyin artmasına səbəb olur. Nanoölçülü seolitlərdəki açıq məsamələr böyük həcmli məhsulların katalizatorun sürətlə desorbsiya edilməsinə imkan verir və daha sonra məhsulun adsorbsiyası ilə aktiv sahənin tutulmasını azalda bilər; bu, daha sonra katalizatorun deaktivləşdirilməsinin qarşısını ala və katalizatorun dayanıqlığını yaxşılaşdırmağa bilər.



Yüksək səth sahəsinə və güclü turşu mərkəzlərinə malik sabit HBEA seoliti dolayı hidrotermal sintez üsulu ilə silisium ekstraktından sintez edilmişdir [38]. Hazırlanmış katalizator anizolun benzoil xlorid ilə asilləşmə reaksiyalarında istifadə edilmişdir. Nəticədə asilləşmə məhsullarında daha yüksək konversiya və 93-96% seçicilik müşahidə edilmişdir.

I2-DM katalizatoru iştirakında aromatik substratların asilləşmə reaksiyaları ilə aril ketonların sintezi üçün yeni üsul [39] işlənib hazırlanmışdır. Bu proses zamanı molekulyar yodun istifadəsi minimum tullantı və enerji sərfi ilə həyata keçirilir.

Anizolun seolit tipli katalizatorlar iştirakında Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyalarının parametrləri və reaksiyanın kinetikası öyrənilmişdir [40].

Müəlliflər [41] bildirirlər ki, aromatik birləşmələrin asilləşməsi əczaçılıq, insektisidlər, ətirilər, aqrokimyəvi maddələr və digər kimyəvi maddələrin istehsalında istifadə olunan aralıq məhsulların istehsalı üçün böyük sənaye əhəmiyyətinə malikdir. Onların yalnız əczaçılıq sənayesi üçün satışları 1998-ci ildə 124.5 milyard dollar həcmində qiymətləndirilir. Məsələn, izobutilbenzolun asilləşməsi ilə alınan 4-izobutilasetofenon, əczaçılıq sənayesində istifadə olunan birləşmələr üçün əsas aralıq məhsul hesab olunur. Bununla belə, yüksək seçiciliyə nail olmaq üçün böyük miqdarda təhlükəli katalizatorların (məsələn: Lyuis turşusu katalizatoru  $AlCl_3$ ) və həlledicilərin (məsələn, nitrobenzol) istifadəsi təbii olaraq yüksək dərəcədə çirkləndirici olan ənənəvi Fridel-Krafts asilləşmə üsulları ilə həyata keçirilir. Bu səbəbdən prosesin səmərəli və ekoloji cəhətdən səmərəli inkişaf yolları axtarılır.

Fridel-Krafts reaksiyası vasitəsilə aromatik birləşmələrin təhlükəsiz katalitik asilləşməsi əsas problem olaraq qalır və təmiz texnologiyalar üçün yüksək prioritetdir. Anizolun sirkə anhidridi ilə asilləşməsi yüksək  $SiO_2/Al_2O_3$  nisbətində malik beta-seolit katalizatorlarından istifadə edərək, həlledici kimi superkritik  $CO_2$  olmadığı və paslanmayan poladdan (SS316) hazırlanmış 25 mL yüksək təzyiqli reaktorda tədqiq edilmişdir. Reaksiya şəraitinin (məsələn, temperatur, katalizatorun miqdarının, reaksiya müddəti

və təzyiq və s.) anizolun çevrilməsinə və reaksiyanın çıxımına təsiri də 60-150°C temperaturda və təxminən 1200-3000 təzyiqdə 0.2-0.8 q katalizatorndan istifadə etməklə qiymətləndirilir. Bu seolit və karbon dioksid əsasında yanaşma ənənəvi, çirkli və yüksək çirkəndirici üsulla müqayisədə daha yaşıl alternativ hesab olunur.

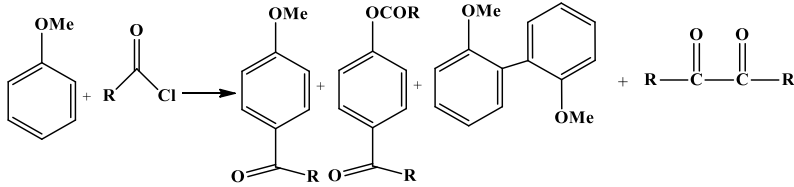
Sabit qatlı reaktorda anizolun sirkə anhidridlə buxar fazalı asilləşməsi müxtəlif ferritlər üzərində aparılmışdır [42]. Anizolun konversiyası 98.50% və 4-metoksiasetofenon üçün seçicilik isə 99.24% təşkil etmişdir. Mol nisbəti, katalizatorlar və temperaturun dəyişdirilməsi ilə maksimum çıxım müşahidə edilmişdir. Ferrit sisteminin şpinel şəbəkəsində ionların paylanması səbəbindən katalizatorun aktivliyi turşuluqdan asılı olaraq dəyişir. Reagentin çevrilməsində katalitik aktivlik mühüm rol oynayır.

$AlCl_3$  tərkibli imidazolium duzu hazırlanmış və anizolun asilləşməsi üçün katalizator kimi istifadə edilmişdir [43]. Standart reaksiya şəraitləri optimallaşdırılıb  $AlCl_3$  tərkibli imidazoliumlardan istifadə edərək anizolun asilləşməsi qısa müddət ərzində yüksək faizlə məqsədli məhsul əldə edilmişdir. Nəticələr göstərdi ki,  $AlCl_3$  tərkibli imidazolium duzlarında  $AlCl_3$ :imidazolium duzuna mol nisbəti 2:1 olduqda bu reaksiya üçün məqsəduyğundur və reaksiya hətta 0°C kimi aşağı temperaturda da davam edir. Bundan əlavə,  $AlCl_3$  tərkibli katalizator üç dəfə katalitik istifadədən sonra xassələrini itirmədən təkrar istifadə üçün perspektivlidir.

Müəlliflər anizolun propion anhidridlə Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyasını H-Beta seolitinin iştirakı ilə tədqiq etmişlər [44]. Optimal asilləşmə şəraitini əldə etmək üçün reaksiyalar müxtəlif müddət və müxtəlif reaksiya temperaturlarında aparılmışdır. Qaz xromatoqrafiyası üsulu ilə məhsullardan *p*-metoksipropiofenonun əsas məhsul olduğunu və propion turşusunun əsas əlavə məhsul olduğu müəyyən edilmişdir. H-Beta katalizatorunda  $SiO_2/Al_2O_3 = 27$  nisbətində anizolun konversiyası 88.9%, prosesin *p*-metoksipropiofenona əsasən seçiciliyi 75.3% olur. Asilləşmə reaksiyası üçün optimal şərait: reaksiya müddəti - 4 saat, temperatur - 100°C qəbul edilmişdir. Tədqiqat göstərir ki, asilləş-

mə reaksiyası H-Beta seolitinin Bronsted turşu mərkəzləri ilə katalizləşən aromatik birləşmələrin elektrofil əvəz etmə mexanizmi ilə baş verir.

Anizolun kobalt (II) xlorid ilə katalizatoru iştirakında asilləşməsi zamanı yüksək çıxımla *p*-asillənmiş anizollar əmələ gəlir [45].



Trietilbenzilamonium bis-pentaxlorantimonat (III) ( $[(C_2H_5)_3C_7H_7]N)_2SbCl_5$  adlı qalay (III) xlorid ( $SbCl_3$ ) və trietilbenzilammonium xlorid (TEBA) kompleksi aromatik birləşmələrin asetil xloridlərlə Fridel-Krafts reaksiyaları üçün yeni katalizator kimi yoxlanılmışdır. Bu katalizator atmosfer təsirlərinə və nəmə davamlıdır və minimal toksikliyə malikdir. Onun istifadəsi sürətli və təmizdir. Bundan əlavə, təkrar istifadə oluna bilməsi, icra asanlığı, ekoloji cəhətdən təmiz mülayim reaksiya şəraiti, qısa reaksiya müddəti, yüksək məhsuldarlıq və emal asanlığı bu katalizatorun əsas üstünlükləridir [46].

$P_2O_5$  aktivləşdirilmiş aromatik substratların maye fazalı asilləşməsi üçün yüksək effektiv və ekoloji cəhətdən təmiz katalizator kimi aromatik ketonları (45-93%) regioselektiv şəkildə alınması üçün uyğundur [47]. Asilləşmə mənbəyi kimi həm aromatik, həm də alifatik karbon turşular istifadə edilə bilər. Proses xüsusilə 4-metoksiasetofenon sintez etmək üçün əlverişlidir.

Müəlliflər [48] qeyd edirlər ki, aromatik birləşmələrin Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyası bir çox əzəçəçilik, aqrokimyəvi və ətir birləşmələrinin istehsalında istifadə olunur. Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyası turşu katalizatorlarının iştirakı ilə baş verir. Mövcud sənaye təcrübəsi katalizatorlar kimi stexiometrik (və ya daha çox) miqdarda metal halogenidlərin ( $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$  kimi Lyu-

is turşuları) və asilləşdirici maddələr kimi asilxloridlərin istifadəsini nəzərdə tutur ki, bu da əlavə məhsulun əmələ gəlməsinə səbəb olur: turşuların və halogenidlərin aşındırıcı təbiəti, korroziya və ekoloji problemləri aradan qaldırmaq üçün ənənəvi mineral turşuları bərk turşu katalizatorları ilə əvəz etmək zərurəti yaranmışdır. Bu səbəbdən son dövrdə müxtəlif turşuluqlara malik olan seolitlər, heteropoliturşular, sulfonlaşdırılmış qatranlar və sulfatlaşdırılmış metal oksidləri kimi bərk turşuların bir çox növləri asilləşmə reaksiyalarında istifadə üçün aktualdır. Geniş məsaməli seolitlər Y, beta və mordenit incə kimyəvi maddələrin sintezində istifadə üçün xüsusilə uyğundur. Təqdim olunan işdə beta-seolit katalizatoru iştirakında anizolun karbon turşusu ilə Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyası haqqında məlumat verilir. Əldə edilmiş seolit, asilləşmə reaksiyasında aktivliyini artırmaq üçün dealuminaasiya, silikonsuzlaşdırma və ion mübadiləsi kimi müxtəlif proseslərdən keçirilir. Reaksiyalar iki boğazlı kolbada, 155°C temperaturda və atmosfer təzyiqində aparılmışdır. Məhsulların qaz-xromatoqrafik analizi məhsul kimi əsasən *para*-izomer keton [1-(4-metoksifenil)dodekan-1-on] əmələ gəldiyini aşkar etdi; *o*-və *m*-izomerlər daha az miqdarda əmələ gəlir. Reaksiya əlavə məhsullarına az miqdarda fenol, metanol və naməlum birləşmələr daxildir. Yüngül deluminaasiya aktivliyi artırarkən, ağır deluminaasiya aktivliyi azaldır. Eynilə, silisiumsuzlaşdırma və ion mübadiləsi də seolitinin aktivliyini artırmışdır.

Təqdim olunan işdə anizolun oktan turşusu ilə Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyasını volfram oksidi (WO<sub>3</sub>) üzərində aparılmışdır [49]. Müəlliflər müəyyən etmişdir ki, ən yüksək aktivlik TiO<sub>2</sub> ilə modifikasiya olunmuş katalizatorla əldə edilmişdir. WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> müxtəlif zəncir uzunluqlarına (C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>) malik olan karbon turşularla anizolun asilləşməsi üçün uyğundur. WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> katalizatoru 5 dəfəyə qədər təkrar istifadə edilə bilər. Katalizatorun dövriyyə tezliyi WO<sub>3</sub> üçün istifadə olunan dayaq kationunun elektronmənfiliyi ilə sıx əlaqəlidir.

Anizolun Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyası heterogen katalizator və benzoy turşuları ilə həyata keçirilmişdir [50] Bu üsul

elektron verən əvəzedicilərə malik benzoil turşularla aktivləşdirilmiş aromatik birləşmələrin regioselektiv Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyası üçün uyğundur.

Anizol və 3-metilanizolun Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyası müxtəlif bərk turşu katalizatorları iştirakında bir neçə asilləşmə reagentləri ( $\text{AcCl}$  və  $\text{Ac}_2\text{O}$ -nun asetilləşməsi və  $\text{BrAcCl}$  və  $(\text{BrAc})_2\text{O}$ -nun bromoasetilləşməsi) ilə həyata keçirilmişdir [51]. Reaksiya şəraitləri asilləşdirici reagent, ümumi məhsuldarlıq, bərk turşu katalizatoru və məhsul seçiciliyi əsasında optimallaşdırılmışdır. Anizolun asetil xlorid və ya sirkə anhidrid ilə asilləşməsi onun tam *para*-əvəz edilmiş asetofenona çevrilməsi ilə nəticələnsə də, bromoasetil bromid və ya bromoasetil anhidriddən istifadə də *orto*-əvəz edilmiş məhsul verir. 3-Metilanizolun asilləşmə reaksiyası həm *para*- həm də *orto*-əvəzətmələr verir və məhsulların paylanması reaksiya şəraitindən və katalizatorun növündən asılıdır. Müəyyən edilmişdir ki, daha çox turş katalizatorlar (seziyum heteropoliturşusu və seolitlər) anizolun asilləşməsində ən aktiv olduğu halda, 3-metilanizolun asilləşdirilməsində ən aktiv katalizatorlar ion mübadiləsi katalizatorları olmuşdur. HY-740 seolitinin istifadəsi anizolun bromoasetil bromid və bromoasetil anhidridlə asilləşməsi və 3-metilanizolun sirkə anhidrid ilə asilləşməsi zamanı ən yüksək *orto*-selektivliyə nail olmuşdur.

İkiölçülü (2D) nanomateriallərin xüsusi fiziki-kimyəvi xassələri yeni sintetik texnologiyaların işlənilib hazırlanmasında və onların kataliz sahəsində potensial tətbiqlərinin araşdırılmasında tədqiqat marağına səbəb olmuşdur [52]. Üstəlik, ultra nazik metal oksid nano laylar unikal 2D məhdudlaşdırma effektivinə görə anomal səth xüsusiyyətləri nümayiş etdirir. Bu işdə müəlliflər sadə solvotermal metoddan istifadə etməklə 2D skrutinit- $\text{SnO}_2$  nano təbəqələrin monokristal və ultra incə sintez etmək üçün sadə və ümumi yanaşma təqdim edirlər. X-şüalarının difraksiyasından (Rietveld zərfləşdirmə analizi), yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik elektron mikroskopiyadan, atom güc mikroskopundan, rentgen fotoelektron spektroskopiyasından və s. istifadə etməklə struktur və kompozisiya xarakteristikası sintez edilmiş 2D nano

təbəqələrin ultra nazik və monokristallaşmış olduğunu göstərir. Ultra nazik SnO<sub>2</sub> nano vərəqləri təxminən 1.3 nm qalınlığı ilə əsas səthdə üstünlüklü nümayiş etdirir. SnO<sub>2</sub> nano təbəqələr daha sonra əczaçılıq sənayesində potensial əhəmiyyət kəsb edən aromatik ketonları sintez etmək üçün regioselektiv Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyalarında istifadə olunur. SnO<sub>2</sub> nano təbəqə üzərində asilləşdirilmiş bir sıra aromatik substratlardan həlledici mühitində 92% qədər çıxımla müvafiq aromatik ketonlar əldə edilmişdir. Katalitik tədqiqatlar göstərir ki, SnO<sub>2</sub> nano təbəqə komplekti aktivliyi və həlledicisiz reaksiya şəraitində təkrar istifadə oluna bilməsi baxımından indiyə qədər istifadə olunan heterogen metal oksid katalizatorları ilə müqayisədə üstünlüklərə malikdirlər.

## Fəsil 2 üçün ədəbiyyat

1. Chau H.K., Resasco D.E., Do Ph., Crossley S.P. Acylation of *m*-cresol with acetic acid supported by in-situ ester formation on H-ZSM-5 zeolites // *Journal of Catalysis*. 2022. Vol. 406. N 2. Pp. 48-55
2. Nekhoroshev V.P., Knyazev A.S., Nifantsev I.E. Acylation of *o*-Cresol with Pyromellitic Dianhydride // *Petroleum Chemistry*. 2019. Vol. 59. Pp. 1240-1244
3. Beri R.M., Gakhar K.L., Rao P.S. Nenckis reaction with cresols // *Papers of Forest Research Institute of Dehra Dun*. 1950. pp. 1-4
4. Afzal M.P., Muthukurpaalya M., Reddy Bh., Krishnappa M. Zinc dust: An extremely active and reusable catalyst in acylation of phenols, thiophenol, amines and alcohols in a solvent-free system // *European Journal of Chemistry*. 2010. Vol. 1. N 4. Pp. 123-128
5. Hashimoto I., Kawaji T., Mitoma Y., Simion C., Ishimoto K. OAcylation mechanism of *p*-substituted phenols with various alkanoyl chlorides under phase transfer catalysis conditions // *Revue Roumaine de Chimie*. 2004. Vol. 49. N 2. Pp. 149-155
6. Kim H-B., Dutta P.K., Lee D-H., Han S-J. A mild synthetic strategy for removing acetic acid from fast pyrolysis-derived bio-oils utilizing Friedel–Crafts acylation reactions // *Energy Adv*. 2022. N 1. Pp. 980-983
7. Veeparran V., Justus J., Vinu A. Three dimensional mesoporous FeSBA-1 catalysts for alkylation and acylation of aromatics // *Nanoporous Materials*. 2008. N 2. Pp. 37-46
8. Shanmugapriya K., Palanichamy M., Veerappan V., Murugesan V. Vapour phase reaction of *m*-cresol and ethyl acetate over MCM-41 molecular sieves: One-pot synthesis of coumarin derivatives // *Microporous and mesoporous Materials*. 2006. N 5. Pp. 31-39
9. Bejblova M., Prochazkova D., Cejka J. Acylation Reactions over Zeolites and Mesoporous Catalysts // *ChemSusChem*. 2009. Vol. 2. N 6. Pp. 486-499

10. Gholizadeh M. A study of probing the mechanism of acylation reactions and fries rearrangement by polyphosphoric acid (PPA) // International Journal of Applied Chemistry. 2007. Vol. 3. N 2. Pp. 141-147

11. Mulla Sh., Inamdar S., Pathan M., Chavan S. Highly Efficient Cobalt (II) Catalyzed O-Acylation of Alcohols and Phenols under Solvent-Free Conditions // Open Journal of Synthesis, Theory and Applications. 2012. N 1. Pp. 31-35

12. Naeimi H., Raesi A., Moradian M. Solvent-free direct *ortho* C-acylation of phenolic systems by methanesulfonic acid as catalyst // Iranian Journal of Catalysis, 2011, Vol. 1, N 2, pp. 65-70

13. Eshghi H., Rafie M., Gordi Z., Bohloli M. Improvement of selectivity in the Fries rearrangement and direct acylation reactions by means of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> under microwave irradiation in solvent-free media // J. Chem. Research (S). 2003. N 2. Pp. 763-765

14. Speranza M. Gas-phase acylation reactions. Acetylation of phenols by radiolytic acetylum (CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>) ions // Radiochimica Acta. 1981. Vol. 28. Pp .87-92

15. Chatfield D.A., Bursey M. Gaseous ionic acetylation of cresols // J. Amer. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. N 13. Pp. 3600-3603

16. Yamagishi T.-A., Kumagai H., Hasegawa T., Nakamoto Y., Ishida Sh. Influence of the degree of acetylation of *o*-cresol resin on its molecular conformation in solution // Polymer International. 1995. Vol. 46. N 4. Pp. 333-338

17. Naeimi H., Moradi L. Facile, convenient and regioselective direct *ortho*-acylation of phenols and naphthols catalyzed by Lewis acids under free solvent and microwave conditions // Journal of Molecular Catalysis A. Chemical. 2006. Vol. 256. N 1-2. Pp. 242-246

18. Enileeva Z. Sh. Acylation of naphthols and some heterocyclic compounds with unsaturated acid chlorides and pesticidal properties of the substances obtained // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 1979. Vol. 815. Pp. 819-825

19. Giles R.G., Green I.R., Niven M., Yorke S.C. Synthesis and acetylation of naphthols as precursors to naturally derived naphthoquinones; crystal structure of the aphin-related 7-*O*-methyl quinone A // *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 1*. 1988. Vol. 1. N 8. Pp. 2459-2467

20. Naeimi H., Raeisi A., Moradian M. Microwave assisted chemistry: A rapid and regioselective route for direct ortho-acylation of phenols and naphthols by methanesulfonic acid as catalyst // *Arabian Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 23. N S2. Pp. 37-47

21. Bensari A., Zaveri N.T. Titanium(IV) Chloride-Mediated Ortho-Acylation of Phenols and Naphthols // *Synthesis*. 2003. N 2. Pp. 267-271

22. Nguyen H.T., Tran P.H. An extremely efficient and green method for the acylation of secondary alcohols, phenols and naphthols with a deep eutectic solvent as the catalyst // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. N 100. Pp. 98365-98368

23. Alam M., Rahman A., Alandis N., Shaik M.R. Ni/Silica catalyzed acetylation of phenols and naphthols: An eco-friendly approach // *Arabian Journal of Chemistry*. 2014. N 7. Pp. 53-56

24. Rahman A., Uahengo V., Likius D.S., Mupa M. Selective Acetylation of 2-Naphthol to 2-Naphthyl Acetate with Ni Homogeneous Catalysts: An Environmentally Friendly Protocol // *Science Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 5. N 4. Pp. 245-251

25. Wang Q.L., Yudao M., Xingdong J., Yan H., Qiu Q. Regioselective acylation of anisole with carboxylic acids over HZSM-5 catalyst // *Journal of the Chemical Society. Chemical Communications*. 1995. N 22. Pp. 2307-2309

26. Shuxiang W., Wang W., Fang Y., Kong X., Liu J. Efficient Friedel-Crafts acylation of anisole over silicotungstic acid modified ZIF-8 // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2017. Vol. 122. Pp. 357-367

27. Padmanabhan A., Selvin R., Hsu H-L., Xiao L-W. Efficient Acylation of Anisole over Hierarchical Porous ZSM-5 Structure // *Chemical Engineering and Technology*. 2010. Vol. 33. N 6. Pp. 998-1002

28. Yadav G., George G. Friedel–Crafts acylation of anisole with propionic anhydride over mesoporous superacid catalyst UDCaT-5 // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. Vol. 96. N 1-3. Pp. 36-43

29. Hu W-H., Meng N-L., Luo Q-X., Zhang J., Chen H., Long X. Fridel-Krafts acylation of anisole with acetic anhydride over single- to multiple-layer MWW zeolites: Catalytic behavior and kinetic mechanism // *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 466. N 2. Pp. 143098-143102

30. Endud S., Basir N.M., Lintang H.O. Fridel-Krafts Acylation of Anisole over Heteropoly Acid Supported on Porous Montmorillonite // *Materials Science Forum*. 2016. Vol. 846. Pp. 712-716

31. Nakamura H., Tanaka N., Matsushu H. Fridel-Krafts Acylation of Anisole with Phthalic Anhydride Catalyzed by Solid Superacid of Sulfated Zirconia // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 2010. Vol. 53. N 5. Pp. 276-282

32. Bai G., Han J., Zhang H., Chen L., La X. Friedel–Crafts acylation of anisole with octanoic acid over acid modified zeolites // *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. N 52. Pp. 27116-27121

33. Makihara M., Komura K. A Novel Fridel-Krafts Acylation Reaction of Anisole for Production of 4-Methoxyacetophenone with High Selectivity and Sufficient Reusability of Mor-denite Zeolite Catalyst // *Green and Sustainable Chemistry*. 2017. Vol. 7. N 3. Pp. 36-42

34. Xiangfei L., Qiu Zh., Dong M., Wang G. Friedel–Crafts acylation of anisole and toluene with acetic anhydride over nano-sized Beta zeolites // *Catalysis Letters*. 2007. Vol. 117. N 3. Pp. 171-176

35. Ishitani H., Naito H., Iwamoto M. Fridel-Krafts Acylation of Anisole with Carboxylic Anhydrides of Large Molecular Sizes on Mesoporous Silica Catalyst // *Catalysis Letters*. 2007. Vol. 120. Pp. 14-18

36. Waghokkar S.G., Niphadkar P.S., Mayadevi S., Sivasanker S. Acylation of anisole with long-chain carboxylic acids over wide pore zeolites // *Applied Catalysis A. General*. 2007. Vol. 317. N 2. Pp. 250-257

37. Cardoso L.A., Alves W., Gonzaga A., Aguiar L. Friedel–Crafts acylation of anisole with acetic anhydride over silica-supported heteropolyphosphotungstic acid (HPW/SiO<sub>2</sub>) // *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*. 2004. Vol. 209. N 1-2. Pp. 189-197

38. Emmanuel A., Musyoka N., Ovekola O., Louis B. Acylation of Anisole With Benzoyl Chloride Over Rapidly Synthesized Fly Ash–Based HBEA Zeolite // *Frontiers in Chemistry*. 2021. Vol. 9. Pp. 125-132

39. Guenadil F., Aichaoui H., Lambert D., Meccurdy Ch. Highly Selective Catalytic Friedel-Krafts Acylation of Activated Aromatic Compounds Using the I-2.DMF Complex as Catalyst // *Letters in Organic Chemistry*. 2008. Vol. 5. N 8. Pp. 665-668

40. Selvin R., Sivasankar B., Rebgaraj K. Kinetic studies on Friedel-Krafts acylation of anisole by clayzic // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1999. Vol. 67. Pp. 319-324

41. Adewuyi Y.G. Zeolite-Based Catalysis in Supercritical CO<sub>2</sub> for Green Chemical Processing. In: *Environmental Catalysis*; V. Grassian, editor; CRC Press; A Division of Taylor and Francis, Inc. 2005. Pp. 609-626.

42. Singh N., Sharma V., Gupta R.K. Acylation of anisole in vapor phase over different ferrite with acetic anhydride // *Asian Journal of Research in Chemistry*. 2016. Vol. 9. N 12. Pp. 669-673

43. Junpirom T., Thavornytikarn P., Meepowpan P. The Catalytic Investigation of Supported Imidazolium-chloroaluminate (AlCl<sub>3</sub> -ILs) in Friedel-Craft Acylation of Anisole // *Papers of Chiang Mai University*. 2018. N 2. Pp. 316-327

44. Ramli Z., Prasetyyoko D., Endud S. Friedel-Krafts Acylation Of Anisole Catalysed By H-Zeolite Beta Of Crystalline Rice Husk Ash // *Journal of Technology*. 2012. Vol. 36. N 1. Pp. 7-11

45. Iqbal J., Khan M.A., Nayyar N. Cobalt(II)chloride catalysed acylation of anisole // *Tetrahedron Letters*. 1991. Vol. 32. N 38. Pp. 5179-5182

46. Ghazanfari D., Kermanizadeh T., Shahidi M. SbCl<sub>3</sub>-TEBA complex as a highly efficient catalyst for the Fridel-Krafts acylation reaction // *Iranian Journal of Organic Chemistry*. 2017. Vol. 9. N 1. Pp. 1961-1965

47. Kalshetti R., Mandle R., Kamble S., Sudalai A. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-mediated Fridel-Krafts acylation of activated arenes with carboxylic acid as acylating agent // *Indian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 59B. Pp. 1861-1867

48. Dhoke G.V. Acylation of anisole with lauric acid over zeolite beta // *Masters thesis*. Indian Institute of Technology. Madras. 2011. 156 p.

49. Okumura K., Lida M., Yamashita H. Acylation of anisole with carboxylic acids catalyzed by tungsten oxide supported on titanium dioxide // *Molecular Catalysis*. 2019. Vol. 475. Pp. 110410-110417

50. Bandgar B.P., Sadavarte V.S. Envirocat Epic<sup>R</sup> as a Novel Catalyst for Acylation of Anisole Using Benzoic Acids // *Synthetic Communications*. 1999. Vol. 29. N 15. Pp. 2587-2590

51. Wolfson A., Madhusudhan A., Shapira-Tchelet A., Landau M. Effects of acyl donor type, catalyst type, and reaction conditions on the activity and selectivity of Fridel-Krafts acylation // *Chemical Papers*. 2009. Vol. 63. N 3. Pp. 291-297

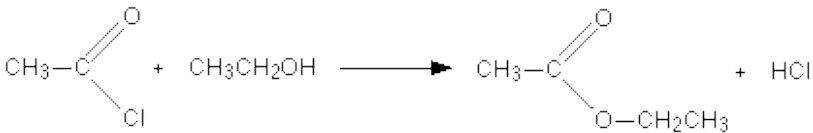
52. Saikia S., Devi R., Gogoi P., Lakshi S., Boyapati M. Regioselective Friedel-Crafts Acylation Reaction Using Single Crystalline and Ultrathin Nanosheet Assembly of Scrutinyite-SnO<sub>2</sub> // *ACS Omega*. 2022. Vol. 7. N 36. Pp. 32225-32227

## FƏSİL 3

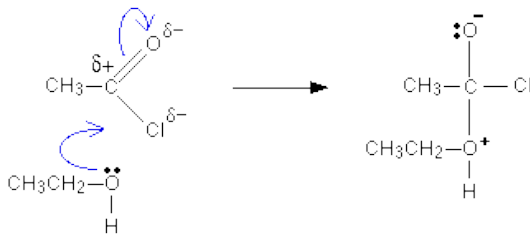
# ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN MÜXTƏLİF SINIFLƏRİNİN ASİLLƏŞMƏSİ

### 3.1. Spirtlərin asilləşməsi

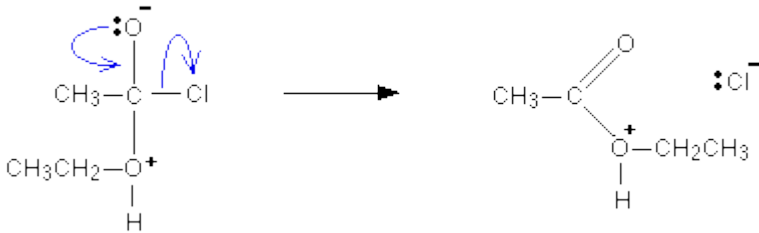
Üzvi sintezin geniş yayılmış reaksiyalarından biri də spirtlərin asilləşmə reaksiyalarıdır. Bu reaksiyalarda asilləşdirici agent kimi üzvi karbon turşuları, onların anhidridləri və ya turşu xloranhidridləri istifadə olunur. Spirtlərin asetilxloridlə asilləşmə reaksiyalarının mexanizminə misal olaraq asilxlorid hesab edilən asetil xlorid və spirtlərin səciyyəvi nümayəndəsi hesab edilən etanoldan istifadə etməklə aşağıdakı formada göstərmək olar. Asetil xlorid soyuq etanolla dərhal reaksiya daxil olur. Reaksiya nəticəsində hidrogen xlorid ayrılır və yüksək ekzotermik reaksiya baş verir və etil etanoat (efir) əmələ gəlir.



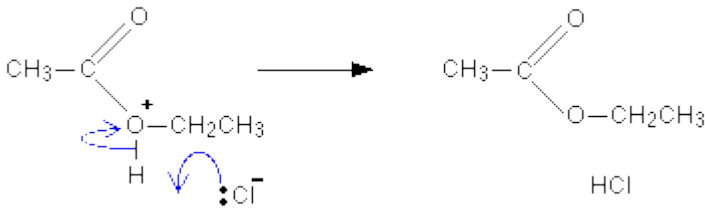
Birinci mərhələ (reaksiyanın əlavə mərhələsi) etanol molekulunun tək oksigen cütlərindən birinin kifayət qədər müsbət karbon atomuna nukleofil hücumundan ibarətdir.



İkinci mərhələ (eliminləşmə mərhələsi) iki mərhələdə baş verir. Birinci mərhələdə karbon-oksigen ikiqat rabitəsi bərpa olunur və xlor ionu xaric edilir.

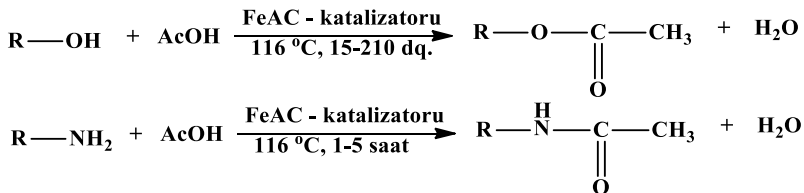


Növbəti mərhələdə etil etanoat və hidrogen xlorid əmələ gətirmək üçün hidrogen ionunun xlorid ionu tərəfindən qoparıla-raq ayrılır.



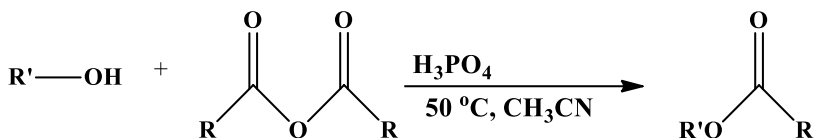
Bu fəsilə spirtlərin müxtəlif asilləşdirici agentlərlə asilləşmə reaksiyalarının ən əsas nümunələri araşdırılmışdır.

Asilləşdirici maddələr kimi üzvi karbon turşularından istifadə edərək spirtlərin və aminlərin səmərəli və seçici asilləşmə reaksiyası  $\text{Fe}^{3+}$  olan aktivləşdirilmiş karbona əsaslanan FeAC katalizatorundan istifadə etməklə həyata keçirilir [1].



Katalizator kimi ittrium-sirkonium Lyuis turşusundan və asilləşdirici agent kimi karboksil turşularından istifadə etməklə spirtlərin, aminlərin və tiolların asilləşmə reaksiyası üçün sadə və səmərəli üsul işlənib hazırlanmışdır [2].

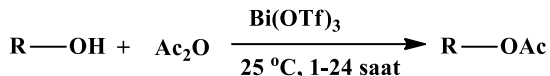
Ədəbiyyat mənbəyində spirtlərin turşu anhidridləri ilə təhlükəsiz, sadə və ucuz fosfor turşusunun ( $H_3PO_4$ ) katalizatoru iştirakında asilləşməsinin mexanizmi təsvir edilmişdir [3].



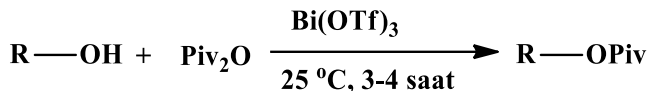
TMEDA-nın iştirakı ilə  $78^\circ C$ -də spirtlərin benzoil xloridlə reaksiyası çox sürətli asilləşmə ilə nəticələnir ki, yüksək çıxımla müvafiq benzoatlar alınır [4].

Spirtlərin turşu anhidridi ilə  $Bi(OTf)_3$  katalizatoru iştirakında asilləşməsi digər asilləşmə üsulları ilə müqayisəli yoxlanılmışdır [5].  $Bi(OTf)_3$ /turşu anhidrid əsaslı üsul yüksək effektivliyə malikdir. Bu üsulla hətta üçlü spirtlər asanlıqla asilləşdirilə bilər. Benzoy və propion anhidridi kimi daha zəif asilləşmə reagentləri də bu katalitik sistemdə aktivləşir. Bu hallarda, asilləşdirilmiş məhsulun qalan asilləşdirici reagentdən ayrılması ilə bağlı çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün yeni texnologiya hazırlanmışdır: reaksiyaya girməmiş anhidridin asanlıqla ayrılan metil efinə metanolizi istənilən asilləşmə məhsulunun kifayət qədər asan ayrılmasına şərait yaradır.  $Bi(OTf)_3$ /turşu anhidridi üsulu müxtəlif funksional qruplar saxlayan spirtlər üçün tətbiq oluna bilər. Bu üsulla hətta üçlü spirtlərin asilləşmə reaksiyası otaq temperaturunda aparıla bilər.



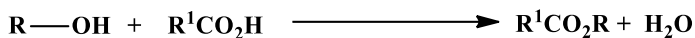


**R:** alkil, benzil, allil



**R:** alkil

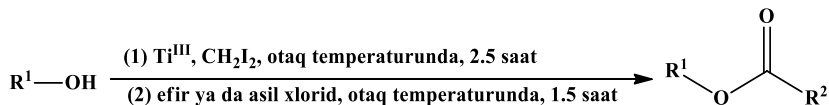
Müəlliflərin [6] işində spirtlərin üzvi karbon turşuları ilə asilləşməsi reaksiyası üçün katalizator kimi montmorillonitdən istifadə edilmişdir.



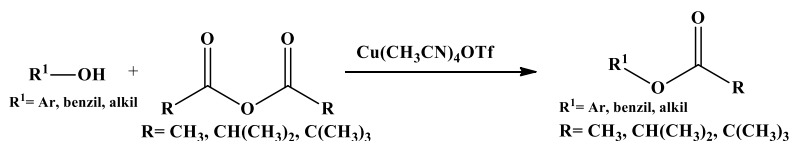
**R:** birli, ikili, allil, tsiklik, heterotsiklik qrup

**R<sup>1</sup>:** —CH<sub>3</sub>; —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; —C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Birli, ikili və üçlü spirtlərin və fenolun otaq temperaturunda müvafiq efirlərə çevrilməsi üçün asilləşmə reaksiyasının yeni üsulu hazırlanmışdır [7]. Metoda reduksiyaedici agent və metilen diyodid kimi manqan ilə birlikdə substexiometrik miqdarda titanosen dixloridindən hazırlanmış titan (III) duzlarından istifadə edilir. Bu, etil efirindən transefirləşmə və ya asetil xlorid ilə reaksiyanı əhatə edir. Bu transformasiyalar üçün radikal mexanizmi təklif edilmişdir.



Spirtlərin və poliolların asilləşməsi həm sadə, həm də yüksək maneələrə malik proses olduğu üçün anhidridlərin aktivləşdirilməsi üçün tetrakis(asetonitril)mis(I) triflatın vasitəçiliyi ilə yeni və yüksək səmərəliliyə malik üsul təsvir edilmişdir [8]. Bu yeni asilləşmə üsulu mülayimdir və otaq temperaturunda az miqdarda katalizator ilə həyata keçirilir. Metod universaldır və müxtəlif spirt substratlarının geniş diapazonuna əsaslanmışdır ki, bu da müvafiq efir məhsullarını yüksək çıxımla əldə etməyə imkan verir.



İndium triyodidin katalizator kimi istifadə edildiyi transefirleşmə prosesi vasitəsilə spirtlərin və aminlərin etil asetatla asilləşmə reaksiyası üçün çox sadə üsul işlənib hazırlanmışdır. Bu üsuldan istifadə etməklə NH<sub>2</sub>-nin asilləşməsi yüksək seçiciliklə əldə edilmişdir.

Müxtəlif spirtlərin və fenolların asetil xloridlə qısa reaksiya müddətdə yüksək çıxımla O-asilləşməsi üçün otaq temperaturunda, ekoloji cəhətdən təmiz, təkrar istifadə edilə bilən kobalt xlorid əsaslı heterogen katalizatorlardan istifadə edərək yüksək effektiv həlledicisiz üsul işlənib hazırlanmışdır. Katalizator katalitik aktivliyini itirmədən bir neçə dəfə təkrar istifadə oluna bilər [10].

Bir və iki atomlu spirtlərin maye fazada asilləşməsi sirkə turşusu ilə seolitlərin iştirakı ilə aparılmışdır [11]. Digər seolitlərlə müqaisədə ən yaxşı nəticələr katalizator seolit LaY iştirakında əldə edilmişdir.

Müxtəlif spirtlərin, fenolların və tiolların rutenium (III) xlorid katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyası ion maye 1-butil-3-metilimidazolium heksaflüorofosfatda ([bmim][PF<sub>6</sub>]) mülayim şəraitdə (otaq temperaturu) yüksək çıxımla əldə edilmişdir [12]. İon maye və rutenium katalizatoru ən azı 10 dəfə təkrar istifadə



Maqnezium bromid otaq temperaturunda müxtəlif bir və iki atomlu spirtlərin müvafiq turşu anhidridləri ilə asilləşmə və benzoilləşmə reaksiyaları üçün səmərəli katalizatorudur [15].

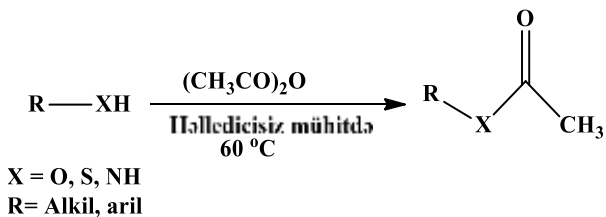
Spirtlərin, fenolların, tiolların və aminlərin turşu anhidridlərindən istifadə etməklə müxtəlif əvəzetmələrlə asilləşməsi zamanı Wells-Dawson heteropoliturşu ( $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 24H_2O$ ) katalizatoru iştirakında yüksək nəticələr əldə edilmişdir [16]. Reaksiyalarda həlledici kimi toluoldan istifadə edərək otaq temperaturunda yüksək çıxım əldə edilmişdir. Katalizator heç bir nəzərə çarpacaq aktivlik itkisi olmadan asanlıqla təkrar istifadəyə uyğundur.

Bir, iki atomlu, allil və benzil spirtlərinin turşu xloranhidridləri ilə asilləşmə reaksiyası zamanı yüksək çıxımla efirlər alınmışdır. Üçatomlu spirtlərin asilləşmə reaksiyaları zamanı nəticələr əvvəlki nəticələrlə müqayisədə aşağıdır [17].

Həlledici və katalizator olmadan 80-85 °C temperaturda turşu anhidridi və ya xloranhidridləri ilə spirtlərin, aminlərin və tiolların asilləşdirilməsi üçün ümumi, sadə, səmərəli, qənaətcil və ekoloji cəhətdən təmiz proses işlənilib hazırlanmışdır [18].

Müəlliflər Fridel-Krafts alkilləşmə reaksiyalarını məsələli poli(2-naftol) bərk turşu katalizatoru iştirakında tədqiq etmişlər [19]. Katalizator otaq temperaturunda fenol, spirt, tiol, amin və aldehidlərin sirkə anhidridi ilə asilləşməsi üçün istifadə olunur. Yeni bərk turşu katalizatorundan istifadə edərək katalitik aktivlik saxlanaraq yüksək çıxıma nail olmaq mümkündür.

Tədqiqat işində [20] həlledicisiz və katalizatorsuz şəraitdə spirtlərin, aminlərin, fenolların və tiolların asetilləşməsi üçün sadə və səmərəli yanaşma haqqında məlumat verilir. Təcrübə şəraitləri ənənəvi üsullardan daha mülayimdir və reaksiyalar daha qısa müddətdə tamamlanır. Bu işin əvvəllər təsvir edilmiş proseslərlə müqayisəsi göstərir ki, bu üsulda əvvəlki təsvir olunan katalizator və həlledicilərə nisbətən bəzi üstünlükləri var. Sintez edilmiş məhsulların təmizliyi  $^1H$ -NMR və GC-MS ilə xarakterizə edilmişdir. Bundan əlavə, bu reaksiyanın mümkün mexanizmi də təklif edilmişdir.



Ədəbiyyat mənbəyində dəmir (III) *p*-toluensülfonat (tosilat) spirtlərin, fenolların və aldehidlərin asilləşməsi üçün səmərəli katalizator olduğu haqqında məlumat verilmişdir [21]. Spirtlərin, diolların və fenolların asilləşməsi 2.0 mol% katalizator ilə daha asan gedir. Ancaq reaksiya yalnız bir neçə spirtlə yaxşı nəticə verir. Bu üsulla benzoat efirləri də alınə bilər. Bu zaman katalizatorun 5% istifadəsi lazımdır. Aldehidlər də reaksiya şəraitində müvafiq 1,1-diefirlərə çevrilə bilər. Dəmir (III) tosilat ucuz və asan idarə olunan kommərsiya katalizatorudur.

Mis (II) oksid həlledicisiz mühitdə və otaq temperaturunda spirtlərin, fenolların və aminlərin stexiometrik miqdarda asetil xlorid və benzoil xlorid ilə selektiv asilləşmə və benzoilləşmə reaksiyasını səmərəli şəkildə təmin edir. Yüngül və neytral şəraitdə diqqətə layiq seçicilik, qısa reaksiya müddəti, katalizatorun təkrar istifadəsi, əlçatan və ucuz olması bu metodun əsas üstünlüklərindəndir [22].

Həlledicisiz şəraitdə həm alifatik, həm də aromatik aminlərin, spirtlərin və amin spirtlərinin eyni vaxtda infraqırmızı-ultrasəs şüalanması (UQUS) ilə asilləşmə reaksiyası qısa reaksiya müddətində yüksək çıxımla əldə edilmişdir [23]. UQUS və istilik, infraqırmızı və ultrasəs enerji mənbələri ilə əldə edilən nəticələr müqayisə edilmişdir. Bu, UQUS-nin asilləşmə reaksiyalarında tətbiqi ilə bağlı ilk tədqiqatdır.

Spirtlərin 4-(N,N-dimetilamino)piridin (DMAP) katalizatoru iştirakında asilləşməsinin mexaniki tədqiqatları ədəbiyyatda geniş şəkildə nəzərdən keçirilmişdir [24-25]. Bu reaksiya son illərdə sintetik və mexaniki baxımdan böyük maraq doğurmuşdur.

Bu işdə köməkçi əsas kimi trietilamin və həlledici kimi dioxlormetan (DCM) istifadə edərək DMAP ilə katalizləşdirilmiş tsikloheksanol və sirkə anhidridinin reaksiyasından istifadə edərək spirtlərin asilləşməsi araşdırılır. Reaksiyanın son məhsulları qaz xromatografiyası və reaksiyanın gedişatının kinetik analizi ilə təhlil edilmişdir. Hazırkı işdə əldə edilən məlumatlar spirtlərin asilləşməsini başa düşmək üçün faydalı olmalı və buna görə də dəyərli məlumat verməlidir.

