

## TIOEN VA TIOIN BIRIKISH REAKSIYALARI ASOSIDA TIOEFIRLAR SINTEZI VA QO'LLANILISHI

*Erkinov Rasuljon Baxtiyor o'g'li*

*Namangan muhandislik texnologiya instituti  
Oliy talimdan keyingi ta'lim tayanch doktaranti*

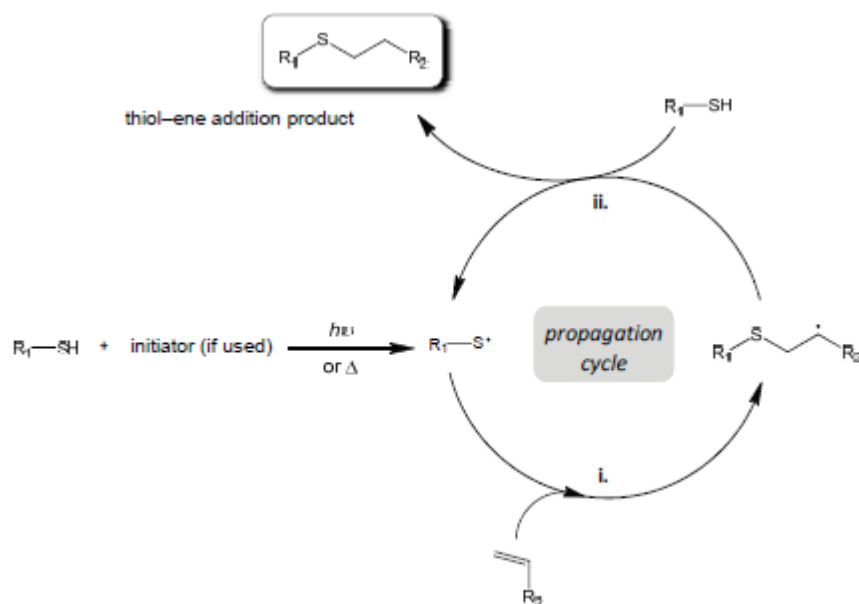
**Annotatsiya:** Ushbu tezisning asosiy maqsadi fotogeneratsiyalangan tiil radikallari tomonidan qo'llab-quvvatlanadigan boshlang'ich cis/trans-konfiguratsiyalarning kinetik ta'siriga alohida e'tibor qaratgan holda ommaviy ravishda 1,2-almashtirilgan alkenlarning erkin radikal tiolen birikmasini yaxshiroq tushunishdir.

**Kalit so'zlar:** Ultraviyole, benzofenon, bog'lanishning ajralish energiyasi, tiol guruhi, fotoboshlovchi, dissulfid mahsuloti, shisha o'tish harorati, poliglobalid.

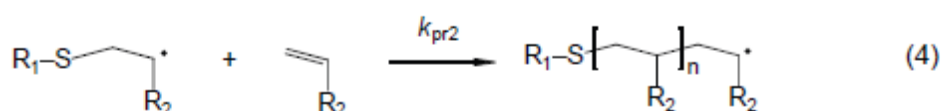
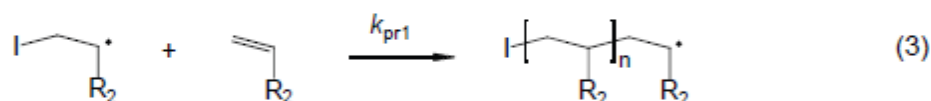
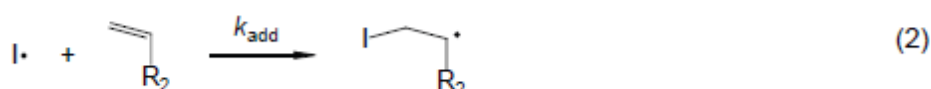
Tiol vodorodlarining labilligi tiol-en polimerizatsiyasini an'anaviy erkin radikal polimerizatsiyadan ajratib turadi. Tiolen reaksiyasi nisbatan zaif oltingugurt-vodorod aloqasi tufayli tiol guruhining oson ajraladigan vodorod atomidan foydalanadi. Tiolin reaksiyasi boshlash, tarqalish va tugatish bosqichlari bilan odatiy radikal zanjirli jarayon sifatida davom etadi. Izolyatsiya qilingan to'yinmaganlikni gidrotiollashning xarakterli ikki bosqichli mexanizmi 1-sxemada keltirilgan. Dastlab, reaksiya boshlash (ko'pincha UV ta'sirida) orqali boshlanadi, bu vodorodning tioldan hosil bo'lgan boshlang'ich erkin radikallardan biriga, masalan, fotoinisiatorning bo'linishi orqali o'tishiga yordam beradi. Olingan tiil radikali so'ngra  $C=C$  qo'sh bog'i (tarqalish bosqichi