Spirtlərin sirkə turşusu ilə asilləşməsi ETS-10 tipli mikro-məsaməli titanosilikat katalizatorlarında maye fazada səmərəli şəkildə həyata keçirilə bilər [26]. Reaksiya Li, Na, K, Rb, Cs, Ba və H ionları ilə əvəz edilmiş ETS-10-da tədqiq edilmişdir. Bu molekulyar ələklər biratomlu spirtlərin asilləşmə reaksiyası və uzun zəncirli üzvi karbon turşularla efiirləşməsi üçün də uyğundur.

Tədqiqat işində [27] lantanid triflatların yeni heterogen analogları [trifluorometansulfonatlar;  $\text{Ln}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  və ya  $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ ] incə üzvi sintez üçün turşu katalizatorları kimi istifadəsi haqqında məlumatlar öz əksini tapmışdır. Dəstəklənən bir sıra  $\text{Ln}^{3+}$  və  $\text{Ln}^{3+}\text{SFP}$  (SFP sulfonlaşdırılmış floropolimerdir;  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) sistemləri sintez edilmiş və spirtlərin sirkə turşusu ilə asilləşdirilməsində sınaqdan keçirilmişdir. Sintez edilmiş sistemlərin reaksiya şəraitində sabit olduğu aşkar edilmiş və katalitik təkrar istifadə qabiliyyətini nümayiş etdirmişdir. Göstərilmişdir ki, SFP/CNF nümunələrinin xüsusiyyətləri də katalitik prosesin səmərəliliyinə böyük təsir göstərir. Məsələn,  $\text{Ln}^{3+}\text{SFP}/\text{CNF}$  sistemləri dəstəyi olmayan nümunələrlə ( $\text{Ln}^{3+}\text{SFP}$ ) və ya sulfatlaşdırılmış floropolimeri olmayan ( $\text{CNF}\text{-SO}_3^-\text{Ln}^{3+}$ ) nümunə ilə müqayisədə əhəmiyyətli dərəcədə yüksək katalitik aktivlik nümayiş etdirmişdir. Ln kompozitinin tərkibində SFP blokları və CNF liflərinin səthində nazik SFP təbəqəsi olduğu aşkar edilmişdir. Lantanid ionları polimer strukturunda bərabər paylanmışdır. Tədqiq olunan lantanoidlər arasında ən aktivi Yb olan sistemlərdir.

Rasemik ikili spirtlərin fermentsiz kinetik həlli üzvi kimyada optik aktiv birləşmələrin alınması üçün səmərəli üsuldur [28]. Rasemik ikili spirtlərin katalitik asimmetrik asilləşmə reaksiyası,

0.5 ekvivalent trietilamin ilə kombinasiyada (S)-proлиндən əldə edilən xiral diaminin 0.3%-ə qədər iştirakı ilə axiral benzoil xlorid ilə uğurla həyata keçirilmişdir. Müxtəlif rasemik tsiklik ikili spirtlərin, 5-, 6- və ya 8- üzvlü tsikloalkanolların, hidroksiefirlərin və bromohidrinlərin bu asimmetrik asilləşmə reaksiyası müvafiq olaraq optik aktiv benzoatları (84-97%) verir. Rasemik atsiklik ikili spirtlər də orta enantiosektivliklə asilləşdirilmişdir.

Ekoloji cəhətdən təmiz reaksiya şəraitində qliserin sulfon turşusu (-SO<sub>3</sub>H) əsasında funksionallaşdırılmış karbon katalizatorundan istifadə etməklə yüksək çıxımla spirtlərin, fenolların və aminlərin asetilləşməsi üçün sadə və səmərəli həlledicisiz üsul işlənib hazırlanmışdır [29]. Bu prosesin xarakterik xüsusiyyətləri qısa reaksiya müddəti, məhsulun ayrılmasının asanlıqı və karbon katalizatorunun təkrar istifadəsinin mümkünlüyüdür.

Spirtlərin müxtəlif asilləşdirici agentlərlə asilləşməsinin reaksiyaları [30-33]-də nəzərdən keçirilmişdir.

### Yarımfəsil 3.1. üçün ədəbiyyat

1.Sreedhar B., Bhaskar V., Sridhar Ch., Srivinas T. Acylation of alcohols and amines with carboxylic acids: a first report catalyzed by iron(III) oxide-containing activated carbon // Journal of Molecular Catalysis A. Chemical. – 2003. – Vol. 191. – N 1. – Pp. 141-147

2.Kumar P., Pandev R., Bodas M., Dagade Sh. Acylation of alcohols, thiols and amines with carboxylic acids catalyzed by yttria–zirconia-based Lewis acid // Journal of Molecular Catalysis A. Chemical. – 2002. – Vol. 181. – N 1-2. – Pp. 207-213

3.Havashi H., Ysukochi Sh., Sakamoto T., Hatano M. Insight into the Mechanism of the Acylation of Alcohols with Acid Anhydrides Catalyzed by Phosphoric Acid Derivatives // J. Org. Chem. – 2021. – Vol. 86. – N 7. – Pp. 5197-5212

4.Tomohumi S., Ohashi K., Oriyama T. Remarkably Fast Acylation of Alcohols with Benzoyl Chloride Promoted by TMEDA // ChemInform. – 2010. – Vol. 30. – N 44. – Pp. 16-27

5.Orita A., Tanahashi Ch., Kakuda A., Otera J. Highly Powerful and Practical Acylation of Alcohols with Acid Anhydride Catalyzed by Bi(OTf)<sub>3</sub> // J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 66. – N 26. – Pp. 8926-8934

6.Choudhary B.M., Bhaskar V., Lakshmi M., Koteswara K. Acylation of alcohols with carboxylic acids VIA the evolution of compatible acidic sites in montmorillonites IICT Communication No: 4497 // Green Chemistry. – 2000. – Vol. 2. – N 2. – Pp. 67-70

7.Duran-Peria M.J., Botubol-Ares J.M., Hanson J., Hernandez-Galan R. Efficient *O*-Acylation of Alcohols and Phenol Using Cp<sub>2</sub>TiCl as a Reaction Promoter // European Journal of Organic Chemistry. – 2016. – Vol. 21. – N 1. – Pp. 3584-3591

8.Mensah E., Earl L. Mild and Highly Efficient Copper(I) Inspired Acylation of Alcohols and Polyols // Catalysis. – 2017. – Vol. 7. – N 1. – Pp. 33-41

9.Ranu B., Dutte P., Sarkar A. Highly selective acylation of alcohols and amines by an indium triiodide-catalysed transesterification process // *Journal of the Chemical Society. Perkin Transaction 1.* – 2000. – Vol. 14. – Pp. 2223-2225

10.Mulla S., Inamdar S., Pathan M., Chayan S. Highly Efficient Cobalt (II) Catalyzed O-Acylation of Alcohols and Phenols under Solvent-Free Conditions // *Open Journal of Synthesis Theory and Applications.* – 2012. – Vol. 1. – N 3. – Pp. 42-48

11.Narender N., Srivivasu S.J., Kulkarni S.J., Raqhaban K.V. Liquid Phase Acylation of Alcohols with Acetic Acid Over Zeolites // *Synthetic Communications.* – 2000. – Vol. 30. – N 11. – Pp. 1887-1893

12.Zhiwen X., Wenyan H., Wang P., Minqzhong Ch. Ruthenium(III) Chloride Catalyzed Acylation of Alcohols, Phenols, and Thiols in Room Temperature Ionic Liquids // *Molecules.* – 2009. – Vol. 14. – N 9. – Pp. 3528-3537

13.Mokhtary M., Qandalee M., Najafizadeh F. Polyvinylpyrrolidone-bound boron trifluoride: A highly efficient catalyst for acylation of alcohols, phenols and trimethylsilyl ethers by acetic anhydride // *Comptes Rendus. Chimie.* – 2012. – Vol. 15. - N. 5.- Pp. 389-393.

14.Kazemi M., Sanchez-Mendoza A., Ghobadi M. Solvent-Free Acylation of Alcohols, Phenols, Thiols and Amines // *Journal of Medicinal and Chemical Sciences.* – 2019. – Vol. 2. – N 1. – Pp. 1-8

15.Pansare S., Malusare M., Rai A. Magnesium Bromide Catalysed Acylation of Alcohols // *Synthetic Communications.* – 2000. – Vol. 30. – N 14. – Pp. 2587-2592

16.Romanelli G., Autino J., Thomas H. A Simple and Mild Acylation of Alcohols, Phenols, Amines, and Thiols with a Reusable Heteropoly Acid Catalyst // *E-Journal of Chemistry.* – 2008. – Vol. 5. – N 3. – Pp. 123-127

17.Jiz X-Sh., Wang K-L., Huang Q., Kong L., Zhang W-H. A fast and simple method for the acylation of alcohols with acid chlorides promoted by metallic samarium // *Journal of Chemical Research.* – 2006. – N 2. – Pp. 135-138

18.Ranu B., Dey S., Haira A. Highly efficient acylation of alcohols, amines and thiols under solvent-free and catalyst-free conditions // *Green Chemistry*. – 2003. – Vol. 5. – N 1. – Pp. 44-46

19.Kaila R., Reddy S., Kim I. Acylation of phenols, alcohols, thiols, amines and aldehydes using sulfonic acid functionalized hyper-cross-linked poly(2-naphthol) as a solid acid catalyst // *Catalysis Letters*. – 2019. – Vol. 149. – Pp. 2696-2705

20.Anbu N., Nagarjaun N., Jacob M., Kalaiarasi M. Acetylation of Alcohols, Amines, Phenols, Thiols under Catalyst and Solvent-Free Conditions // *Chemistry*. – 2019. – Vol. 1. – N 1. – Pp. 69-79

21.Baldwin N., Nord A., Donnell B., Mohan R.S. Iron(III) Tosylate Catalyzed Acylation of Alcohols, Phenols, and Aldehydes // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – Vol. 53. – Pp. 6946-6949

22.Meshram G.A., Patil V.D. Chemoselective acylation and benzylation of alcohols, phenols and amines using copper oxide under solvent free condition // *Inter. J. Chem. Sci.* – 2008. – Vol. 6. – N 3. – Pp. 1315-1323

23.Luna-Mora R., Ortega-Jimenez F., Rios-Guerra F., Garcia-Estrada J. Simultaneous infrared-ultrasound irradiation in organic synthesis: Acylation of amines, alcohols and amino alcohols // *J. Mex. Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 63. – N 2. – Pp. 20-27

24.Abe A., Hiraoka M., Shayman J. The acylation of lipophilic alcohols by lysosomal phospholipase A<sub>2</sub> // *Journal of Lipid Research*. – 2007. – Vol. 48. – N 10. – Pp. 2255-2263

25.Castro A. The DMAP-Catalyzed Acylation of Alcohol - A Mechanistic Study // *Thesis – University of Texas*. – 2020. – 215 p.

26.Suresh W., Thakur V., Sudalai V., Sivasanker S. Efficient liquid phase acylation of alcohols over basic ETS-10 molecular sieves // *Tetrahedron Letters*. – 2001. – Vol. 42. – N 17. – Pp. 3145-3147

27.Koskin A.P., Borodin A.D., Vedyagin A.A. Alcohol Acylation by Acetic Acid over Novel Lanthanide-Grafted Catalytic Systems // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2019. – Vol. 127. – N 1. – Pp. 149-160

28.Sano T., Imai K., Ohashi K., Oriyama T. Catalytic Asymmetric Acylation of Racemic Secondary Alcohols with Benzoyl Chloride in the Presence of a Chiral Diamine // Chemistry Letters. – 1999. – Vol. 28. – N 3. – Pp. 265-267

29.Choudhary V.R., Patil K.Y., Jana K. Acylation of Aromatic Alcohols and Phenols over  $\text{InCl}_3$ /Montmorillonite K-10 Catalysts // Journal of Chemical Sciences. – 2004. - Vol. 116. - N. 3. – Pp. 175-177.

30.Sarvari M.H., Sharqi H. Zinc oxide (ZnO) as a new, highly efficient, and reusable catalyst for acylation of alcohols, phenols and amines under solvent free conditions // Tetrahedron. – 2005. - N 17. – Pp. 3167-3174

31.Tajbakhsh M., Mahgol T., Khaksar S., Janatian H. Reusable and efficient polyvinylpolypyrrolidone-supported triflic acid catalyst for acylation of alcohols, phenols, amines, and thiols under solvent-free conditions // Chemical Monthly. – 2017. – N 6. – Pp. 1117-1122

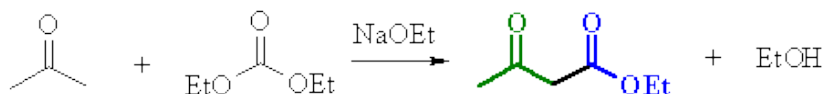
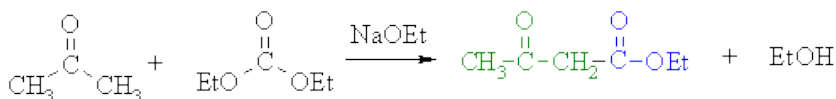
32.Evans P.A. Acylation of Alcohols and Amines // Science of Synthesis. – 2011. – N 3. – Pp. 312-317

33.Kobata K., Kawaguchi M., Watanabe T. Enzymatic Synthesis of Capsinoid by the acylation of vanillyl alcohol by fatty acid derivatives catalyzed by lipases // Biosci. Biotechnol. Biochem. – 2022. – Vol. 66. – N 2. – Pp. 319-327

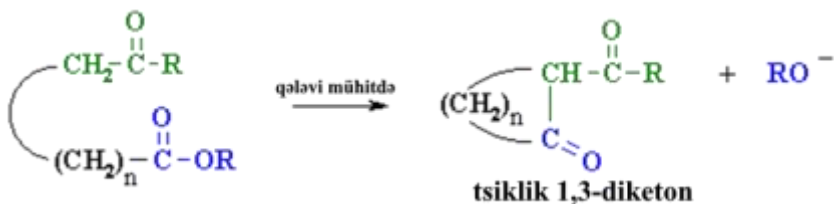
### 3.2. Karbonil birləşmələrinin (aldehid və keton) asilləşməsi

Karbonil birləşmələrinin xüsusilə aldehidlərin, ketonların və onların törəmələrinin asilləşmə reaksiyaları mühüm praktiki əhəmiyyətə malik proseslərdir. Nukleofil asilləşmə reaksiyaları elektrofil mərkəzə R-C=O qrupunun əlavə edilməsi ilə baş verir. Bu reaksiyalar əsasında aparılan tədqiqatların əsas məqsədi asilləşmə reaksiyaları üçün birbaşa üsulların (asil-metal birləşmələri ilə reaksiyalar), qısa müddət, "maskalı" asil anionları vasitəsilə gedən üsulların müəyyənəndirilməsidir. Ən son üsullar ya metallaşdırılmış vinil efir törəmələrinin, ya da asetallardan alınan karboanionların istifadəsinə əsaslanır. Kükürlə stabilləşdirilmiş karboanion birləşmələri bu tipin mühüm reagentləridir [1-3].

Asetonun dietil karbonatla reaksiyası ilə etilasetoasetatın əmələ gəlməsinin mexanizmi verilmişdir:

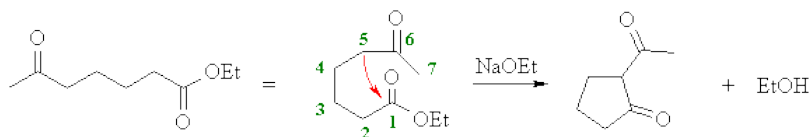


Bu reaksiya molekul daxili baş verərsə 5 və ya 6 üzvlü halqaları yaranır, nəticədə tsiklik 1,3-diketon məhsulu əmələ gəlir:



Nümunə olaraq, tsikloheptan əvəzinə tsiklopentanla bu

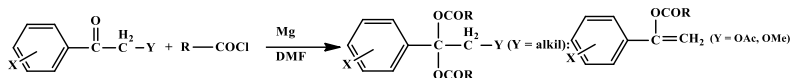
reaksiyaya nəzər salsaq, prosesin daha çox molekul daxili Aldol və ya Dikman kondensləşməsinə bənzədiyini müşahidə edərik.



Ədəbiyyat mənbəyində [4] turşu katalizatoru iştirakında karbonil birləşmələrinin O- və C-asilləşməsinə dair məlumatlar ümumiləşdirilmişdir. Bu reaksiyaların az öyrənilmiş məhsullarının - yəni asilatlar,  $\alpha$ -haloalkil asilatlar və enolasilatların xüsusiyyətləri təsvir edilmişdir. Reaksiya məhsulları müxtəlif heterotsiklik və polifunksional birləşmələr müasir dövr tədqiqatçıları üçün hələ də aktual və maraqlı sahə kimi qalır və təsadüf deyil ki, bu mövzuya aid 275 istinad var.

Təqdim olunan işdə perasidlə oksidləşmə nəticəsində yaranan aldehidlər digər xromogen reaksiyalarının mövcudluğunda Şiff reaksiyasını zəiflətmək və ya tamamilə qarşısını almaq üçün asanlıqla asetilləşdirilir [5]. Şiff reaksiyasında asilləşdirilmiş aldehidlərin reaktivliyi kalium hidroksidinin spirtli məhlulu, 1% KOH, 70% etamzol) ilə sabunlaşma yolu ilə tez bərpa olunur. Piridin mühitində 5-10% benzoil xlorid ilə benzoilləşmə reaksiyası çox sürətlə baş verir və tam amidləşmənin tamamilə baş verməsinə mane olur. Piridin və sirkə anhidridinin 25, 40 və 50% qarışıqları isə qismən və ya tam prosesin qarşısını alır.

Otaq temperaturunda DMF mühitində Mg katalizatoru iştirakında aromatik aldehidlərin və ketonların alifatik turşu xloranhidridləri ilə yüksək çıxımla müvafiq  $\alpha$ -asiloksi- $\alpha$ -aril ketonlarını əldə etmək üçün səmərəli C-asilləşməyə səbəb olur [6].  $\alpha$ -Metoksi və ya  $\alpha$ -asetoksiasetofenonların eyni şəraitdə reaksiyası müvafiq  $\alpha$ -asiloksiestirollar alınır. Reaksiya Mg-dən substratların karbonil qruplarına elektron ötürülməsi ilə başlanır. Aromatik aldehidlərin və ketonların alifatik xloridlərlə Mg əsaslı katalizator iştirakında səmərəli C-asilləşmə ilə nəticələnir.



Müəyyən şəraitdə alfa hidrogen atomuna malik olan keton efir, turşu anhidridi və ya turşu xloranhidridləri ilə asilləşməsi araşdırılmışdır. Bu zaman  $\beta$ -keton və ya asilləşdirici agent qarışqa turşusu olduqda,  $\beta$ -ketoaldehyd alınır [7]. Proses ketonun alfa hidrogen atomunun asil qrupu ilə əvəz edilməsi ilə başa çatır. Reaksiya karbonun karbonla kondensləşməsini əhatə edir. Ketonların efirlərlə asilləşmə reaksiyası adətən natrium, natrium etoksid və s. kimi əsas reagentdən istifadə etməklə həyata keçirilir. Ketonların asilləşmə reaksiyası turşu anhidridləri ilə bor triflüorid katalizatoru iştirakında  $\beta$ -diketonların əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. Təqdim olunan məqalədə bor triflüoriddən istifadə edərək asilləşmə reaksiyaları ayrıca nəzərdən keçirilir. Onlar digər üsullarla müqayisə edilir.

Oksidləşdirici kimi üçlü-butil hidroperoksiddən istifadə edərək, birbaşa C-asilləşmə reaksiyası üçün Pd katalizatorundan istifadə etməklə üsul hazırlanmışdır. C-H rabitəsindəki H atomunun mütəhərrikiyinin artırılması üçün istiqamətləndirici qrupdan istifadə edilərək yüksək regioseçicilik əldə edilmişdir [8]. Bu üsulla asilləşmə reaksiyaları zamanı həm alifatik, həm də heteroaromatik aldehidlər oksimlərə səmərəli şəkildə çevrilə bilər.

Müəlliflər tərəfindən təhlükəsiz və asanlıqla əldə edilə bilən katalizator kimi 1-hidrosilatrandan istifadə etməklə, mülayim şəraitdə aldehidlərin birbaşa reduktiv asetilləşməsi araşdırılmışdır [9]. İşdə üzvi sintez üçün qiymətli tikinti blokları kimi istifadə olunan asilləşdirilmiş biratomlu spirtlərin alınmasını təmin edən sadə üsul təsvir edilmişdir. Bu üsulla bir sıra efirlər 92%-ə qədər çıxımla əldə edilmişdir.

### Yarımfəsil 3.2 üçün ədəbiyyat

1.Larock R.C., Dubrovskiy A.V., Markina N.A. Alkylation and Acylation of Aldehydes, Ketones, and Their Derivatives // Chapter in book Comprehensive Organic Transformations. – 2018. – 283 p.

2.Stork G., Brizzolara A., Landesman H., Terrell R. The enamine alkylation and acylation of carbonyl compounds // J. Amer. Chem. Soc. – 1963. – Vol. 85. – N 2. – Pp. 207-222

3.Seebach D. Methods and Possibilities of Nucleophilic Acylation // Angewandte Chemie International Edition. – 1969. – Vol. 8. – N 9. – Pp. 639-650

4.Lukyanov S.M., Koblik A.V. Acid-catalysed acylation of carbonyl compounds // Russian Chemical Reviews. – 1996. – Vol. 65. – N 1. – Pp. 1-25

5.Lillie R. Histochemical acylation of aldehydes produced by periodic acid oxidation // Journal of Histochemistry and Cytochemistry. – 1966. – Vol. 14. – N 7. – Pp. 529-537

6.Nishiguchi K., Sakai M., Naekawa H., Ohno T. Mg-promoted carbon-acylation of aromatic aldehydes and ketones // Tetrahedron Letters. – 2002. – Vol. 43. – N 4. – Pp. 635-637

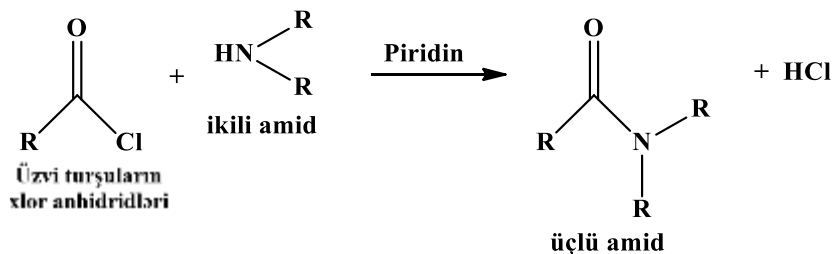
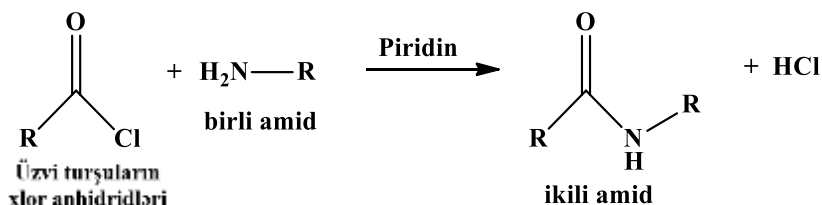
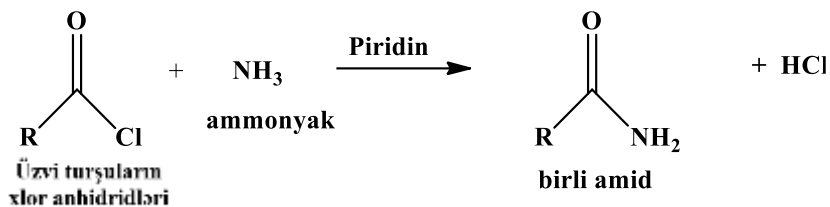
7.Hauser Ch., Swamer F., Adams J.T. The Acylation of Ketones to Form  $\beta$ -Diketones or  $\beta$ -Keto Aldehydes // Chapter in book Organic Reactions. – 2011. – 180 p.

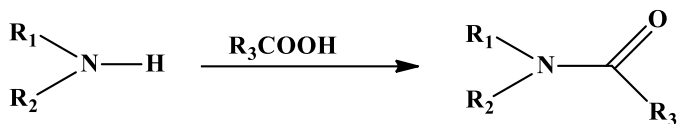
8.Chan Ch., Zhongyuan Zh., Albert Ch., Wing Y. Pd-catalyzed ortho-C-H acylation/cross coupling of aryl ketone O-methyl oximes with aldehydes using tert-butyl hydroperoxide as oxidant // Organic Letters. – 2010. – Vol. 12. – N 17. – Pp. 3926-3929

9.Reuben J., Herlugson Sh., Varjosaari S., Skrypaia Z. One-Pot Reductive Acetylation of Aldehydes using 1-Hydrosilatane in Acetic Acid // SynOpen Letter. – 2019. – N 3. – Pp. 1-3

### 3.3. Aminlərin asilləşməsi

Ammonyak, birli və ikili aminlər turşu xloranhidridləri və ya anhidridlərlə sürətlə reaksiyaya girərək müvafiq olaraq birli, ikili və üçlü amidlər əmələ gətirir. Bu reaksiyalar adətən otaq temperaturunda sürətlə gedir və yüksək çıxımla nəticələnir. Reaksiya nəticəsində yaranan HCl-i neytrallaşdırmaq üçün NaOH və ya piridin iştirakı ilə aparılır. Həddindən artıq asilləşmə baş vermir, çünki amid azotun üzərindəki tək elektron cütləri karbonillə birləşərək onu amin başlanğıc materialından daha az nukleofil edir.

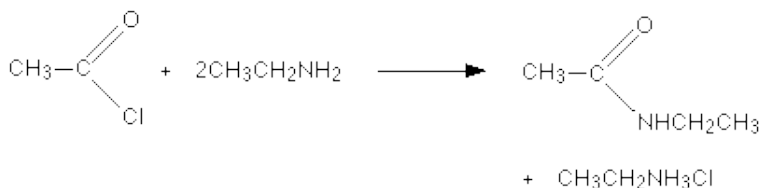




Anilinlər üçün  $R_1 = -\text{aril}$ ,  $R_2 = -\text{H}$

İkili Aminlər üçün  $R_1 = -\text{aril}$ ,  $R_2 = -\text{CH}_3$ , morfinin, piperidin  
 $R_3 = -\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$

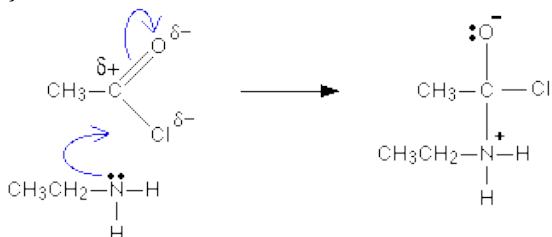
Asetil xlorid və aminlər arasında nukleofil birləşmə/eliminləşmə reaksiyası nümunəsindən istifadə edərək aminlərin asilləşmə reaksiyasının mexanizmini nəzərdən keçirək. Asetil xlorid asilləşdirici agent kimi, aminlərin nümayəndəsi kimi etilamin qəbul edilir. Asetil xlorid etilamin məhlulu ilə sürətlə reaksiyaya daxil olur və N-etiletanamid (N-əvəz edilmiş amid) və etilamonium xlorid qarışığı olan ağ rəngli bərk məhsul əmələ gətirir.



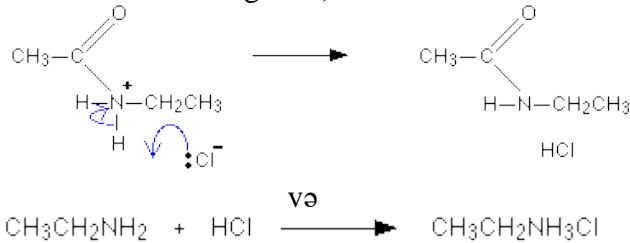
Yaranan hidrogen xlorid, artıq etilaminlə dərhal reaksiyaya daxil olaraq etilamonium xlorid alınacaqdır.



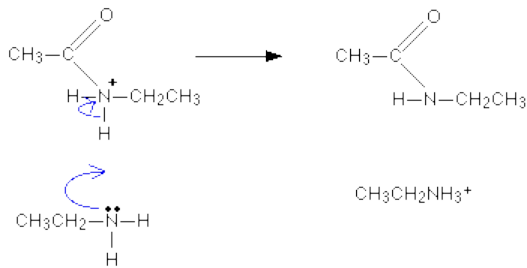
İlk addım (reaksiyanın əlavə mərhələsi) etilamindeki azot atomunun tək elektron cütü tərəfindən karbon atomuna nukleofil hücumu baş verir.



Bunun ardınca hidrogen ionunun azotdan ayrılması baş verir. Hidrogen ionu xlorid ionu ilə ayrılaraq HCl əmələ gətirir (yuxarıdakı kimi artıq etilaminlə dərhal reaksiyaya daxil olaraq etilamonium xlorid əmələ gətirir).

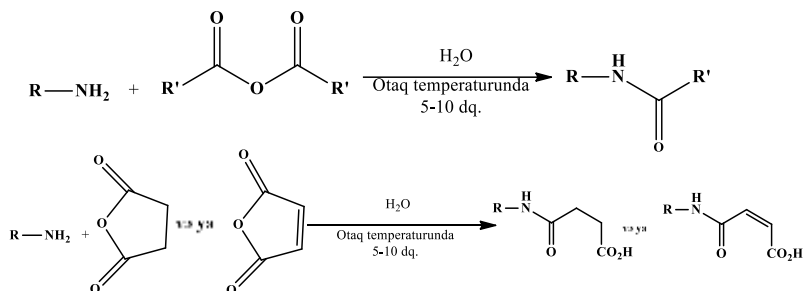


və ya birbaşa etilamin molekulu ilə birlikdə ayrıla bilər.



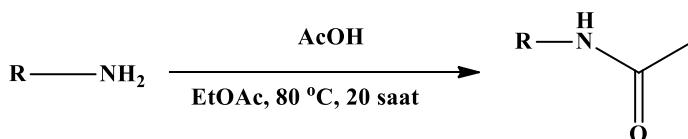
Etilamonium ionu artıq mövcud olan xlorid ionu ilə birlikdə reaksiyaya daxil olaraq etilamonium xlorid əmələ gətirir.

Aminlər səthi aktiv maddə natrium dodesil sulfatdan istifadə edərək sulu mühitdə həll etməklə həm tsiklik, həm də atsiklik anhidridlərlə səmərəli şəkildə asilləşdirilir [1]. Tsiklik və atsiklik anhidridlər aminlə, müxtəlif stereoelektron faktorlu aminlər isə anhidridlə eyni sürətlə reaksiyaya girirlər. Aminlərin fenolların və tiolların, tiolların isə fenolların iştirakı ilə kimyəvi seçici asilləşməsinə nail olunmuşdur. Reaksiyada nə turşu, nə də əsas reagentlərdən istifadə edilmir. Asilləşdirilmiş məhsulları ayırmaq üçün xromatoqrafik ayırma tələb olunmur. Neytral sulu mühitdə reaksiyalar, məhsulun ayrılmasının asanlıığı və zərərsiz əlavə məhsullar bu üsulu ekoloji cəhətdən təmiz kimyəvi prosesə çevirir.

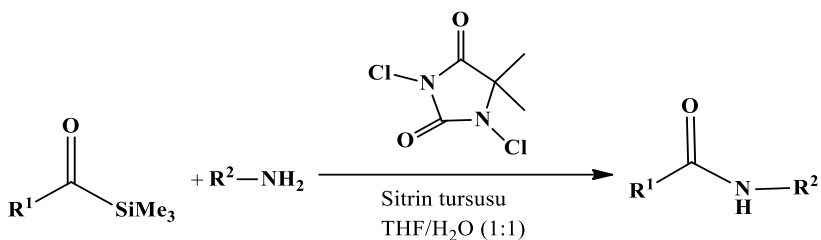


Təqdim olunan işdə [2] müəlliflər suda sürətlə baş verən sadə xlor birləşmələrdən istifadə edərək ilkin aminlər və kalium asil trifluoroboratlardan istifadə edərək amidin əmələ gəlməsini təsvir edirlər. Reaksiya turş mühitdə sürətlə gedir və substratlarda spirtlərin, karbon turşuların və hətta ikili aminlərin iştirakında səmərəli nəticələnir. Bu, adətən klassik asilləşmə reaksiyaları zamanı aşağı çıxımların əldə edildiyi və uzun müddətli proseslər olan ilkin amidlərin, sulfanilamidlərin və digər N-funksional qrupların asilləşməsi üçün tətbiq edilir.

Ədəbiyyat mənbəyində [3] sirkə turşusu, etil asetat və ya butil asetatdan asilləşdirici agent kimi istifadə etməklə müxtəlif aminlərin asetilləşməsi üçün ucuz və sadə üsul təklif edilmişdir. 10 mol% katalizator iştirakında, 80-120°C temperaturda yüksək çıxımla asetamid əldə edilmişdir. Metod həmçinin 20°C temperaturda formamidlərin əmələ gəlməsi də daxil olmaqla geniş spektrli digər amidlərin sintezində uğurla tətbiq oluna bilər.



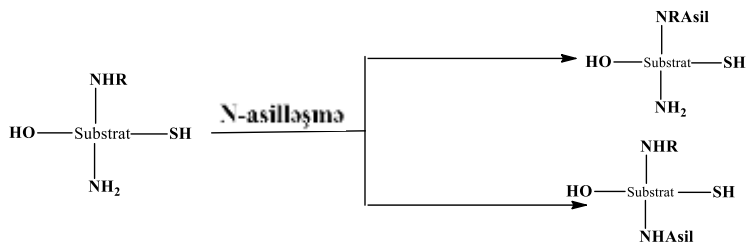
Müəlliflər [4] turş mühitdə yumşaq xlorlaşdırıcı agentin iştirakı ilə asilsilanlar və geniş spektrli aminlər arasında amidlərin əmələ gəlməsi üçün sadə üsul haqqında məlumat verirlər.



Ədəbiyyat mənbəyində [5] polifunksional benzotriazol kimyasından istifadə etməklə suda müxtəlif arilamidlərin birbaşa, mülayim şəraitdə və iqtisadi səmərəli sintezi haqqında məlumatlar verilmişdir. Müxtəlif aminlərin asilləşməsi suda, otaq temperaturunda, mikrodalğalı şüalanma altında araşdırılmışdır. Hazırlanmış metod amin turşusu arilamidlərinin, dərman konjuqatlarının və benzimidazolların sintezini özündə əks etdirir. Yaşıl sintez, qısa reaksiya müddəti, sadə işləmə, yüksək məhsuldarlıq, mülayim şərait və rasemikliyin olmaması bu üsulun əsas üstünlükləridir.

Müəlliflər tərəfindən [6] aminlərin selektiv asilləşmə reaksiyası otaq temperaturunda alifatik, tsiklik anhidridlər və ya benzoil xloriddən istifadə edərək, hər hansı bir turşu, əsas katalizator və ya səthi aktiv maddə olmadan suda həyata keçirilmişdir. Alkil və ya arilaminlər, o cümlədən birli və ya ikili aminlər, amin turşuları, diaminlər və s. səmərəli çıxımla müvafiq N-asil törəmələrini verir. Seçici N-asilləşmə -OH, -SH, -COOH və ya -COOEt qruplarının iştirakı ilə müşahidə edilmişdir. Aminlərin selektiv asilləşmə reaksiyası üçün mövcud üsullara praktiki alternativ olaraq, hazırkı metod istifadə oluna bilər.

Spirtlər, tiollar və aminlər [7] kimi nukleofillərin asilləşməsi üzvi sintezin geniş yayılmış tədqiqatlarından və xüsusilə birli, ikili və aromatik aminləri ayırd etmək lazım gəldikdə daha böyük çətinliklər yaranır. Bu araşdırma transamidləşmə reaksiyalarından alınan maddələrin karbon turşu törəmələri ilə transasilləşməsindən bəhs olunur.

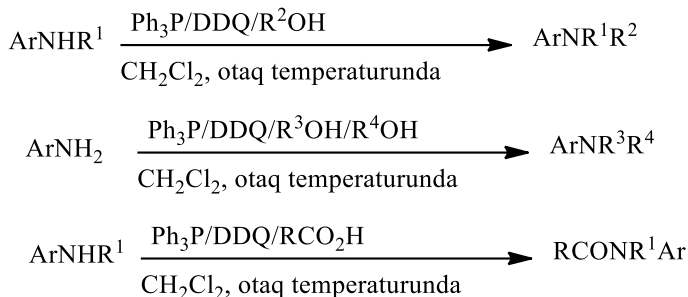


Ədəbiyyat mənbəyində [8] qeyd olunur ki, amidlər biologiyada, dərman kimyasında və materialşünaslıqda rast gəlinir. Bu səbəbdən amidlərin əmələ gəlməsi üçün aminlərin N-asilləşmə üsulları üzvi kimyada ən çox öyrənilən reaksiyalardan biridir. Bu işdə asilləşdirici maddələrdən istifadə etməklə ikili və üçlü amidlərin sintezi üçün istifadə edilən N-asilləşmə reaksiyalarından bəhs edilir. Mənbədə həmçinin N-asilləşmə reaksiyalarında son yeniliklər, xüsusən amidlərin alınması üçün yeni katalitik yanaşmalar, səmərəli N-asilləşmə üzrə dinamik inkişaf strategiyaları qeyd olunub.

Müəlliflər tərəfindən [9] həm alifatik, həm də aromatik aminlərin, spirtlərin və amin spirtlərinin asilləşmə reaksiyası həlledicisiz şəraitdə, infraqırmızı-ultrasəs şüalanmanın (İUŞ) təsiri ilə, qısa reaksiya müddətində və səmərəli çıxımla əldə edilmişdir. İUŞ və istilik, infraqırmızı və ultrasəs enerji mənbələri ilə əldə edilən nəticələr müqayisə edilir. Bu, İUŞ-nin asilləşmə reaksiyalarında tətbiqi ilə bağlı ilk tədqiqatdır.

Göstərilmişdir [10] ki, birli və ikili aminlərin 5-feniltetrazol-2-ilasetilxloridlə asilləşməsi amin strukturunda əvəzedicinin təbiətindən asılı olmayaraq müvafiq tetrazolilasetamidlərin alınması ilə nəticələnir.

Aromatik aminlərin birli və ikili spirtlərlə seçici N-monoalkilləşməsi və aromatik aminlərin amidlərə çevrilməsi otaq temperaturunda trifenilfosfin, 2,3-dixloro-5,6-disiyanobenzoxinon və dixlormetandan istifadə etməklə yüksək çıxımla həyata keçirilir [11]. Aromatik aminlərin simmetrik və qeyri-simmetrik N,N-di-alkilləşməsi bu reagent sistemindən istifadə edilərək otaq temperaturunda aparılmışdır.

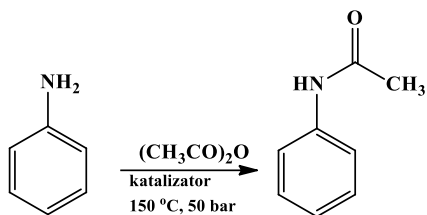


R = Alkil və ya Aril  
 R<sup>1</sup> = H, Alkil və ya Aril  
 R<sup>2</sup> = birli və ya ikili Alkil  
 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = Me, Et, Bn

Yod iştirakında, otaq temperaturunda həlledicisiz şəraitdə asetil xlorid və benzoil xloridin ekvimolyar miqdarı ilə çox qısa müddətdə birli və ikili aminlərin (alifatik və aromatik) N-asilləşməsi üçün yüksək nəticələr əldə edilmişdir [12]. Aminlərin bu katalitik asilləşmə reaksiyası zamanı sirkə anhidridi və digər asetilləşdirici maddələr əvəzinə asetil xloriddən istifadə edilməsi daha səmərəli hesab edilir. Bu üsul heterotsikllərin N-asilləşməsi üçün də istifadə oluna bilər. Yumşaq reaksiya şəraiti, yüksək seçicilik, səmərəli çıxım prosesin əsas üstünlüklərindəndir.

Reaksiya mühitinin pH-nın və pKa-nın asilləşmə zamanı məqsədli məhsulun çıxımına və prosesin seçiciliyinə təsiri öyrənilmişdir [13].

Ucuz və təhlükəsiz asetilləşdirici agent asetonitrildən və katalizator kimi alüminium oksidindən istifadə etməklə asetilləşmə reaksiyası tədqiq edilmişdir [14]. Hazırlanmış üsulda ənənəvi olaraq istifadə olunanlardan daha təhlükəsiz reagentdən istifadə edilmişdir. Bu üsul reaksiya zamanı müxtəlif aromatik və alifatik aminlər üzərində sınaqdan keçirilmiş və yüksək konversiya əldə edilmişdir. Bu prosesdə istifadə olunan yüksək aktivliyə və yenidən istifadə qabiliyyətinə malik olması müşahidə edilmişdir. Bundan əlavə, dərman maddəsi (parasetamol) yüksək çevrilmə və çıxımla sintez edilmişdir.



Suda müxtəlif N-asil amidlərin sadə bir mərhələli biokatalitik sintezi *Mycobacterium smegmatis*dən (MsAcT) çox yönlü və selektiv asiltransferazadan istifadə etməklə həyata keçirilmişdir [15]. İlk arilalkilaminlərin asetilləşməsi iki fazlı sistemlərdə bir sıra asetil donorları ilə 1 saat ərzində və otaq temperaturunda aparılmışdır. Vinil asetat yalnız 20 dəqiqədən sonra yüksək çıxımla (85-99%) geniş spektrli ilkin aminlərin N-asetilləşməsində istifadə edilə bilən ən yaxşı donordur. Digər asil donorlar da (o cümlədən formil, propionil və butiril donorları) biokatalitik N-asilləşmədə istifadə edilmişdir. Nəhayət, biokatalizator sulu mühidə asetil donoru kimi asetamiddən istifadə edərək amidləşmə reaksiyalarında sınaqdan keçirilmişdir və 60-70% çıxım əldə edilmişdir. Bu iş suda mülayim şəraitdə asanlıqla həyata keçirilən biokatalitik yanaşmanı təsvir etməklə N-asil amidlərin alınması üsullarının çeşidini genişləndirir.

Yaşıl, superparamaqnit və reduksiya edilə bilən nanokatalizator kimi mislə modifikasiya edilmiş qvanidinosirkə turşusu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{GAA-Cu(II)}$ ) nanohissəciklərinin, müxtəlif aminlərin ekvimolyar miqdarda tioasetil turşu ilə çox qısa müddətdə N-asilləşməsini otaq temperaturunda araşdırılmışdır [16]. Bu metoddan aminlər üçün yüksək seçici və digər funksional qruplar saxlayan birləşmələrin alınmasında istifadə edilir. Mülayim reaksiya şəraiti, yüksək seçicilik, səmərəlilik, sadə işləmə və yüksək çıxım prosesin əsas üstünlüklərindən biridir.

Asil sianidlər ikili aminlərin iştirakı ilə birli aminlərin kimyəvi-selektiv asilləşmə reaksiyası üçün çox faydalı reagentlərdir [17]. Reaksiya müxtəlif təbii poliaminlərin az mərhələli sintezi üçün səmərəli bir üsul hesab edilir.

Müxtəlif növ alifatik aminlər formamid və etil formiatla formilləşdirilmişdir [18]. Benzilaminin asilləşmə reaksiyası formilmetilamin, formiletilamin, asetamid, *n*-butilformat və etil asetatla aparılmışdır.

Asetil xlorid asan tapılan və ucuz asilləşdirici maddələrdən biridir, lakin onun yüksək aktivliyi və sulu mühitdə qeyri-sabitliyi onun sulu mühitdə asetilləşmə üçün istifadəsinə mane olur [19]. Tədqim olunan üsulda natrium asetat və ya trietilaminin iştirakı ilə əsasi mühitdə duzlu suda aminlərin və amin turşularının asetilxloridlə səmərəli asetilləşməsini təsvir edilir. Bu üsul sulu mühitdə yüksək çıxımla aminlərin asetilləşməsi üçün güclü və ucuz asetilləşdirici maddənin səmərəli istifadəsinə əks etdirir. Bu, potensial faydalı yaşıl kimyəvi çevrilmədir, burada reaksiya ekoloji cəhətdən təmiz duzlu suda baş verir, nəticədə amid törəmələrinin asan ayrılması ilə nəticələnir.

Ədəbiyyat mənbəyində müxtəlif aminlərin etil asetat və katalizator kimi  $\{[\text{Me}_2(\text{MeCOO})\text{Sn}]_2\text{O}\}_2$  ilə birbaşa asilləşməsi araşdırılmışdır [20]. Birli aminlərin asilləşməsi yüksək çıxımla nəticələnsə də, ikili aminlər və anilin isə aşağı çıxımla nəticələnir. Reaksiyanın mexanizmi təklif olunmuşdur.

Tədqiqatda [21] otaq temperaturunda sulu mühitdə hidrokalsitin iştirakı ilə amidlərin və efirlərin sintezi üçün yumşaq, səmərəli və ekoloji cəhətdən təmiz üsul işlənib hazırlanmışdır. Substrat kimi müxtəlif növ amin və fenollardan istifadə edilmiş, yüksək çıxım və seçiciliyə nail olunmuşdur. Bu üsul yaşıl kimyanın prinsiplərinə uyğundur.

Müxtəlif quruluşlu alifatik və aromatik aminlərin asilləşmə reaksiyası üçün ekoloji cəhətdən təmiz, sadə, yumşaq, selektiv və yüksək səmərəli proses işlənib hazırlanmışdır, bunun nəticəsində müvafiq N-Ac törəmələri əldə edilir [22]. Mülayim şərait, prosesin sadəliyi bu üsulun əsas üstünlükləridir.

Aminlərin asilləşmə reaksiyaları müxtəlif əsərlərdə tədqiqat obyektinə çevrilmişdir [23-25].

### Yarımfəsil 3.3. üçün ədəbiyyat

1.Naik S., Bhattachariya G., Talukdar B., Patel Bh. Chemoselective acylation of amines in aqueous media // European Journal of Organic Chemistry. – 2004. – N 6. – Pp. 1254-1260

2.Galves A., Schaack C., Noda H., Bode J. Chemoselective Acylation of Primary Amines and Amides with Potassium Acyltrifluoroborates under Acidic Conditions // J. Amer. Chem. Soc. – 2017. – Vol. 139. – N 5. – Pp. 1826-1829

3.Sharley D., Williams J. Acetic acid as a catalyst for the *N*-acylation of amines using esters as the acyl source // Chemical Communications. – 2017. – Vol. 53. – N 12. – Pp. 2020-2023

4.Tian J., Wei L., Deng X., Lakshminarayanan R. Chemoselective *N*-Acylation of Amines with Acylsilanes under Aqueous Acidic Conditions // Org. Lett. – 2023. – Vol. 25. – N 31. – Pp. 5740-5744

5.Ibrahim T., Seliem I., Panda S., Al-Mahmoudy A. An Efficient Greener Approach for *N*-acylation of Amines in Water Using Benzotriazole Chemistry // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – N 11. – Pp. 2501-2509

6.Dulla B., Vijayavardhini S., Rambau D., Anuradha V. Catalyst / Surfactant Free Chemoselective Acylation of Amines in Water // Current Green Chemistry. – 2014. – Vol. 1. – N 1. – Pp. 73-79

7.Piazzolla F., Temperini A. Recent advances in chemoselective acylation of amines // Tetrahedron Letters. – 2018. – Vol. 59. – N 27. – Pp. 2615-2621

8.Taylor J.E., Bull S.D. *N*-Acylation Reactions of Amines // Comprehensive Organic Synthesis. – 2014. – Vol. 6. – N 2. – Pp. 427-478

9.Luna-Mora R., Ortega-Jimenez F., Rios-Guerra H., Garcia-Estrada J.G. Simultaneous infrared-ultrasound irradiation in organic synthesis: Acylation of amines, alcohols and amino alcohols // Journal of the Mexican Chemical Society. – 2019. – Vol. 63. – N 2. – Pp. 156-172

10.Putis S.M., Zubarev V.Y., Poplavskiy V.S., Ostrovskiy V.A. Acylation of amines with 5-phenyltetrazol-2-ylacetyl chloride // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2004. – Vol. 40. – Pp. 854-861

11.Iranpoor N., Firouzabadi H., Nowrouzi N., Khalili D. Selective mono- and di-N-alkylation of aromatic amines with alcohols and acylation of aromatic amines using Ph<sub>3</sub>P/DDQ // Tetrahedron. – 2009. – Vol. 65. – N 19. – Pp. 3893-3899

12.Phukkan K., Ganquly M., Devi N. Mild and Useful Method for N-Acylation of Amines // Synthetic Communications. – 2009. – Vol. 35. – N 19. – Pp. 2694-2701

13.Krasnikova A.V., Vasilyeva Y.L., Iozep A.A. Acylation of amines with carboxyethyl dextran azides // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2004. – Vol. 77. – Pp. 260-262

14.Orsy G., Fulop F., Mandity I. N-Acetylation of Amines in Continuous-Flow with Acetonitrile—No Need for Hazardous and Toxic Carboxylic Acid Derivatives // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – N 8. – Pp. 1985-1992

15.Contente M.L., Pinto A., Molinari F., Paradis F. Biocatalytic N-Acylation of Amines in Water Using an Acyltransferase from Mycobacterium smegmatis // Advan. Synth. Catal. – 2023. – Vol. 13. – N 1. – Pp. 1-7

16.Miraki M.K., Yazdani E., Ghandi L., Azizi K. Mild and eco-friendly chemoselective acylation of amines in aqueous medium using a green, superparamagnetic, recoverable nanocatalyst // Applied Organometallic Chemistry. – 2017. – Vol. 31. – N 11. – Pp. 3744-3751

17.Murahashi Sh., Naota T., Nakajima N. Chemoselective Acylation of Primary Amines in the Presence of Secondary Amines with Acyl Cyanides. Highly Efficient Methods for the Synthesis of Spermidine and Spermine Alkaloid // Chemistry Letters. – 1987. – Vol. 16. – N 5. – Pp. 879-882

18.Sekiya M. Acylation of Amines with Amides or Esters // J-STAGE. – 1950. – Vol. 70. – N 10. – Pp. 553-555

19. Basu K., Chakraborty S., Sarkar A.K., Saha Ch. Efficient acetylation of primary amines and amino acids in environmentally benign brine solution using acetyl chloride // *J. Chem. Sci.* – 2013. – Vol. 125. – N 3. – Pp. 607-613

20. Camacho C., Jimenez-Perez V.M., Paz-Sandoval M.A., Flores-Parra A. Catalytic Acetylation Amines with Ethyl Acetate // *Main Group Metal Chemistry.* – 2008. – Vol. 312. – N 1-2. – Pp. 1-8

21. Massah A.R., Toghyani M., Nahafabadi B.H. Green and efficient method for the acylation of amines and phenols in the presence of hydrotalcite in water // *Journal of Chemical Research.* – 2012. – N 2. – Pp. 603-605

22. Ouarna S., Hacene K., Lakrouit S., Ghorab H. An eco-friendly and highly efficient route for *N*-acylation under catalyst-free condition // *Oriental Journal of Chemistry.* – 2022. – Vol. 31. – N 2. – Pp. 9212-9215

23. Kim H-O., Kahn M. Approaches to the Acylation of Hindered Secondary Amines // *Synlett.* – 1995. – N 1. – Pp. 549-551

24. Mikaia I. Reactive chromate-mass spectrometry. 15. Acylation in a chromato-mass spectrometer column when investigating mixtures of amines // *Russian Chemical Bulletin.* – 1988. – Vol. 37. – N 9. – Pp. 492-497

25. Al-Sehemi A., Al-Amri R., Irfan A. Selectivities in acylation of primary and secondary amine with diacylaminoquinazolinones and diacylanilines // *Indian Journal of Chemistry.* – 2014. – Vol. 53B. – Pp. 1115-1121

## FƏSİL 4

### ***p*-TSİKLOALKİLFENOLLARIN KATALİTİK ASİLLƏŞMƏ REAKSİYALARI**

Dünyanın aparıcı ölkələri yanacaqların, yağların, polimer materialların istehsalı prosesində onların keyfiyyətlərinin yaxşılaşdırılmasına diqqət yetirirlər. Bu səbəbdən onlara əlavə olunan aşqarların, antioksidantların, stabilizatorların, oksigenatların və s. digər kimyəvi qatqıların istehsalı durmadan artır. Bu kimyəvi qatqılar arasında alkilfenollardan alınmış əlavələr xüsusi yerə malikdir. Hazırda istifadə edilən kimyəvi qatqıların çox hissəsi alkilfenolların törəmələridir. Bu əlavələrin mühüm üstünlükləri onların yüksək istiliyə davamlılığı, işığın, havanın təsirinə, sərt mühitə qarşı davamlılığı və toksik olmamalarıdır. Alkilfenollar hətta qida məhsullarının korlanmasına qarşı və uşaq oyuncaqları alınan polimerlərə əlavə kimi istifadə edirlər. Bu gün dünyada alkilfenollara olan tələbat ildə 0.5 mln tondur. Bu tələbatın 80-85%-i istehsalçılar tərəfindən alınır. Lakin alkilfenollara olan tələbat ildə 2%-dən çox artır. Bu alkilfenolların istifadə sahələrinin artması ilə bağlıdır. Son dövrlər alkilfenollar olefinlərin oliqomerləşməsi və polimerləşməsində istifadə edilən katalizatorlara liqand kimi, polimerləri radiasiyaya davamlı etmək məqsədilə antirad kimi, kənd təsərrüfatında ziyanvericilərə və xəstəliklərə qarşı insektisid, pestisid, heyvanlarda bağırsağ çöpləri mikroblarına qarşı dezinfeksiyaedici kimi istifadə olunurlar. Bütün bunların müqabilində istifadə edilən alkilfenol əlavələri sənayenin hər gün artan tələbatını ödəmir. Çünki, məlum alkilfenol törəmələri istifadə edildikləri obyektlərdə yaxşı həll olmur, termostabil deyillər, texnoloji və ekoloji problemləri var. Bu səbəbdən quruluşunda aseto- və benzo-fenonları olan kimyəvi qatqılar polifunksional xassələri ilə xüsusilə maraqlıdırlar.

Təqdim edilən elmi-tədqiqatlar vacib bir məsələyə tsikloalkilfenolların dispersləşdirilmiş  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$ ,

KY-23 və  $ZnCl_2$  katalizatorları iştirakında asetil- və benzoil xlorid, sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının öyrənilməsinə və alınmış maddələrin istifadə sahələrinin təyin olunmasına həsr olunmuşdur [1].

Aparılmış araşdırmaların obyektı metilsikloalkilfenolların asetil və benzoil xlorid, sirkə turşusu ilə asilləşməsi katalizatorların seçilməsi; predmeti isə tsikloalkilaseto- və benzofenonların əlverişli istifadə sahələrinin tapılmasıdır.

Məqsədə çatmaq üçün aşağıda göstərilən tədqiqatlar yerinə yetirilmişdir:

- dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$ , KY-23 və  $ZnCl_2$  katalizatorları ilə asetil xlorid ilə asilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur;

- tsikloalkilfenolların dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  iştirakında benzoil xlorid ilə benzoilləşmə reaksiyaları tədqiq edilmişdir;

- tsikloalkilfenolların dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  iştirakında sirkə turşusu ilə reaksiyaları öyrənilmişdir;

- əldə olunmuş məqsədli maddələr dizel yanacağına aşqar, polietilenə stabilizator və antirad kimi yoxlanılmışdır.

Tsikloalkilfenolların asetil və benzoil xloridlərlə, sirkə turşusu ilə asilləşməsi laboratoriyada fasiləli qurğuda aparılmışdır.

Tsikloalkilfenolların dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$ , KY-23 və  $ZnCl_2$  katalizatorları iştirakında asetil və benzoil xloridlərlə, sirkə turşusu ilə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur; tsikloalkilaseto- və benzofenonların dizel yanacağına aşqar, polietilenə stabilizator və antirad kimi sınaqları yoxlanılmışdır.

İlk dəfə para-tsikloalkilfenolların dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$ , KY-23 və  $ZnCl_2$  iştirakında asetil xloridlə, dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  iştirakında benzoil xloridlə və sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları sistemli öyrənilmişdir.

Tsikloalkilfenolların asilləşməsindən əldə olunmuş tsikloalkilaseto-, benzofenonların çıxımına, prosesin seçiciliyinə müxtəlif amillərin təsiri tədqiq edilmişdir.

Tsikloalkilaseto-, benzofenonların dizel yanacağına aşqar, polietilendə stabilizator və antirad kimi sınaqları aparılmışdır.

Tərkibində hidroksil, tsikloalkil, aromatik halqa, karbonil qrupları olan kimyəvi maddələrin təhlili və tədqiqatların elmi nəticələri əsasında onların yüksək göstəricilərə malik olması haqda qabaqcadan nəzəri fikir söylənilmişdir. 2-Hidroksi-5-tsikloalkilaseto-, benzofenonların dizel yanacağına aşqar, polietilendə stabilizator və antirad kimi yoxlanılmışdır. Yoxlanmanın nəticələri səmərəli olmuşdur və həmin nümunələrin geniş yoxlanılması məsləhət bilinmişdir.

#### **4.1. Xammallar, katalizatorlar, təcrübələrin aparılma qaydaları**

Tədqiqatların aparılması üçün reagent kimi [1(3)-metilsikloheksil]fenollar, dipren, dipenten, izoprenin tsiklodimer qarışıqları (160-180 °C fraksiyası), piroliz prosesində alınan yan məhsulların (130-190 °C fraq.) əsasında əldə olunmuş arilalkilfenollardan istifadə olunmuşdur.

(1-Metilsiklopentil)fenol 1-metilsiklopentenlə fenolun Seokar-2 katalizatoru iştirakında alkilləşməsindən alınır və aşağıdakı aşağıdakı fiziki-kimyəvi göstəricilərə malikdir:  $T_{\text{ər}}=88^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{q}}=147-148^{\circ}\text{C}$  (10 mm c.st.), m.k. – 176.

(1-Metilsikloheksil)fenol 1-metilsikloheksenlə Seokar-2 katalizatoru iştirakında fenolun reaksiyasından alınır və aşağıdakı fiziki-kimyəvi göstəricilərə malikdir:  $T_{\text{ər}} = 96^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{q}}=161-164^{\circ}\text{C}$  (10 mm c.st.), m.k. – 190.

(3-Metilsikloheksil)fenol 3-metilsikloheksenin fenol ilə KY-23 katalizatorlar iştirakında reaksiyalarından alınır; fiziki-kimyəvi göstəriciləri:  $T_{\text{ər}} = 91^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{q}}=158-160^{\circ}\text{C}$  (10 mm c.st.), m.k. – 190.

Tsikloalkilfenol (DP əsasında) KY-23 katalizatoru iştirakında dipren ilə fenolun alkilləşməsindən alınır; fiziki-kimyəvi göstəriciləri:  $T_{\text{ər}} = 106^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{q}}= 193-196^{\circ}\text{C}$  (10 mm c.st.), m.k.– 230.

Tsikloalkilfenol (DPT əsasında) KY-23 katalizatoru iştirakında dipenten ilə fenolun reaksiyasından alınır; fiziki-kimyəvi göstəriciləri:  $T_{\text{ər}} = 107\text{-}108^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{q}} = 198\text{-}202^{\circ}\text{C}$  (10 mm c.st.), m.k. – 230.

Tsikloalkilfenol (İTSD əsasında) KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə fenolun İTSD ilə alkilləşməsindən alınır; fiziki-kimyəvi göstəriciləri:  $n^{20} = 1.5450$ ,  $\rho^{20} = 0.9145\text{q/sm}^3$ ,  $T_{\text{q}} = 190\text{-}205^{\circ}\text{C}$ , m.k. – 230.

*p*-Arialkilfenol KH-30 katalizatorundan istifadə etməklə pirolizi prosesinin yan maye məhsulları ilə fenolun alınan maye məhsullarınının  $130\text{-}190^{\circ}\text{C}$  frak. ilə fenolun reaksiyasından alınır; fiziki-kimyəvi göstəriciləri:  $n^{20} = 1.5675$ ,  $\rho^{20} = 0.9736\text{ q/sm}^3$ ,  $T_{\text{q}} = 160\text{-}180^{\circ}\text{C}$ , m.k. – 200.

Asetil xlorid –  $T_{\text{ər}} = -112^{\circ}\text{C}$ ,  $n^{20} = 1.3710$ ,  $T_{\text{q}} = 52^{\circ}\text{C}$ , m.k. – 78.

Sirkə turşusu –  $T_{\text{ər}} = 16\text{-}17^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{q}} = 118\text{-}119^{\circ}\text{C}$ ,  $n^{20} = 1.3710$ , m.k. – 60.

Benzoil xlorid –  $T_{\text{ər}} = -1^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{q}} = 197.2^{\circ}\text{C}$ ,  $n^{20} = 1.5537$ , m.k. – 141.

Sink xlorid orta qüvvətli Lyuis turşusudur. Buna görə sink xlorid asilləşmə proseslərində katalizator kimi çox istifadə olunur.

Tsikloalkilfenolların asilləşməsində  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  üzərinə hopdurulmuş  $\text{ZnCl}_2$ , KY-23,  $\text{ZnCl}_2$  katalizatorlarından istifadə olunmuşdur.

KY-23 (modifikasiya 10/60 (ГОСТ 20298)) tərkibində 55-70 %-dək su olur,  $170^{\circ}\text{C}$  temperatūra kimi stabildir. Bu səbəbdən KY-23 istifadədən əvvəl suyu kənarlaşdırmaq üçün  $110^{\circ}\text{C}$ -dək qızdırılır. Asilləşmə temperaturun təsirindən katalizatorun tərkibindəki sulfoqrup qopur; bu zaman katalizatorun üzərinə qatranabənzər maddələr toplanır və katalizatorun fəallığı aşağı düşür. Digər kationitlərdən fərqli olaraq KY-23 2-4%-li xlorid turşusu ilə fəallığı bərpa edilir və asilləşmə proseslərində istifadə olunur.

**$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  üzərinə hopdurulmuş  $\text{ZnCl}_2$  katalizatorunun hazırlanması**

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ə hopdurulmuş  $\text{ZnCl}_2$  katalizatorunun hazırlanma üsulu: 40 q  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $110^{\circ}\text{C}$ -də qurudulur və “Mufel” sobasında  $500^{\circ}\text{C}$ -də 3 saat ərzində közərdilir. Sonra 40 qr  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10 qr

olmaqla dörd yerə ayrılır; bunlardan üçünə 5, 10, 20% olmaqla  $ZnCl_2$  hopdurulur, bir hissə  $Al_2O_3$  hopturulmamış saxlanılır. Sonra onlar “Mufel” sobasında  $110^{\circ}C$ -də hava ilə 3 saat qurudulur və  $800^{\circ}C$ , 5 saat közərdilir. Alınmış  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru uyğun cihazlarda tədqiq edilmişdir [1].

Tsikloalkilfenolların laboratoriyada asetil xlorid ilə reaksiyaları aşağıda göstərilən üsul ilə həyata keçilmişdir: lazımı miqdarda tsikloalkilfenol, KY-23,  $ZnCl_2$  və ya  $\gamma-Al_2O_3$  üzərinə hopdurulmuş  $ZnCl_2$  kolbaya doldurulub qızdırılır. Temperatur  $100^{\circ}C$ -yə çatdıqda qıfıdan qarışıqın üzərinə lazımı miqdarda asetil xlorid əlavə edilir. Asetil xlorid damızdırıldıqdan sonra maddələr 30 dəqiqə vaxt ərzində qarışdırılır. Sonra prosesin temperaturu  $140-160^{\circ}C$  qədər artırılır və reaksiya bu şəraitdə davam etdirilir.

Kolbaya 0.25mol tsikloalkilfenol və  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru doldurulub qızdırılır. Qarışıqın temperaturu  $100^{\circ}C$ -yə çatdıqda onun üzərinə asetil xlorid, benzoil xlorid və ya sirkə turşusu damızdırılır və  $135^{\circ}C$  temperaturda 40 dəqiqə qarışma prosesi davam etdirilir. Sonra qarışıq 10%-li HCl ilə yuyulur, əvvəlcə atmosfer təzyiqində sonra isə aşağı təzyiqdə vakuumda qovulur. Alınmış maddə etil spirti ilə təmizləndikdən sonra fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilir.

Asilləşmə reaksiyaları üçün istifadə edilən tsikloalkilfenolların xromatoqrafik analizi üçün LXM-72 cihazından istifadə olunmuşdur. Bərk daşıyıcı əvəzi dimetilxlorosilanla silanlaşdırılmış ölçüsü  $0.2\pm 0.25$  mm olan xromaton N-AW-/JMC, tərپənməz faza 5%-li SE-30, kalonun uzunluğu – 2m qəbul edilmişdir.  $50^{\circ}C$  kalonda ilk temperatur,  $280^{\circ}C$  isə son temperatur olmuşdur.  $10^{\circ}C/dəq.$ -proqramlaşmanın sürəti,  $355^{\circ}C$  - buxarlandırıcının temperaturu, 50 ml/dəq - helium qazının sürəti,  $300^{\circ}C$  – detektorun temperaturu, 60 mm/saat isə diaqram lentinin sürəti olmuşdur.

Rusiya Federasiyasında istehsal edilmiş «ИРФ-454Б» refraktometrində ilkin və alınmış maddələrin şüasındırma əmsalları təyin edilmişdir.

Asilləşmə prosesində istifadə olunmuş  $ZnCl_2$ -nin disperləşdirilməsi üçün Almaniyaya məxsus “Retsch” şirkəti tərəfindən istehsal edilmiş Plenatary Ball Mill PM-100” dəyirmanından istifadə edilmişdir.

Asilləşmədə katalizator kimi istifadə olunmuş  $ZnCl_2$  duzunun distillə edilmiş suda müxtəlif faizlərdə məhlulunda paylanmasına əsasən işığın dinamik səpilməsi (İDS) analizi ilə müəyyən olunmuşdur. İDS analizi Yaponiyaya məxsus «HORİBA» şirkəti tərəfindən istehsal edilmiş «LB-550» aparatında tədqiq olunmuşdur.

İlkin və son məhsulların kimyəvi quruluşlarını müəyyən etmək üçün İQ,  $^1H$  və  $^{13}NMR$  spektroskopik üsullarından istifadə edilmişdir.

Maddələrin infraqırmızı spektroskopik analizləri Almaniyaya məxsus “BRUKER” şirkətinin ALPHA İQ – Furiye spektrometrində  $600-4000\text{ sm}^{-1}$  dalğa uzunluğunda, Se-Zn kristal səthi üzərində çəkilmişdir.

Məhsulların NMR spektrləri 300.18 MHz tezliyə malik Almaniyaya məxsus "BRUKER" şirkəti tərəfindən istehsal edilmiş Furiye spektrometrində otaq temperaturunda, həlledici kimi deuteriumlaşmış benzol götürməklə analiz edilmişdir. Qrupların kimyəvi sürüşmələri tetrametilsilana nəzərən qəbul edilmişdir. Müxtəlif fraqmentlərin protonlarının spektrləri münasib zolaqlardakı piklərin sahələrinin inteqrallaşdırmasıyla əldə olunmuşdur.

Sintez olunmuş tsikloalkilaseto- və benzofenonlar yuxarı qaynama temperaturuna malik maddələr olduğundan bu məhsulların təmizlikləri nazik-təbəqə xromatoqrafiya metodu ilə təyin olunmuşdur.

Sintez edilmiş maddələrin sıxlığı ( $\rho$ ) AntonPaar şirkətinə məxsus “DMA 4500M” aparatında ASTM D5002 metodu ilə, AntonPaar şirkətinə məxsus “Abbemat 500” aparatında şüasındırma əmsalı ( $\eta^{20}$ ), kinematik özlülük isə AntonPaar şirkətinə aid modeli SVM3000 olan “Stabinger viscometer” aparatında təyin olunmuşdur.

Tsikloalkilaseto-, benzofenonların "Leco" şirkəti tərəfindən istehsal olunmuş "Tru Spec<sup>®</sup> Micro" cihazında element tərkibləri isə ilə təyin edilmişdir.

Katalizatorun inert mühitdə NETZSCH şirkətinin STA-449 F3 "Yupiter" – termoanalizatoru vasitəsilə termiki analizi tədqiq olunmuşdur.

Co<sup>60</sup> izotopu vasitəsilə işləyən MRX- $\gamma$ -25M markalı qurğuda tsikloalkilbenzofenon əlavə olunmuş polietilenlə hazırlanmış nümunələr şüalandırılmışdır.

Polimer və tsikloalkilbenzofenonla hazırlanmış nümunələrin iki kontakt üsulu ilə elektrofiziki parametrləri təyin olunmuşdur.

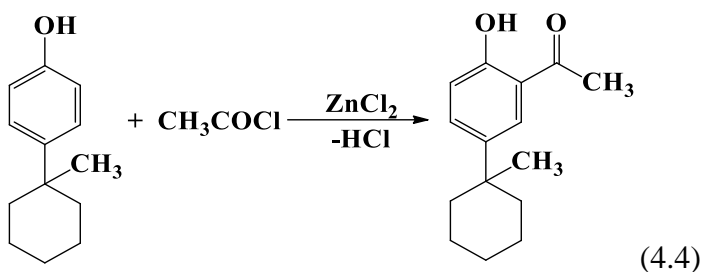
Məlum ədəbiyyat araşdırmaları göstərir ki, asetil xlorid ilə alkilfenolların qarşılıqlı təsir reaksiyaları turş katalizatorların iştirakı ilə aparılır. Tədqiqatçıların araşdırdığı mövcud proseslərdə asetofenonlar yüksək çıxımla alınmır, reaksiya yüksək temperaturda gedir, 30-35%-dək yan məhsullar alınır. Təqdim olunan işdə tsikloalkilfenolların sirkə turşusu, benzoil və asetil xloridlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları, dispers ZnCl<sub>2</sub> hopdurulmuş  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KY- 23 və ZnCl<sub>2</sub> katalizatorlarından istifadə etməklə aparılmışdır. Bu fəsilə *para*-tsikloalkilfenolların dispers ZnCl<sub>2</sub> hopdurulmuş  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KY- 23 və ZnCl<sub>2</sub> katalizatorlarından istifadə etməklə asetil xlorid (AX) ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının araşdırılmasından bəhs olunur.

#### **4.2. ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru iştirakında *para*-tsikloalkilfenolların asetil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları**

ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru müxtəlif üzvi reaksiyalarda geniş istifadə olunur. Bu onun asan tapılması, reaksiyanın yumşaq şəraitdə getməsi, yüksək seçiciliyi, ekoloji baxımdan səmərəli olması ilə izah olunur [1].

#### 4.2.1 *para*-(1-Metiltsikloheksil)fenolun ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru iştirakında asetil xlorid ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları

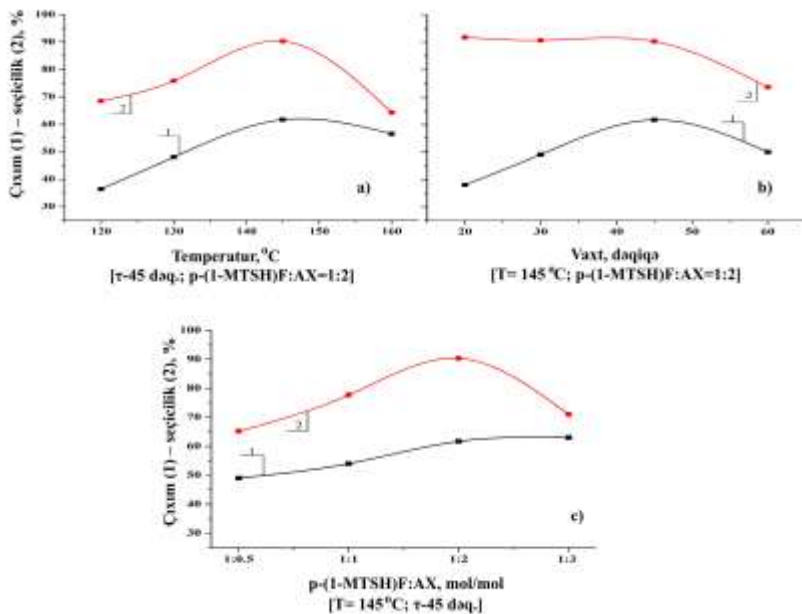
ZnCl<sub>2</sub> katalizatorundan istifadə etməklə *para*-(1-metiltsikloheksil)fenolun AX-ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası üçboğazlı kolbada tədqiq olunmuşdur. Reaksiya nəticəsində əsas məhsul kimi 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)-asetofenon alınmışdır. Reaksiya aşağıdakı kimi gedir:



Asilləşmə aşağıdakı metodika ilə aparılır: 0.1 mol (19.0 q) (1-metiltsikloheksil)fenol və 0.12 mol (16.5 q) ZnCl<sub>2</sub> kolbaya doldurulub qızdırılır. Reaksiyanın temperaturu 100°C olduqda onun üzərinə 15.7 q (0.2 mol) asetil xlorid damızdırılır və temperatur 160°C-dək artırılır. Prosesin vaxtı 20-60 dəqiqə olur. Sonra alınmış məhsul xlorid turşusunun 10%-li məhlulu ilə yuyulur və aşağı təzyiqdə qovulur. Sonra məhsul etanol yuyulub təmizlənir [1].

*para*-(1-Metiltsikloheksil)fenolun asetil xlorid ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasının optimal şəraitini əldə etmək üçün prosesin temperaturunun, reaksiyanın davam etmə müddətinin, ilkin reagentlərin mol nisbətlərinin əsas məhsulun çıxımına və prosesin seçiciliyinə təsiri tədqiq olunmuşdur.

4.2 Saylı şəkildə *p*-(1-MTSH)F-un AX ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının kinetik parametrlərdən asılılıq əyriləri verilmişdir.



**Şəkil 4.2. 2-Hidroksi-5(1-metilsikloheksil)asetofenonun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), vaxtdan (b) və mol nisbətlərindən (c) asılılıq əyriləri**

Şəkil 4.2-dən görünür ki, reaksiyanın temperaturu 120-dən 145°C-dək qaldırmaqla tsikloalkilasetofenonun çıxımı götürülmüş tsikloalkilfenola görə 61.7%-dək artır, bu zaman seçicilik 68.5-dən 90.3%-ə qədər artmış olur. Temperaturu 160°C-dək artırıqda əsas maddənin çıxımı 56.5, prosesin seçiciliyi isə 64.3%-ə qədər düşür. Əsas məhsulun çıxımının və prosesin seçiciliyinin aşağı düşməsinin səbbi yüksək temperaturda ilkin reagentlərin molekullarının kinetik enerjisinin yüksəlməsi və bu səbəbdən digər izomerlərin əmələ gəlməsi ilə izah edilir. Beləliklə, temperaturun 145-150°C-dən artıq olması ilə nəzərəcarpacaq dərəcədə müsbət nəticə əldə etmək olmur.

Məqsədli maddənin çıxımına, prosesin seçiciliyinə təsir göstərən əsas amillərdən biri reaksiyanın müddətidir. Reaksiyanın müddəti 20-60 dəqiqə arasında öyrənilmişdir. Şəkildən məlum olur ki, ilkin maddələrin kontakt vaxtını 45 dəqiqə qəbul etdikdə götürülən *para*-(1-metiltsikloheksil)fenola görə əsas maddənin çıxımı 61.7%, maddəyə görə prosesin seçiciliyi isə əsas 90.3% olur. Reaksiyanın müddətini artırır və azaltmaqla yüksək nəticə əldə etmək olmur.

Asilləşmə reaksiyasından əldə olunmuş əsas maddənin çıxımına təsir göstərən amillərdən digəri də reagentlərin mol nisbətləridir. Şəkildən məlum olur ki, (1-metiltsikloheksil)fenolun AX-ə mol nisbətini 1:2 qəbul etdikdə əsas maddənin çıxımı 61.7%, əsas maddəyə görə prosesin seçiciliyi isə 90.3% təşkil edir. Qarışıqda AX-in qatılığını artırıqda əsas maddənin çıxımının artırılması mümkündür. Ancaq bu iqtisadi baxımdan sərfəli deyil, eyni zaman da prosesin seçiciliyi əsas maddəyə 71%-ə qədər düşür. Səbəb ilkin reagentlərin bu qatılıqlarında başqa izomerlərin əmələ gəlməsi ilə izah edilir.

Beləliklə, *para*-(1-metiltsikloheksil)fenolun AX ilə  $ZnCl_2$  katalizatorundan istifadə etməklə asilləşməsi üçün aşağıdakı şərait lazımdır: temperatur –  $145^{\circ}C$ , vaxt - 45 dəqiqə, *p*-(1-MTSH)F:AX-ə mol nisbəti 1:2. Bu şəraitdə götürülən *para*-(1-metiltsikloheksil)fenola əsasən məqsədli məhsul - 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxımı 61.7%, əsas maddəyə əsasən prosesin seçiciliyi 90.3 % olmuşdur.

Aşağıda 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenonun  $ZnCl_2$  katalizatorundan istifadə etməklə alınması prosesinin mərhələli maddi balansı verilmişdir:

### I Asilləşmə

Götürülmüşdür :

	kütlə,q	kütlə,%
1. <i>para</i> -(1-MTSH)fenol	19.0	37.1
2. AX	15.7	30.7
3. ZnCl <sub>2</sub>	16.5	32.2
Σ	51.2	100.0

Alınmışdır:

1.Asilləşmə məhsulları + kat.	49.8	97.3
2.İtki	1.4	2.7
Σ	51.2	100.0

### II. Katalizatorun ayrılması

Götürülmüşdür :

1.Asilləşmə məhsulları + kat.	49.8	71.4
2.Su	20.0	28.6
Σ	69.8	100.0

Alınmışdır:

1.Asilləşmə məhsulları	33.3	47.3
2.Su+kat.	35.0	50.1
3.İtki	1.8	2.6
Σ	69.8	100.0

### III. Rektifikasiya

Götürülmüşdür :

- Asilləşmə məhsulları	33.0	100.0
Σ	33.0	100.0

Alınmışdır:

1. AX	5.4	16.3
-------	-----	------

2.	<i>para</i> -(1-MTH)fenol	8.6	26.1
3.	Mono-əvəzli asetofenon	15.3	46.4
4.	Yan məhsullar	0.9	2.7
5.	Qatranabənzər məhsullar	0.7	2.1
6.	İtki	2.1	6.4
<hr/>			
	Σ	33.0	100.0

#### IV. Kristallaşdırma

Götürülmüşdür :

1.	Mono-əvəzli asetofenon	15.3	59.8
2.	Etanol	9.6	40.2
<hr/>			
	Σ	24.9	100.0

Alınmışdır:

1.	Təmiz mono-əvəzli asetofenon	14.6	56.9
2.	Etanol (texniki)	10.0	41.9
3.	İtki	0.3	1.2
<hr/>			
	Σ	24.9	100.0

*para*-(1-Metilsikloheksil)fenol ilə  $ZnCl_2$  katalizatorundan istifadə etməklə asetil xloridin qarşılıqlı təsir reaksiyasının mərhələli maddi balansından məlum olur ki, asilləşmə məhsullarının qovulmasından sonra əldə edilmiş əsas maddə– 2-hidroksi-5(1-metilsikloheksil)asetofeno 15.3 q olur. Alınmış maddənin daha təmiz olması üçün etanol ilə yuyulur. Bu vaxt 14.6 q təmiz əsas maddə alınır ki, bu da ilkin xammala görə çıxımın 61.7% olduğunu əks etdirir. Asilləşmə məhsullarının qovulmasından 0.9 q yan maddə, 0.7 q qatranabənzər məhsullar alınır ki, bu da prosesin seçiciliyinin əsas maddəyə görə 90.3% olduğunu göstərir.

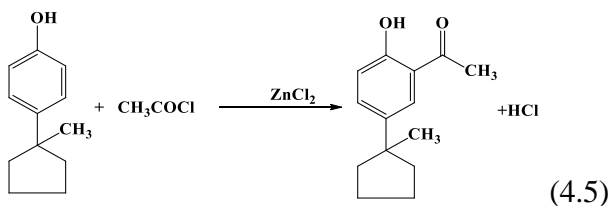
Məqsədli maddə qovulub təmizləndikdən sonra onun İQ və  $^1H$  NMR spektroskopik analizləri vasitəsilə quruluşları və fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuşdur.



Beləliklə, 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenonun strukturu təsdiq edilir.

#### 4.2.2. $ZnCl_2$ katalizatoru iştirakında *para*-(1-Metiltsiklopentil)fenolun asetil xlorid ilə asilləşmə reaksiyaları

$ZnCl_2$  katalizatorundan istifadə etməklə *para*-(1-metiltsiklopentil)fenolun ilə asetil xloridin asilləşmə reaksiyası aşağıda verilir:

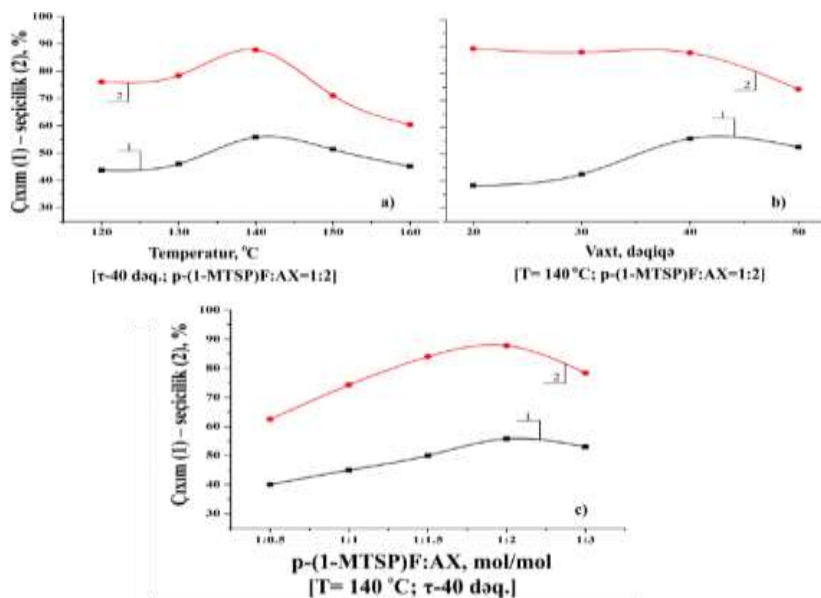


Reaksiya yuxarıda göstərilən metodika ilə aparılmışdır: 16.5 q (0.12 mol)  $ZnCl_2$  və 17.2 q (0.1 mol) *para*-(1-metiltsiklopentil)fenol kolbaya doldurulub qızdırılır. Qarışığın temperaturu  $90^\circ C$  olduqda onun üzərinə 12.0 q (0.2 mol) asetil xlorid damızdırılır və prosesin temperaturu  $120-160^\circ C$ -dək artırılır. Qarışdırılma prosesi 20-60 dəqiqə aparılır. Sonra alınmış qarışığı 10%-li xlorid turşusu ilə yuyulur və vakuumda qovulur. Daha sonra etil spirti ilə yuyulduqdan sonra kimyəvi quruluşu, fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilir [1].

*para*-(1-Metiltsiklopentil)fenolun AX-ilə asilləşmə prosesinin nəticələri şəkil 4.4 - də verilir.

4.4 Saylı şəkildən məlum olur ki, asilləşmənin temperaturunu reaksiyanın temperaturu  $120$ -dən  $140^\circ C$ -dək qaldırıldıqda əsas maddənin çıxımı  $43.7$ -dən  $55.8\%$ -dək, prosesin seçiciliyi  $76.1$ -dən  $87.8\%$ -dək yüksəlir. Temperaturun  $140^\circ C$ -dən yuxarı qaldırılması ilə əsas maddənin seçiciliyi və çıxımı aşağı düşür.

Əsas maddənin çıxımına götürülmüş xammalların təcrübə zonasındakı müddətinin də çox təsiri olur. Belə ki, reaksiyanın vaxtını 20 dəqiqə götürdükdə əsas çıxımı maddənin çıxımı 38.3, prosesdə seçicilik 89.3% olur. Prosesin vaxtının 40 dəqiqəyə qaldırılması ilə əsas maddənin çıxımı 55.8, prosesin seçiciliyi isə 87.8% olur; təcrübə müddətinin artırılması ilə əsas məhsulun çıxımı 52.6, seçicilik isə 74.2%-dək aşağı düşür. Bu şərait götürülən reagentlərin təcrübə zonasında artıq qalması ilə əsas məhsulun çıxımı və prosesin seçiciliyinin aşağı enməsi prosesində arzu olunmaz maddələrin yaranması ilə izah edilir. Asetofenonun çıxım və seçiciliyinə təsiri olan vacib amillərdən biri də götürülən reagentlərin mol nisbətləridir. 4.4. sayılı şəkildən məlum olur ki, (1- metilsiklopentil)fenolun AX-ə mol nisbəti 1:2 olduqda, əsas maddə yüksək səmərəli çıxım və seçiciliklə əldə edilir.



**Şəkil 4.4 Hidroksi-5(1-metilsiklopentil)asetofenonun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), vaxtdan (b) və mol nisbətlərindən (c) asılılıq qrafikləri**

Beləliklə,  $ZnCl_2$  katalizatorundan istifadə etməklə (1-metiltsiklopentil)fenolun AX ilə asilləşməsini aparmaq üçün səmərəli şərait əldə edilmişdir: temperatur -  $140^\circ C$ , reaksiya müddəti - 40 dəqiqə, *p*-(1-MTSP)F:AX mol nisbəti 1:2 olduqda götürülən *para*-(1-metiltsiklopentil)fenola əsas maddə - 2-hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenonun çıxımı 55.8, əsas maddəyə görə prosesin seçiciliyi 87.8% olur.

2-Hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenon reaksiya məhsullarından qovulub ayrıldıqdan sonra İQ- və  $^1H$  NMR spektrləri çəkilmiş kimyəvi quruluşları təsdiq olunmuşdur.

2-Hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenonun  $^1H$  NMR spektri sintez olunmuş əvvəlki asetofenonların spektrləri ilə üst-üstə düşür, lakin tsiklopentilin varlığı əks etdirən sürüşmə zolağı ayrıca müşahidə edilir.

Asetofenonun  $^1H$  NMR spektrində sinqlet  $-CH_3$  qrupu  $\delta=1.22$  m.h. sahəsində, isə doymuş karbohidrogen halqasının sinqleti  $\delta=1.77$  m.h. zolağındakı aşkar edilir. OH qrupunun protonu 5-6 m.h. sahəsindəki sinqletə uyğun gəlir. 1, 2, 4-əvəzli benzol halqası 6.87 m.h. sahəsində aşkar edilmişdir.

2-Hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenonun İQ spektrində *para*-əvəzlənmiş benzol 825, 1240, 1510, 1592, 1610  $cm^{-1}$  udulma sahəsinə, 3220  $cm^{-1}$ -dəki zolaq isə qrupuna təvafüq edir.

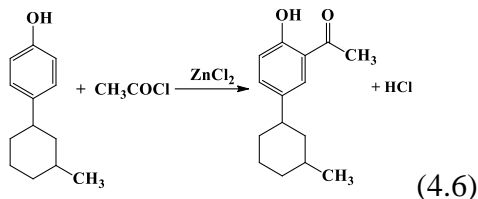
Beş halqalı tsiklopentil 2920, 2850  $cm^{-1}$ ; və  $CH_2$ -nin valent sürüşməsinə 1440  $cm^{-1}$  sahəsindəki udulma zolaqlarına uyğun gəlir. 1365 və 2940  $cm^{-1}$  zolaqları isə  $CH_3$  qrupuna uyğun gəlir. 1242, 1265, 1276 1335  $cm^{-1}$   $C(O)CH_2$  qrupunun  $C=O$  rabitəsinin udulma zolaqlarında, 1440, 1460  $cm^{-1}$  C-H rabitəsinin deformasiya rəqsi udulma zolaqlarına uyğundur.

Qeyd etmək olar ki, 2-hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenonun quruluşu tam sübut olunur.

Beləliklə, asetil xloridlə *para*-(1-metiltsiklopentil)fenolun  $ZnCl_2$  katalizatorundan istifadə etməklə asilləşməsindən məqsəдли məhsulun çıxımı 55.8%, prosesin seçiciliyi isə 87.8% müəyyən edilmişdir.

### 4.2.3. *para*-(3-Metiltsikloheksil)fenolun asetil xlorid ilə asilləşmə reaksiyaları

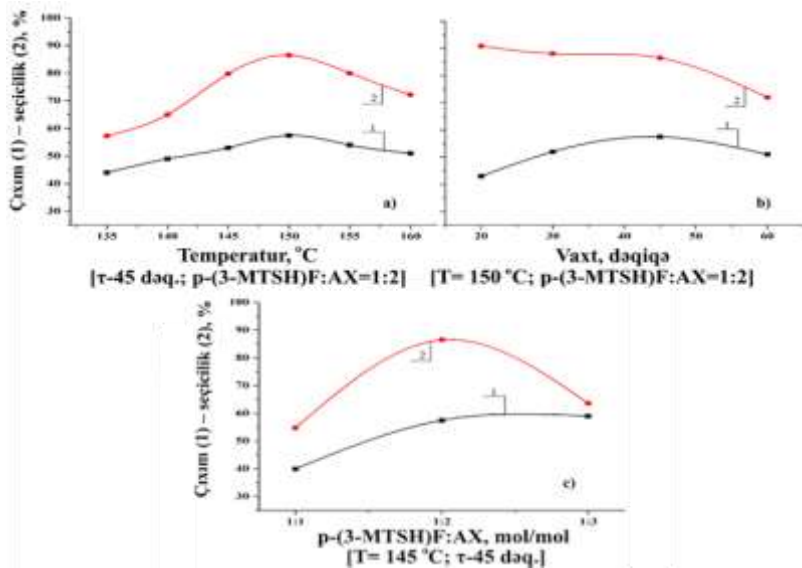
Asetil xloridin *para*-(3-metiltsikloheksil)fenol ilə  $ZnCl_2$  katalizatorundan istifadə etməklə qarşılıqlı təsir reaksiyasının tənliyi aşağıda verilir:



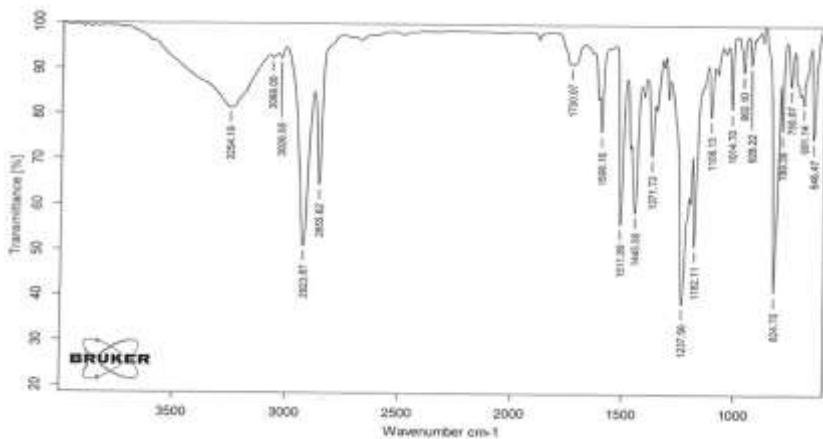
0.12 mol (16.5 q)  $ZnCl_2$  və 0.1 mol (19.0 q) *para*-(3-metiltsikloheksil)fenol üçboğazlı kolbaya doldurulur və qızdırılır. Qarışığın temperaturu  $100^\circ C$ -yə çatdıqda üzrərinə 0.2 mol (15.7 q) asetil xlorid damla-damla əlavə edilir və qarışığın temperaturu  $135-160^\circ C$ -dək artırılır. Qarışma 20-60 dəqiqə davam etdirilir. Alınmış məhsul 10%-li xlorid turşusu ilə yuyulur və aşağı təzyiqdə qovulur. Alınmış maddə etil spirti ilə təmizlənir və fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilir [1].