- 1) bo'ylab qo'shiladi va oraliq b-tioefir uglerod markazli radikalni hosil qiladi, so'ngra ikkinchi tiol guruhiga zanjir o'tkaziladi (tarqalish bosqichi).
- 2) Anti-Markovnikov yo'nalishi bilan yakuniy tiolin qo'shilishi mahsulotini berish.

Mexanizm  $RS\cdot$  radikalini qayta tiklaydi, shuning uchun tiol guruhlarining sof iste'moli bo'lmaydi, bu polimerlanishni tsiklik ketma-ketlikda davom ettirish imkonini beradi. Tugatish reaksiyalari tarqalish tezligi bilan solishtirganda ko'pincha ahamiyatsiz hisoblanadi va odatda aralashgan radikal turlarining (b-uglerod yoki tiil radikallari) bimolekulyar birikmasini o'z ichiga oladi, garchi bu jarayonlar hali ham noaniq bo'lib qolmoqda.



**Sxema 1.** Tiolin erkin radikal birikmasining bosqichma-bosqich o'sishi mexanizmi o'zgaruvchan tarqalish (i.) va zanjir uzatish (ii.) bilan terminal enini o'z ichiga oladi.

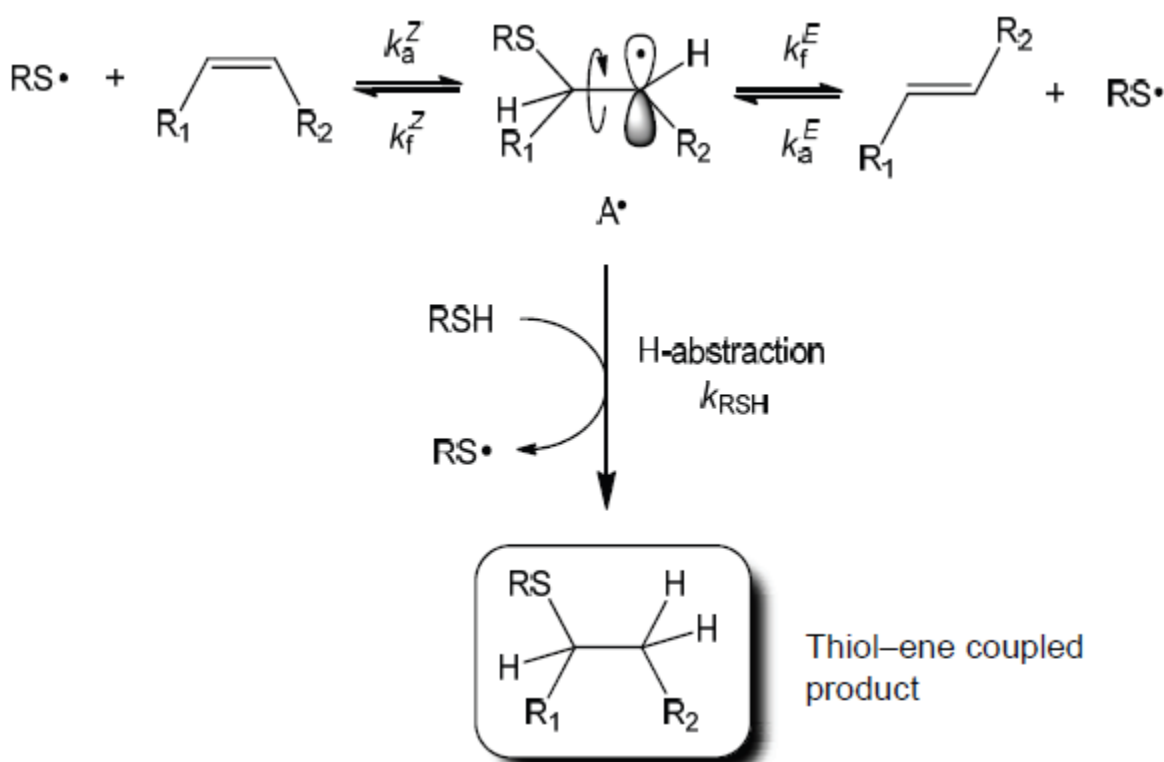


**Sxema 2.** En-monomerning gomopolimerlanish darajalarini ko'rsatuvchi zanjirli radikal o'sish mexanizmi.

Garchi ichki olefinlar to'yinmaganlarning gidrotiollanishiga yakka almashtirilganlarga qaraganda ancha past reaktivlik ko'rsatsada, bu faqat qo'sh bog'lanishlar almashinish darajasining oshishi (sterik to'sqinlik qiluvchi ta'sir) bilan emas, balki izomerizatsiya tufayli ham sodir bo'ladi. Bunga istisnolardan biri norbornenning qo'sh bog'lanishi bo'lib, u tiol qo'shilishiga nisbatan yuqori reaktivlikni namoyon qiladi, bu halqaning kuchlanishini kamaytirish bilan bog'lanish burchagi buzilishi bilan bog'liq. 1,2-distitutedenlar, masalan, yog 'kislotalarida mavjud bo'lganlar ishtirok etganda, izomerizatsiya cis/trans konfiguratsiyalari o'rtasidagi almashinish tufayli sodir bo'lish tezligini yanada pasaytiradi. Bundan tashqari, ikkita izomerik shakl o'rtasida hosil bo'lgan oraliq alkil radikali ancha qisqa umr va past

rezonans barqarorligiga ega, bu uning tiol bilan reaksiyasini yanada qiyinlashtiradi. Bu vodorodni olish tezligining konstantasi pastligi tufayli ikkinchi vodorodni uzatish bosqichining reaksiya tezligini pasaytiradi. Ushbu jarayonni tezlashtirishning ikkita umumiy usuli - reaksiya tizimidagi tiol konsentratsiyasini oshirish yoki reaksiya haroratini pasaytirish; Garchi ba'zida bu yondashuvlar amaliy jihatdan amalga oshirilmasa ham. Tiolning ekvimolyar nisbatlari zarur bo'lganda, masalan, tarmoq hosil bo'lganda, tiol konsentratsiyasini oshirib bo'lmaydi va polimerning kristallanishini oldini olish uchun reaksiya harorati ko'tarilishi kerak. Bundan tashqari, tiol guruhlarining yuqori miqdori disulfid hosil bo'lishi kabi ikkilamchi reaksiyalarning paydo bo'lishiga yordam beradi. Bu omillarning barchasining hissasi ichki asosiy zanjirli alkenlarni tiolin reaksiyasi uchun, xususan, polimer sinteziga nisbatan kamroq javobgar bo'lishiga olib keldi.

Izomerlanish – tarqalish



**3-sxema.** Ichki (izomerlangan) ene ishtirokidagi erkin radikal tiol ene reaksiyasi uchun taklif qilingan umumiy mexanizm.

#### Foydalanilgan adabiyotlar:

1. Odian, G., Principles of Polymerization. 4th Ed., 2004: Johan Wiley & Sons, Inc., Hoboken, N.J. 768.
2. Chanda, M., Introduction to Polymer Science: a problem solving approach, ed. T.F. Group, 2006, New York: CRC Press. 640.

3. Desroches, M., et al., Synthesis of Biobased Polyols by Thiol–Ene Coupling from Vegetable Oils. *Macromolecules*, 2011. 44(8): p. 2489-2500.
4. Samuelsson, J., et al., Thiol-ene coupling reaction of fatty acid monomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004. 42(24): p. 6346-6352.
5. Stevens, M.P., *Polymer Chemistry 1999*, New York: Oxford University Press.
6. Posner, T., Beitrage zur Kenntniss der ungesattigten Verbindungen. 11. Ueber die addition von meroaptsnen an ungesdttigte kohlenwasserstoffe. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1905. 38: p. 646-657.