Reaksiya nəticəsində alınan 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxımının və prosesin seçiciliyinin təsir edən kinetik faktorlardan asılılıq əyriləri şəkil 4.5-də göstərilmişdir.

2-Hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofenonun şəkil 4.6-da verilmiş İQ-spektrinin nəticələri:  $691\text{ sm}^{-1}$  -  $CH_2$ -nin C-H rabitəsinin rəqsi,  $824\text{ sm}^{-1}$  - 1,2,4 əvəzlənmiş benzol halqası,  $750, 789\text{ sm}^{-1}$  - tsiklindəki C=C rabitəsi,  $1014, 1108, 3254\text{ sm}^{-1}$  - fenolun OH-ni əks etdirən valent və deformasiya rəqsləri,  $1182, 1237\text{ sm}^{-1}$  - Ar-C(O)-C- qrupunun C-C rabitəsi,  $1445, 1371, 2855, 2923\text{ sm}^{-1}$  -  $CH_2$  və  $CH_3$ -ə uyğun olan C-H rabitəsinin valent və deformasiya rəqsləri,  $1511\text{ sm}^{-1}$  - benzol halqası,  $1598\text{ sm}^{-1}$  - C=C əlaqəsi,  $3026\text{ sm}^{-1}$  - HC=CH-in sahələrində C-H rabitəsi,  $1730\text{ sm}^{-1}$  C=O-nun udulma sahələrində müşahidə edilir.



**Şəkil 4.5.** 2-Hidroksi-5(3-metilcikloheksil)asetofenonun çıxımı (1) və seçiciliyinin (2) temperatur (a), vaxt (b) və xammalların mol nisbətlərindən (c) asılılıq qrafikləri



**Şəkil 4.6.** 2-Hidroksi-5(3-metilcikloheksil)asetofenonun İQ-spektri

İntensivlik nisbətlərinə görə 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofenonun  $^1\text{H}$  NMR spektri 3:10:1:4 uyğun gələn dörd siqnalıdan ibarətdir.

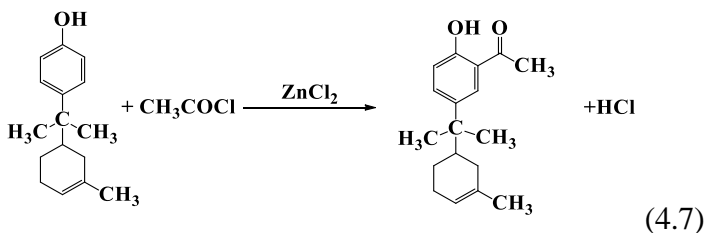
$\text{CH}_3$  qrupunun protonları 1.2 ppm sahəsində müşahidə olunur. İntensiv pik multiplət 1.5 ppm doymuş karbohidrogen halqasını əks etdirir. OH qrupunun protonu 5-6 ppm zolağındakı sinqlet şəklində əks olunur.

Beləliklə, (3-metiltsikloheksil)fenolun AX ilə  $\text{ZnCl}_2$ -dən katalizator kimi istifadə etməklə qarşılıqlı təsirdən tsikloalkilfenola görə 57.5% çıxımla 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofenon əldə edilir; asilləşmə prosesinin seçiciliyi bu zaman məqsədli maddəyə əsasən 86.5% olur.

#### 4.2.4. Asetil xloridlə *para*-(Metiltsikloheksenil-izopropil)fenolların qarşılıqlı təsir reaksiyaları

*para*-(Metiltsikloheksenil-izopropil)fenolların AX ilə reaksiyalarının tədqiqinə dipren əsaslı (tsikloalkil)fenolun AX ilə reaksiyasının misalında nəzərdən keçirək.

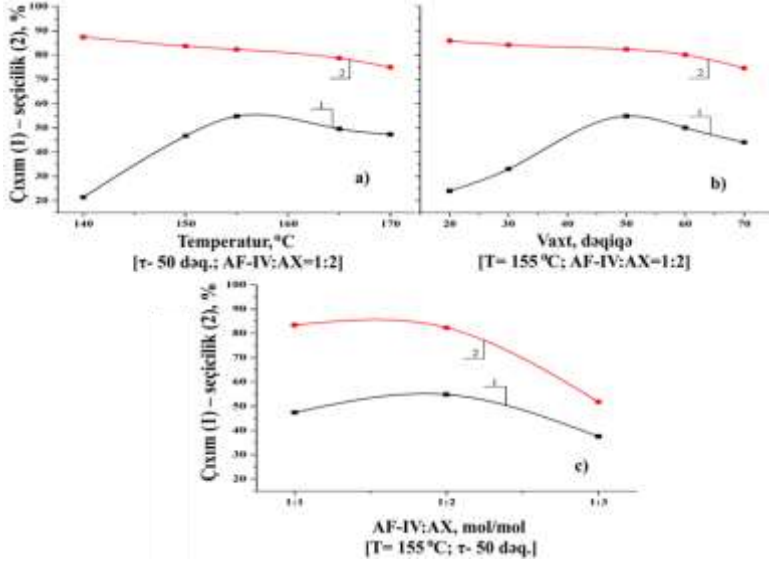
Dipren əsaslı tsikloalkilfenolun AX ilə  $\text{ZnCl}_2$  katalizatorundan istifadə etməklə asilləşməsinin tənliyi aşağıda verilmişdir:



Proses aşağıdakı kimi aparılır: 16.5 q (0.12 mol)  $\text{ZnCl}_2$  və 23.0 q (0.1 mol) DP əsaslı alınmış (3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol üçboğazlı kolbaya doldurub qızdırılır. Qarışığın temperaturu  $100^\circ\text{C}$  olduqda onun üzərinə hissə-hissə 15.7 q (0.2 mol) AX əlavə edilir. Asetil xlorid əlavə olunub qurtardıqdan sonra qarışığın temperaturu  $120\text{-}160^\circ\text{C}$ -dək artırılır və proses 20-

60 dəq. Davam etdirilir; alınmış məhsul 10%-li xlorid turşusu ilə yuyulur və aşağı təzyiqdə qovulur. Alınmış məhsul etil spirtində yuyulduqdan sonra xassələri təyin edilir [1].

4.7 Saylı şəkildə dipren əsaslı əsas maddənin çıxımı (1) və seçiciliyin (2) kinetik faktorlardan asılılıq əyriləri göstərilmişdir.



**Şəkil 4.7. DP əsaslı asetofenonun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), vaxtdan (b) və ilkin reagentlərin mol nisbətlərindən (c) asılılıq əyriləri**

4.7 Saylı şəkildən görünür ki, AX-ilə *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun ZnCl<sub>2</sub> iştirakında reaksiyasının yüksək səmərəli çıxımı və seçiciliyinə nail olmaq üçün temperaturu 140-170°C, vaxtı 20-70 dəq., tsikloalkilfenolun AX-ə mol nisbəti 1:1÷3 arasında araşdırılmışdır. Asilləşmənin temperaturu 140°C götürdükdə əsas maddənin çıxımı *para*-(tsikloalkil)fenola görə 21.4, seçiciliyi 87.4% (əsas maddəyə görə) olur. Prosesin temperaturu 150-dən 155°C-dək artırıldıqda əsas maddənin çıxımı 46.7-dən 54.8%-dək artır. Bu şəraitlə prosesin seçiciliyi 83.7-

82.3% arasında olur. Şəkildən aydın olur ki, asilləşmənin temperaturunu 165-170°C-yə qaldırmaqla əsas maddənin çıxımı 49.6-47.3%, seçicilik isə 78.7-75.0%-ə kimi aşağı düşür. Bu şərait temperaturun artırılması ilə molekul daxili xaosit hərəkət – kinetik enerjisi artır. Bu səbəbdən yuxarı temperaturlarda tsikloalkilfenolların başqa izomerlərinin yaranması ehtimalı artır və sonda əsas maddənin çıxımı və seçiciliyi aşağı düşür. Şəkildən aydın olur ki, əsas maddənin tsikloalkilfenola görə yüksək çıxımın 54.8 və seçiciliyini – 82.3% (əsas maddəyə görə) əldə olunması üçün AX ilə tsikloalkilfenolun asilləşməsini aparmaq üçün prosesin temperaturunu 150°C qəbul etmək lazımdır.

4.7 Saylı şəkildən görünür ki, AX ilə *para*-(3-metilsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun  $ZnCl_2$  katalizatorundan istifadə etməklə reaksiyanın vaxtını 20-40 dəq. götürdükdə əsas maddənin çıxımı 24.7-42.3%, seçicilik müvafiq olaraq 85.8 – 83.3% arasında olur; reaksiyanın vaxtını 50 dəqiqə qəbul etdikdə isə əsas maddənin çıxımı 54.8, seçiciliyi 82.3% olur. Prosesin vaxtını 60-70 dəqiqə artırmaqla səmərəli nəticə əldə etmək olmur. Bu vaxt əsas maddənin çıxımı 44.0-51.2, seçicilik isə 74.6–80.0%-ə qədər düşür. Beləliklə, asilləşmə prosesinin vaxtının 50 dəq. qəbul olunması daha məqsəduyğundur.

4.7 Saylı şəkl (c) qrafiklərindən görünür ki, AX-in dipren əsaslı tsikloalkilfenola asetil xloridə mol nisbətini 1:1 götürülməsi ilə əsas maddənin çıxımı 47.7, seçicilik isə 83.4% olur. AX-in qatılığını 2 dəfəyə qədər artıraraq ilkin reagentlərin mol nisbətini 1:2-ə qaldırıqda əsas maddənin çıxımı 54.8, seçicilik 82.3% olur. Xammallar qarışığında AX-in miqdarını 3 dəfə artırmaqla əsas maddənin çıxım və seçiciliyi çox aşağı düşür: uyğun olaraq 37.5 və 51.8%. Bu AX-in ilkin xammallarda 3 dəfə çox götürülməsi ilə di-əvəzli tsikloalkilasetofenonun alınması ilə izah edilir. Yekunda belə qənaətə gəlinir ki, əsas maddənin yüksək çıxımı və seçiciliyinə nail olmaq üçün *para*-(tsikloalkil)fenolun AX-ə mol nisbətini 1:2 qəbul edilməsi ən səmərəli variantdır.

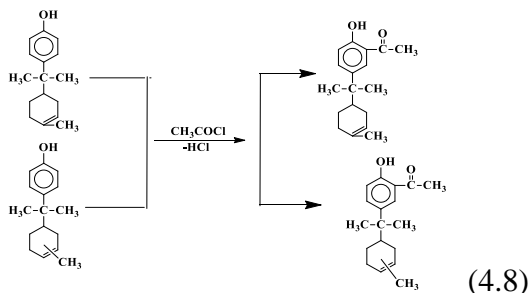
Nəhayət, *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun AX-ilə ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru götürməklə asilləşmə prosesini aparması üçün aşağıdakı şərait daha münasibdir: temperatur 155°C, vaxt 50 dəqiqə, tsikloalkilfenolun AX-ə nisbəti 1:2 mol. Bu şəraitdə əsas maddənin çıxımı 54.8, seçicilik isə 82.3% olur.

2-Hidroksi-5(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)asetofenonun İQ spektrində göstərilən zolaqlar müşahidə edilmişdir: 719 sm<sup>-1</sup> sahəsində göstərilən CH<sub>2</sub>- qrupunun C-H rabitəsi, 825 sm<sup>-1</sup> – 1,2,4 əvəzli benzol halqası, 752 , 790 sm<sup>-1</sup> tsiklik halqadakı C=C əlaqəsi, 1014 , 1107 , 3270 sm<sup>-1</sup> fenolun OH-nin deformasiya və valent rəqsləri, 1181 ,1238 sm<sup>-1</sup>-də Ar-C(O)-C-nin C-C rabitəsi, 1453, 1372, 2862, 2921, 2943 sm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub> və CH<sub>3</sub> fraqmentlərinin C-H rabitəsi, 1510 sm<sup>-1</sup>-də benzol halqası, 1596, 1611 sm<sup>-1</sup> C=C rabitəsi, 3024 sm<sup>-1</sup>- HC=CH-nin C-H əlaqəsi, 1734 sm<sup>-1</sup> C=O qrupu.

2-Hidroksi-5(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)asetofenonun <sup>1</sup>H NMR spektri əsas nisbətlərinə görə dörd signalı əhatə edir. 1.2 ppm zolağında sinqlet CH<sub>3</sub> fraqmentinin protonlarına təvafüq edir. İntensiv pik multiplət (δ = 1.77 ppm) 1.5 ppm doymuş karbohidrogenin mövcudluğunu göstərir. OH fraqmentinin protonu 5-6 ppm zolağında sinqlet ilə əks edilir.

DPT və İTSD əsaslı *para*-tsikloalkilfenolların da eyni ilə AX-ilə reaksiyaları tədqiq edilmişdir.

Asilləşmə yuxarıda qeyd olunan metodla aparılırmışdır. Asilləşmə üçün götürülən reagentlərin miqdarları yuxarıda göstərilən təcrübələrdəki miqdarlara uyğundur.



Kinetik amillərin asilləşmə prosesində alınan məhsullarını çıxımına təsirinin tədqiqi nəticəsində *para*-(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun AX-ilə ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru istifadə etməklə asilləşməsinin həyata keçirilməsi üçün optimal şərait əldə olunmuşdur: temperatur – 160°C, vaxt – 60 dəqiqə, tsikloalkilfenolun AX-ə mol nisbəti 1:2. Bu şəraitdə tsikloalkilfenola görə əsas maddə – 2-hidroksi-5(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)asetofenonun çıxımı 46.0, seçicilik əsas maddəyə görə 78.7% olur.

Həmçinin AX-in *para*-[(3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)]-fenol ilə reaksiyasına kinetik parametrlərin – vaxt, temperatur, ilkin xammalların nisbətlərinin təsiri araşdırılmışdır. Asilləşmə reaksiyası üçün optimal şərait tapılmışdır: temperatur – 155°C, prosesin vaxtı – 55 dəqiqə, tsikloalkilfenolun AX-ə mol nisbəti 1:2. Bu şəraitdə götürülən tsikloalkilfenola əsasən əsas maddənin - 2-hidroksi-5-[(3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)]asetofenonun çıxımı 48.1, əsas məhsula görə seçicilik isə 81.5% olur.

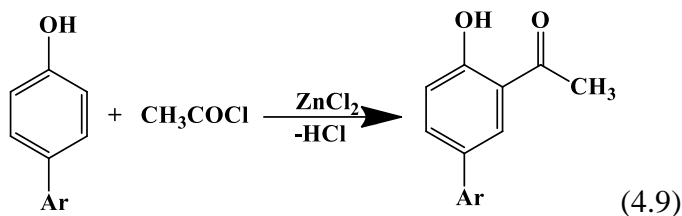
2-Hidroksi-5[3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]asetofenon-lar aşağı təzyiqdə qovulduqdan sonra NMR və İQ spektrləri çəkilmiş, kimyəvi quruluşları və digər göstəriciləri təyin olunmuşdur.

DPT və İTSD-in AX-ilə qarşılıqlı təsirdən alınmış tsikloalkilasetofenonların NMR və İQ spektrləri DP əsaslı tsikloalkilasetofenonun spektrlərinə uyğun gəlir.

Nəticədə, AX-in *para*-[3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]-fenollar ilə ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru iştirakında asetil asilləşməsi nəticəsində 46.0-54.8% çıxımla 2-hidroksi-5[3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]asetofenonlar sintez olunmuşdur. Bu zaman əldə olunmuş *para*-tsikloalkilasetofenonların əsas maddəyə əsasən görə seçicilikləri də aşağı olmuşdur: 78.7-82.3%.

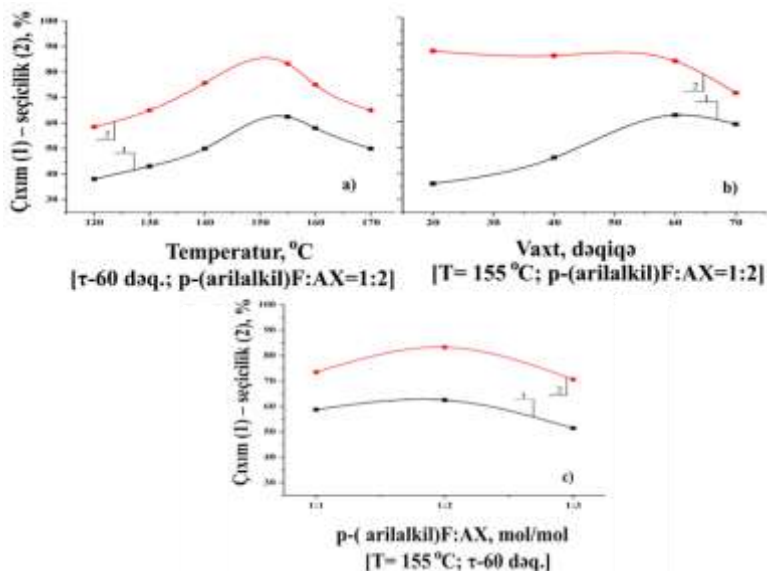
#### **4.2.5. Asetil xlorid ilə *para*-(arilalkil)fenolun asilləşmə reaksiyaları**

Aşağıda AX-in *para*-arilalkilfenol ilə ZnCl<sub>2</sub> katalizatorundan istifadə etməklə asilləşmə reaksiyası verilir:



0.1 mol (20.0 q) arilalkilfenol və 0.12 mol (16.5 q) ZnCl<sub>2</sub> kolbaya əlavə olunub qızdırılır. Reaksiyanın temperaturu 100°C-ə çatdıqda onun üzərinə 0.2 mol (15.7 q) AX əlavə edilir və temperatur 120-160°C-dək artırılır. Təcrübə 20-80 aparılır. Alınmış məhsul 10%-li xlorid turşusu ilə yuyulur və aşağı təzyiqdə qovulur. Əsas maddə etil spirti ilə təmizlənir və fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilir.

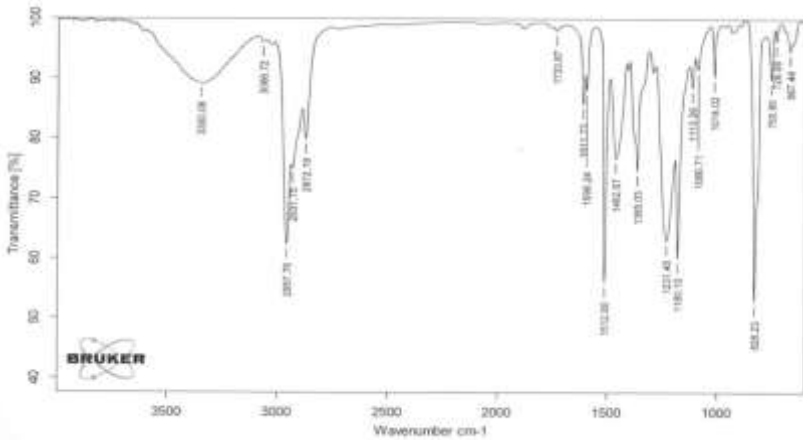
AX-in arilalkilfenol ilə katalitik asilləşməsinin nəticələri 4.8 sayılı şəkildə əks olunmuşdur.



Şəkil 4.8. 2-Hidroksi-5(arilalkil)asetofenonun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b) və xammalların mol nisbətlərindən (c) asılılıq qrafikləri

4.8 Sayılı şəkildən görünür ki, AX-in *p*-(arilalkil)fenol ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru iştirakında qarşılıqlı təsir reaksiyasını aparmaq üçün göstərilən şərait lazımdır: prosesin vaxtı– 60 dəqiqə, temperatur–155 °C, arilalkilfenolun AX-ə mol nisbəti– 1:2 . Bu şəraitdə əsas maddənin çıxımı arilalkilfenola görə 62.5, əsas maddəyə görə prosesin seçiciliyi isə 83.3% olur.

4.9 Sayılı şəkildə 2-hidroksi-5(arilalkil)asetofenonun İQ-spektrinin nəticələri göstərilmişdir: 750, 667 sm<sup>-1</sup> - mono əvəzlənmiş benzol halqası, 828 sm<sup>-1</sup> - 1,2,5 əvəzli benzol halqası, 752, 790 sm<sup>-1</sup> - benzolun C=C əlaqəsi, 1014, 1086, 1113, 1180, 3350 sm<sup>-1</sup> - fenolun OH-i ilə üst-üstə düşən valent və deformasiya rəqsləri, 1231 sm<sup>-1</sup> - Ar- C(O)-C- qrupuna aid C-C əlaqəsi, 1365, 1462, 2872, 2931, 2957 sm<sup>-1</sup> - CH<sub>2</sub> və CH<sub>3</sub> fraqmentlərinə uyğun olan C-H əlaqələri, 1512-1596 sm<sup>-1</sup> - benzol nüvəsi, 1611 sm<sup>-1</sup> - benzolun C=C əlaqəsi, 3066 sm<sup>-1</sup> -HC=CH- fraqmentinin C-H əlaqəsi , 1733 sm<sup>-1</sup> - C=O fraqmenti.



**Şəkil 4.9 2-Hidroksi-5(arilalkil)asetofenonun İQ-spektri**

Nəticədə, AX ilə arilalkilfenol ilə katalizator kimi ZnCl<sub>2</sub> istifadə etməklə qarşılıqlı təsirindən arilalkilfenola görə 62.5% çıxıma və əsas maddəyə görə 87.8% seçiciliyə nail olunmuşdur.

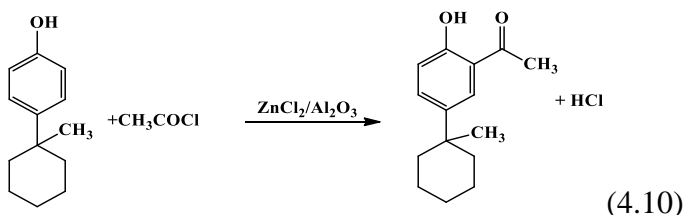
### 4.3. *para*-Tsikloalkilfenolların $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -üzərinə hopdurulmuş dispers $\text{ZnCl}_2$ katalizatoru iştirakında AX ilə asilləşmə reaksiyaları

Əvvəlki fəsildə, AX ilə alkilfenolların  $\text{ZnCl}_2$  katalizatorundan istifadə etməklə reaksiyalarının tədqiqindən, müxtəlif kinetik amillərin əsas maddələrin çıxımlarına təsirinin tədqiqindən bəhs edilmişdir. Tədqiqatlar göstərir ki, bu şəraitdə alınan əsas maddələrin çıxımları o qədər çox olmur [1].

2-Hidroksi-5(metiltsikloalkil)asetofenonların səmərəli çıxımla və üsul ilə əldə olunmasını təmin etmək üçün asilləşmə üçün yeni katalizator işlənilib hazırlanmışdır. Asilləşmənin  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  üzərinə hopdurulmuş dispers  $\text{ZnCl}_2$  katalizatorundan istifadə etməklə aparılması təklif edilir. Katalizatorun hazırlanması IV fəslin əvvəlində öz əksini tapmışdır.

#### 4.3.1. *para*-(1-Metiltsikloheksil)fenolun $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ üzərinə hopdurulmuş dispersləşdirilmiş $\text{ZnCl}_2$ katalizatorundan istifadə etməklə asetil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları

Asilləşmə reaksiyası verilmiş sxem üzrə gedir:

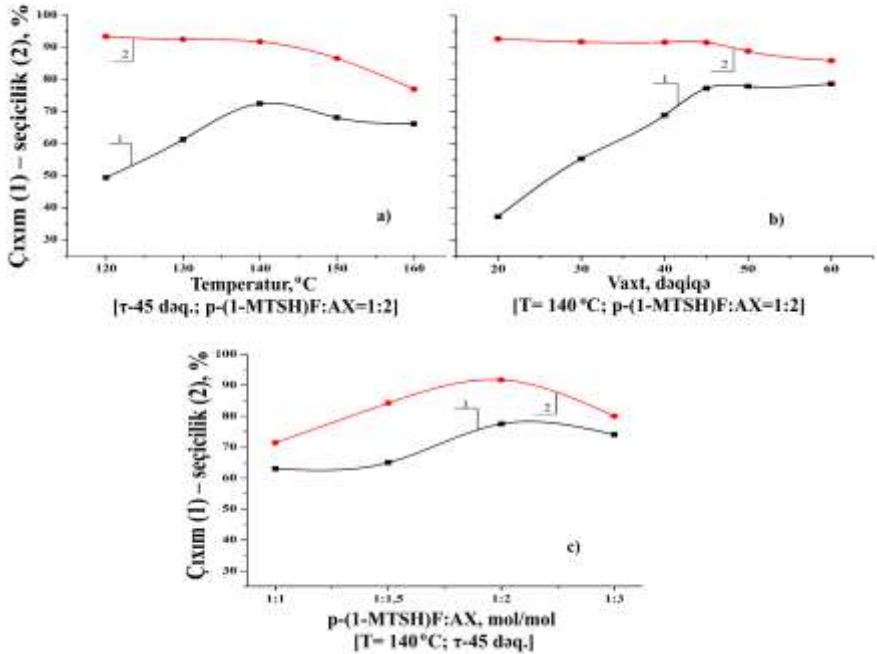


Asilləşmə prosesi yuxarıda verilən metodikaya əsasən aparılmışdır: kolbaya 0.1 mol (19.0 q) (1-metiltsikloheksil)fenol və 10q  $\text{ZnCl}_2/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatoru (20%-li) əlavə edilib qızdırılır.

Qarışıqın temperaturu  $90^{\circ}\text{C}$ -ə qədər qaldırdıqdan sonra onun üzərinə  $0.2\text{mol}$  ( $15.7\text{q}$ ) asetil xlorid damcı qıfı vasitəsilə. Xammalların qarışma prosesi  $20\text{-}60$  dəq. davam edir. Sonra qarışıq katalizatorundan ayrılır və rektifikasiya edilir. Əvvəlcə atmosfer təzyiqində reaksiyaya girməyən AX, sonra vakuumda ( $10\text{ mm c.st.}$ ) reaksiyadan qayıdan *para*-(1-metiltsikloheksil)fenol və əsas maddə ayrılır [1].

AX-in 1-metiltsikloheksilfenolun ilə  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  üzərinə hopdurulmuş dispers  $\text{ZnCl}_2$  ( $20\%$ ) katalizatorundan istifadə etməklə reaksiyanın nəticələri şəkil 4.10-da verilmişdir.

4.10 Saylı şəkildən məlum olur ki, asilləşmə prosesinin temperaturunu  $120\text{-}d\text{ən } 140^{\circ}\text{C}$ -ə qədər qaldırmaqla (1-metiltsikloheksil)fenola görə əsas maddənin çıxımı  $49.3\text{-}d\text{ən } 77.4\%$ -ə qədər yüksəlmiş, seçicilik  $93.3\text{-}91.7\%$  olmuşdur. Prosesin temperaturunun  $150\text{-}160^{\circ}\text{C}$ -ə qədər artırılmaqla əsas maddənin çıxımı  $66.1$ , prosesin seçiciliyi  $86.5\text{-}d\text{ən } 76.8\%$ -ə qədər aşağı enir. Bu prosesin temperaturunun  $140^{\circ}\text{C}$ -dən yuxarı hədlərində reaksiyada olan ilkin reagentlərin kinetik enerjilərinin yüksəlmədi və sonda alınmış məhsulların tərkibində başqa izomerlərin yaranması ilə izah edilir. Əsas maddənin sərfəli çıxımını əldə etmək üçün ilkin reagentlərin katalizatorlarla görüşmə vaxtlarının təsiri də böyükdür. 4.10 Saylı şəkildə (b) məlum olur ki, asilləşmə vaxtının  $20\text{-}45$  dəqiqə intervalında əsas maddənin çıxımı  $37.3\text{-}d\text{ən } 77.4\%$ -ə qədər yüksəlir, prosesin seçiciliyi  $92.8\text{-}d\text{ən } 91.7\%$ -dək azalır. İlkin reagentlərin görüşmə vaxtını  $60$  dəq. artırırdıqda əsas maddənin çıxımı  $1.4\%$ -ə qədər yüksəli. Əsas maddənin çıxımının cüzi artımına görə reaksiyanın müddətinin artırılması əlverişli hesab edilmir.



**Şəkil 4.10. 2-Hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) reaksiyanın temperaturundan (a), müddətindən (b) və xammalların mol nisbətindən (c) asılılıq qrafikləri**

Odur ki, AX-in (1- metiltsikloheksil)fenol ilə asilləşmə reaksiyasının vaxtı 45 dəq. qəbul olunur. Şəkildən görünür ki, (1-metiltsikloheksil)fenolun AX-ə mol nisbəti 1:2 qəbul edildikdə əsas maddənin çıxımı 77.4, 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenona görə seçicilik isə 91.7% olur. Reaksiya zamanı ilkin reagentlərin digər qatılıqlarında əsas maddənin çıxımı yüksək olur.

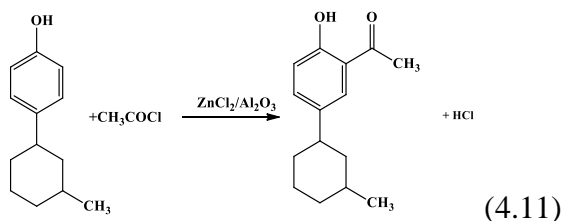
(1-Metiltsikloheksil)fenolun  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl<sub>2</sub> (20%) iştirakında AX-ilə reaksiyasının aparılması üçün optimal şərait əldə olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, kinetik amillərin tapılmış qiymətlərində – 140 °C – temperatur, 45 – vaxt, 1:2 – p-(1-MTSH)F:AX-ə nisbətində, götürülən p-(1-

MTSH)F-a əsasən əsas maddə – 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxımı – 77.4%, seçicilik isə əsas maddəyə görə – 91.7% olur.

(1-Metiltsikloheksil)fenolun dispersləşdirilmiş  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl<sub>2</sub> (20%) katalizatoru iştirakında AX-İlə asilləşmə reaksiyalarından əldə olunmuş 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenonun <sup>1</sup>H NMR və İQ spektrləri, element tərkibləri, fiziki-kimyəvi göstəriciləri qabaq ki yarım fəsildə verilmiş xassələrə uyğun gəlir.

#### 4.3.2. *para*-(3-Metiltsikloheksil)fenolun $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispersləşdirilmiş ZnCl<sub>2</sub> katalizatorundan istifadə etməklə asetil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları

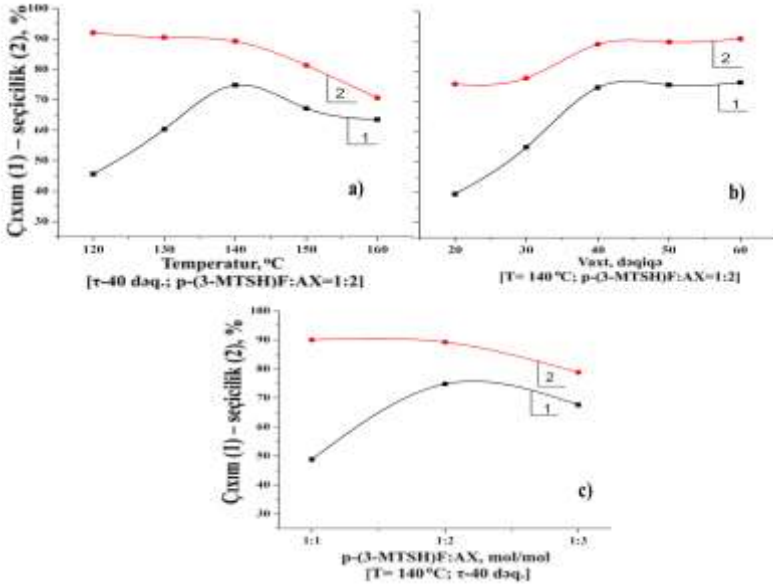
Asilləşmə aşağıdakı sxem üzrə gedir:



(3-Metiltsikloheksil)fenol ilə AX-in 20%-li ZnCl<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iştirakında asilləşməsi aşağıdakı üsul ilə aparılır: kolbaya 0.1 mol (19.0 q) (3-metiltsikloheksil)fenol və 10q ZnCl<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20%) katalizatoru doldurulub qızdırılır. Qarışığın temperaturu 90 °C-ə yüksəldikdə üzərinə damcı qıfı vasitəsilə 0.2 mol (15.7 q) AX damızdırılır. Qarışma 20- 60 dəq. davam etdirilir. Alınmış maddə katalizatorundan süzülərək ayrılır və qovulur. Atmosfer təzyiqində qayıdan AX, daha sonra isə izafi təzyiqdə reaksiyadan qayıdan (3-metiltsikloheksil)fenol və əsas maddə ayrılır [1].

*para*-(3-Metiltsikloheksil)fenol ilə AX-in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərinə

hopdurulmuş 20% dispersləşdirilmiş  $ZnCl_2$  katalizatorundan istifadə etməklə reaksiyalarının nəticələri şəkil 4.11-də əks olunmuşdur.



**Şəkil 4.11. 2-Hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxımı (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b) və ilkin reagentlərin mol nisbətindən (c) asılılıq qrafikləri**

4.11 Sayılı şəkildəki göstəricilərin analizi göstərir ki, asilləşmə prosesinin temperaturu (a-əyrisi) 140°C olduqda *p*-(3-MTSH)F-a görə əsas maddənin çıxımı 74.8%, seçiciliyi 89.2% olur. Prosesin temperaturunun 120- 130°C hədlərində əsas maddənin çıxımı 45.6-60.3, seçiciliyi 92.0-90.5% təşkil edir. Asilləşmənin temperaturunu 150-160°C-dək artırmaqla 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxımı 67.2-63.5, seçiciliyi 81.3-70.6% olur. Nəhayət belə qərara gəlmək olur ki, (3-metiltsikloheksil)fenol ilə dispers 20%-li  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ -dən istifadə etməklə AX-lə asilləşmə prosesinin temperaturunu 140°C götürülməsi

məsləhətdir. Asilləşmə prosesi üçün götürülmüş reagentlərin reaksiya zonasında qalması vaxtı da vacib kinetik parametrlərdən sayılır. Şəkildən (b-əyrisi) görünür ki, prosesin vaxtını 20-40 dəqiqə götürməklə əsas maddənin çıxımı 39.4-dən 74.8%-dək artır. Asilləşmənin müddətini 50-60 dəqiqə artırmaqla əsas maddənin çıxımı 75.7-76.5% olur. Reaksiyanın vaxtını artırmaqla əsas maddənin çıxımının 2-3% yüksəlməsinə nail olmaq əmərlə hesab oluna bilməz.

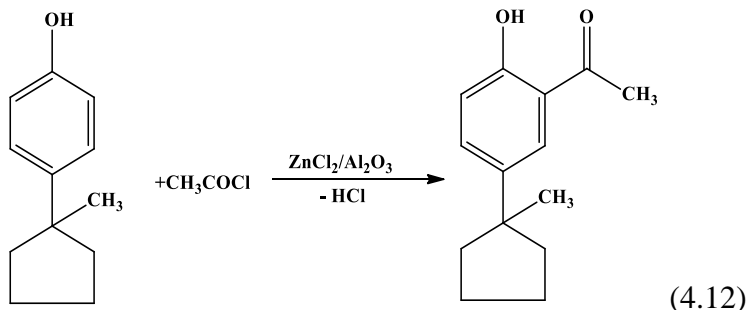
Bu iqtisadi, həm də texnoloji baxımdan sərfəli deyil. Bu səbəbdə AX ilə *para*-(3-metiltsikloheksil)fenolun asilləşməsinin müddətinin 40 dəqiqə olması daha səmərəlidir. Şəkil 4.11-ə (c) görə görmək olar ki, *p*-(3-MTSH)F-un AX-ə mol nisbətini 1:2 götürdükdə əsas maddənin çıxımı – 74.8, seçiciliyi 89.2% olur, bu da yüksək nəticə hesab oluna bilər. İlk reagentlərin mol nisbəti 1:1 olduqda əsas maddənin çıxımı – 48.8, *p*-(3-MTSH)F-un AX-ə 1:3 mol nisbətində isə əsas maddənin çıxımı – 67.6, seçiciliyi 78.8% olur.

Nəticədə, (3-metiltsikloheksil)fenolun 10 q -  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərində hopdurulmuş 20% dispersləşdirilmiş ZnCl<sub>2</sub> katalizatorundan istifadə etməklə asilləşmə reaksiyalarının aparılmaq üçün sərfəli şərait müəyyən olunmuşdur: temperatur -140°C, vaxtı – 40 dəq., *p*-(3-MTSH)F-un AX-ə mol nisbəti – 1:2. Bu şəraitdə əsas maddənin çıxımı (3-metiltsikloheksil)fenola görə 74.8%, seçiciliyi əsas maddəyə – 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofenona əsasən 89.2% olur.

2-Hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofenonun <sup>1</sup>H NMR və İQ spektrləri 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenonun spektrləri ilə uyğun gəlir.

### 4.3.3. (1-Metiltsiklopentil)fenolun $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl<sub>2</sub> iştirakında AX-ilə asilləşmə reaksiyaları

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:

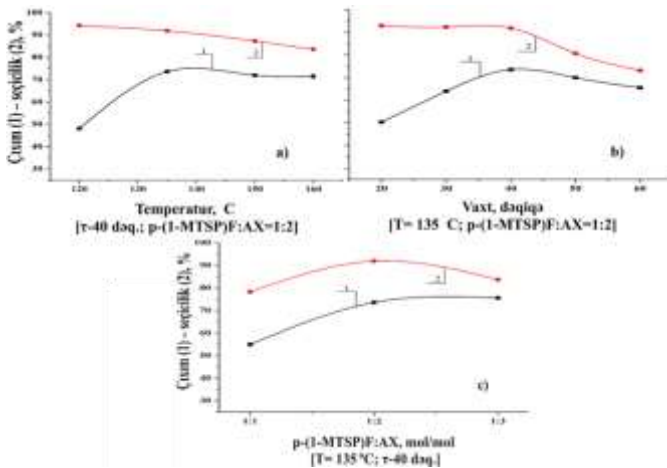


Proses yuxarıda göstərilən metod ilə aparılmışdır: kolbaya 0.1 mol (17.2 q) (1-metiltsiklopentil)fenol və katalizator kimi 10q ZnCl<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20%) doldurulub qızdırılır. Prosesin temperaturu 90°C olduqda onun üzərinə damcı qığı vasitəsilə 0.2 mol (15.7 q) AX əlavə edilir. Qarışdırma 20-60 dəq. davam etdirilir. Alınmış maddə katalizatordan süzülərək ayrılır və rektifikasiya edilir. Əvvəlcə atmosfer təzyiqində prosesdən qayıdan AX, sonra izafi təzyiqdə (10 mm c.st.) qayıdan *para*-(1-metiltsiklopentil)fenol və əsas maddə ayrılır.

Dispers ZnCl<sub>2</sub> hopdurulmuş  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dan istifadə olunmaq-la AX-ilə asilləşmənin nəticələri şəkil 4.12-də təsvir olunmuşdur.

4.12 Saylı şəkildən məlum olur ki, (1-metiltsiklopentil)fenol ilə AX-in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl<sub>2</sub> iştirakında asilləşmə prosesinin temperaturunu 120-dən 135°C-ə qədər qaldırmaqla *p*-(1-MTSP)F-a görə əsas maddənin çıxımı 48.1-dən 73.5%-ə qədər artır. Asilləşmə temperaturunun növbəti 150-160°C-ə qədər artımlarında əsas maddənin çıxımı 72.0-71.5%-ə qədər aşağı enir. Bu temperaturda əsas maddəyə görə 87.3-83.6%

prosesin seçiciliyinə nail olunur. Reaksiyanın temperaturunu artırmaqla əsas maddənin çıxımı və prosesin seçiciliyinin aşağı enməsi reaksiya zamanı arzuolunmaz maddələrin əmələ gəlməsi ilə izah edilir. AX-in *para*-(1-metiltsiklopentil)fenol ilə asilləşməsinin aparılmasında ilkin reagentlərin görüşmə vaxtının həlledici rolu var. Belə ki, asilləşmə prosesinin vaxtını 20-dən 40 dəqiqəyə qaldırırdıqda əsas maddənin çıxımı 50.3-dən 73.6%-dək artır. İlkin reagentlərin görüşmə vaxtını 50-60 dəqiqəyə qədər qaldırırdıqda əsas maddənin çıxımı 80.7%-dək, seçicilik 93.6-dən 91.9%-ə qədər enir. Bunun səbəbi reaksiya vaxtının artması ilə reaksiya məhsullarının tərkibində başqa izomerlərin yaranması ilə izah edilir. Əsas maddənin çıxımına təsir göstərən amillərdən biri də reaksiya zamanı istifadə olunan ilkin reagentlərin mol nisbətləridir. 4.12 Sayılı şəkildən görünür ki, (1- metiltsiklopentil)fenolun AX-ə 1:2 mol nisbətində *p*-(1-MTSP)F-a görə əsas maddənin çıxımı 73.6%, seçicilik isə 91.9% olur. İlkin xammalların ümumi qarışıqda qatılıqlarının başqa qiymətlərində yüksək nəticə əldə etmək olmur.

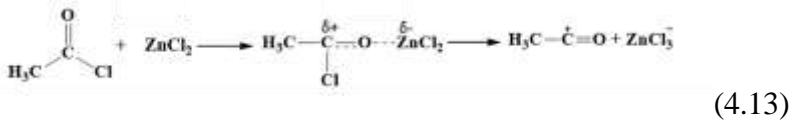


**Şəkil 4.12. 2-Hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenonun çıxımı (1) və seçiciliyinin (2) temperatur (a), reaksiyanın müddəti (b) və ilkin reagentlərin mol nisbətlərindən (c) asılılıq qrafikləri**

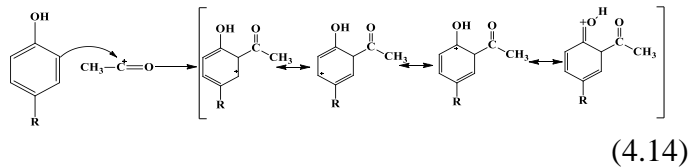
Nəticədə, AX-in (1-metiltsiklopentil)fenol ilə  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərinə hodurulmuş dispers ZnCl<sub>2</sub> iştirakında asilləşmə prosesi üçün optimal şərait əldə olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, asilləşmə prosesinin temperaturu 135°C, vaxtı 40 dəqiqə, *p*-(1-MTSP)F-un asetil xloridə 1:2 mol nisbətində götürülən *p*-(1-MTSP)F-a görə əsas maddənin çıxımı 73.6%, əsas maddəyə görə prosesin seçiciliyi 91.9% olur. 2-Hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenonun fiziki-kimyəvi göstəriciləri, İQ və <sup>1</sup>H NMR spektrləri, element tərkibləri öncəki yarımfəsildə göstərilmiş metiltsiklopentilasetofenona aid göstəricilərlə uyğun gəlir.

Ədəbiyyat istinadlarına əsaslanaraq tsikloalkilfenolların ZnCl<sub>2</sub> katalizatorundan istifadə etməklə asetil xlorid ilə asilləşmə prosesinin ehtimal edilən mexanizmi verilmişdir.

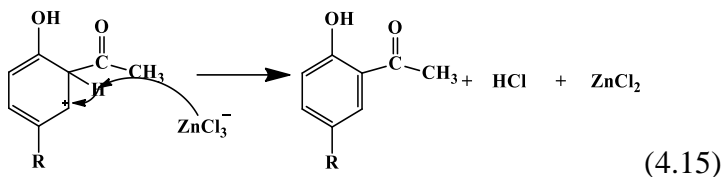
İlkin mərhələdə AX ZnCl<sub>2</sub> ilə reaksiyasından asilium ionu yaranır:



Növbəti mərhələdə benzol nübəsinin elektrofil təsirindən asilium ionu və benzol nüvəsi kompleksi əmələ gətirir. Sonra asilium ionu sabitləşir. bu zaman yeni birləşmə yaranmır. Məhsulun aktivliyinin azalması elektrofilin təsiri olsa da növbəti mərhələlərə təsir göstərmir.



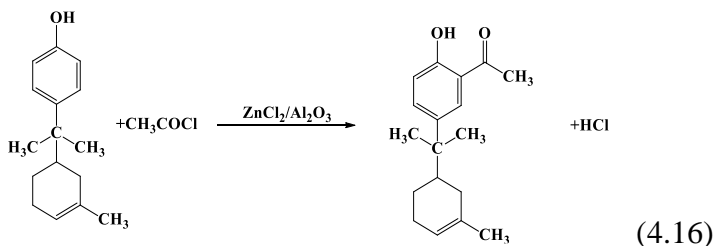
Sonuncu mərhələdə alınmış kompleksin yenidən benzol nüvəsinə birləşməsi üçün proton onu tərk edir.



Bu mərhələdə  $[\text{ZnCl}_3]^-$  benzol nüvəsindən protonu çıxararaq nüvənin aromatikliyini artırır və prosesin son məhsulu asetofenon yaranır [1].

#### 4.3.4. AX-in *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol ilə dispers $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzərinə hopdurulmuş $\text{ZnCl}_2$ katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyaları

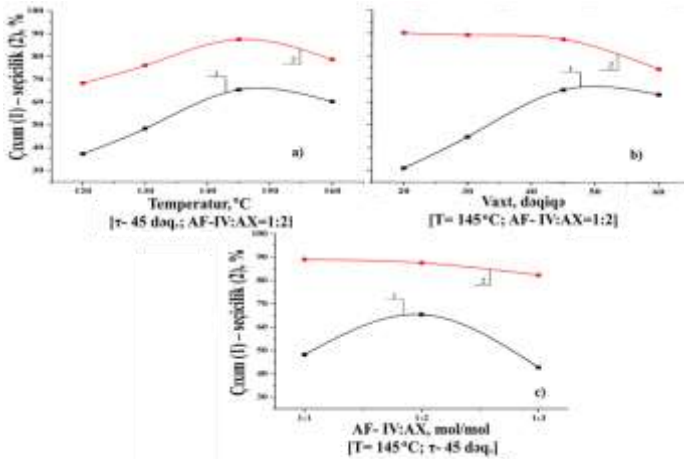
(3-Metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol ilə  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  üzərinə hopdurulmuş dispers  $\text{ZnCl}_2$  katalizatorundan istifadə etməklə reaksiyasının tənliyi aşağıda verilmişdir:



(3-Metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol (AF-IV) ilə AX ilə  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  üzərinə hopdurulmuş dispers  $\text{ZnCl}_2$  katalizatoru iştirakında asilləşməsi verilmiş üsulla aparılmışdır: soyudu ilə cəhiz olunmuş kolbaya 0.1 mol (23.0 q) AF-IV və 10 q  $\text{ZnCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20%) əlavə olunub qızdırılır. Prosesin temperaturu  $90^\circ\text{C}$  olduqda damcı qıfı vasitəsilə 0.2 mol (15.7 q) asetil xlorid qarışığa əlavə edilir. Xammallar 20-60 dəqiqə,  $120\text{-}160^\circ\text{C}$  temperaturda qarışdırılır. Növbəti mərhələdə alınmış katalizator süzülərək məhsul-

dan ayrılır, rektifikasiya edilir. Əvvəlcə atmosfer təzyiqində qovulduqda prosesdən qayıdan AX, izafi təzyiqdə (10 mm c.st.) isə reaksiyadan qayıdan (3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol və əsas maddə ayrılır.

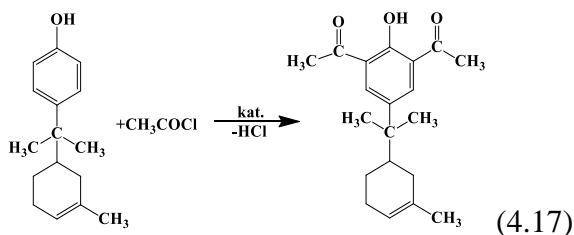
(3-Metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun AX-ilə  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru iştirakında asilləşməsinin nəticələri şəkil 4.13-də göstərilir.



**Şəkil 4.13. 2-Hidroksi-5(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-asetofenonun çıxım (1) və seçiciliyinin (2) temperatur (a), reaksiyanın müddəti (b) və ilkin reagentlərin mol nisbətlərindən (c) asılılıq qrafikləri**

4.13 (a) Sayılı şəkildəndən məlum olur ki, asilləşmə prosesinin temperaturunu 120-dən 145°C-dək artırmaqla əsas maddənin çıxımı 37.3-dən 65.4%-ə qədər, seçicilik 68.3-dən 87.5%-ə qədər artır. Temperatur 150-160°C-dək artdıqca 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)asetofenonun götürülmüş AF-IV-ə əsasən çıxımı 60.2-ə qədər, seçiciliyi 78.7%-ə qədər düşür. Nəticələrin təhlilindən məlum olur ki, əsas maddənin səmərəli çıxımına nail olmaq üçün reaksiyanın 145°C temperaturda aparılması daha səmərəlidir. 4.13 Sayılı şəkildə b-əyrisindən bu nəticə-

yə gəlmək olar ki, prosesdə istifadə edilən ilkin reagentlərin görüşmə vaxtının 45 dəq. qəbul edilməsi ilə götürülən tsikloalkilfenola görə əsas maddənin çıxımı 65.4%, əsas maddə – 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)asetofenona görə prosesin seçiciliyi isə 87.5% olur. Prosesin vaxtını 20-30 dəq. qəbul etdikdə 31.0-44.8% çıxım, müvafiq olara 90.1-89.3% seçiciliyə nail olunur. Asilləşmə reaksiyasının müddətini artırdıqda əsas maddənin çıxımının 66.7%-ə qədər çox az midarda artır. Lakin bu məqbul qəbul edilə bilməz, çünki, bu şəraitdə iqtisadi və texnoloji cəhətdən səmərəli deyil. Şəkildən (c) məlum olur ki, AX-in tsikloalkilfenola mol nisbəti 1:1-ə götürüldükdə əsas maddənin çıxımı 48.2% təşkil edir. Asetil xloridin midarını ilkin reagentlərin qarışığında 2 dəfə artırdıqda götürülmüş tsikloalkilfenola görə əsas maddənin çıxımı 65.4% olur. Asetil xloridin proses üçün götürülən qarışıqda midarını 3 dəfə artırdıqda götürüldükdə əsas maddənin çıxımı 42.7%-ə qədər aşağı düşür. Əsas maddənin çıxımının aşağı olması prosesdə artıq götürülmüş AX-in reaksiyanın əsas məhsulu olan tsikloalkilasetofenonla yenidən reaksiyaya daxil olaraq 2,6-əvəzli tsikloalkilasetofenonun yaranması ilə əlaqədardır.

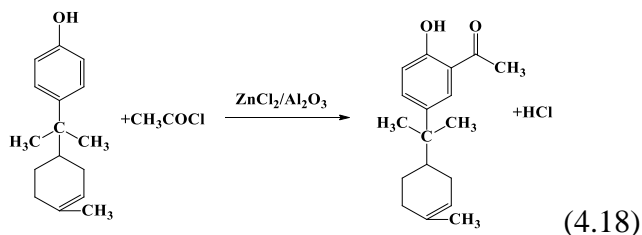


Nəticədə, *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun asetil xlorid ilə  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl<sub>2</sub> katalizatorundan istifadə etməklə kinetik amillərin asilləşmə reaksiyalarının istiqamətinə təsiri öyrənilmişdir. Nəticədə asilləşmə prosesini aparmaq üçün optimal səmərəli şərait əldə olunmuşdur: temperatur – 145°C, reaksiyanın vaxtı – 45 dəq., tsikloalkilfenolun AX-ə mol nisbəti 1:2. Müəyyən olunmuş şəraitdə götürülən tsikloalkilfenola əsasən 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksen-3-il-

izopropil)asetofenonun çıxımı 65.4, əsas maddə –2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)asetofenona görə seçicilik 87.5% olur.

#### 4.3.5. (4-Metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun AX-ilə $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru iştirakında qarşılıqlı təsir reaksiyaları

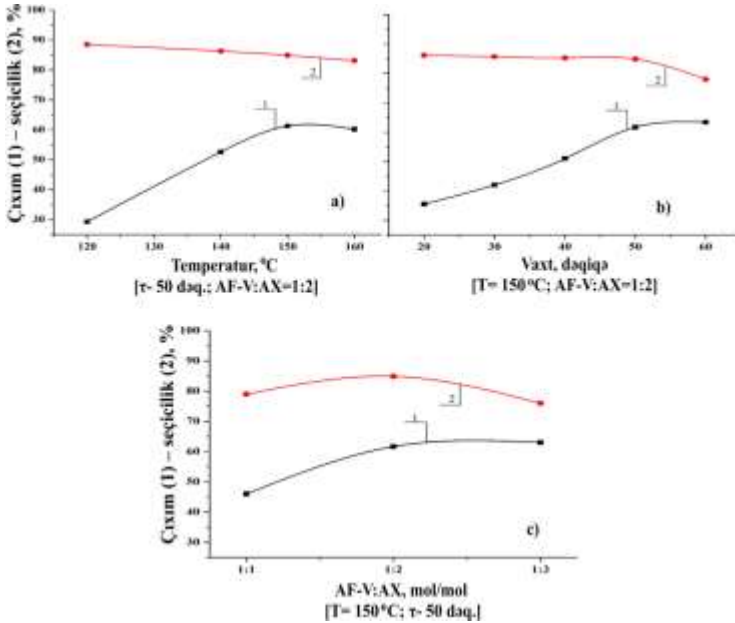
AX-ilə (4-Metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun (AF-V)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru iştirakında asetil xlorid ilə asilləşmə reaksiyası aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



AX-in *para*-(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol ilə (AF-V)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl<sub>2</sub> katalizatorundan istifadə etməklə asilləşmə qarşılıqlı təsir reaksiyası verilmiş üsulla aparılmışdır: soyuducu ilə təchiz olunmuş kolbaya 0.1 mol (23.0 q) AF-V və 10 q ZnCl<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20%-li) katalizator əlavə olunaraq qızdırılır. Prosesin temperaturu 90°C-ə qədər artırıldıqdan sonra qarışıqğa 0.2 mol (15.7q) asetil xlorid damcı qıfı vasitəsilə əlavə edilir. İlkin reagentlərin 20-60 dəqiqə qarışdırılmasından sonra xammallar qarışıqğı süzülərək katalizatordan ayrılır. Atmosfer təzyiqində qovulma zamanı reaksiyaya daxil olmayan asetil xlorid, izafi təzyiqdə (10 mm c.st.) rektifikasiya zamanı isə *para*-(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol, əsas maddə və daha yuxarı temperaturlarda yan məhsullar ayrılaraq, 10%-li

xlorid turşusu məhlulunda yuyulduqdan sonra etil spirtində təmizlənilir [1].

AX-*ilə para*-(4-Metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun  $\gamma$ - $Al_2O_3$  üzərinə hopdurulmuş  $ZnCl_2$  katalizatorundan istifadə etməklə asilləşməsinin nəticələri şəkil 4.14-də təsvir olunmuşdur.



**Şəkil 4.14. 2-Hidroksi-5(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-asetofenonun çıxımının (1) və prosesin seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), vaxtdan (b) və ilkin reagentlərin mol nisbətindən (c) asılılıq qrafikləri**

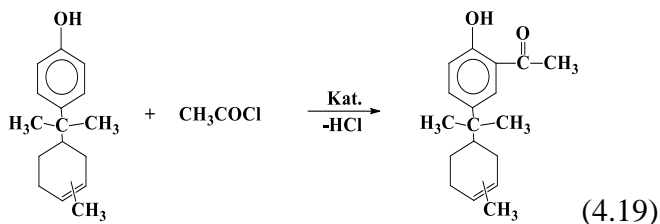
4.14 Sayılı şəkildən (a-əyrisi) məlum olur ki, asilləşmə prosesinin 150°C temperaturda aparılması ən sərfəli nəticənin əldə olunmasına səbəb olur. Qeyd olunan temperaturda əsas maddə–2-hidroksi- 5(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)asetofenonun çıxımını 61.7%, əsas maddəyə görə prosesin seçiciliyi isə 84.9% olur. Prosesin 120-140°C-ə qədər aşağı temperaturlarında 29.3-52.6%-lə əsas maddənin çıxımına, 88.5-85.3%-isə prosesin seçiciliyinə nail olunur. Prosesin temperaturunun növbəti dəfə 160°C-ə qədər

artırılması ilə əsas maddənin çıxımı 60.2%, əsas maddəyə görə seçicilik 83.1% təşkil edir. Əsas maddənin çıxım və seçiciliyinə təsir edən digər kinetik amil xammalların reaksiya zonasında  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hopdurulmuş dispers  $\text{ZnCl}_2$  katalizatoru ilə kontakt vaxtıdır. 4.14 Saylı şəkildən məlum olur ki, asilləşmənin müddətinin 20-50 dəqiqə hədlərində əsas maddənin çıxımı 35.5-61.7%, prosesin seçiciliyi bu azman 86.2-84.9% təşkil edir.

Asilləşmənin müddətinin növbəti artımında əsas maddənin çıxımında az maddə artım müşahidə olunur. Belə ki, bu zaman tsikloalkilfenola görə əsas maddənin çıxımı 63.4% təşkil edir ki, bu nəticə müddətin artması səbəbindən sərfəli hesab olunmur. Şəkil 4.14 Şəklin c-əyrisindən görünür ki, ilkin xammallar 1:2 mol nisbətində olduqda əsas maddənin 61.7% çıxımla əldə olunur. Asetil xloridin reaksiya qarışığında artırılması ilə tsikloalkilasetofenonun 2,6-di-izomerlərinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Reaksiyanın çıxım və seçiciliyinə kinetik amillərin təsirinin öyrənilməsi ilə *para*-(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-fenolun  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  üzərinə hopturulmuş dispers  $\text{ZnCl}_2$  katalizatorundan istifadə etməklə asetil xloridlə asilləşmə prosesi üçün sərfəli şərait məüyyən edilmişdir, 150°C temperaturda, reaksiyanın vaxtı – 50 dəq., tsikloalkilfenolun AX-ə mol nisbəti 1:2 olduqda əsas maddə 2-hidroksi-5(4-metiltsiklo-heksen-3-il-izopropil)asetofenonun çıxımı götürülmüş alkilfenola əsasən 61.7%, prosesin seçiciliyi əsas maddəyə görə 84.9%-ə nail olunmuşdur.

### 4.3.6. *para*-[3(4)-Metiltsikloheksen-3-il-izopropil]fenolun dispersləşdirilmiş AX- ilə $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ üzərinə hopdurulmuş dispers $\text{ZnCl}_2$ katalizatoru iştirakında qarşılıqlı təsir reaksiyaları

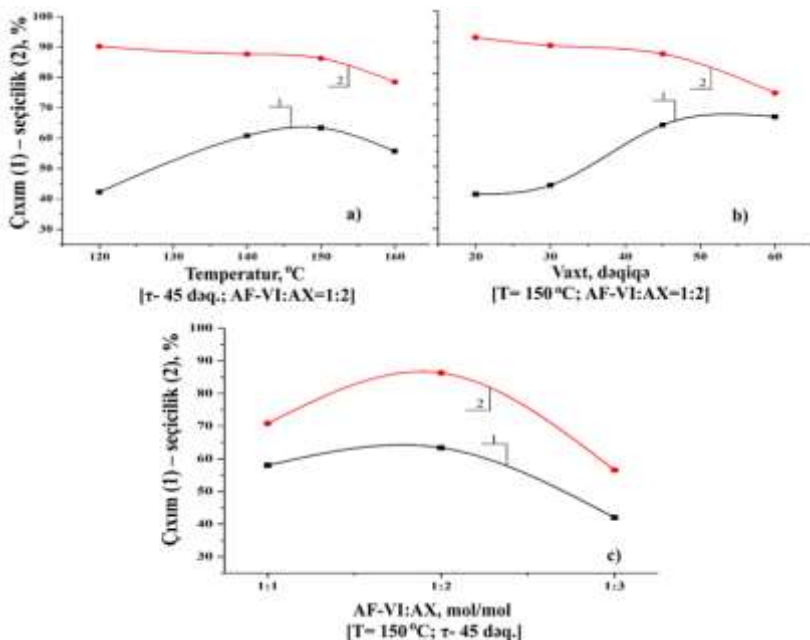
AX-ilə [3(4)-Metiltsikloheksen-3-il-izopropil]fenolun (AF-VI) dispers  $\text{ZnCl}_2/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatoru iştirakında reaksiya-sının tənliyinin sxemi verilmişdir:



Proses aşağıda göstərilən metodla aparılmışdır: soyuducu ilə təchiz olunmuş kolbada [3(4)-Metiltsikloheksen-3-il-izopropil]fenolun 0.1 mol (23.0 q) və  $\text{ZnCl}_2/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (20%-li) -10 q katalizator əlavə olunaraq qızdırılır. Prosesin temperaturu  $90^\circ\text{C}$ -ə qaldırılaraq qarışığa 0.2 mol (15.7q) damla-damla AX əlavə edilir. İlk reagentlər 20-60 dəqiqəyə qədər qarışdırılır. Növbəti mərhələyə katalizator süzülərək qarışıqdan ayrılır və qarışıq əvvəlcə atmosfer təzyiqində qovulur ki, bu zaman reaksiyaya daxil olmayan asetil xlorid ayrılır. Qarışığı növbəti mərhələdə izafi (10 mm c.st.) təzyiqdə qovulur ki, bu zaman reaksiyadan qayıdan *para*-(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol və əsas maddə əldə olunur [1].

AX-ilə AF-VI-nın  $\text{ZnCl}_2/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatoru iştirakında asilləşməsinin nəticələri şəkil 4.15-də verilmişdir.

4.15 Saylı şəkildən aydın görünür ki, [3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]fenolun dispers  $\text{ZnCl}_2/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatorundan istifadə etməklə AX-lə asilləşməsi zamanı prosesin temperaturu  $150^\circ\text{C}$  götürüldükdə əsas maddənin çıxımı götürülən AF-VI-a görə – 63.4% olur.



**Şəkil 4.15. 2-Hidroksi-5-[3(4)-Metilsikloheksen-3-il-izopropil]asetofenonun çıxım (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b) və ilkin reagentlərin mol nisbətindən (c) asılılıq qrafikləri**

Prosesin temperaturunun 120-140°C-ə qədər hədlərində əsas maddənin çıxımı uyğun olaraq 42.3-60.8% təşkil edir. Prosesin temperaturu 160°C-ə qədər artırılması ilə çıxım 55.7%-ə qədər, prosesin seçiciliyi isə 55.7%-ə qədər azalır. Bunun səbəbi temperaturun artması nəticəsində arzuolunmaz məhsullarının prosedə miqdarının artması ilə əlaqədardır. [3(4)-Metilsikloheksen-3- il-izopropil]fenolun AX-ilə asilləşmə reaksiyasının vaxtının 20-45 dəqiqə intervalında əsas maddənin çıxımı 41.1-63.4% hədlərində dəyişir.

Prosesin müddətinin növbəti artımı ilə əsas maddənin çıxımında cüzi artım müşahidə edilir. Prosesin seçiciliyi bu zaman 91.6-73.7% hədlərində dəyişir. 4.15 Sayılı şəkindən məlum olur ki,

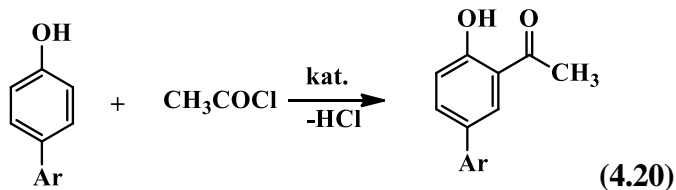
[3(4)-metilsikloheksen-3- il-izopropil]fenolun asetil xloridə 1:2 mol nisbətində əsas maddənin çıxımı 63.4% olur. İlkin reagentlər qarışığında AX-i 3 dəfəyə qədər artırmaqla əsas maddənin çıxımı 42.0 %-ə qədər azalır. Bunun səbəbi 2,6-di-əvəzli asetofenonların alınması ilə əlaqədardır.

Nəhayət, *para*-[3(4)-metilsiklo-heksen-3-il-izopropil]fenolun AX-ilə dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatorundan istifadə etməklə asilləşməsi üçün sərfəli şərait müəyyən edilmişdir: temperatur–150°C, reaksiyanın vaxtı – 45 dəqiqə, xammalların mol nisbəti– 1:2 olduqda götürülmüş tsikloalkilfenola görə əsas maddə - 2-hidroksi-5-[3(4)-metilsikloheksen-3-il-izopropil]asetofenonun çıxımı 63.4%, prosesin seçiciliyi əsas maddəyə – 2-hidroksi-5-[3(4)-metilsikloheksen-3-il-izopropil]asetofenona əsasən 86.3% olmuşdur.

Sintez olunmuş 2-hidroksi-5-[3(4)-metilsikloheksen-3-il-izopropil]asetofenonun NMR və İQ spektroskopik analiz nəticələri, fiziki-kimyəvi xassələri öncəki yarım-fəsildəki tsikloalkilasetofenonla üst-üstə düşür.

#### 4.3.7. AX-ilə arilalkilfenolun $\gamma-Al_2O_3$ üzərinə hopdurulmuş dispers $ZnCl_2$ katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyaları

$\gamma-Al_2O_3$  üzərinə hopdurulmuş dispers  $ZnCl_2$  katalizatorunda istifadə etməklə *para*-arilalkilfenolun (AF-VII) AX-ilə asilləşməsinin sxemi aşağıda verilmişdir:

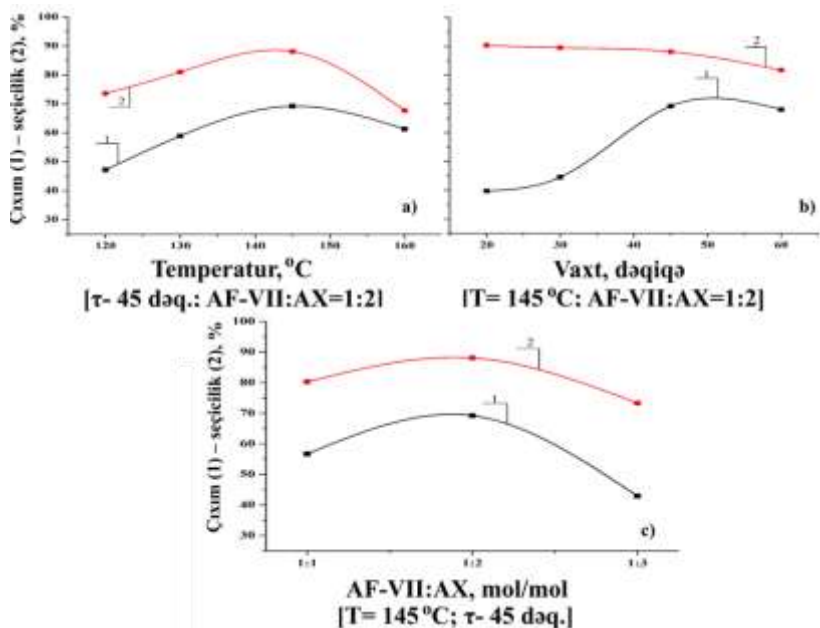


Asilləşmə prosesi yuxarıda verilmiş aparılmışdır: soyuducu ilə təchiz olunmuş kolbaya 0.1 mol (20.0 q) (arilalkil)fenol və 10

q  $\text{ZnCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20%-li) əlavə olunub qızdırılır. Prosesin temperaturu  $90^\circ\text{C}$ -ə qaldırıldıqdan sonra qarışıqğa damcı qıfı vasitəsilə 0.2 mol (15.7q) AX əlavə edilir. Reagentlər 20-60 dəqiqə qarışdırılır. Növbəti mərhələdə qarışıq katalizatorndan süzülərək ayrılır; əvvəlcə atmosfer təzyiqində AX, sonra isə izafi (10 mm c.st.) təzyiqdə reaksiyadan qayıdan *para*-(arilalkil)fenol və əsas maddə ayrılır [1].

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  üzərinə hopdurulmuş dispers  $\text{ZnCl}_2$  katalizatorundan istifadə etməklə arilalkilfenolun AX ilə asilləşməsinin nəticələri şəkil 4.16-da göstərilmişdir.

4.16 Saylı şəkildə (a) əyrisindən məlum olur ki, asilləşmə prosesi üçün temperatur  $145^\circ\text{C}$  həddində nəticələr daha səmərəlidir; bu temperaturda götürülmüş alkilfenola görə əsas maddə – 2-hidroksi-5-(arilalkil)asetofenonun çıxımı 69.2%, prosesin seçiciliyi 88.1% olur. Prosesin temperaturunun  $120\text{-}130^\circ\text{C}$  hədlərində əsas maddənin çıxımı 47.2- 58.9%, əsas maddəyə görə prosesin seçiciliyi 73.6-81.0% təşkil edir. Temperaturun  $160^\circ\text{C}$ -ə qədər artımında əsas maddənin çıxımı 61.31, prosesin seçiciliyi 67.7%-ə qədər azalır. Xammalların reaksiya sahəsində dispers  $\text{ZnCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatoru ilə görüşmə vaxtının əsas maddənin çıxımına və prosesin selektivliyinə təsirinin araşdırılması vacibdir. 4.16 Saylı şəkildə (a) əyrisindən məlum olur ki, asilləşmə prosesinin müddətinin 20-45 dəqiqə hədlərində əsas maddənin çıxımı 39.7-69.2%-ə qədər artır, prosesin seçiciliyi 90.3%-dən 81.7%-ə qədər azalır. Prosesin vaxtının növbəti artımında əsas maddənin çıxımı 68.8% müşahidə olunur. Lakin verilmiş şərait reaksiya müddəti baxımından sərfəli hesab olunmur. 4.16 Saylı şəkildə (əyri c)-dən görünür ki, *para*-tsikloalkilfenolun AX-ə 1:2 mol nisbətində əsas maddənin çıxımı 69.2%, əsas maddəyə görə prosesin seçiciliyi 88.1% təşkil edir. Reaksiya qarışıqğında AX-in qatılığının artırılması ilə prosesin seçiciliyi aşağı düşür, bu 2,6-di törəmli izomerlərin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.



**Şəkil 4.16. 2-Hidroksi-5-(arilalkil)asetofenonun çıxımının (1) və seçiciliyini (2) temperaturdan (a), vaxtdan (b) və ilkin komponentlərin mol nisbətindən (c) asılılıq ayrılması**

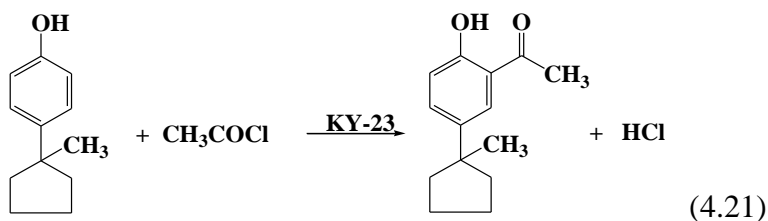
Beləliklə, *para*-(arilalkil)fenolun AX-*ilə*  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl<sub>2</sub> katalizatorundan istifadə etməklə asilləşməsi prosesi üçün sərfəli şərait müəyyən edilmişdir: temperatur – 145°C, reaksiyanın vaxtı – 45 dəqiqə, arilalkilfenolun AX-ə mol nisbəti 1:2 olduqda götürülmüş *para*-arilalkilfenola görə əsas maddə 2-hidroksi-5-(arilalkil)asetofenonun çıxımı 69.2%, prosesin seçiciliyi əsas maddəyə görə 88.1% olur.

#### 4.4. *para*-Tsikloalkilfenolların AX-ilə KY-23 katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyaları

*para*-Tsikloalkilfenolların KY-23 katalizatoru iştirakında sirkə turşusu ilə asilləşmə prosesi haqqında ədəbiyyat araşdırmaları məlumdur. Asilləşdirici agent kimi asetil xloriddən istifadə olunaraq KY-23 katalizatoru iştirakında *para*-Tsikloalkilfenolların asilləşməsi ilk dəfə tədqiq olunmuşdur [1].

##### 4.4.1. KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə *para*-(1-metilsiklopentil)fenolun AX-ilə asilləşməsi

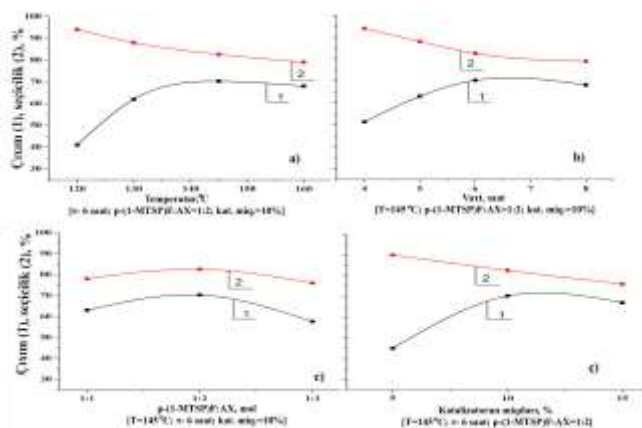
Reaksiyanın tənliyi aşağıdakı kimidir:



Asilləşmə prosesi aşağıdakı üsul ilə aparılmışdır: *para*-(1-metilsiklopentil)fenol 0.1 mol (17.2 q) və götürülmüş *para*-tsikloalkilfenola görə 10% KY-23 katalizatoru soyuducu ilə təchiz olunmuş kolbaya əlavə olunub qızdırılır. Qarışıqın temperaturu 100°C temperatürə qədər artırıldıqdan sonra kolbaya damla-damla 0.2 mol (15.7 q) AX əlavə edilir. Növbəti mərhələdə prosesin temperaturu 120-160°C-ə qədər qaldırılır və qarışma 4-8 saat davam etdirilir. Reaksiyanın axırında qarışıq 60°C-ə qədər soyudulur, katalizator qarışıqdan süzülərək ayrılır. Alınmış qarışıq 10%-li HCl-un suda məhlulu ilə təmizlənir. Sonra qarışıq əvvəlcə atmosfer təzyiqində qovulur ki, bu zaman reaksiyaya daxil olmayan asetil xlorid qayıdır, sonra isə qarışıq izafi təzyiqdə (10 mm c.st.) rektifikasiya olunur və reaksiyaya daxil olmayan *para*-tsikloalkilfenol və əsas maddə ayrılır [1].

Şəkil 4.17-də KY-23-dən katalizator kimi istifadə etməklə *para*-(1-metiltsiklopentil)fenolun asetil xloridlə asilləşmə reaksiyasının nəticələrini əks etdirən asılılıq əyriləri verilmişdir.

Əsas maddənin sərfəli çıxımına və prosesin seçiciliyini əldə etmək üçün kinetik parametrlərin asilləşmə prosesinin istiqamətinə təsiri tədqiq olunmuşdur. Proses 120-160 °C temperatur intervalında, 4-8 saat müddətdə, *para*-(1-metiltsiklopentil)fenolun AX-ə 1:1÷3 mol nisbətində, götürülən AF-ə əsasən 5-15% katalizatorun miqdarında araşdırılmışdır. 4.17 Sayılı şəkildən məlum olur ki, asilləşmənin 145°C temperaturunda əsas maddənin çıxımı 70.3%, seçicilik isə 82.6% olur.



**Şəkil 4.17. 2-Hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenonun çıxımı (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b), ilkin reagentlərin mol nisbətindən (c) və katalizatorun miqdarından (ç) asılılıq qrafikləri**

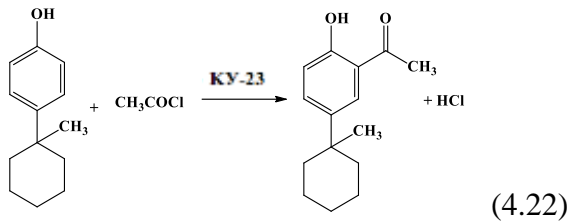
Reaksiyanın temperaturu 145°C olduqda götürülmüş *para*-(1-metiltsiklopentil)fenola görə əsas maddənin çıxımı 70.3%, 2-hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenona görə seçicilik 82.6% olmuşdur. Şəkildən (əyri-b) aydın olur ki, asilləşmənin müddətinin 4-6 saat həddlərinə əsas maddənin çıxımı müvafiq olaraq

51.3-70.3% hədlərində olur. Prosesin vaxtının 8 saata qədər yüksəldilməsi ilə əsas maddənin çıxımı və prosesin seçiciliyinə aid göstəricilər azalır. Əsas maddənin çıxımına və prosesin seçiciliyinə təsir edən digər kinetik amil ilkin reagentlərin mol nisbətləridir. Şəkildən məlum olur ki, *para*-(1- metiltsiklopentil)fenolun AX-ə mol 1:2 nisbətində əsas maddənin çıxımı 70.3%, seçicilik 82.6% təşkil edir. Qarışıqda AX-in miqdarını 3 dəfəyə qədər artırıqda əsas maddənin çıxımı və prosesin seçiciliyi azalaraq 53.2% və 75.4% təşkil edir. Şəkildən məlum olur ki, KY-23 katalizatoru 10% miqdarında götürüldükdə əsas maddənin sərfəli çıxımı və prosesin seçiciliyi əldə olunur.

Nəticədə, AX-ilə *para*-(1-metiltsiklopentil)fenolun KY-23-dən katalizator kimi istifadə etməklə asilləşməsinin aparılması üçün sərfəli şərait tapılmışdır: 145°C - temperatur, vaxt 6 saat, xammalların 1:2 mol nisbətində, tsikloalkilfenola görə 10% katalizatorun miqdarı götürüldükdə əsas maddənin çıxımı 70.3%, əsas maddəyə görə prosesin seçiciliyi isə 82.6% əldə olunmuşdur.

#### 4.4.2. KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə *para*-(1-metiltsikloheksil)fenolun AX-ilə asilləşmə reaksiyaları

*para*-(1-Metiltsikloheksil)fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında AX-ilə asilləşməsinin sxemi aşağıda verilmişdir:

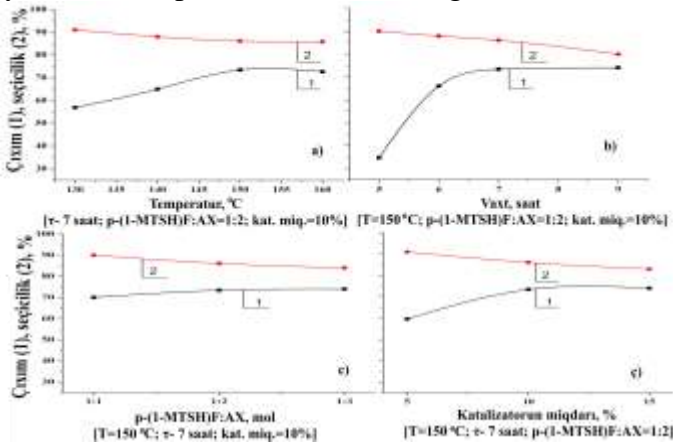


*para*-(1-Metiltsikloheksil)fenolun AX-ilə asilləşməsi prosesi soyuducu ilə cəhiz olunmuş kolbada aşağıda göstərilən üsulla aparılmışdır: 0.1 mol (19 q) *para*-(1-metiltsikloheksil)fenol və al-

kilfenola görə 10% götürülmüş KY-23 kolbaya doldurulub qızıldıdır. Qarışıq 100°C- temperatūra qədər qızdırıldıqdan sonra üzərinə damcı qıfı vasitəsilə 0.2 mol (15.7 q) AX əlavə edilir. Qarışığın temperaturu 130-160°C-ə qədər artırıldıqdan sonra, proses 5-9 saat davam etdirilir. Növbəti mərhələdə alınmış asilat şüşə pambığın köməyi ilə katalizatorun süzülərək ayrılır və öncə 10%-li HCl da yuyuldu, sonra əvvəlcə atmosfer təzyiqində qovularaq asetil xlorid, sonra isə izafi təzyiqdə (10 mm c.st.) qovularaq reaksiyaya daxil olmayan para-tsikloalkilfenol və əsas maddə qarışıqdan ayrılır [1].

2-Hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenonun sintezi prosesi üçün sərfəli şəraitin müəyyən olması üçün kinetik amillərin əsas maddənin çıxımına və prosesin seçiciliyinə təsiri tədqiq olunmuşdur. Prosesin temperaturu 130-160 °C, vaxt 5-9 saat, ilkin xammalların 1:1÷3-ə mol nisbətində, alkilfenola görə katalizator 5-15% hədlərində araşdırılmışdır.

4.18 Sayılı şəkildə əsas maddənin çıxımının və prosesin seçiciliyinin kinetik parametrlərdən asılılığı təsvir olunub.



**Şəkil 4.18. 2-Hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxımı (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b), ilkin reagentlərin mol nisbətindən (c) və katalizatorun miqdarından (ç) asılılıq qrafikləri**

4.18 Sayılı şəkildən məlum olur ki, asilləşmənin temperaturunun 130-150°C hədlərində əsas maddənin çıxımı müvafiq olaraq 56.9-73.4% təşkil edir. Prosesin temperaturunun növbəti artımında əsas maddənin çıxımı 72.6%; prosesin seçiciliyi isə 86.1-85.8%-ə qədər azalır. Reaksiyanın vaxtının 5 saatdan 7 saata qədər artması ilə əsas maddənin çıxımı 34.6-73.4% hədlərində dəyişir. Reaksiya müddətinin bu həddlərində prosesin seçiciliyi əsas maddəyə görə 86.1-90.1% intervalında dəyişir. Reaksiyanın müddətinin 8-9 saata qədər artırıldıqda əsas maddənin çıxımı cuzi artaraq 74.1% qalsa da seçiciliyin dəyərlərində azalma müşahidə olunur. Şəkildə c-əyrisindən məlum olur ki, (1-metiltsikloheksil)fenolun AX-ə mol nisbətinin 1:2 hədlərində nəticələr daha qənaətbəxşdir, bu zaman əsas maddənin çıxımı götürülən alkilfenola əsasən 73.4%, prosesin seçiciliyi isə əsas maddəyə görə 86.1% təşkil edir.

İlkin reagentlər qarışığında AX-in miqdarının artırılması ilə əsas maddənin çıxımı və seçiciliyində ciddi dəyişiklik müşahidə olunmur. 4.18 sayılı şəkildən (əyri-ç) məlum olur ki, reaksiyada katalizator kimi istifadə olunan KY-23-ün miqdarını götürülən alkilfenola əsasən 5% qəbul etdikdə əsas maddənin çıxımı 59.8% əldə olunsada, reaksiya tam getmədiyi üçün yüksək seçiciliyə (93-94%) nail olunur. Lakin həm çıxım, həm də seçiciliyin maksimum qiymətinə katalizator 10% həddində götürüldükdə əldə olunur. Bu zaman əsas maddənin 73.4% və prosesin seçiciliyi isə 86.1% təşkil edir. Müxtəlif kinetik amillərin əsas maddənin çıxımı və prosesin seçiciliyində rolunun tədqiqindən belə nəticəyə gəlinir ki, *para*-(1-metiltsikloheksil)fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında AX-lə asilləşmə prosesi üçün səmərəli şərait: 150°C temperaturda, reaksiyanın müddəti 7 saat, ilkin reagentlərin 1:2 mol nisbətində, alkilfenola görə katalizatorun 10% miqdarında əsas maddənin çıxımı 73.4%, prosesin seçiciliyi isə əsas maddəyə görə 86.1% olur.

Aşağıda KY-23 katalizatoru iştirakında əsas maddənin alınması prosesinin maddi balansını təsvir olunmuşdur:

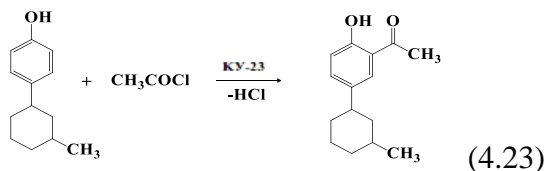
I Asilləşmə		
Götürülmüşdür :		
	Kütlə,q	Kütlə, %
1. <i>para</i> -(1-MTSH)fenol	19.0	52.1
2. AX	15.7	42.7
3. KY-23	1.9	5.2
Σ	36.5	100.0
Alınmışdır:		
1. Asilləşmə məhsulları + katalizator	35.2	96.4
2. İtki	1.4	3.6
Σ	36.5	100.0
II. Katalizatorun ayrılması		
Götürülmüşdür :		
1. Asilləşmə məhsulları + katalizator	35.2	100.0
Σ	35.2	100.0
Alınmışdır:		
1. Asilləşmə məhsulları	31.8	90.3
2. Kat. KY-23	2.3	6.5
3. İtki	1.1	3.2
Σ	35.2	100.0
III. Rektifikasiya		
Götürülmüşdür :		
- Asilləşmə məhsulları	31.8	100.0
Σ	31.8	100.0
Alınmışdır:		
1. AX	5.0	15.7
2. <i>para</i> -(1-MTSH)fenol	5.7	17.9
3. Mono-əvəzli asetofenon	17.0	53.5
4. Yan məhsullar	1.6	5.0
5. Qatranabənzər məhsullar	1.2	3.8
6. İtki	1.3	4.1
Σ	31.8	100.0

Verilmiş maddi balansdan aydın məlum ki, asilləşmə prosesin nəticəsində 17.0q əsas maddə əmələ gəlir ki, bu da *para*-

tsikloalkilfenola əsasən çıxımın 73.4% olduğunu sübut edir. Asilləşmə məhsulu olaraq əlavə məhsullar 1.6 q, qatranabənzər məhsullar 1.2 q alınır; bunlara əsasən əsas maddəyə görə prosesin seçiciliyi 86.1% olur.

#### 4.4.3 KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə *para*-(3-metiltsikloheksil)fenolun AX-lə asilləşməsi

AX-lə *para*-(3-metiltsikloheksil)fenolun asilləşmə reaksiyasının sxemi aşağıda verilmişdir:

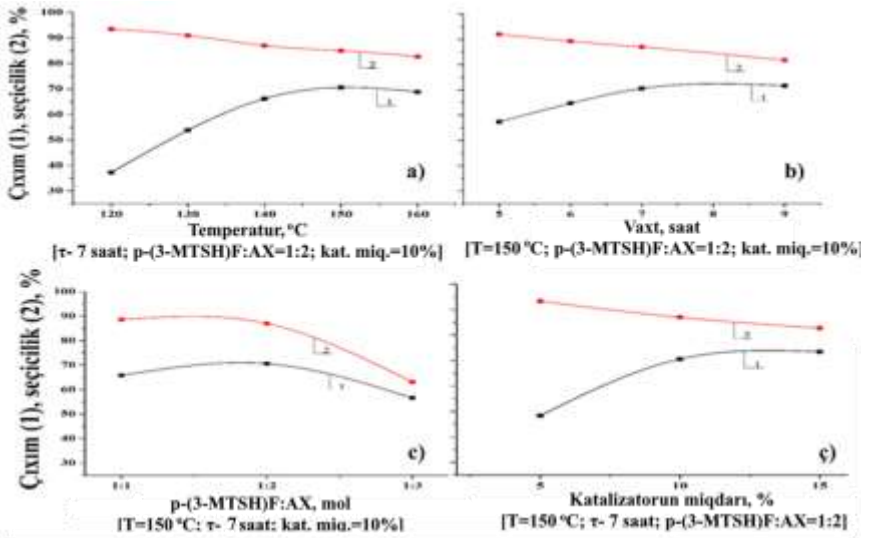


AX-ilə *para*-(3-metiltsikloheksil)fenolun asilləşməsi prosesi aşağıda verilmiş üsulla həyata keçirilmişdir: soyuducu ilə təchiz edilmiş kolbaya *para*-(3-metiltsikloheksil)fenol 0.1 mol (19 q) və KY-23 əlavə olunub qızdırılır. Qarışıqın temperaturunun 100°C həddində üzərinə 0.2 mol (15.7 q) AX damızdırılır. Növbəti mərhələdə qarışıq 120-160°C-dək temperatura qədər qaldırılaraq xammallar 5-9 saat ərzində araşdırılır. Reaksiya bitdikdə qarışıqın temperaturu 60°C-ə qədər soyudulduqdan sonra şüşə pambıq vasitəsilə katalizator sistemdən ayrılır və qarışıq xlorid turşusunun 10%-li məhlulu ilə yuyulur. Əldə olunan kütlə ilk növbədə atmosfer təzyiqində qovularaq AX ayrılır, sonra isə izafi (10 mm c.st.) qovulur ki, bu zaman tsikloalkilfenol və əsas maddə ayrılır [1].

4.19 Saylı şəkildə asilləşmə zamanı əsas məhsulun çıxımının və prosesin seçiciliyinin kinetik faktorlardan asılılıq qrafikləri verilmişdir.

4.19 Saylı şəkildən məlum olur ki, KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə *para*-(3-metiltsikloheksil)fenolun AX-lə asilləşmə prosesinin 120°C temperatur həddində əsas maddənin çıxımı

37.2%, prosesin seçiciliyi isə təbii ki, bu zaman yüksək 93-93% olur ki, bu da xammalların tam reaksiyaya daxil olmaması ilə izah olunur. Temperaturun 150-160°C hədlərində əsas maddənin çıxımı müvafiq olaraq 70.6-68.5%, prosesin seçiciliyi isə 87.0-83.1% intervalında dəyişir. 4.19 Saylı şəkildə (əyri-b) görünür ki, reaksiyanın vaxtının 5-7 saat qiymətlərində əsas maddənin çıxımı uyğun olaraq 56.8-70.6% təşkil edir. Reaksiya müddətinin artımının növbəti hədlərində çıxım və seçicilikdə ciddi artım müşahidə olunmur.



**Şəkil 4.19. 2-Hidroksi-5(3-metilsikloheksil)asetofenonun çıxım (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b), ilkin reagentlərin mol nisbətlərindən (c) və katalizatorun miqdarından (ç) asılılıq qrafikləri**

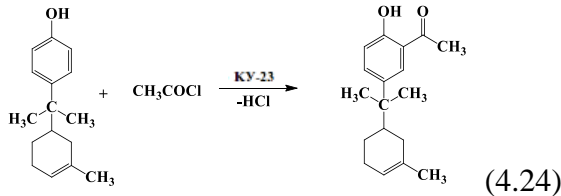
Nəticədə, asilləşmənin müddətinin 7 saat olması məqsədəuyğun hesab olunur, bu şəraitdə əsas maddənin çıxımı 70.6%, prosesin seçiciliyi isə 87.0% təşkil edir. Şəkildən görünür ki, ilkin xammalların 1:2 mol nisbətində maksimum nəticəyə nail olunur. Əyri ç-dən məlum olunur ki, katalizatorun miqdarının aşağı qi-

mətlərində əsas maddənin çıxımı 47.4% əldə olunur. Katalizatorun miqdarının 10-15% hədlərində 70.6-72.7% nəticə əldə olunsa da, katalizatorun miqdarının 15%-də əldə olunan nəticə iqtisadi səmərəli hesab olunmur.

KY-23 katalizatoru iştirakında AX-ilə (3-metiltsikloheksil)fenolun asilləşmə reaksiyaları üçün sərfəli şərait verilmişdir: 150°C temperatur, reaksiyanın müddəti – 7 saat, ilkin xammalların mol nisbəti – 1:2, alkilfenola görə 10% katalizatorun miqdarı olduqda *para*-(3-metiltsikloheksil)fenola əsasən əsas maddənin çıxımı 70.6%, əsas maddə – 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofona əsasən prosesin seçiciliyi 87.0% olur.

#### 4.4.4. KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə *para*-[3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]fenolların AX-ilə asilləşməsi

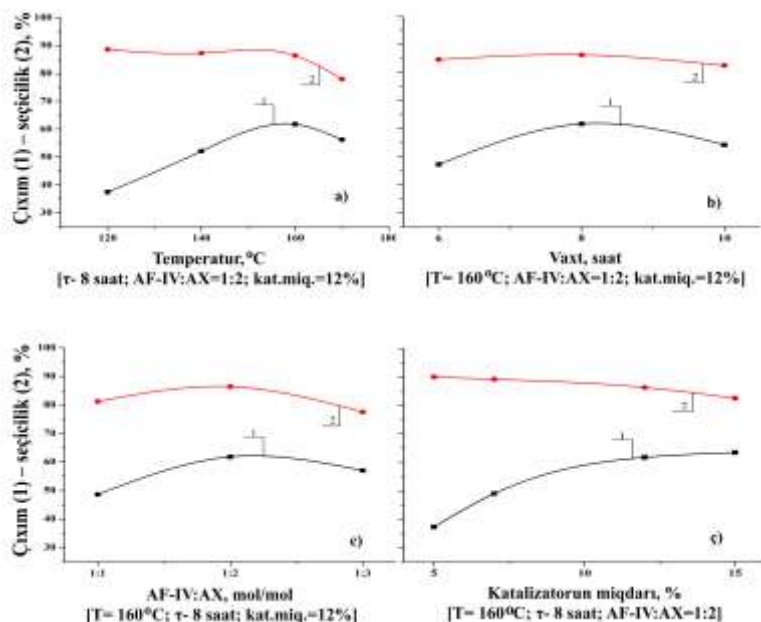
AX-ilə *para*-[3-Metiltsikloheksen-3-il-izopropil]fenolun KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə asilləşməsinin sxemi aşağıda verilmişdir:



Asilləşmə reaksiyası verilmiş üsulla həyata keçirilir: kolbaya *para*-[3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]fenollar 0.1 mol (24.0 q) və tsikloalkilfenola görə KY-23 katalizatorunun miqdarı 5-15% əlavə olunub qızdırılır. Qarışıqın temperaturunun 100°C həddində damxı qıfı vasitəsilə 0.2 mol (15.6 q) AX əlavə olunur. Temperatur 120-170°C-ə çatdırılır və 6-10 saata qədər qarışdırılır. Reaksiya sonlandırıldıqda qarışıqın temperaturu 60°C-ə endirilir və katalizator süzülüb ayrılır. Qarışıq xlorid turşusunun 10%-li məhlulu ilə təmizlənir. Növbəti mərhələdə asilat əvvəlcə atmosferdə sonra isə vakuumda qovulur, alınmış əsas maddənin fiziki-kimyəvi göstəriciləri araşdırılır [1].

4.20 Saylı şəkildə 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksen-3-il-

izopropil)asetofenonun çıxımının və əsas maddəyə görə prosesin seçiciliyinin kinetik parametrlərdən asılılıq qrafikləri verilmişdir. Metilsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında asilləşməsində əsas maddənin çıxımının və prosesin seçiciliyinin kinetik amillərdən asılılığı təsvir olunmuşdur. Verilmiş qrafiklərdən məlum olur ki, reaksiya temperaturunun 120-140°C hədlərində əsas maddənin çıxımı 37.4-52.1%, prosesin seçiciliyi 87.3-88.6% olur. Prosesin temperaturunu 160°C-ə qaldırıqda əsas maddənin çıxımı 61.8%, prosesin seçiciliyi 86.4% olmuşdur. Temperaturun artımının növbəti həddlərində əsas maddənin çıxımı 56.7%, prosesin seçiciliyi 79.7%-ə qədər azalır.



**Şəkil 4.20. 2-Hidroksi-5(3-metilsikloheksenil)izopropil)asetofenonun çıxımı (1) və prosesin seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b), ilkin reagentlərin mol nisbətlərindən (c) və katalizatorun miqdarından (ç) asılılıq qrafikləri**

4.20 Sayılı şəkildə AX-ilə DP əsasında alınan *para*-(3- Qrafikdən görünür ki, reaksiyasının müddətinin 6-8 saat hədlərində əsas maddənin çıxımı 47.3-61.8%, prosesin seçiciliyi əsas maddəyə görə 84.7-86.4% intervalında müəyyən olunmuşdur. Reaksiya vaxtının artması zamanı əsas maddənin çıxımı 54.3%, prosesin seçiciliyi əsas maddəyə görə 82.6% olur. Əsas maddənin çıxımının və prosesin selektivliyinin ilkin xammalların katalizator ilə kontakt vaxtının artması zamanı azalmasının əsas səbəbi yan məhsulların əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. 4.20 Sayılı şəkildən görünür ki, əsas maddənin çıxımının və selektivliyin qiymətinin yüksək hədlərini əldə etmək üçün xammalların 1:2 mol nisbətində götürülməsi daha sərfəlidir. Bu zaman əsas maddənin çıxımı tsikloalkilfenola əsasən 61.8%, seçicilik əsas maddəyə görə 86.4% olmuşdur. Şəkildən məlum olur ki, katalizatorun miqdarının 5% həddində əsas maddənin çıxımı 37.3%-ə qədər azalır. Bu şəraitdə seçicilik 90.1% olmuşdur. Katalizatoru tsikloalkilfenola əsasən 12% qəbul etdikdə sərfəli şəraitə - əsas maddənin 61.8% çıxımına və 86.4% seçiciliyə nail olunur.

KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun AX-ilə asilləşməsi üçün sərfəli şərait müəyyən olunmuşdur: 160°C - temperatur, reaksiya vaxtı – 8 saat, ilkin xammalların 1:2 mol nisbətində, tsikloalkilfenola görə 12% katalizatorun miqdarında əsas maddənin çıxımı 61.8%, seçicilik isə 86.4% olur.

Anoloji tədqiqatlar dipenten və izoprenin tsiklodimerləri əsasında alınmış tsiklofenolların AX-lə reaksiyaları üçün də aparılmışdır.

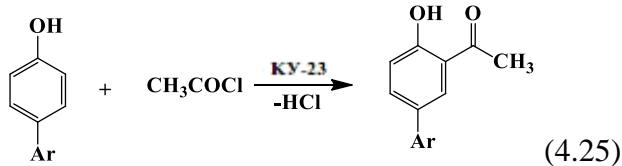
AX-ilə KY-23 katalizatoru iştirakında (4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun asilləşməsi üçün sərfəli şərait tapılmışdır: 160°C temperatur, reaksiyanın vaxtı – 8 saat, xammalların mol nisbəti – 1:2, katalizator – 15% götürüldükdə əsas məhsulun çıxımı 57.7%, prosesin seçiciliyi isə 84.5% olur.

AX-lə KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə [(3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)]fenolun asilləşməsi üçün sərfəli şərait müəyyən edilmişdir: 160°C temperaturda, reaksiyanın vaxtı –

8 saat, xammalların 1:2 mol nisbətində, tsikloalkilfenola görə KY-23-ün 15% miqdarında əsas məhsulun 59.4% çıxımı və 89.3% seçiciliyi əldə edilmişdir.

#### 4.4.5. AX-ilə KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə *para*-(arilalkil)fenolun asilləşmə reaksiyaları

KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə *para*-arilalkilfenolun (AF-VII) AX-ilə asilləşməsinin sxemi aşağıda verilmişdir:



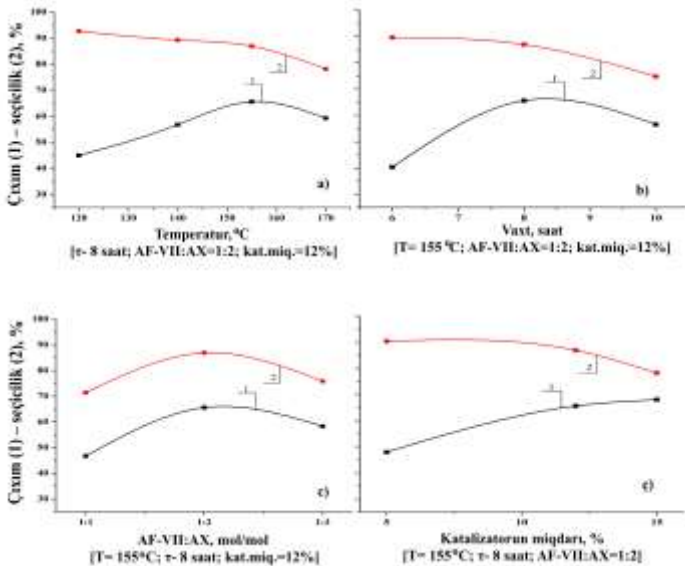
AX ilə arilalkilfenolun reaksiyası aşağıda verilmiş metodika ilə həyata keçirilmişdir: soyuducu birləşdirilmiş kolbaya *para*-(arilalkil)fenol 0.1 mol (20.0 q) və tsikloalkilfenola əsasən 15% KY-23 əlavə olunaraq qızdırılır. Temperatur 100°C -ə qədər qaldırıldıqdan sonra 15.7 q (0.2 mol) AX əlavə edilir. Növbəti mərhələdə temperatur 120-160°C-ə qədər artırılır və 6-10 saat qarışdırılır. Proses sonlandırıldıqda qarışıqın temperaturunu 60 °C-ə endirildikdən sonra süzülərək KY-23 ayrılır. Alınmış asilat əvvəlcə 10%-li HCl məhlulunda yuyulduqdan sonra, izafi (10mm c.st.) təzyiqdə qovulur, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-da yuyulur və nəhayət quruluşu, göstəriciləri təsdiq olunur [1].

Əsas maddənin çıxımının və seçiciliyinin kinetik parametrlərdən asılılıq qrafikləri 4.21 Sayılı şəkildə təsvir olunmuşdur.

4.21 sayılı şəkildən məlum olur ki, AX-lə *para*-(arilalkil)fenolun asilləşməsinin temperaturunun 130-155°C hədlərində əsas maddənin çıxımı 45-65.6%, əsas maddəyə görə prosesin seçiciliyi isə 86.9-90.1% hədlərində olur. Temperaturun növbəti artımlarında əsas maddənin çıxımı 61.3%, seçicilik 77.4% olur. Seçiciliyin azalmasının səbəbi temperaturun artması ilə yan məhsulların miqdarının artması ilə əlaqədardır.

4.21 sayılı şəkildən məlum olur ki, asilləşmə prosesinin vaxtı 6 saat olduqda əsas maddənin 40.3% çıxımı, 89.6% seçiciliyi

əldə olunur. Reaksiyanın vaxtı 8 saat qəbul edildikdə əsas maddənin çıxımı 63.6%, seçicilik isə 86.9% təşkil edir. Prosesin vaxtının 10 saatadək artırılması ilə əsas maddənin çıxımı 56.5%-ə qədər, seçicilik isə 74.8%-ə qədər azalır. Prosesin seçiciliyin azalması reaksiyanın vaxtının artması ilə 2-hidroksi-5-arilalkilasetofenonun başqa izomerlərinin yaranması ilə əlaqədardır. İlk xammalların mol nisbətləri əsas maddənin çıxımına və prosesin seçiciliyinə təsir edən əsas kinetik amillərdəndir.



**Şəkil 4.21. 2-Hidroksi-5(arilalkil)asetofenonun çıxımı (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b), ilkin reagentlərin mol nisbətlərindən (c) və katalizatorun miqdarından (ç) asılılıq qrafikləri**

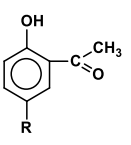
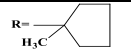
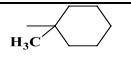
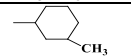
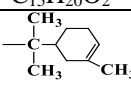
4.21 Sayılı şəklin (c) əyrisindən məlum olur ki, AF-VII-nin AX-ə mol nisbəti 1:2 olduqda əsas maddənin sərfəli çıxım və seçiciliyinə nail olmaq olur. İlk xammalların mol nisbətlərinin daha aşağı və yüksək hədləri bu qədər səmərəli nəticələnməmişdir. Qrafikin ç- əyrisində verilmiş nəticələrdən də məlum olur ki, katalizatorun 5% miqdarında əsas maddənin çıxımı 47.3% olur. Bu

zaman prosesin seçiciliyi 90.4% müəyyən edilmişdir. Katalizatorun miqdarı 12% qəbul edildikdə proses üçün səmərəli çıxım (65.6%) və seçiciliyə (86.5%) nail olunur. Katalizatorun miqdarınının 15% həddində əsas maddənin çıxımında cuzi artım müşahidə edilsə də, prosesin seçiciliyi xeyli aşağı düşür. Nəticədə, KY-23 katalizatorundan istifadə etməklə AF-VII-nin AX-ilə asilləşməsi üçün verilmiş şərait sərfəli hesab olunur: 155°C – temperaturda, reaksiyanın vaxtı – 8 saat, AF-VII-nin AX-ə mol nisbəti – 1:2, götürülən AF-VII-ə əsasən KY-23-ün miqdarı – 12%. Göstərilən şəraitdə götürülən AF-ə əsasən əsas maddənin çıxımı – 65.6%, prosesin seçiciliyi isə əsas maddəyə əsasən – 86.9% olmuşdur.

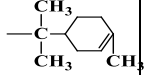
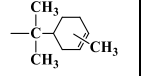
Sintez olunmuş birləşmələrin fiziki-kimyəvi göstəriciləri və element tərkibləri və cədvəl 4.2-də verilir.

#### Cədvəl 4.2.

#### 2-Hidroksi-5-metilsikloalkilasetofenonların element tərkibləri və fiziki-kimyəvi xassələri

	$T_{qay.},$ °C (10mm c.st).	$T_{ərimə},$ °C	Molekul kütlə	Element tərkibi, %	
				<u>Hesablanıb</u> <u>Tapılıb</u>	
				C	H
 $C_{14}H_{18}O_2$	150 – 152	113.3	218	$\frac{77.1}{76.6}$	$\frac{8.2}{7.8}$
 $C_{15}H_{20}O_2$	166 – 168	114.8	232	$\frac{77.5}{76.9}$	$\frac{8.6}{8.2}$
 $C_{15}H_{20}O_2$	161 – 163	123	232	$\frac{77.5}{76.7}$	$\frac{8.6}{8.0}$
 $C_{18}H_{24}O_2$	203 – 205	106-107	272	$\frac{79.4}{78.9}$	$\frac{8.8}{8.5}$

### Cədvəl 4.2-nin ardı

 $C_{18}H_{24}O_2$	208 – 212	108–110	272	$\frac{79.4}{79.7}$	$\frac{8.8}{9.3}$
 $C_{18}H_{24}O_2$	202 – 212	-	272	$\frac{79.4}{78.7}$	$\frac{8.8}{8.5}$
-arilalkil $C_{16}H_{14}O_2$	192 – 200	-	241	$\frac{80.0}{79.1}$	$\frac{6.7}{5.9}$

## FƏSİL 5

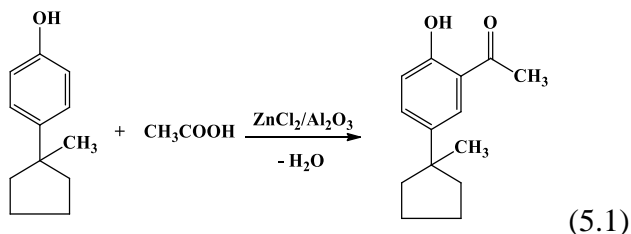
### ***para*-TSİKLOALKİLFENOLLARIN SİRKƏ TURŞUSU VƏ BENZOİL XLORİD İLƏ DİSPERS $ZnCl_2$ HOPDURULMUŞ $\gamma$ - $Al_2O_3$ KATALİZATORU İŞTİRAKINDA ASİLLƏŞMƏ REAKSİYALARI**

#### **5.1. *para*-Tsikloalkilfenolların sirkə turşusu ilə dispers $ZnCl_2/\gamma$ - $Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyaları**

*para*-Tsikloalkilfenolların sirkə turşusu ilə dispers  $ZnCl_2/\gamma$ - $Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyaları nəticəsində yüksək çıxım və seçiciliyin əldə olunması məqsədlilə prosesin heterogen dispers  $ZnCl_2/\gamma$ - $Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında aparılması tədqiq olunmuşdur [1]. Dispers  $ZnCl_2/\gamma$ - $Al_2O_3$  katalizatorunun hazırlanma üsulu haqqında məlumatlar 4-cü fəsildə verilmişdir

#### **5.1.1. *para*-(1-Metilsiklopentil)fenolun sirkə turşusu ilə dispers $ZnCl_2/\gamma$ - $Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyaları**

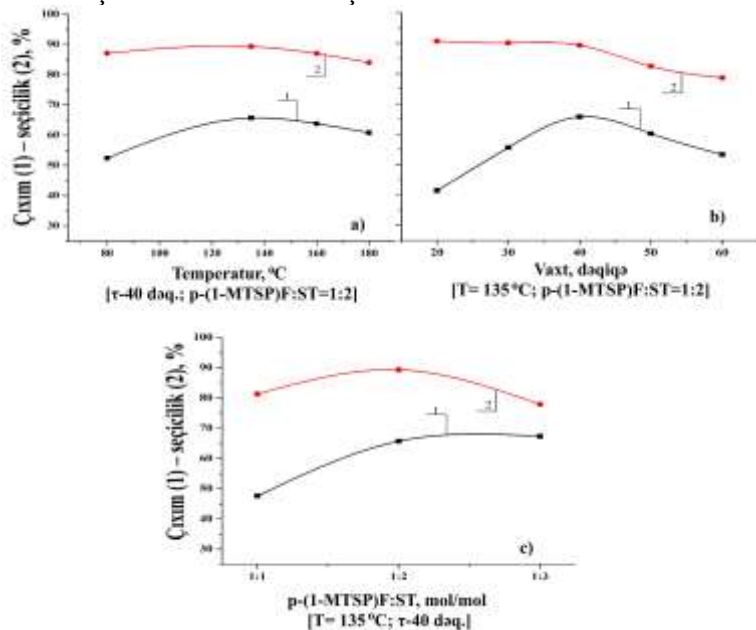
*para*-(1-Metilsiklopentil)fenolun sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyasının tənliyi:



Reaksiya prosesi aşağıda verilmiş metodla aparılmışdır: əvvəlcə soyuducu ilə təmin olunmuş üçboğazlı kolbaya 10 q 20%-

li dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru və 0.1 mol (17.6 q) *para*-(1-metiltsiklopentil)fenol əlavə edilərək  $90^\circ C$  temperatura qədər qızdırılır sonra isə üzərinə damcı qıfı vasitəsilə 0.2 mol (12 q) sirkə turşusu damızdırılır. Sirkə turşusunun əlavə olunması bitdikdən sonra proses 20-60 dəqiqə müddətində,  $120-160^\circ C$  diapazonunda araşdırılır. Prosesin sonunda katalizator süzülərək ayrılır. Qarışıq əvvəlcə atmosfer təzyiqində rektifikasiya olunur ki, bu zaman reaksiyaya daxil olmayaq asilləşdirici agent – sirkə turşusu, daha sonra vakuumda rektifikasiya (10 mm c.st.) olunduğu zaman isə *para*-(1-metiltsiklopentil)fenol, məqsədli məhsul - 2-hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenon və yan məhsullar ayrılır.

*para*-(1-Metiltsiklopentil)fenolun sirkə turşusu ilə dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyalarının nəticələri şəkil 5.1-də verilmişdir.



**Şəkil 5.1. 2-Hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenonun çıxımı (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b) və ilkin reagentlərin mol nisbətlərindən (c) asılılıq qrafikləri**

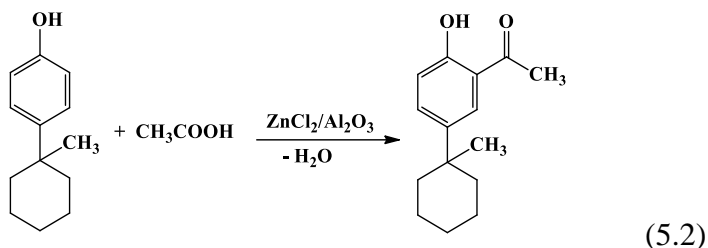
5.1 Sayılı şəkildə görüldüyü kimi, *para*-(1-metiltsiklopentil)fenolun sirkə turşusu ilə dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatorunun iştirakında asilləşməsi zamanı temperaturun  $80^\circ C$ -dən  $135^\circ C$ -yə qədər artırılması zamanı məqsədli məhsul - 2-hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenonun çıxımı götürülmüş *para*-(1-metiltsiklopentil)fenola görə 52.4 – 65.7%-dək, prosesin seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 87.2-dən 89.3%-ə qədər yüksəlmişdir. Lakin temperaturun daha da artması ( $160-180^\circ C$  intervalında) nəticəsində əsas maddənin çıxımı azalaraq 63.8%-dən 60.8%-ə enmişdir. Bu azalmanın səbəbi isə reaksiya prosesində arzuolunmaz yan məhsulların əmələ gəlməsi ilə əlaqələndirilir. Bundan əlavə, *para*-(1-metiltsiklopentil)fenolun sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyasında ilkin reagentlərin qarşılıqlı təsir müddətinin də əhəmiyyətli rola malik olduğu müəyyən edilmişdir. Asilləşmə prosesinin davam etmə müddətinin 20 dəqiqədən 40 dəqiqəyə qədər artırılması nəticəsində əsas maddənin çıxımı götürülən *para*-tsikloalkilfenola görə 41.4%-dən 65.7%-ə qədər, prosesin seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 92.1-89.3% müəyyən olunmuşdur. Lakin ilkin komponentlərin qarşılıqlı təsir müddəti 50-60 dəqiqəyə qədər uzadıldıqda, əsas maddənin çıxımı 53.3%-ə, prosesin seçiciliyi isə 79.1%-ə qədər azalır. Bu azalmanın səbəbi, asilləşmə prosesi zamanı məhsulun tərkibində müxtəlif izomerlərin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Bundan başqa, asilləşmə reaksiyasına təsir göstərən digər kinetik amillərdən biri də istifadə olunan xammalların molar nisbətləridir. 5.1 Sayılı şəkildən aydın olur ki, *para*-(1-metiltsiklopentil)fenolun sirkə turşusuna nisbətini 1:2 mol/mol götürdükdə əsas maddənin çıxımı 65.7%, prosesin seçiciliyi isə məqsədli məhsul - 2-hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenonuna görə 89.3% olmuşdur. İlkin xammalların digər mol nisbətlərində isə bu dərəcədə yüksək səmərəlilik əldə edilmir.

Nəticədə, *para*-(1-metiltsiklopentil)fenolun sirkə turşusu ilə dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatorunun iştirakı ilə asilləşmə reaksiyasına üçün müxtəlif kinetik parametrlərin (temperatur, reaksiyanın davam etmə müddətinin, maddələrin mol nisbətinin) təsiri ilə yüksək çıxım və seçiciliyin əldə olunması üçün optimal şərait müəyyən edilmişdir. Araşdırmalar nəticəsində müəyyən olunmuşdur

ki, 135°C temperaturda, 40 dəqiqə ərzində və *para*-(1-metiltsiklopentil)fenolun sirkə turşusuna olan nisbəti 1:2 mol olduqda, əsas maddənin çıxımı 65.7%, prosesin seçiciliyi isə 89.3% olur.

### 5.1.2. *para*-(1-Metiltsikloheksil)fenolun sirkə turşusu ilə dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyaları

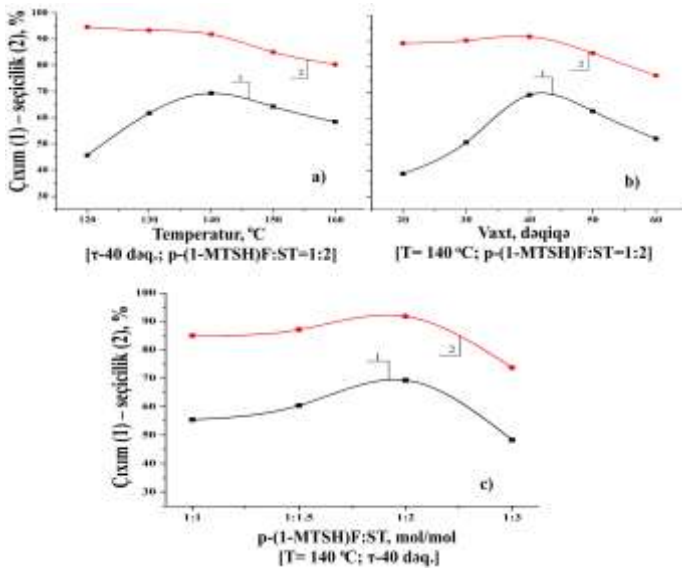
*para*-(1-Metiltsikloheksil)fenolun sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyasının tənliyi:



Reaksiya prosesi aşağıda verilmiş metodla aparılmışdır: əvvəlcə soyuducu ilə təmin olunmuş üçboğazlı kolbaya 10 q 20%-li dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru və 0.1 mol (19.0 q) *para*-(1-metiltsikloheksil)fenol əlavə edilərək 90°C temperatura qədər qızdırılır sonra isə üzərinə damcı qıfı vasitəsilə 0.2 mol (12 q) sirkə turşusu damızdırılır. Sirkə turşusunun əlavə olunması bitdikdən sonra proses 20-60 dəqiqə müddətində, 120-160°C diapazonunda araşdırılır. Prosesin sonunda katalizator süzülərək ayrılır. Qarışıq əvvəlcə atmosfer təzyiqində rektifikasiya olunur ki, bu zaman reaksiyaya daxil olmayaq asilləşdirici agent – sirkə turşusu, daha sonra vakuumda rektifikasiya (10 mm c.st.) olunduğu zaman isə *para*-(1-metiltsikloheksil)fenol, məqsədli məhsul - 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenon və yan məhsullar ayrılır.

*para*-(1-Metiltsikloheksil)fenolun dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyalarının nəticələri şəkil 5.2-də verilmişdir.

5.12 Sayılı (a) şəkildən görünür ki, belə qənaətə gəlmək olur ki, temperaturun 120-140°C aralığında götürülən *para*-(1-metiltsikloheksil)fenola görə məqsədli məhsul - 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxımı 45.5-dən 69.3%, prosesin çıxımı isə məqsədli məhsula görə 95.3 – 91.8%-ə qədər dəyişir. Asilləşmə reaksiyasının temperaturunun 150-160°C-yə qədər yüksəldilməsi nəticəsində əsas maddənin çıxımı 64.2%-dən 58.4%-ə qədər, prosesin seçiciliyi isə 85.1%-dən 82.3%-ə qədər azalır. Temperaturun 140°C-dən artırılması ilə yan məhsulların əmələ gəlməsi çıxım və seçiciliyin miqdarının azalması ilə nəticələnmişdir. Reaksiyanın davam etmə müddəti əsas maddənin çıxımına və prosesin seçiciliyinə təsir edək əsas parametrlərdəndir. Şəkil 5.2-dən (b) aydın olur ki, reaksiyanın müddətinin 20-dən 40-dəqiqəyə qədər qaldırılması ilə çıxım 38.8%-dən 69.3%-ə qədər yüksəlmişdir, bu zaman prosesin seçiciliyi isə 90.2%-dən 91.8%-ə qədər dəyişir.

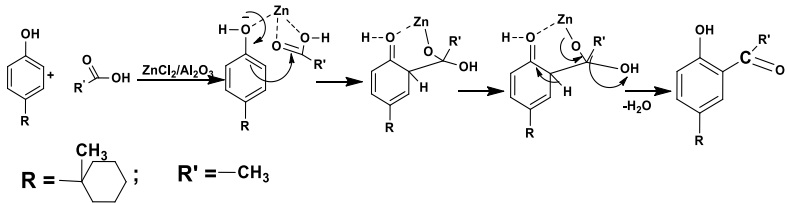


**Şəkil 5.2. 2-Hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxımı (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b) və ilkin reagentlərin mol nisbələrindən (c) asılılıq qrafikləri**

Reaksiya müddətinin artması ilə əsas maddənin çıxımı 52.3%-ə, seçiciliyi isə 82.3%-ə qədər azalır. Asilləşmə reaksiyasında optimal şəraitin müəyyən olunması üçün digər vacib kinetik parametr ilkin xamalların mol nisbətidir. 5.2 Sayılı (c) şəkindən görüldüyü kimi, ilkin xammalların mol nisbəti 1:2 olduqda əsas maddənin çıxım və seçiciliyi ən yüksək 69.2% və 91.8% olmuşdur. Xammalların daha yüksək nisbətələrində çıxım və seçicilikdə artım müəyyən edilməmişdir.

Dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında sirkə turşusu ilə *para*-(1-metiltsikloheksil)fenolun qarşılıqlı təsir reaksiyaları üçün optimal şərait müəyyən olunmuşdur. Optimal şəraitdə: temperatur – 140°C, reaksiyanın davametmə müddəti – 40 dəqiqə, *para*-(1-metiltsikloheksil)fenolun sirkə turşusuna mol nisbəti 1:2 olduqda götürülən *para*-(1-metiltsikloheksil)fenoluna əsasən çıxım 69.3%, seçicilik isə 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenona əsasən 91.8% olmuşdur.

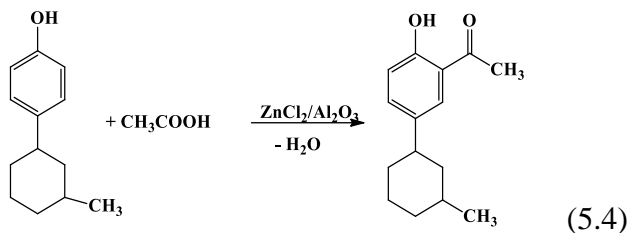
Ədəbiyyat mənbələrinə əsasən,  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(1-MTH)F-un sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir ehtimal olunan mexanizmi verilir:



(5.3)

### 5.1.3. Dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında *para*-(3-metiltsikloheksil)fenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları

*para*-(3-Metiltsikloheksil)fenolun sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyasının tənliyi:

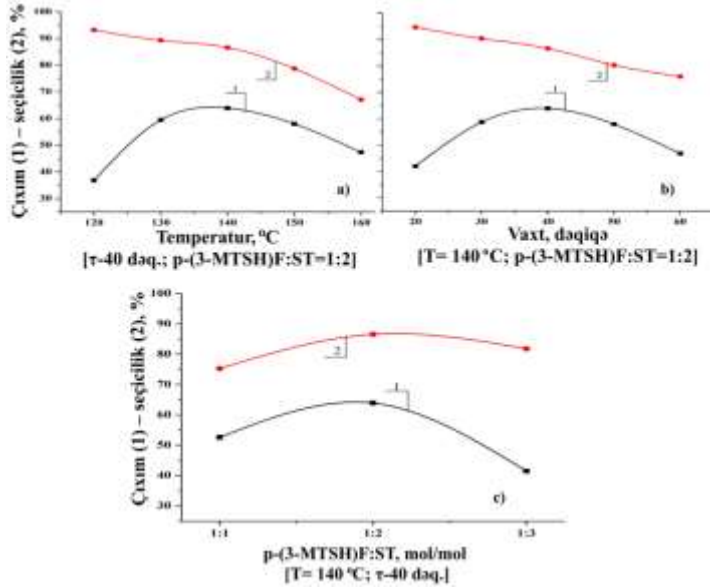


Reaksiya prosesi aşağıda verilmiş metodla aparılmışdır: əvvəlcə soyuducu ilə təmin olunmuş üçboğazlı kolbaya 10 q 20%-li dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru və 0.1 mol (19.0 q) *para*-(3-metiltsikloheksil)fenol əlavə edilərək  $90^\circ C$  temperatura qədər qızıldırılır sonra isə üzərinə damcı qıfı vasitəsilə 0.2 mol (12 q) sirkə turşusu damızdırılır. Sirkə turşusunun əlavə olunması bitdikdən sonra proses 20-60 dəqiqə müddətində,  $120-160^\circ C$  diapazonunda araşdırılır. Prosesin sonunda katalizator süzülərək ayrılır. Qarışıq əvvəlcə atmosfer təzyiqində rektifikasiya olunur ki, bu zaman reaksiyaya daxil olmayaq asilləşdirici agent – sirkə turşusu, daha sonra vakuumda rektifikasiya (10 mm c.st.) olunduğu zaman isə *para*-(3-metiltsikloheksil)fenol, məqsədli məhsul - 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofenon və yan məhsullar ayrılır.

Dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(3-metiltsikloheksil)fenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası nəticələri şəkil 5.4-də verilir.

5.13 Sayılı (a) şəkildən görünür ki, reaksiyasının temperaturu  $140^\circ C$ - yüksəldikdə əsas maddənin çıxımı 63.9%, prosesin seçiciliyi isə 86.6% olmuşdur. Prosesin temperaturunu 120-dən  $130^\circ C$ -ə qədər artırırdıqda məqsədli məhsul - 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxımı müvafiq olaraq 36.8-59.5% və prosesin seçiciliyi 93.2 - 89.3% təşkil edir. Temperaturun dana yüksək ( $150-160^\circ C$ ) hədlərində əsas maddənin çıxımı 58.0-47.3%-ə qədər azalır, seçicilik isə müvafiq olaraq 78.7-67.1% olur. Beləliklə,  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(3-

metiltsikloheksil)fenolun və sirkə turşusunun qarşılıqlı təsir reaksiyası üçün temperaturun 140 °C seçilməsi daha səmərəlidir.



**Şəkil 5.3. 2-Hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxım (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b) və ilkin reagentlərin mol nisbətlərindən (c) asılılıq qrafikləri**

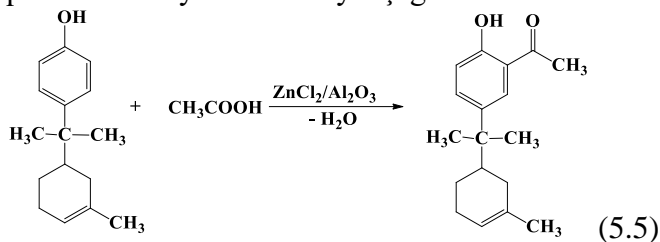
Asilləşmə reaksiyası üçün reaksiyanın davamətmə müddəti digər vacib kinetik parametrdir. 5.13 Sayılı (b) şəkildən görünür ki, reaksiyanın davamətmə müddətinin aşağı hədlərində (20-40 dəqiqə) 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxımı 42.0-63.9%, məqsədlə məhsula görə prosesin seçiciliyi isə 96.1-92.3% müəyyən olunmuşdur. Reaksiyanın davamətmə müddətinin 50-60 dəqiqəyə artması ilə 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxımı 57.9-dan 46.8%-ə qədər, prosesin seçiciliyi isə 80.3-dən 76.0%-ə qədər azalır. Göründüyü kimi, reaksiya müddətinin 40 dəqiqədən yuxarı hədlərində əsas maddənin çıxım və seçiciliyində artım müşahidə olunmur. Bu səbəbdən, reaksiya üçün optimal davamətmə müddəti 40 dəqiqə hesab olunur. 5.13

Saylı şəkildən (c) görünür ki, *para*-(3-metiltsikloheksil)fenolun sirkə turşusuna 1:1 mol nisbətində əsas maddənin çıxımı 42.6, prosesin seçiciliyi 75.1% təşkil etmişdir. İlk komponentlərin 1:2 nisbətində çıxım -63.9%, prosesin seçiciliyi – 86.6% olur. Xammalların mol nisbətlərinin artması ilə (1:3) əsas maddənin çıxımında və prosesin seçiciliyində artım müşahidə edilmir.

Nəticədə katalizator kimi  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  istifadə olunmaqla *para*-(3-metiltsikloheksil)fenolun sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyaları üçün optimal şəraitdə: 140 °C temperaturda, 40 dəqiqə müddətində, ilkin xammalların 1:2 mol nisbətərində götürülmüş *para*-(3-metiltsikloheksil)fenola görə məqsədli məhsul - 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxımı 63.9%, məqsədli məhsula görə prosesin seçiciliyi 86.6% olmuşdur.

#### 5.1.4. Dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları

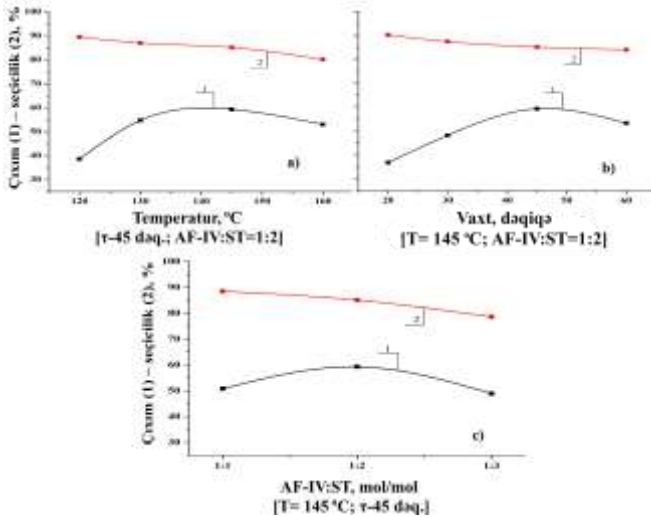
Dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun (AF-IV) sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasının tənliyi aşağıdakı kimidir:



Reaksiya prosesi aşağıda verilmiş metodla aparılmışdır: əvvəlcə soyuducu ilə təmin olunmuş üçboğazlı kolbaya 10 q 20%-li dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru və 0.1 mol (23.0 q) *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol əlavə edilərək 90°C temperatürə qədər qızdırılır sonra isə üzərinə damcı qıfı vasitəsilə 0.2

mol (12 q) sirkə turşusu damızdırılır. Sirkə turşusunun əlavə olunması bitdikdən sonra proses 20-60 dəqiqə müddətində, 120-160°C diapazonunda araşdırılır. Prosesin sonunda katalizator süzülərək ayrılır. Qarışıq əvvəlcə atmosfer təzyiqində rektifikasiya olunur ki, bu zaman reaksiyaya daxil olmayaq asilləşdirici agent – sirkə turşusu, daha sonra vakuumda rektifikasiya (10 mm c.st.) olunduğu zaman isə *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol, məqsədli məhsul - 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-asetofenon və yan məhsullar ayrılır.

Dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının nəticələri Şəkil 5.4-də verilmişdir.

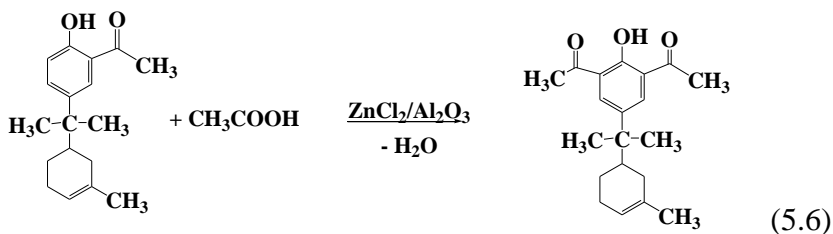


**Şəkil 5.4. 2-Hidroksi-5(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-asetofenonun çıxım (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b) və ilkin reagentlərin mol nisbətindən (c) asılılıq qrafikləri**

5.4 Sayılı şəklın (a) görünür ki, reaksiya temperaturunun aşağı hədlərində (120-145 °C) götürülmüş *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenola görə məqsədli məhsul 2-hidroksi-

5(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)asetofenonun çıxımı uyğun olaraq 38.6-59.3%, məqsədli məhsula görə prosesin seçiciliyi isə 89.5-85.1% hədlərində müəyyən olunmuşdur. Temperaturun 150 – 160°C hədlərində götürülmüş alkilfenola görə əsas maddənin çıxımı 54.0 – 52.1%, prosesin seçiciliyi isə 83.2-80.3% hədlərində dəyişir. Beləliklə, əsas maddənin çıxım və seçiciliyin əldə olunması üçün 145 °C səmərəli hesab oluna bilər.

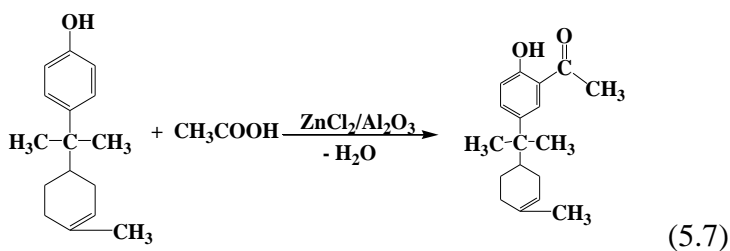
Asilləşmə reaksiyası üçün optimal şəraitin əldə olunması üçün digər vacib parametr reaksiyanın davam etmə müddətidir. 5.4 Saylı şəkildə b əyrisindən görünür ki, reaksiya müddətinin 20-30 dəqiqə hədlərində əsas maddənin çıxımı 36.8-48.2%, prosesin seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 87.4-90.2% hədlərində müəyyən olunmuşdur. Reaksiya müddətinin 45 dəqiqəyə qədər artırılması ilə məqsədli məhsulun çıxımı 59.3%, prosesin seçiciliyi isə 85.1% təşkil etmişdir. Reaksiyanın 50-60 dəqiqə müddətində əsas maddənin çıxım və seçiciliyində artım müşahidə olunmamışdır. Şəkil 5.4-dən (c) məlum olur ki, ilkin komponentlərin mol nisbətinin 1:1-ə olduqda götürülmüş alkilfenola görə əsas maddənin çıxımı 50.8%, prosesin seçiciliyi məqsədli məhsula görə 89.5% təşkil edir. *para*-Tsikloalkilfenolun sirkə turşusuna mol nisbəti 1:2 –ə götürdükdə isə çıxım 59.3%, seçicilik isə seçicilik isə 85.1% müşahidə edilmişdir. Asilləşdirici agentin miqdarının 3 dəfəyə qədər artırılması zamanı çıxım 48.9%, seçicilik 79.6% olmuşdur. Sirkə turşusunun miqdarının artması ilə çıxım və seçiciliyin azalmasının əsas səbəbi artıq miqdarda götürülmüş asilləşdirici agentin yenidən reaksiyaya girərək 2,6-ditörəməli asetofenonun alınması ilə əlaqədardır.



Əldə olunan nəticələrə əsasən, dispers  $\text{ZnCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları zamanı 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)asetofenonun alınması üçün optimal şərait tapılmışdır. Optimal şəraitdə: 145°C temperaturda, 45 dəqiqə müddətində, ilkin xammalların mol nisbəti 1:2 olduqda məqsədli məhsul 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)asetofenonun çıxımı (götürülmüş *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenola əsasən) 59.3%, prosesin seçiciliyi isə 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)asetofenona görə 85.1% olmuşdur.

### 5.1.5. Dispers $\text{ZnCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatoru iştirakında *para*-(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları

Dispers  $\text{ZnCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun (AF-V) sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasının tənliyi aşağıdakı kimidir:



Reaksiya prosesi aşağıda verilmiş metodla aparılmışdır: əvvəlcə soyuducu ilə təmin olunmuş üçboğazlı kolbaya 10 q 20%-li dispers  $\text{ZnCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatoru və 0.1 mol (23.0 q) *para*-(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol əlavə edilərək 90°C temperatura qədər qızdırılır sonra isə üzərinə damcı qıfı vasitəsilə 0.2

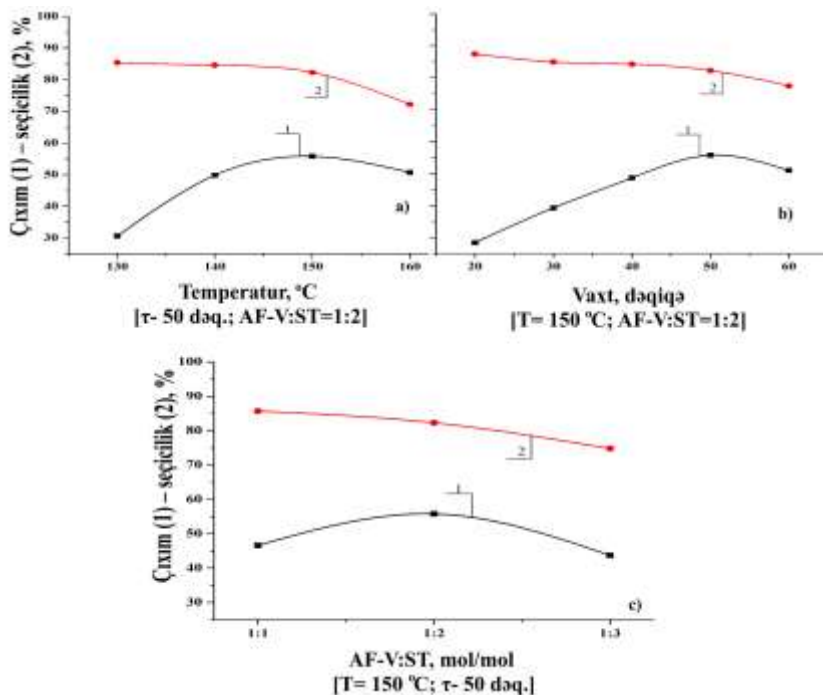
mol (12 q) sirkə turşusu damızdırılır. Sirkə turşusunun əlavə olunması bitdikdən sonra proses 20-60 dəqiqə müddətində, 120-160°C diapazonunda araşdırılır. Prosesin sonunda katalizator süzülərək ayrılır. Qarışıq əvvəlcə atmosfer təzyiqində rektifikasiya olunur ki, bu zaman reaksiyaya daxil olmayaq asilləşdirici agent – sirkə turşusu, daha sonra vakuumda rektifikasiya (10 mm c.st.) olunduğu zaman isə *para*-(4-metilsikloheksen-3-il-izopropil)fenol, məqsədli məhsul - 2-hidroksi-5(4-metilsikloheksen-3-il-izopropil)asetofenon və yan məhsullar ayrılır.

Dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(4-metilsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının nəticələri Şəkil 5.5-də verilmişdir.

5.5 Saylı (a) şəkilində görüldüyü kimi, asilləşmə reaksiyası 130-140°C temperaturda aparıldığı zaman çıxım götürülmüş alkilfenola əsasən 30.6-49.8%, prosesin seçiciliyi məqsədli məhsulla görə 84.6-85.4% olur. Reaksiya temperaturunun artması ilə, temperaturun 150-160 °C hədlərində əsas maddənin çıxımı müvafiq olaraq 55.8-50.7%, prosesin seçiciliyi isə 82.3-72.2% hədlərində olmuşdur. Asilləşmə reaksiyası zamanı əldə olunan çıxım və seçiciliyə təsir edən digər vacib kinetik parametrlərin davam etmə müddətidir. Bu baxımdan xammalların dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru ilə reaksiya mühitində görüşmə müddətinin məqsəli məhsulun çıxım və seçiciliyinə təsiri araşdırılmışdır.

5.5 Saylı şəkildə (b) əyrisindən məlum olur ki, reaksiya müddətinin aşağı hədlərində komponentlər bir-biri ilə tam kontaktda olmadıqları üçün 28.4% çıxım və seçicilik 88.2% müəyyən olunmuşdur. Reaksiyanın davam etmə müddəti 50 dəqiqəyə artırıldıqda çıxım (55.8%) və seçiciliyin (82.3%) maksimum hədlərinə nail olunur, növbəti artımda (60 dəqiqə) çıxım və seçicilikdə cüzi artım (56.7%) olsa da, əldə olunan nəticə səmərəli hesab olunmur. Şəkilin c əyrisində verildiyi kimi ilkin komponentlərin 1:2 mol nisbətləri proses üçün ən səmərəli nəticənin əldə olunması üçün uyğundur, belə ki, bu zaman əsas maddənin çıxımı 55.8%,

prosesin seçiciliyi isə 82.3% təşkil etmişdir. Reaksiya zamanı sirkə turşusunun qatılığının artırılması çıxım və seçiciliyin aşağı düşməsinə səbəb olur ki, bunun da əsas səbəbi 2,6-ditörəmli asetofenonların əldə olunmasıdır.



**Şəkil 5.5. 2-Hidroksi-5(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-asetofenonun çıxım (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b) və ilkin xammalların mol nisbətindən (c) asılılıq qrafikləri**

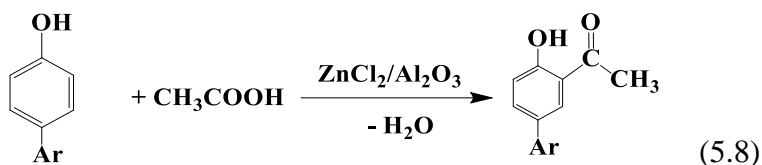
Dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyaları üçün müəyyən olunmuş optimal şəraitdə (150°C, 50 dəqiqə, 1:2 mol/mol) götürülmüş *para*-(4-metiltsikloheksen-3-il-

izopropil)fenola görə məqsədli məhsul 2-hidroksi-5(4-metilsikloheksen-3-il-izopropil)asetofenonun çıxımı 55.8%, prosesin seçiciliyi isə 82.3% müəyyən olunmuşdur.

Anoloji tədqiqatlar  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-[3(4)-metilsikloheksen-3-il-izopropil]fenolun sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyaları üçün də aparılmışdır. 2-Hidroksi-[3(4)-metilsikloheksen-3-il-izopropil]asetofenonun alıması üçün optimal çıxım və prosesin seçiciliyin əldə olunması üçün səmərəli şərait tapılmış: 160°C temperaturda, 50 dəqiqə müddətdə, 1:2 mol/mol komponentlərin mol nisbətlərində çıxım 57.7%, seçicilik 84.8% təşkil edir.

### 5.1.6. Dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında *para*-arilalkilfenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları 2

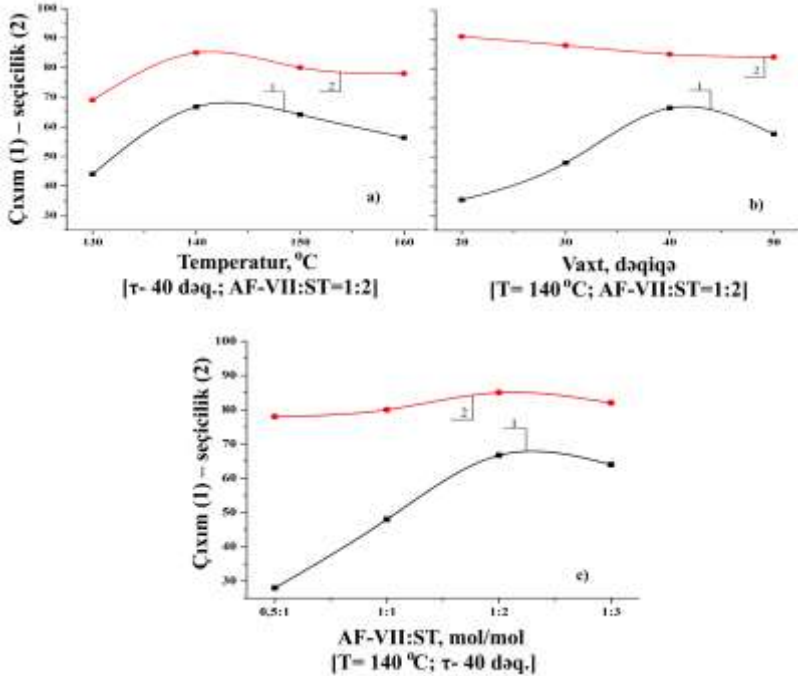
Dispersləşdirilmiş  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-arilalkilfenolun (AF-VII) sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasının tənliyi aşağıdakı kimidir:



Reaksiya prosesi aşağıda verilmiş metodla aparılmışdır: əvvəlcə soyuducu ilə təmin olunmuş üçboğazlı kolbaya 10 q 20%-li dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru və 0.1 mol (19.8 q) *para*-arilalkilfenol əlavə edilərək 90°C temperatura qədər qızdırılır sonra isə üzərinə damcı qıfı vasitəsilə 0.2 mol (12 q) sirkə turşusu damızdırılır. Sirkə turşusunun əlavə olunması bitdikdən sonra proses 20-60 dəqiqə müddətində, 120-160°C diapazonunda araşdırılır. Prosesin sonunda katalizator süzülərək ayrılır. Qarışıq əvvəlcə atmosfer təzyiqində rektifikasiya olunur ki, bu zaman reaksiyaya daxil olmaq asilləşdirici agent – sirkə turşusu, daha

sonra aşağı təzyiqdə vakuumda (10 mm c.st.) qovulduğu zaman isə *para*-(arilalkil)fenol, məqsədli məhsul - 2-hidroksi-5(arilalkil)asetofenon və yan məhsullar ayrılır.

Dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(arilalkil)fenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının nəticələri şəkil 5.6-da verilmişdir.



**Şəkil 5.6. 2-Hidroksi-5(arilalkil)asetofenonun çıxım (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b) və ilkin reagentlərin mol nisbətlərindən (c) asılılıq qrafikləri**

5.6 Sayılı şəkildən məlum olduğu kimi, asilləş reaksiyasının 130 °C temperatur qiymətində əsas maddənin çıxımı 44.2%, prosesin seçiciliyi isə 69.2% olmuşdur. Reaksiya temperaturunun artması ilə (140 °C) əsas maddənin çıxım (66.7%) və prosesin seçiciliyinin (85.1%) ən maksimum qiymətinə nail olunmuşdur.

Temperaturun digər həddlərində çıxım və seçicilikdə artım müşahidə olunmur.

Reaksiyanın davametmə müddəti asilləşmə reaksiyasına təsir edən digər vacib parametrlərdəndir. Reaksiya müddətinin aşağı hədlərində (20-30 dəqiqə) müvafiq olaraq çıxım götürülmüş alkilfenola görə - 35.4-48.1%, prosesin seçiciliyi isə 91.2-88.3% təşkil edir.

Reaksiyanın davametmə müddətinin 40-50 dəqiqəyə qədər artması ilə əsas maddənin çıxımı müvafiq olaraq 66.7-57.8 %, prosesin seçiciliyi isə 85.1-83.4 % müəyyən olunmuşdur. İlk komponentlərin çıxım və seçiciliyə təsiri (c) əyrisində təsvir edilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi səmərəli nəticə maddələrin 1:2 mol nisbətində əldə edilmişdir. Bu zaman əsas maddənin çıxımı 66.7% və prosesin seçiciliyi 85.1% nail olunmuşdur. Komponentlərin digər qatılıqlarında yüksək nəticə əldə edilmir, bunun əsas səbəbi qatılığın artması ilə asetofenonların digər törəmələrinin əldə olunması ilə izah olunur.

Əldə olunan nəticələrə əsasən, dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları zamanı 2-hidroksi-5(arilalkil)asetofenonun alınması üçün optimal şərait (140°C, 40 dəqiqə, 1:2 mol/mol) tapılmışdır. Səmərəli şəraitdə götürülmüş *para*-(arilalkil)fenola görə məqsədli məhsul 2-hidroksi-5(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)asetofenonun çıxımı 66.7%, prosesin seçiciliyi isə 85.1% müəyyən olunmuşdur.

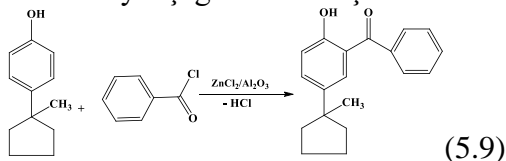
## 5.2. Dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında *para*-tsikloalkilfenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları

Tədqiqatçıların araşdırmalarından məlumdur ki, *para*-tsikloalkilfenolların benzoil xloridlə  $ZnCl_2$  katalizatoru iştirakında qarşılıqlı təsir reaksiyalarının bir sıra ekoloji tərəfdən mənfi tərəfləri olmaqla yanaşı, alınması nəzərdə tutulmuş əsas məhsulun çıxımı da aşağı olur.

Asilləşmə reaksiyaları zamanı yüksək çıxım və seçiciliyin əldə olunması və heterogen katalizatorlara aid bir sıra çatışmazlıqların aradan qaldırılması məqsədilə dispersləşdirilmiş  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-tsikloalkilfenolların benzoil xloridlə asilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur [1]. Dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatorunun hazırlanması prosesi kitabın 4-cü fəslində verilmişdir.

### 5.2.1. Dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında *para*-(1-metiltsiklopentil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları

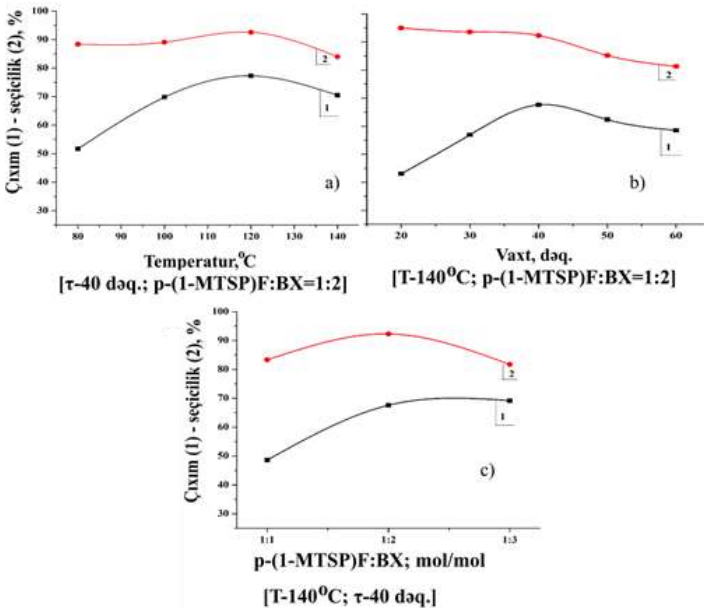
*para*-(1-Metiltsiklopentil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının təniyi aşağıda verilmişdir:



Reaksiya prosesi aşağıda verilmiş metodla aparılmışdır: əvvəlcə soyuducu ilə təmin olunmuş üçboğazlı kolbaya 10 q 20%-li dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru və 0.1 mol (17.6 q) *para*-(1-metiltsiklopentil)fenol əlavə edilərək 90°C temperatura qədər qızdırılır sonra isə üzərinə damcı qıfı vasitəsilə 0.2 mol (28.5 q) benzoil xlorid damızdırılır. Benzoil xloridin əlavə olunması bitdikdən sonra proses 20-60 dəqiqə müddətində,

temperatur 120-160°C diapazonunda araşdırılır. Prosesin sonunda katalizator süzülərək ayrılır. Qarışıq əvvəlcə atmosfer təzyiqində rektifikasiya olunur ki, bu zaman reaksiyaya daxil olmayacaq asilləşdirici agent – benzoil xlorid, daha sonra vakuumda rektifikasiya (10 mm c.st.) olduğu zaman isə *para*-(1-metiltsiklopentil)fenol, əsas məhsul - 2-hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)benzofenon və yan məhsullar ayrılır.

*para*-(1-Metiltsiklopentil)fenolun benzoil xloridlə dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında asilləşmə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının nəticələri şəkil 5.7-də verilmişdir.



**Şəkil 5.7. 2-Hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)benzofenonun çıxım (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b) və ilkin reagentlərin mol nisbətlərindən (c) asılılıq qrafikləri**

5.7 Saylı şəkildən məlum olur ki, dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  katalizatorundan istifadə edilməklə *para*-(1-metiltsiklopentil)fenolun BX-lə asilləşməsinin temperaturun ilkin hədlərində (120-135°C) götürülmüş *para*-(1-MTSP)F-a əsasən əsas

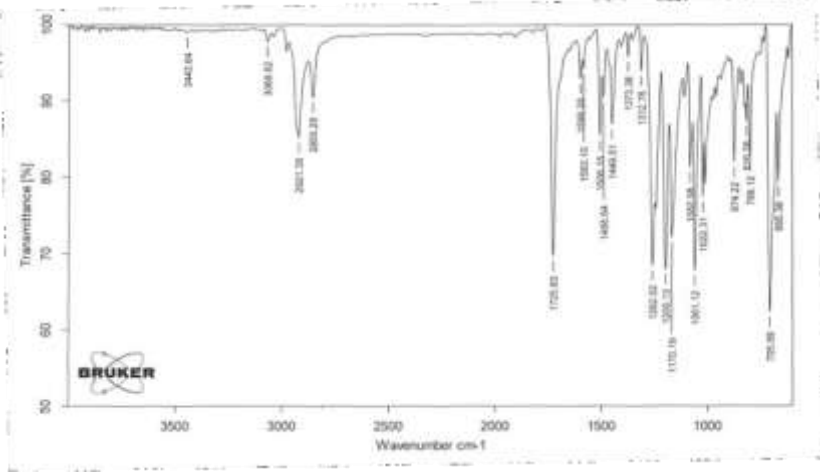
maddənin çıxımı 40.3-67.6% müəyyən olunmuşdur. Temperaturu 150-160°C-ə qədər artırıqda əsas maddənin çıxımı 63.5-dən 59.0%-ə qədər azalır. Əsas maddənin çıxımının azalmasının səbəbi reaksiya zamanı yan məhsulların əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. (1-Metiltsiklopentil)fenolun BX-lə asilləşmə reaksiyası üçün reaksiyanın müddəti digər vacib kinetik parametrdir. 5.7 Saylı şəkildən müşahidə olur ki, dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(1-metiltsiklopentil)fenolun benzoil xlorid ilə reaksiyasının vaxtı 20-40 dəqiqə həddində əsas maddənin çıxımı 40.8-67.6, prosesin seçiciliyi isə 95.6-92.8% olur. Reaksiyanın vaxtının 50-dən 60-dəqiqəyə qədər artması ilə əsas maddənin çıxımı 59.0%-ə qədər azalır ki, bu da reaksiyanın vaxtının artması zamanı reaksiya zamanı yan məhsulların miqdarının artması ilə əlaqədardır. Xammalların mol nisbəti əsas maddənin çıxımına və seçiciliyinə təsir edən vacib kinetik amillərdəndir. Şəkildən (əyri-c) məlum olur ki, (1-metiltsiklopentil)fenolun BX-ə 1:2 nisbətində əsas maddənin çıxımı 67.6% olur. İlk reagentlərin qatılığının 1:1÷3 hədlərində yüksək nəticə əldə olunmur. Nəticədə, (1-metiltsiklopentil)-fenolun BX-lə  $\gamma-Al_2O_3$  üzərinə hopdurulmuş dispers  $ZnCl_2$  katalizatorundan istifadə etməklə asilləşməsi üçün sərfəli şərait müəyyən olunmuşdur: temperatur - 140°C, reaksiyanın vaxtı - 40 dəqiqə, ilkin xammalların 1:2 mol nisbətində götürülmüş *para*-(1-MTSP)F-a əsasən əsas maddənin çıxımı 67.6%, prosesin seçiciliyi əsas maddəyə əsasən 92.8% olmuşdur.

Əsas maddənin struktur quruluşları İnfraqırmızı spektroskopik analizi vasitəsilə təsdiq olunmuş, fiziki-kimyəvi göstəriciləri və element tərkibi araşdırılmışdır. 5.8 Saylı şəkildə məqsədli məhsulun infraqırmızı spektri verilmişdir.

2-Hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)benzofenonun İQ spektrində verilmiş sürüşmə zolaqları müəyyən olunmuşdur: 665, 705, 799  $cm^{-1}$  - mono əvəz olunmuş benzol nüvəsi; 816, 874, 1583, 1598  $cm^{-1}$  - 1,2,4 əvəz olunmuş benzol nüvəsi; 1312, 1373, 1449, 1488  $cm^{-1}$  -  $CH_3$  və  $CH_2$  qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya və valent rəqsləri; 1262  $cm^{-1}$  - aromatik keton; 1200, 3443  $cm^{-1}$  - OH qrupunun O-H rabitəsinin deformasiya rəqsi; 1506  $cm^{-1}$  -

benzol nüvəsi;  $1598\text{ cm}^{-1}$  - benzol nüvəsinin C=C əlaqəsi;  $1725\text{ cm}^{-1}$  - C=O qrupu;  $3068\text{ cm}^{-1}$  -  $\text{--HC=CH--}$  qrupunun C-H rabitəsi.

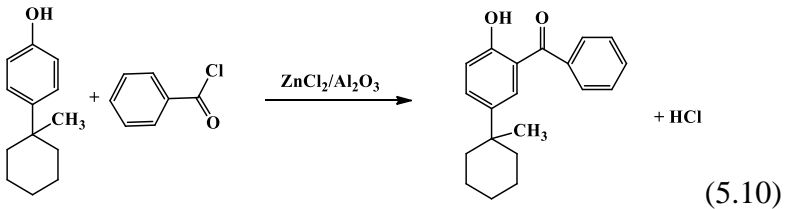
Spektroskopik analiznin nəticəsi 2-hidroksi-5(1-metilsiklopentil)benzofenonun strukturunu təsdiq edir.



Şəkil 5.8. 2-Hidroksi-5(1-metilsiklopentil)benzofenonun İQ-spektri

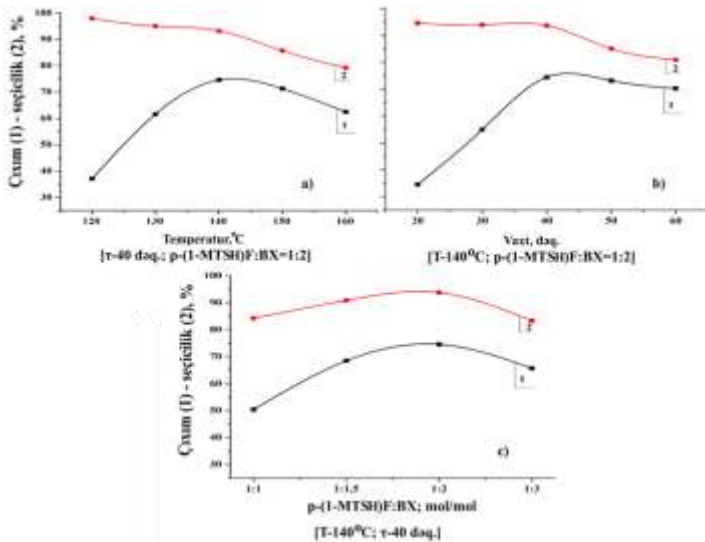
### 5.2.2. Dispers $\text{ZnCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatoru iştirakında *para*-(1-metilsikloheksil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları

*para*-(1-Metilsikloheksil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının tənliyi aşağıda verilmişdir:



Reaksiya prosesi aşağıda verilmiş metodla aparılmışdır: əvvəlcə soyuducu ilə təmin olunmuş üçboğazlı kolbaya 10 q 20%-li dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru və 0.1 mol (19.0 q) *para*-(1-metiltsikloheksil)fenol əlavə edilərək 90°C temperatürə qədər qızdırılır sonra isə üzərinə damcı qıfı vasitəsilə 0.2 mol (28.5 q) benzoil xlorid damızdırılır. Benzoil xloridin əlavə olunması bitdikdən sonra proses 20-60 dəqiqə müddətində, temperatur 120-160°C diapazonunda araşdırılır. Prosesin sonunda katalizator süzülərək ayrılır. Qarışıq əvvəlcə atmosfer təzyiqində rektifikasiya olunur ki, bu zaman reaksiyaya daxil olmayacaq asilləşdirici agent – benzoil xlorid, daha sonra vakuumda rektifikasiya (10 mm c.st.) olduğu zaman isə *para*-(1-metiltsikloheksil)fenol, əsas məhsul - 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)benzofenon və yan məhsullar ayrılır.

Dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(1-metiltsikloheksil)fenolun benzoil xloridlə asilləşmə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının nəticələri şəkil 5.9-də verilmişdir.



**Şəkil 5.9. 2-Hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)benzofenonun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), vaxtdan (b) və ilkin komponentlərin mül nisbətindən (c) asılılıq ayrılırları**

5.9 Sayılı şəkildə əyri (a)-dan görünür ki, reaksiyanın aşağı temperatur hədlərində (120 °C) məqsədli məhsulun çıxımı 34.5%, prosesin seçiciliyi isə 98.1% təşkil edir. Temperaturun 140 °C temperatura qədər artırılması ilə çıxım 74.6%, prosesin seçiciliyi isə 93.6% əldə olunur. Temperaturun daha yuxarı hədlərində (150-160 °C) prosesin çıxım və seçiciliyində azalma müşahidə olunur. Bunun əsas səbəbi temperaturun artması ilə xammalların kinetik enerjilərinin yüksəlməsi ilə yan məhsulların miqdarının artması ilə izah olunur. Əsas maddənin çıxım və seçiciliyinə təsir edən digər əsas parametrlər (b) əyrisində təsvir olunmuş reaksiyanın davam etmə müddətidir.

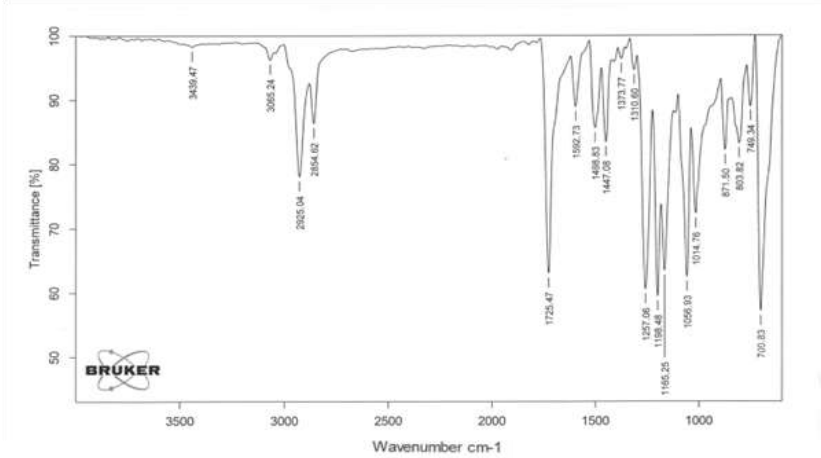
Reaksiyanın davam etmə müddətinin aşağı hədlərində (20-40 dəqiqə) əsas maddənin çıxımı müvafiq olaraq 33.2-74.6%, prosesin seçiciliyi isə 96.1 – 93.1% intervalında dəyişir. Reaksiyanın davam etmə müddətinin daha yüksək hədlərində əsas məhsulun çıxımı və prosesin seçiciliyində az miqdarda artım olsa da, 1-2% artım üçün vaxtın artırılması səmərəli hesab olunmur. Şəkildən (c) görüldüyü kimi, xammalların qatılıqlarının 1:2 nisbətində əsas maddənin çıxımı 74.6%, prosesin seçiciliyi isə 93.6% təşkil edir.

Araşdırmaları nəticəsində 2-Hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)benzofenonun yüksək çıxım və seçiciliklə əldə olunması üçün optimal şərait müəyyən olunmuşdur. Reaksiyanın temperaturunun 140°C qiymətində, vaxtı 40 dəqiqə müddətində, ilkin xammalların 1:2 mol nisbətində (götürülmüş alkilfenola görə) əsas məhsulun çıxımı 74.6%, seçicilik 93.8% müəyyən olunmuşdur.

Əsas məhsulun struktur quruluşları İnfraqırmızı spektroskopik analizi vasitəsilə təsdiq olunmuş, fiziki-kimyəvi xassələri və element tərkibi araşdırılmışdır. 5.10 Sayılı şəkildə məqsədli məhsulun infraqırmızı spektri verilmişdir.

İnfraqırmızı spektrdə 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)benzofenona aid sürüşmə zolaqları müəyyən olunmuşdur: 700, 749  $\text{sm}^{-1}$  - mono əvəz olunmuş benzol nüvəsi; 80, 871, 1592  $\text{sm}^{-1}$  - 1,2,4 əvəz olunmuş benzol nüvəsi; 1310, 1373, 1447, 1498, 2854

$\text{sm}^{-1}$  -  $\text{CH}_3$  və  $\text{CH}_2$  qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya və valent rəqsləri;  $1257 \text{ sm}^{-1}$  - aromatik keton;  $1198, 3439 \text{ sm}^{-1}$  - OH qrupunun O-H rabitəsinin deformasiya rəqsi;  $1506 \text{ sm}^{-1}$  - benzol nüvəsi;  $1596 \text{ sm}^{-1}$  - benzol nüvəsinin C=C əlaqəsi;  $1725 \text{ sm}^{-1}$  - C=O qrupu;  $3065 \text{ sm}^{-1}$  -  $-\text{HC}=\text{CH}-$  qrupunun C-H rabitəsi,  $1232, 1260 \text{ sm}^{-1}$  - C-O rabitəsi

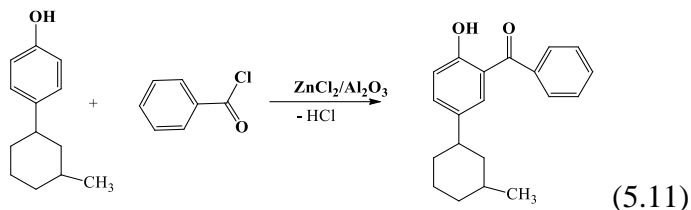


**Şəkil 5.10. 2-Hidroksi-5(1-metilsikloheksil)benzofenonun İQ-spektri**

Spektroskopik analizin nəticəsi 2-hidroksi-5(1-metilsikloheksil)benzofenonun strukturunu təsdiq edir.

### 5.2.3. *para*-(3-Metiltsikloheksil)fenolun dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında benzoil xlorid ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları

*para*-(3-Metiltsikloheksil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının tənliyi aşağıda verilmişdir:

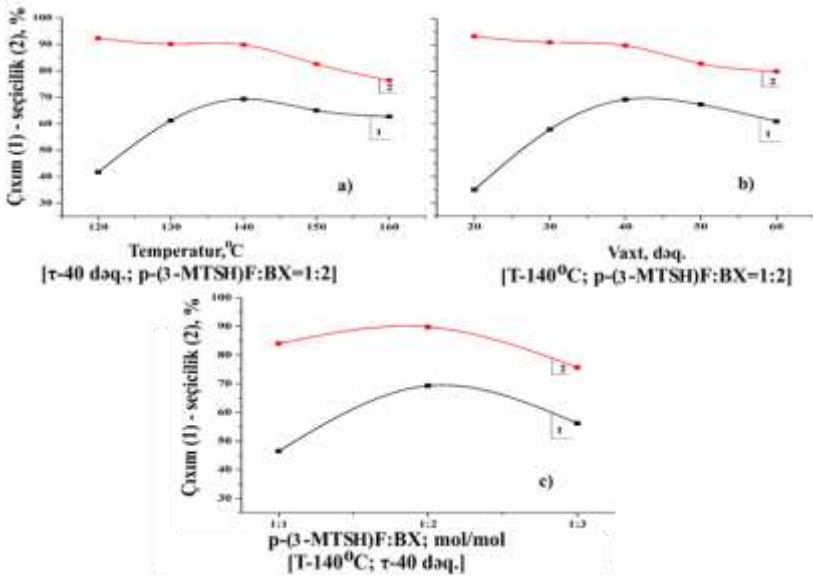


Reaksiya prosesi aşağıda verilmiş metodla aparılmışdır: əvvəlcə soyuducu ilə təmin olunmuş üçboğazlı kolbaya 10 q 20%-li dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru və 0.1 mol (19.0 q) *para*-(3-metiltsikloheksil)fenol əlavə edilərək  $90^\circ C$  temperatura qədər qızdırılır sonra isə üzərinə damcı qıfı vasitəsilə 0.2 mol (28.5 q) benzoil xlorid damızdırılır. Benzoil xloridin əlavə olunması bitdikdən sonra proses 20-60 dəqiqə müddətində, temperatur  $120-160^\circ C$  diapazonunda araşdırılır. Prosesin sonunda katalizator süzülərək ayrılır. Qarışıq əvvəlcə atmosfer təzyiqində rektifikasiya olunur ki, bu zaman reaksiyaya daxil olmayaq asilləşdirici agent – benzoil xlorid, daha sonra vakuumda rektifikasiya (10 mm c.st.) olduğu zaman isə *para*-(3-metiltsikloheksil)fenol, əsas məhsul - 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)benzofenon və yan məhsullar ayrılır.

Dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(1-metiltsikloheksil)fenolun benzoil xloridlə asilləşmə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının nəticələri 5.11 sayılı şəkildə verilmişdir.

Şəkil 5.11-dən məlum olur ki, temperaturun aşağı həddlərində ( $120-130^\circ C$ ) hədlərində 41.7-61.2% əsas maddənin çıxımı, 92.3-90.1% isə prosesin seçiciliyi müəyyən olunmuşdur. Temperaturun  $140^\circ C$ -ə qədər artması ilə əsas maddənin çıxımı 69.3%,

prosesin seçiciyi isı 89.3% təşkil edir. Temperaturun 150-160 °C-ə çatması ilə əsas maddənin çıxımı 65.0-62.7%-ə qədər azalır. Optimal şəraitin tapılması üçün digər vacib parametr reaksiyanın vaxtıdır. Şəkilə (b-əyrisi) məlum olur ki, reaksiyanın vaxtı 20 dəqiqə qəbul edildikdə əsas maddənin çıxımı 35% təşkil edir, müddətin artırılaraq 40 dəqiqəyə çatdırılması ilə əsas maddənin çıxımı 69.3% olur. Reaksiyanın vaxtının növbəti dəfə 50-60 dəqiqəyə qədər artırılması ilə əsas maddənin çıxımı 69.7-61.0% olur. Reaksiyanın vaxtını artırmaqla əsas maddənin çıxımının cuzi artması müşahidə olunur ki, bu da texnoloji və iqtisadi baxımdan sərfəli hesab olunmur.



**Şəkil 5.11. 2-Hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)benzofenonun çıxım (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b) və ilkin reagentlərin mol nisbətlərindən (c) asılılıq qrafikləri**

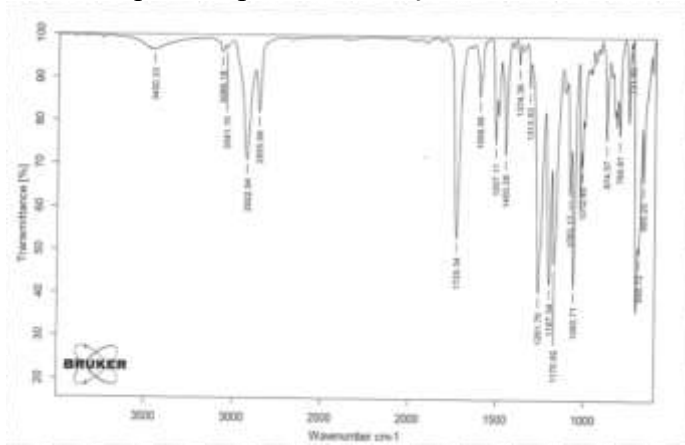
Buna görə də, 40 dəqiqə p-(3MTH)F-un BX-ilə asilləşmə prosesi üçün daha məqsədəuyğundur.

Optimal şəraitin müəyyən olunması üçün ilkin xammalları

1:1 mol nisbətində araşdırdıqda əsas maddənin çıxımı 46.5% olmuşdur. İlk reagentlərin mol nisbətlərinin növbəti 1:2 mol/mol həddində tədqiqi əsas maddənin çıxımı 69.3%, prosesin seçiciliyi 89.8% olur. Reagentlərin 1:3-ə mol nisbətində əsas maddənin çıxımı 56.2%, prosesin seçiciliyi isə 75.7% əldə edilmişdir. Araşdırmalara əsasən müəyyən olunmuşdur ki, xammalların reaksiya şəraitindəki nisbəti üçün ən səmərəli variant p-(3-MTH)F-un BX-ə 1:2-ə mol nisbətidir.

Ümumiləşdirsək, dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  katalizatorundan istifadə etməklə asilləşmə prosesi üçün səmərəli şərait tapılmışdır: temperatur - 140°C, prosesin müddəti - 40 dəq., p-(3-MTH)F-un BX-ə 1:2 nisbətində əsas maddənin çıxımı 69.3%, əsas maddəyə görə seçicilik 89.3% təşkil edir.

Əsas məhsulun struktur quruluşları İnfraqırmızı spektroskopik analizi vasitəsilə təsdiq olunmuş, fiziki-kimyəvi xassələri və element tərkibi araşdırılmışdır. 5.12 Saylı şəkildə məqsədli məhsulun infraqırmızı spektri verilmişdir



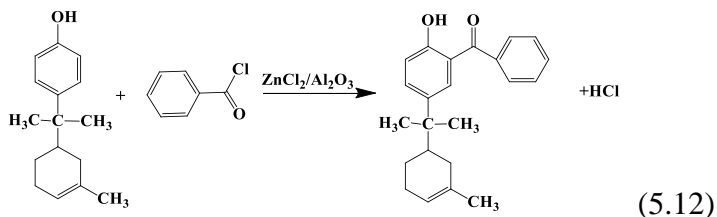
**Şəkil 5.12. 2-Hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)benzofenonun İQ-spektri**

İnfraqırmızı spektrdə 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)benzofenona aid sürüşmə zolaqları müəyyən olunmuşdur:

690,731,799  $\text{cm}^{-1}$  - mono əvəz olunmuş benzol nüvəsi; 874,1598  $\text{cm}^{-1}$  - 1,2,4 əvəz olunmuş benzol nüvəsi; 1313,1374, 1450, 2855, 2922  $\text{cm}^{-1}$  -  $\text{CH}_3$  və  $\text{CH}_2$  qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya və valent rəqsləri; 1197, 3450  $\text{cm}^{-1}$  - OH qrupunun O-H rabitəsinin deformasiya rəqsi; 1507  $\text{cm}^{-1}$  - benzol nüvəsi. Spektroskopik analizin nəticəsi 2-hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)benzofenonun strukturunu təsdiq edir.

#### 5.2.4. Dispers $\text{ZnCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatoru iştirakında *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları

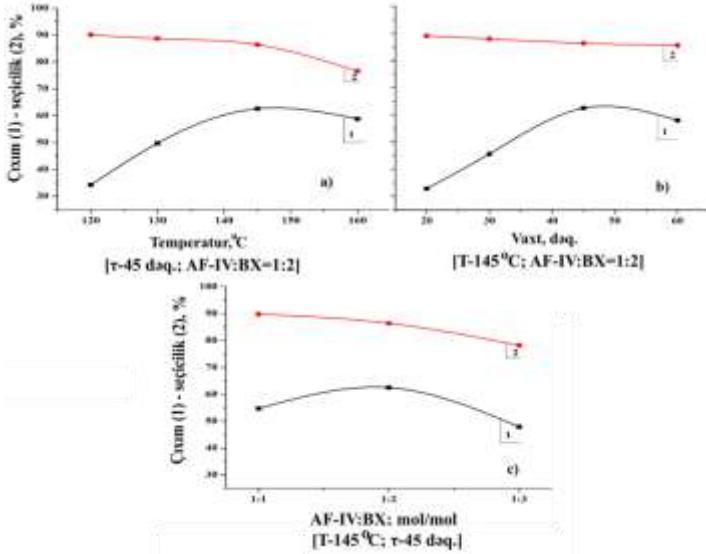
*para*-(3-Metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının tənliyi aşağıda verilmişdir:



Reaksiya prosesi aşağıda verilmiş metodla aparılmışdır: əvvəlcə soyuducu ilə təmin olunmuş üçboğazlı kolbaya 10 q 20%-li dispers  $\text{ZnCl}_2$  hopdurulmuş  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatoru və 0.1 mol (23.0 q) *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol əlavə edilərək 90°C temperatürə qədər qızdırılır sonra isə üzərinə damcı qığı vasitəsilə 0.2 mol (28.5 q) benzoil xlorid damızdırılır. Benzoil xloridin əlavə olunması bitdikdən sonra proses 20-60 dəqiqə müddətində, temperatur 120-160°C diapazonunda araşdırılır. Prosesin sonunda katalizator süzülərək ayrılır. Qarışıq əvvəlcə atmosfer təzyiqində rektifikasiya olunur ki, bu zaman reaksiyaya daxil olmayaraq asilləşdirici agent – benzoil xlorid, daha sonra vakuumda rektifikasiya (10 mm c.st.) olunduğu zaman isə *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol, əsas məhsul - 2-

hidroksi-5(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)benzofenon və yan məhsullar ayrılır.

Şəkil 5.13-də dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının nəticələri təsvir edilmişdir.

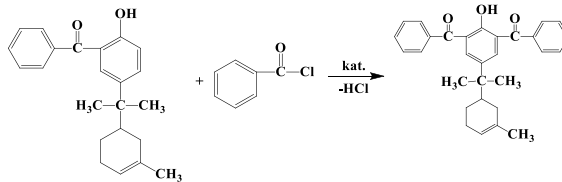


**Şəkil 5.13. 2-Hidroksi-5(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-benzofenonun çıxımı (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b) və ilkin komponentlərin mol nisbətlərindən (c) asılılıq qrafikləri**

Şəkil 5.13-dən görünür ki, temperaturun 120-145°C hədlərində əsas maddənin çıxımı 34.2-62.6%, prosesin seçiciliyi isə 90.1- 86.4% olmuşdur. Temperaturu 150-160°C-ə qaldırıqda əsas maddənin çıxımı 58.8%, əsas maddəyə görə seçicilik 76.0%-ə təşkil edir. Nəticələrdən bəlli olur ki, 145°C reaksiya üçün ən sərfəli hesab oluna bilər. Şəkil 5.13-dən görünür ki, reaksiyanın müddəti 20-30 dəqiqə olduqda əsas maddənin çıxımı 32.8-45.6%, əsas maddəyə görə seçicilik 89.1-88.0% olmuşdur. Vaxtın 45 dəqiqə həddində əsas maddənin çıxımı 62.6% olsa da, vaxtın artırılması ilə əsas maddənin çıxımı 58%-ə qədər azalır. Şəkildən ilkin

xammalların 1:1-ə mol nisbətində əsas maddənin çıxımı –54.7%, prosesin seçiciliyi isə 89.8% təşkil edir. Xammalların 1:2-ə mol nisbətində götürülməsi ilə götürülən tsikloalkilfenola əsasən əsas maddənin çıxımı 62.5% olmuşdur. Reaksiya qarışığında xammallar 1:3-ə götürülməsi ilə əsas maddənin çıxımı 47.9%, əsas maddəyə görə seçicilik isə 78.2% müəyyən olunur.

Əsas maddənin çıxımının, prosesin seçiciliyinin azalmasının əsas səbəbi reaksiya zonasında artıq qalmış BX-in tsikloalkilbenzofenonla növbəti mərhələdə yenidən asilləşməsi zamanı 2,6-ditörəməlibenzofenonların alınması ilə əlaqədardır.

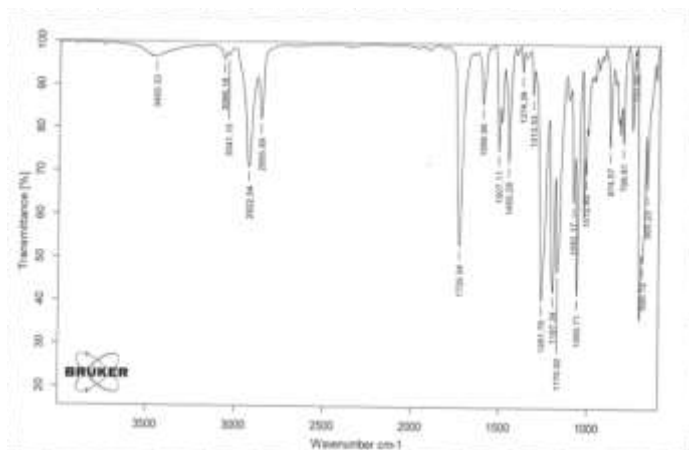


(5.13)

Nəticədə, (3-metilsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  üzərinə hopdurulmuş dispers  $\text{ZnCl}_2$  katalizatoru iştirakıda BX- ilə asilləşməsində yüksək çıxım və seçiciliyə nail olmaq üçün səmərəli şərait müəyyən olunmuşdur: 145 °C temperaturda, reaksiyanın vaxtı – 45 dəq., p-(3-MTH)F:BX-ə 1:2 mol nisbətində əsas maddənin götürülmüş tsikloalkilfenola əsasən çıxımı 62.6%, prosesin seçiciliyi əsas maddəyə əsasən 86.4% olmuşdur.

Əsas məhsulun struktur quruluşları İnfraqırmızı spektroskopik analizi vasitəsilə təsdiq olunmuş, fiziki-kimyəvi xassələri və element tərkibi araşdırılmışdır. 5.14 Saylı şəkildə məqsədli məhsulun infraqırmızı spektri verilmişdir.

İnfraqırmızı spektrdə 2-hidroksi-5(3-metilsikloheksen-3-il-izopropil)benzofenona aid sürüşmə zolaqları müəyyən olunmuşdur: 684, 703, 773  $\text{sm}^{-1}$  - mono əvəz olunmuş benzol nüvəsi; 812,889  $\text{sm}^{-1}$  - 1,2,4 əvəz olunmuş benzol nüvəsi; 936, 1024, 1375, 1450, 2853, 2923  $\text{sm}^{-1}$  -  $\text{CH}_3$  və  $\text{CH}_2$  qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya və valent rəqsləri; 1062, 1175  $\text{sm}^{-1}$  - OH qrupunun O-H rabitəsinin deformasiya rəqsi; 1584  $\text{sm}^{-1}$  - benzol nüvəsi, 773, 812  $\text{sm}^{-1}$  - benzol nüvəsinin C=C əlaqəsi, 1734 $\text{sm}^{-1}$  - C=O qrupu, 3063 $\text{sm}^{-1}$ —HC=CH- qrupunun C-H rabitəsi.

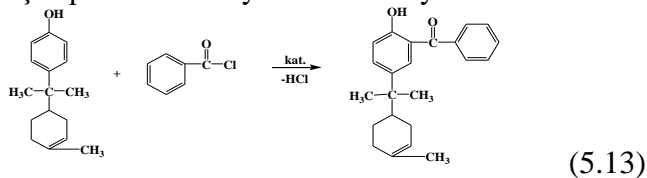


**Şəkil 5.14. 2-Hidroksi-5(3-metilsikloheksil)benzofenonun İQ-spektri**

Spektroskopik analizin nəticəsi 2-hidroksi-5(3-metilsikloheksen-3-il-izopropil)benzofenonun strukturunu təsdiq edir.

### 5.2.5. Dispers $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru iştirakında *para*-(4-metilsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları

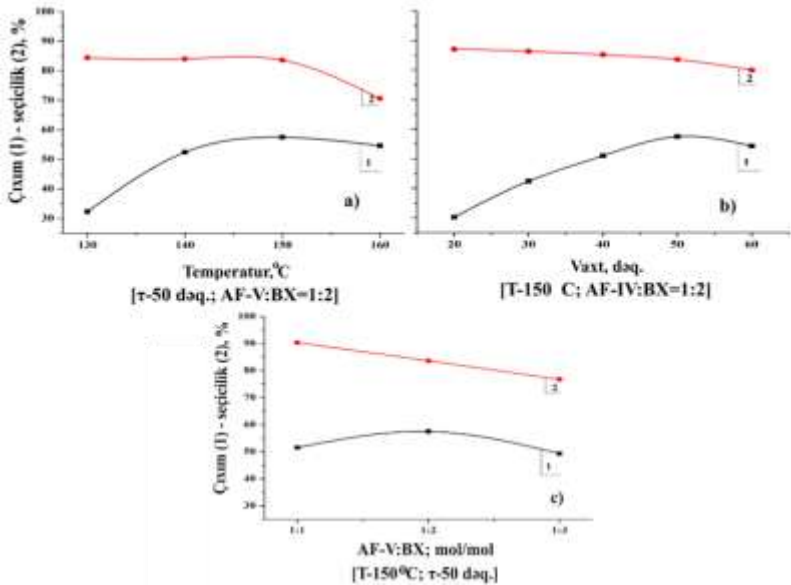
*para*-(4-Metilsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının tənliyi:



Reaksiya prosesi aşağıda verilmiş metodla aparılmışdır: əvvəlcə soyuducu ilə təmin olunmuş üçboğazlı kolbaya 10 q 20%-li dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru və 0.1 mol (23.0 q) *para*-(4-metilsikloheksen-3-il-izopropil)fenol əlavə edilərək 90°C temperatürə qədər qızdırılır sonra isə üzərinə dam-

cı qıfı vasitəsilə 0.2 mol (28.5 q) benzoil xlorid damızdırılır. Benzoil xloridin əlavə olunması bitdikdən sonra proses 20-60 dəqiqə müddətində, temperatur 120-160°C diapazonunda araşdırılır. Prosesin sonunda katalizator süzülərək ayrılır. Qarışıq əvvəlcə atmosfer təzyiqində rektifikasiya olunur ki, bu zaman reaksiyaya daxil olmaq asilləşdirici agent – benzoil xlorid, daha sonra vakuumda rektifikasiya (10 mm c.st.) olduğu zaman isə *para*-(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenol, əsas məhsul - 2-hidroksi-5(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)benzofenon və yan məhsullar ayrılır.

Şəkil 5.15-də dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının nəticələri təsvir edilmişdir.



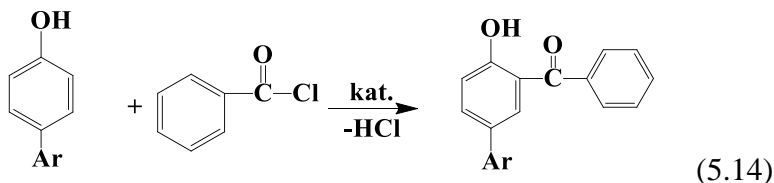
Şəkil 5.15. 2-Hidroksi-5(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-benzofenonun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b) və ilkin reagentlərin mol nisbətindən (c) asılılıq qrafikləri

5.15 Sayılı şəkildən (əyri-a) məlum olur ki, Reaksiyanın temperaturu 130-140 °C götürüldükdə əsas maddənin çıxımı 32.3-52.4%, əsas maddəyə görə prosesin seçiciliyi 84.0-84.4% müəyyən olunmuşdur. Temperatur 150°C qəbul olunduqda götürülmüş AF-V-ə görə əsas maddənin çıxımı 57.5%, prosesin seçiciliyi 83.6% olur. Temperaturu 160°C-ə qədər artırmaqla əsas maddənin çıxımı 54.6%, seçicilik isə 70.6%-ə qədər azalır. Reaksiyanın çıxım və seçiciliyinə təsir edən digər vacib kinetik parametrlər ilkin reagentlərin qatılıqlarıdır. (b) Əyrisindən məlum olur ki, reaksiyanın müddətinin 20-50 dəqiqə hədlərində əsas maddənin çıxımı müvafiq olaraq 30.2-57.5% təşkil edir. Reaksiyanın vaxtını 60 dəqiqəyə qədər artırmaqla əsas maddənin çıxımı 64.3%-ə qədər artsa da bu səmərəli hesab olunmur. 5.9 Sayılı şəkilin (c) əyrisindən görünür ki, ilkin xammalların 1:2 mol nisbətində əsas maddənin çıxımı 57.5% təşkil edir.

İlkin xammallar qarışığında BX-in qatılığının artırılması ilə çıxımın və prosesin seçiciliyin azalmasının əsas səbəbi 2,6-di-törəmli benzofenon izomerlərinin alınmasıdır. Nəticədə,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərinə hopdurulmuş dispers ZnCl<sub>2</sub> katalizatorundan istifadə etməklə BX- ilə asilləşmə üçün sərfəli şərait müəyyən olunmuşdur: 150°C temperaturda, asilləşmənin vaxtı 50 dəq., xammalların 1:2 mol nisbətində götürülmüş tsikloalkilfenola əsasən əsas maddənin çıxımı 57.5%, əsas maddəyə görə seçicilik 83.6% olmuşdur.

### 5.2.6. *para*-(Arilalkil)fenolun dispersləşdirilmiş ZnCl<sub>2</sub> hopdurulmuş $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoru iştirakında benzoil xlorid ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları

*para*-(Arilalkil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyasının tənliyi:



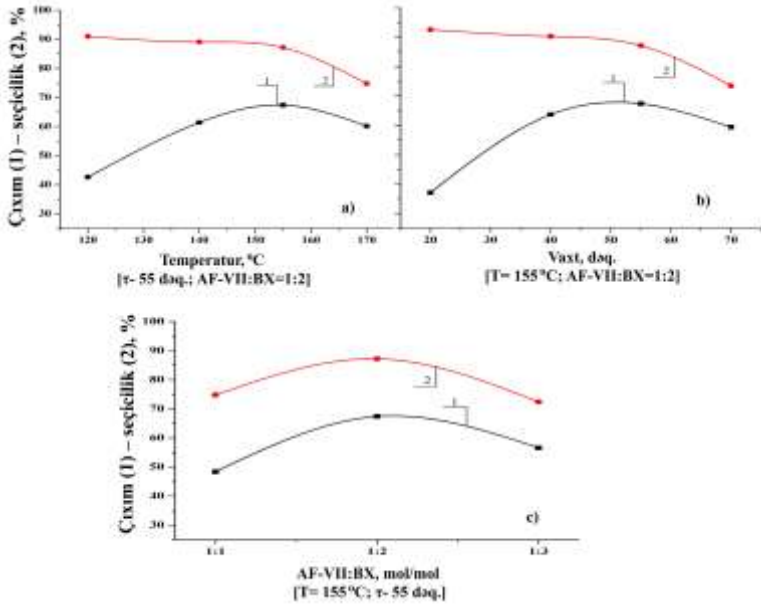
Reaksiya prosesi aşağıda verilmiş metodla aparılmışdır: əvvəlcə soyuducu ilə təmin olunmuş üçboğazlı kolbaya 10 q 20%-li dispers  $ZnCl_2$  hopdurulmuş  $\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru və 0.1 mol (20.0 q) *para*-(arilalkil)fenol əlavə edilərək 90°C temperatúra qədər qızdırılır sonra isə üzərinə damcı qığı vasitəsilə 0.2 mol (28.5 q) benzoil xlorid damızdırılır. Benzoil xloridin əlavə olunması bitdikdən sonra proses 20-60 dəqiqə müddətində, temperatur 120-160°C diapazonunda araşdırılır. Prosesin sonunda katalizator süzülərək ayrılır. Qarışıq əvvəlcə atmosfer təzyiqində rektifikasiya olunur ki, bu zaman reaksiyaya daxil olmayaq asilləşdirici agent – benzoil xlorid, daha sonra vakuumda rektifikasiya (10 mm c.st.) olunduğu zaman isə *para*-(arilalkil)fenol, əsas məhsul - 2-hidroksi-5(arilalkil)benzofenon və yan məhsullar ayrılır.

Şəkil 5.16-də dispers  $ZnCl_2/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*-(arilalkil)fenolun benzoil xloridlə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının nəticələri təsvir edilmişdir.

5.16 Saylı şəkildən məlum olur ki, arilalkilfenolun BAX- ilə asilləşməsinin temperaturunu 120-dən 140°C-ə qədər artırıqda əsas maddənin çıxımı 42.6-dən 61.4%-ə qədər, prosesin seçiciliyi isə 91.0-89.1% olur. Temperaturun 155°C-ə qədər artırılması ilə sərfəli nəticə əldə olunur, bu zaman əsas maddənin çıxımı götürülmüş arilalkilfenola əsasən 67.4%, seçicilik əsas maddəyə 87.2% olur.

Temperaturun 170°C-ə qədər artırılması ilə əsas maddənin çıxımı 60.1%, seçicilik 74.8%-ə qədər azalır. Reaksiyanın vaxtının ilkin həddlərində (20-40) reaksiya tam getmədiyi üçün əsas maddənin çıxımı müvafiq olaraq 37.1-63.7%, prosesin seçiciliyi əsas maddəyə görə 92.6- 90.3% müəyyən olunmuşdur. Reaksiyanın müddəti üçün araşdırılma zamanı, qrafikdə də verildiyi kimi sərfəli şərait 55 dəqiqədə əldə olunur. Reaksiyanın vaxtını 70 dəqiqəyə qədər artırmaqla sərfəli nəticə əldə olunmur. Bu zaman əsas maddənin çıxımı 59.4%, seçicilik isə 73.5% olur. 5.16 Saylı şəkildən məlum olur ki, arilalkilfenolun BX-ə mol nisbəti 1:2 olduqda səmərəli nəticə əldə etmək olur. AF-VII:BX-i 1:3 götürdükdə əsas maddənin çıxımı 56.6%, prosesin seçiciliyi 72.4%-ə

qədər azalır. BX-in qatılığının artırılması ilə çıxım və seçiciliyin azalmasının səbəbi yan məhsulların əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.



**Şəkil 5.16. 2-Hidroksi-5-(arilalkil)benzofenonun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), reaksiyanın müddətindən (b) və ilkin reagentlərin mol nisbətindən (c) asılılıq qrafikləri**

Nəticədə,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  üzərində hopdurulmuş  $\text{ZnCl}_2$  katalizatoru iştirakında asilləşmə üçün sərfəli şərait müəyyən olunmuşdur:  $155^\circ\text{C}$  temperaturda, reaksiyanın vaxtı 55 dəqiqə, xammalların 1:2 mol nisbətində əsas maddənin çıxımı 67.4%, əsas maddəyə görə seçicilik 87.2% müəyyən olunmuşdur.

## FƏSİL 6

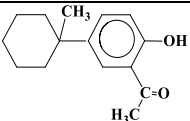
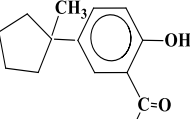
### 2-HİDROKSİ-5-METİLTİKLOALKİLBENZO- VƏ ASETOFENONLARIN TƏTBİQ SAHƏLƏRİ

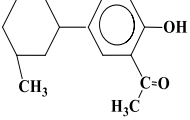
#### 6.1. 2-Hidroksi-5-metiltsikoalkilasetofenonların dizel yanacağına antioksidant kimi yoxlanılması

2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonlar dizel yanacağına antioksidant kimi AZ ETN-nin akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun “Reaktiv və dizel yanacaqları” laboratoriyasında yoxlanılmışdır [1].

6.1 Sayılı cədvəldə dizel yanacağına sınaqları aparılan 2-hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonların elektrik göstəriciləri verilmişdir.

**Cədvəl 6.1.**  
**2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonların elektrik xassələri**

Struktur formulları	Elektrik müqaviməti R – Om	Xüsusi müqavimət $\rho$ - Om×m	Xüsusi keçiricilik si- mens/sm ( $\sigma$ - S/sm)
 <chem>CC1(CCCCC1)c2cc(O)c(C(=O)C)cc2</chem> $C_{15}H_{20}O_2$	$7 \times 10^9$	$3.8 \times 10^9$	$2.6 \times 10^{-12}$
 <chem>CC1(CCCCC1)c2cc(O)c(C(=O)C)cc2</chem> $C_{14}H_{18}O_2$	$6 \times 10^9$	$3.1 \times 10^9$	$1.8 \times 10^{-12}$

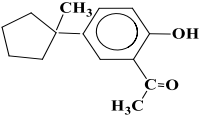
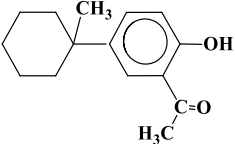
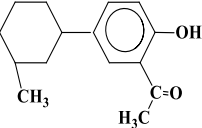
 $C_{15}H_{20}O_2$	$6.5 \times 10^9$	$3.5 \times 10^9$	$2.2 \times 10^{-12}$
--	-------------------	-------------------	-----------------------

2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonlar dizelə ГОСТ 305-2013 əsasən 0.004% əlavə edildikdən sonra onların alışma temperaturları təyin olunmuşdur.

2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonlar dizel yanacağına əlavə edildikdən sonra təyin olunmuş alışma temperaturunun göstəriciləri cədvəldə 6.2-də verilmişdir.

### Cədvəl 6.2.

#### 2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonlar əlavə olunmuş dizel yanacağının alışma temperaturları

№	Adları	Alışma temperaturları, °C
1.	EN-590-a görə	Minimum 55
2.	 DY +	57.3
3.	 DY +	58.7
4.	 DY +	58.0

6.2 Sayılı cədvəldən məlum olur ki, 2-hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonlar dizel yanacağına 0.004% əlavə edildikdə dizelin alışma temperaturu uyğun olaraq 57.3-58.7°C olur və bu da dizel yanacağının EN-590 standartının tələblərinə cavab verir.

2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonların elektrik xassələrinə əsasən dielektrik olduğu üçün hidrotəmizlənmiş dizel yanacağına əlavə olunduğu zaman dizelin alışma temperaturunun Avropa Standartlaşdırma Komitəsinin dizel yanacağının cavab verməli olduğu fiziki-kimyəvi xassələri özündə əks etdirən EN-590-nın uyğun olması yanacağın saxlanması və nəqli əsnasında təsirlərdən alışmasını və yanğın təhlükəsini aradan qaldırır.

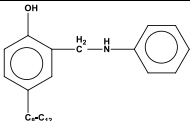
2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonlar hidrotəmizlənmiş dizelə antioksidant kimi JICAPT cihazında yoxlanılmışdır.

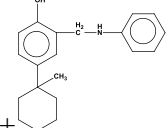
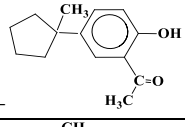
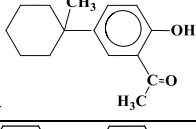
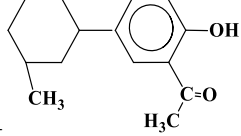
Dizel yanacağına mövcud və təqdim olunan antioksidantlar 0.004% əlavə edilərək nümunələr hazırlanmışdır. Növbəti mərhələdə dizel yanacağı və antioksidant əlavə edilmiş nümunələrin 120°C-də, 4 saat vaxt ərzində oksidləşdirildikdə yaranan çöküntünün miqdarı müəyyən edilmişdir.

Dizel yanacağına mövcud və təqdim edilən antioksidantların müqayisəli sınaq nəticələri cədvəl 6.3-də verilmişdir.

### Cədvəl 6.3.

#### 2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonların dizelə antioksidant kimi yoxlanılması

№	ANTIOKSİDANTLAR	AO-ların miqdarı, %	Çöküntünün miqdarı, mq/100sm <sup>3</sup>
1.	DY(AO əlavə edilmədən)	-	4.35
2.	DY+ionol (mövcud)	0.004	1.0
3.	 DY + (mövcud)	0.004	0.9

4.	 DY+ (mövcud)	0.004	0.7
5.	 DY +	0.004	0.18
6.	 DY +	0.004	0
7.	 DY +	0.004	0.1

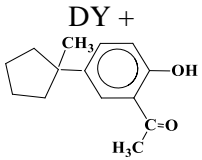
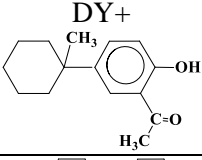
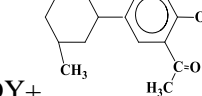
6.3 sayılı cədvəldən məlum olur ki, təklif olunan 2-hidroksi-5-metilsikloalkilasetofenonlar dizel yanacağına 0.004% əlavə edildikdə mövcud antioksidantlarla müqayisədə oksidləşdirildikdən sonra dizeldə çöküntü 0.1-0.18 mq/100sm<sup>3</sup> olur; 2-Hidroksi-5-(1-metilsikloheksil)asetofenon əlavə olunduqda dizeldə çöküntü yaranmır.

Nəticədə belə qənaətə gəlmək olur ki, 2-hidroksi-5-metilsikloalkilasetofenonlar dizelə əlavə kimi tətbiq edilə bilər.

Dizel yanacağı və 0.004% alkilasetofenon əlavə edilmiş dizelin ƏL-4M cihazında ГОСТ-25950-ə əsasən xüsusi elektrik keçiriciliyi müəyyən edilmişdir. Xüsusi elektrik keçiriciliyinə aid göstəricilər 6.4 sayılı cədvəldə əks olunmuş.

**Cədvəl 6.4.**

**Dizel yanacağıнын və tsikloalkilasetofenon əlavə edilmiş dizel yanacağıнын xüsusi elektrik keçiriciliyi göstəriciləri**

№	Nümunələr	AO-nın miqdarı, %	Xüsusi elektrik keçiriciliyi, pSm/m (pikosimens/metr= $10^{-12}$ Sm/m)
1.	Dizel yanacağı	-	3
2.	DY + 	0.004	3
3.	DY+ 	0.004	3
4.	DY+ 	0.004	3

6.4 Saylı cədvəldən görünür ki, 2-hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonlar DY-na 0.004% əlavə olunduqda dizelin elektrik keçiriciliyi stabil olur. Bu antioksidantın DY-nın elektrik keçiriciliyinə təsirinin mənfi olmadığını göstərir.

**6.2. 2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilaseto- və benzofenonların yüksək sıxlıqlı polietilenə stabilizator kimi yoxlanılması**

2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonların YSP-də stabilizator olaraq yoxlanılması AR ETN Polimer Materialları İnstitutunda “Polimer materiallarının fiziki-mexaniki tədqiqatları” şöbəsində həyata keçirilmişdir [1].

Maddələr polietilendə 145°C temperaturda 15 dəqiqə vər-dəndə (vals) emal olunur. Emal edilmiş məhsullar hidravlik pres-də (120×140 mm) 145°C-də preslənir; sonra 40°C-dək qədər so-yudulub qəliblərdən çıxarılır. Sonra təbəqə 110 mm ölçülü kürə-ciklər (standart formada) kəsilir. Alınmış kürəciyin 4 müxtəlif nöqtəsindəki qalınlıq mikrometr ilə təyin olunur. Sonra 4 nöqtədə əldə olunmuş qalınlığın qiymətləri cəmlənib 4-ə bölünərək orta qalınlıq müəyyən edilir. Bu prosedən sonra kürəciklər qırma aparatında qırılır. Polietilenə 1-3% (№1)2-hidroksi-5(1-metiltsiklo-pentil)asetofenon, (№2)2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)aseto-fenon, (№3)2-hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)benzofenon, (№4) 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)benzofenonun qatılaraq alınmış nəticələr (möhkəmlik həddi və nisbi uzanma) 6.5 sayılı cədvəldə verilmişdir.

### Cədvəl 6.5.

#### 2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonlar əlavə edilmiş polietilen nümunələrinin fiziki-mexaniki xassələri

№	Kompozisiyanın tərkibi	№	Dartınma qüvvəsi		Nisbi uzanma		Maşının orta sürəti, mm/dəq
			Kq	Mpa	Mm	%	
1.	YTPE (stabilizator əlavə olunmamış)	1.	4.3	10.10	108	432	50
		2.	4.7	12.28	195	780	
		3.	3.8	9.86	145	580	
		4.	3.6	10.83	150	600	
	Orta qiymət		4.1	10.76	149	598	
2.	YTPE+ HГ-2246 (məlum)	1.	5.6	8.40	141	600	50
		2.	5.8	9.16	154	620	
		3.	6.4	10.23	159	681	
		4.	6.7	9.39	160	773	
	Orta qiymət		6.125	9.295	153.5	658	
3.	YTPE+№1	1.	5.8	9.0	150	600	50
		2.	5.9	8.89	153	612	
		3.	6.7	10.20	163	652	
		4.	6.6	10.40	169	660	
	Orta qiymət		6.25	9.63	157	631	

**Cədvəl 6.5-in ardı**

4.	YTPE+ №2	1.	5.7	8.41	143	572	50
		2.	6.7	10.0	180	720	
		3.	6.8	10.0	188	752	
		4.	6.1	9.0	170	680	
	Orta qiymət		6.32	9.35	170.28	681	
5.	YTPE +№3	1.	7.3	11.23	190	760	50
		2.	5.7	9.42	150	600	
		3.	7.5	11.89	200	800	
		4.	6.9	11.17	185	740	
	Orta qiymət		6.85	10.92	181.25	725	
6.	YTPE +№4	1.	6.2	9.35	185	740	50
		2.	6.0	9.04	100	400	
		3.	7.9	11.85	215	800	
		4.	6.0	8.79	85	340	
	Orta qiymət		6.52	9.75	141.25	585	

Cədvəldən məlum olur ki, alınmış nümunələrin 9.35-10.92 MPa təzyiqdə nisbi uzanması 141.2-181.2 mm (585-725%), dartınma qüvvəsi 6.2-6.8 kq olur ki, bu da bu məqsədlə istifadə edilən HГ-2246 ilə müqayisə etdikdə daha yaxşıdır. Bu deməyə əsas verir ki, təqdim olunan tsikloalkilbenzo- və asetofenonlar bu kompozisiyalarda molekullararası rabitələr möhkəmdir, yaxşı həll olur, onun nisbi uzanması bu göstəriciləri şərtləndirir.

Nəticədə, sintez olunmuş maddələrin YSP-də stabilizator kimi yoxlanılmasının nəticələri səmərəlidir və onlar stbilizator kimi tövsiyə edilə bilərlər.

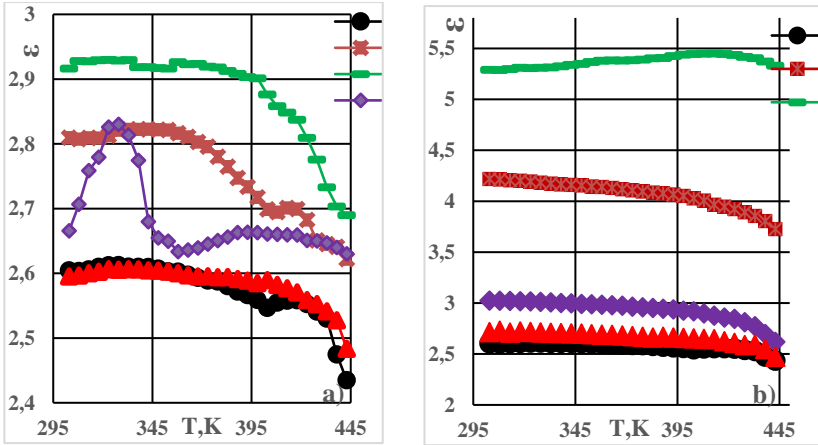
### **6.3. 2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilbenzofenonların YSP-də radiasiya ələhinə antirad kimi yoxlanılması**

2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonların YSP-də radiasiya ələhinə antirad kimi yoxlanılması AR ETN-nin Radiasiya Problemləri İnstitutunun “Polimer və elektroaktiv materialların radiasiya fizikası” laboratoriyasında aparılmışdır [1].

Maddələr YS narın polietilenə 3-10% 2-hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)benzofenon əlavə olunub mexaniki qarışdırmaqla termiki presləmə yolu ilə əldə olunmuşdur. Bu zaman qarışıq

presdə 120°C-də, 5 dəqiqə vaxt ərzində preslənir; sonra otaq temperaturunda soyudulub qəlibdən çıxarılır. Əldə olunmuş təbəqə lazımı formada kəsilir, kompozilyalar Co<sup>60</sup> izotopu ilə işləyən MRX-γ-25M markalı cihazda 50 – 200 kQr hədlərində γ-şüalanmadan əvvəl və sonra iki kontakt [20] metodundan istifadə olunmaqla ρ – xüsusi müqavimətinin və ε – dielektrik nüfuzluğunun 293-433K temperaturda qiymətləri tədqiq edilmiş və onlar müqayisəli təhlil olunmuşdur.

3 və 10% 2-hidroksi-5(1-metilsiklopentil)benzo-fenon əlavə edilmiş nümunələrin 50 – 200 kQr hədlərində γ-şüalanmasından öncə və sonra dielektrik nüfuzluğunun temperaturdan asılılığı 6.6 sayılı şəkildə təsvir olunmuşdur.

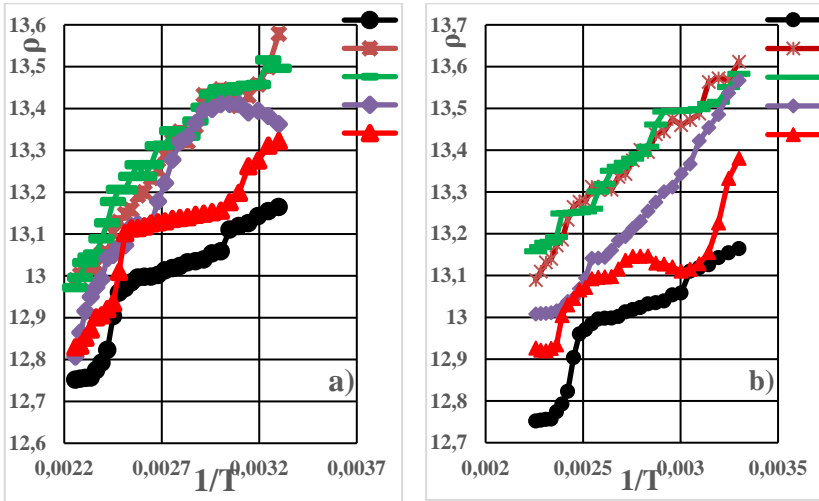


**Şəkil 6.6. 3% (a) və 10 % (b) BF əlavə edilmiş YSPE kompozisilyalarının ε-nun temperaturdan asılılıq əyriləri: 1-YSPE; 2-YSPE+3(10)%BF; - YSPE+3(10)%BF-50 kQr; 4 - YSPE+3(10)%BF-100 kQr; 5 - YSPE+3 (10)%BF-200 kQr**

Şəkil 6.6-dan məlum olur ki, dielektrik nüfuzluğu polimərə benzofenonlar əlavə olunduqdan sonra artır. Şəkil 6.6 (a)-da 3 əyrisində məlum olur ki, YSPE+3%BF-50 kQr dozada şüalandırıl-

dıqda dielektrik nüfuzluğunun yüksəlməsi və sonrakı dozalarda aşağı düşməsi müşahidə edilir. Ehtimal edilir ki, 50 kQr şüalandırma vaxtı polimer zəncirində yaranan destruksiya səbəbindən əmələ gələn radikallar və benzofenonun polyarlığı yüksək dielektrik nüfuzluğunun müşahidə olunmasına səbəb olur. Dozanın növbəti artımı (100 kQr) ilə polimerdə yaranmış fəal radikal-ların əlavə edilmiş antirad tərəfindən stabilləşdirilməsini və zəncirlər arasında radiasiya tikilmə ilə əlaqədar dielektrik nüfuzluğunun aşağı düşdüyü müşahidə olunur. Antirad əlavə edilmiş kompozitlərin dielektrik nüfuzluğu xam polimerlə müqayisədə xeyli yüksək olur. Şəkil 6.6-da görünür ki, 10% benzofenon əlavə edilmiş polimer üçün də oxşar göstəricilər əldə edilmişdir.

3 və 10% 2-hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)benzofenon əlavə edilmiş nümunələrin 50 – 200 kQr hədlərində  $\gamma$ -şüalanmasından öncə və sonra  $\rho$ -nun temperaturun tərs qiymətindən asılılığı 6.7 sayılı şəkildə əks olunmuşdur.



**Şəkil 6.7. 3% (a) və 10 % (b) BF əlavə edilmiş YSPE kompozisiyalarının  $\rho$ -nun  $1/T$ -dən asılılıq ayrılıqları: 1-YSPE; 2- YSPE+3(10)%BF; 3-YSPE+3(10)%BF-50 kQr; 4- YSPE+3(10)%BF-100 kQr; 5 -YSPE+3 (10)%BF-200 kQr**

6.7 sayılı şəkildən məlum olur ki, 3% və 10% benzofenon əlavə edildikdə polimerin  $\rho$ -i həm şüalanmadan əvvəl, həm də şüalanmadan sonra antiradsız polimerlərlə müqayisədə daha artıqdır.

Dielektrik göstəricilərinin ölçülməsindən əldə olunan nəticələrdən məlum olur ki, benzofenon əlavə edilmiş YSP-nin polyarlığı artır və əlavə antirad polimerlərin polyarlığını yüksəltmək üçün istifadə üçün yararlıdır.

## Fəsil 4, 5 və 6 üçün ədəbiyyat

1. Heydərlı, G.Z. p-Tsikloalkilfenolların dispers  $ZnCl_2/Al_2O_3$  katalitik sistemində sirkə turşusu, benzoil və asetil xloridlərlə asilləşmə reaksiyaları: / kimya üzrə fəlsəfə doktoru dis. / – Bakı, 2024. – 179 s

2. Abbasov, V.M., 2-Hidroksi-5-metiltsikloalkilasetofenonların alınma üsulu, İxtira İ 2022 0077, Azərbaycan Respublikası / Rəsulov Ç.Q., Heydərlı G.Z., Qasımzadə E.Ə. [və b.].

3. Abbasov, V.M. Dizel yanacağı üçün antioksidant, İxtira İ 2023 0086, Azərbaycan Respublikası / Rəsulov Ç.Q., Heydərlı G.Z., Əliyeva S.Q. [və b.].

4. Çalışkan, M.M. *para*-(3-Metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-fenolun KY- 23 katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyaları / M.M.Çalışkan, Ç.Q.Rəsulov // Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology. An international journal, – Bakı: – 2014. cild 2. №1, – s. 68-72.

5. Çalışkan, M.M., Məcidov, E.A., Əzimova, R.K., Rəsulov, Ç.Q. *Para*- arilalkil-tsikloalkilfenollar əsasında yeni quruluşlu asetofenonların və iminlərin sintezi

6. // Prof. A.Ə. Verdizadənin anadan olmasının 100 illik yubileyinə həsr olunmuş II respublika elmi konfransı, –Bakı: – 28 noyabr, –2014, – s.195-197.

7. Çalışkan, M.M. *para*-(Metiltsikloheksenilizopropil)-fenolların sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyalarının bəzi xüsusiyyətləri / M.M.Çalışkan, Ç.Q.Salmanova, A.H. Əzizov [və b.] // Journal of Qafqaz University, – Bakı: – 2013. cild 1. №2, – s. 170-174.

8. Əzimova, R.K. Fenolun izoprenin tsiklodimerləri ilə katalitik alkilləşmə reaksiyaları / R.K.Əzimova, L.B.Zeynalova, A.H.Əzizov [və b. ] // Azərbaycan Kimya jurnalı, – 2009. №1, – s.108-112.

9. Heydərlı, G.Z. *para*-(3-Metiltsikloheksil)fenolun benzoil xloridlə nano- katalitik sistemdə asilləşmə reaksiyaları // –Bakı: Journal of Qafqaz University, – 2021. cild 5. №1, – s. 15–19.

10. Heydərlı, G.Z. 2-Hidroksi-3[1(3)-metiltsikloheksil]-4-

metilasetofenon- ların sintezi // Ümummillî lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 99-cu ildönümünə həsr olunmuş tələbə və gənc tədqiqatçıların III beynəlxalq elmi konfransı, – Bakı: – 27–29 aprel, –2022, – s. 417.

11. Heydərli, G.Z. 2-Hidroksi-5(3-metiltsikloheksil)asetofenonun sink əsaslı nano-katalitik sistemdə sintezi //– Bakı: Gənc Tədqiqatçı, – 2022. vol.7. №2, – s. 68- 72.

12. Heydərli, G.Z. Nano-katalitik sistemdə tsikloalkilfenolların asilləşmə reaksiyaları əsasında kimyəvi əlavələrin sintezi // Akademik Nadir Seyidovun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Katalizatorlar, olefinlər əsaslı yağlar” respublika elmi konfransı, –Bakı:–19–20 may, – 2022, – s.51.

13. Heydərli, G.Z. Piroлиз prosesinin C<sub>4</sub>-fraksiyasının dimerləşmə məhsulları əsasında alınmış *p*-alkilfenolun sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyaları // – Bakı: "Pedaqoji Universitetin Xəbərləri", “Riyaziyyat və təbiət elmləri seriyası”, – 2021. Cild, 69. №2, – s.123-131.

14. Heydərli, G.Z. Tsikloalkilfenolların nano-katalitik sistemdə sirkə turşusu və benzoil xloridlə asilləşmə reaksiyaları // Akademik Əli Quliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı “Müxtəlif təyinatlı üzvi maddələr və kompozision materiallar”, – Bakı:–29-30 may, – 2022, – s. 191-192.

15. Heydərli, G.Z., Qasımova, F.İ., Əliyeva, N.M., Rəsulov, Ç.Q. *para*- Metiltsikloalkilfenolların asetil və benzoil xloridlərlə katalitik asilləşmə reaksiyalarının bəzi xüsusiyyətləri // S.M.Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft kimyası, poli-funksional, monomerlər, oliqomerlər və polimerlərin sintezi” adlı konfrans, – Bakı: – 23 iyun, – 2023, – s. 92-93.

16. Heydərli, G.Z., Nağıyeva, M.V., Rəsulov, Ç.Q. 2-Hidroksi-5(1- metiltsikloalkil)asetofenonların sintezi // “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri” Beynəlxalq elmi konfrans, – Gəncə: – 6 –7 may, – 2021, – s. 214.

17. Heydərli, G.Z., Nağıyeva, M.V., Rəsulov, Ç.Q. Piroлиз prosesinin C<sub>5</sub> fraksiyası əsasında kimyəvi əlavələrin sintezi // “Müasir Təbiət və İqtisad Elmlərinin Aktual Problemləri”

mövzusunda Beynəlxalq Elmi Konfransı, – Gəncə: – 6 – 7 may, – 2022, – s. 291.

18. Heydərlı, G.Z., Nağıyeva, M.V., Rəsulov, Ç.Q., Nuriyev, Ş.Ə. *p*-(1- Metiltsikloheksil)fenolun nano-katalitik sistemdə sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyaları // “Müasir kimyanın problemləri və inkişaf tendensiyaları” mövzusunda Respublika elmi-praktik konfransının materialları, – Bakı: – 12 dekabr, – 2020, – s. 12-14.

19. Heydərlı, G.Z., Nuriyev, M.A., Şükürova, Ə.Ə., Rəsulov, Ç.Q. *para*- Metiltsikloalkilfenolların  $ZnCl_2/Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında asetil xlorid ilə asilləşmə reaksiyaları // Akad. Mahmud Kərimovun 75 illik yubileyi münasibəti ilə “Radiasiya təhlükəsizliyi: regional aspektlər” mövzusunda elmi-texniki konfrans, – Naxçıvan: – 18-19 oktyabr, – 2023, – s.144-145.

20. Heydərlı, G.Z., Rəsulov, Ç.Q.  $ZnCl_2/Al_2O_3$  Katalitik Sistemdə 2- Hidroksi-3[1(3)-metiltsikloheksil]-4-metilasetofenonların sintezi // “Ətraf Mühitin Mühafizəsi: Sənaye və Məişət Tullantılarının Təkrar Emalı” Mövzusunda Respublika Konfransı, –Gəncə: – 24 – 25 noyabr, – 2022, – s. 21-22.

21. Heydərlı, G.Z., Rəsulov, Ç.Q.  $ZnCl_2/Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında *para*- [3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]fenolların asetil xlorid ilə asilləşmə reaksiyaları

22. // Akad. Akif Əzizovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş “Metalkompleks və metal üzvi kataliz, (so)oliqomer, (so)polimerlərin sintezi və tədqiqi” mövzusunda konfrans, –Bakı:–15 noyabr, – 2023, – s. 43-44.

23. Quliyev, A.D. “Dielektrik itkilərin tangens bucağını ölçmək üçün ölçü yuvası”, İxtira İ 2011 0064, Azərbaycan Respublikası / Əhmədov F.İ., Nuriyev M.A.

24. Rəsulov, Ç.Q. 2-Hidroksi-5-(3-metiltsikloheksil)-aseto- və benzofenonların sintezi / Ç.Q.Rəsulov, M.M.Çalışkan, Ç.Q.Salmanova [və b.] // Azərbaycan kimya jurnalı, – Bakı: – 2014. № 3, – s. 63-66.

25. Rəsulov, Ç.Q., Əzimova, R.K., Çalışkan, M.M. *para*-

[1(3)-Metilsiklo- heksil]-fenollar əsasında aseto- və benzofenonların sintezi və xassələrinin tədqiqi // Akademik M.Nağıyevin anadan olmasının 105 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika konfransının materialları, – Bakı:–29 noyabr, – 2013, – s. 21-23.

26. Азимова, Р.К. Исследование реакции взаимодействия фенола циклодимерами изопрена в присутствии катализатора КУ-23 на непрерывно- действующей установке / Р.К.Азимова, Л.Б.Зейналова, Ч.К.Расулов // Азербайджанское нефтяное хозяйство, – Баку: – 2010. №5, – с. 41-46.

27. Азимова, Р.К. Некоторые особенности реакции циклоалкилирования фенола метилцикленами в присутствии катализатора КУ-23 на непрерывно- действующей установке / Р.К.Азимова, Л.Б.Зейналова, Ф.А.Набиев [и др.] // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, – 2008. №3-4, – с.269-273.

28. Гейдарли, Г.З. Оптимизация процесса ацилирования пара-(1- метилциклогексил)фенола уксусной кислотой в присутствии нано- каталитической системы / Г.З.Гейдарли, Р.П.Джафаров, Ч.К.Расулов [и др.] // Мир нефтепродуктов, – Москва: – 2022. №5, – с. 32-36.

29. Гейдарли, Г.З. Построение кинетической модели реакции ацилирования п-(1-метилциклогексил)фенола с уксусной кислотой в присутствии наноструктурированного  $ZnCl_2$  / Г.З.Гейдарли, Р.П.Джафаров, Ч.К.Расулов [и др.]// Башкирский химический журнал, – Уфа: – 2023. т. 30, №4, – с. 73-76.

30. Гейдарли, Г.З. Синтез 2-гидрокси-(3-метилциклогексил)ацето- и бензофенонов в присутствии нано-каталитической системы / Г.З.Гейдарли, Ч.К.Расулов, Н.М.Алиева // Мир нефтепродуктов, – Москва: – 2023. №2, – с. 22- 26.

31. Гейдарли, Г.З. Синтез 2-гидрокси-3[3(4)-метилциклогексен-3-ил- изопропил]-5-метилацетофенонов / Г.З.Гейдарли, М.В.Нагиева, З.З.Агамалиев [и др.] // Химия и химическая технология, – Иваново: – 2022. т.65, вып.3 – с. 100- 106.

32. Гейдарли, Г.З., Нагиева М.В., Агамалиев З.З., Ис-

маилов И.А., Расулов Ч.К. 2-Гидрокси-3[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-5- метилацетофеноны стабилизаторы полиэтилена высокого давления // XVIII Международн. научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», – Нальчик: – 4 – 9 июля, – 2022, – с.88.

33. Гейдарли, Г.З., Нагиева, М.В. Синтез метилциклоалкилацетофенонов // Международн. науч.- практ. Конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», – Нальчик: – 5 – 10 июля, – 2021, – с. 168.

34. Гейдарли, Г.З., Нагиева, М.В. Синтез фотостабилизаторов на основе циклоалкилацетофенонов в нанокаталитической системе // Международная науч.конф. Студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021– Москва: – 12 – 23 апрель, – 2021, – с.661.

35. Гейдарли, Г.З., Расулов, Ч.К., Гаджизаде, С.М. Синтез 2-гидрокси-5 (3-метилциклогексил)-ацето- и бензофенонов в присутствии нанокаталитической системы // XVIII Международн. научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», – Нальчик: – 3 – 8 июля, – 2023, – с.101.

36. Расулов, Ч.К. Взаимодействие фенола с 1-метилциклоалкенами в присутствии фосфорсодержащего цеолита / Ч.К.Расулов, А.Г.Азизов, Л.Б.Зейналова [и др.] // Нефтехимия, – Москва: – 2007. т.47. №6, – с. 442-444.

37. Расулов, Ч.К. Некоторые закономерности реакции ацилирования фенолов и их производных / Ч.К.Расулов, Г.З.Гейдарли, Г.Д.Гасанова [и др.] // Вестник КНИИ РАН. Серия “Естественные и технические науки”, – Грозный: – 2023. № (4)15, – с. 80-88.

38. Синтез алкилфенолов и применение их в реакциях аминометилирования / Ч.К.Расулов, З.З.Агамалиев, Г.Д.Гасанова [и др.]. – Баку: Муаллим, – 2021, – 197 с.

39. Чалышкан, М.М. Синтез 2-гидрокси-5-(3-метилцик-

логексил)-ацето- и бензофенонов в присутствии катализатора КУ-23 / М.М.Чалышкан, Р.З.Багирзаде, Ч.К.Расулов [və b.] // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, Баку: – 2015. т. 17. №2(62), – с. 114-119.

40. Чалышкан, М.М., Исследование реакций взаимодействия п-(1- метилциклоалкил)-фенолов с уксусной кислотой / М.М.Чалышкан, Ч.К.Расулов, Р.З.Багирзаде [и др.] // Наука и Мир, – Москва: – 2014. № 11(15), – с. 30-34.

41. Abbasov, V.M. Some properties of acylation reactions of *para*-(1- (cyclohex-3-ene-1-yl)-ethyl)-fenol with acetic acid / Vagif Abbasov, Chingiz Rasulov, Vagif Mirzayev [et al.] // Process of petrochemistry and oil refining, – 2014. vol.15. №3, – p. 214-222.

42. Abbasov, V.M., Azizov, A.H., Rasulov, Ch.K., Chalishkan, M.M. The synthesis of complex salts of 2-(morpholinomethyl)-4-cycloalkylphenols and 2- hydroxy-5-cycloalkylacetophenones // International Conference “13<sup>th</sup> Ibn Sina Hetero- cyclic Compounds”, Hurghada, Egypt, – 14-17 february, – 2015, – p. 192.

43. Haydarli, G.Z. Acylation reactions of *para*-(3-methylcyclohexyl)phenol with acetic acid and benzoyl chloride in the presence of nano-sized ZnCl<sub>2</sub>// Ümummilli lider Heydər Əliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş "Dayanıqlı Kimya və Kimya mühəndisliyinə doğru: Daha yaxşı bir dünya qurmaq üçün yeniliklər" tələbə və gənc tədqiqatçıların IV beynəlxalq elmi konfransı, – Bakı: – 25– 26 may, – 2023, – p. 500- 501.

44. Haydarli, G.Z. Synthesis and properties of 2-hydroxy-3-[3(4)-metyl cyclohexen-3-yl-izopropyl]-5-arylalkylacetophenones / Gunay Haydarli, Alekber Hasanov, Ulviyye Qurbanlı [et al.] // Russian journal of General Chemistry, – 2023. Vol. 93. №3, – p. 754-759.

45. Haydarli, G.Z. The acylation reactions of cycloalkylphenols with acetic acid // The 7<sup>th</sup> International Conference "Ecological and Environmental Chemistry- 2022", – Chisinau: – 3 march, – 2022, – p. 204-205.

46. Haydarli, G.Z., Agamaliyev, Z.Z., Rasulov, Ch.K. Investigations of acylation reaction of 2[3(4)methylcyclohexene-3-yl-isopropyl]-4-methylphenols in the presence of nano-sized  $ZnCl_2/Al_2O_3$  // 4<sup>th</sup> International conference on innovations in natural science and engineering, – Baku: – 26 – 30 october, – 2022, – p. 57-58.

47. Haydarli, G.Z., Dadashova, N.R., Shahmuradov, S.T. Synthesis of cycloalkylacetophenones in the presence of nano-sized  $ZnCl_2$  // “Baltic chemistry conference” University of Gdansk, – Gdansk: – 27 – 28 may, – 2023, – p. 20-21.

48. Haydarli, G.Z., Naghyeva, M.V., Qurbanli, U.R., Hasanov, A.A., Rasulov, Ch.K. Synthesis and properties of 2-hydroxy-3[3(4)-methylcyclohexen-3yl- isopropyl]-5-arylalkylacetophenones // Химические технологии функциональных материалов Материалы IX Международной российско-казахстанской научно- практической конференции, – Новосибирск: – 25-27 may, – 2023, – p. 308-309.

49. Haydarli, G.Z., Rasulov Ch.K. Synthesis of methylcycloalkylacetophenones in the presence of nano-sized  $ZnCl_2/Al_2O_3$  // 6<sup>th</sup> International turkic world conference on chemical sciences and technologies, – Baku: – 18 – 22 may, – 2022, – p. 18.

50. Haydarli, G.Z., Rasulov, Ch.K. Synthesis of environmentally safe additives containing cycloalkylacetophenones // “Modern Problems of Theoretical and Experimental Chemistry Devoted to the 90<sup>th</sup> anniversary of academician Rafiga Aliyeva” International Conference, – Baku: – 29 – 30 september, – 2022, – p. 240- 241.

51. Haydarli, G.Z., Rasulov, Ch.K. The acylation reactions of 2[3(4)- methylcyclohexene-3-yl-isopropyl]-4-methylphenols with acetic acid in the presence of nano-sized  $ZnCl_2$  // “Heteroatomlu birləşmələr kimyasının aktual problemləri” mövzusunda respublika elmi konfransı, – Baku: – 2022, – p.45.

**G.Z.HEYDARLI, Ch.K.RASULOV**

**ACYLATION REACTIONS OF  
PHENOLS**

Kompüter tərtibçisi:  
B di tərtibat:

*Vusal Quliyev*  
*Adil Əhməd*

Formatı 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Həcmi 13,25 ç.v.  
Tirajı 100

Kitab “Ziya LTD” MMC tərəfindən  
hazır diapozitivlərdən istifadə  
olunmaqla çap edilmişdir.