



UDK: 547.42.284.312

**Lochinbek ABLAKULOV**,  
Chirchiq davlat pedagogika universiteti katta o'qituvchisi  
E-mail: [monokop91@gmail.com](mailto:monokop91@gmail.com)

**Abduvakhob IKRAMOV**,  
Toshkent kimyo texnologiya instituti professori, t.f.d  
E-mail: [ikramov.abdulahob@gmail.com](mailto:ikramov.abdulahob@gmail.com)

**Odiljon ZIYADULLAYEV**,  
Favqulodda vaziyatlar vazirligi akademiyasi boshlig'ining birinchi o'rinbosari  
Chirchiq davlat pedagogika universiteti professori, k.f.d

**Saida ABDURAXMANOVA**,  
O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti, PhD

K.f.d A.Parmanov taqrizi asosida

### GRINYAR-IOTSICH REAGENTI ASOSIDA ATSETILEN DIOLLARI SINTEZI.

Annotsatsiya

Grinyar reagenti asosida butadion-2,3, pentadion-2,4, 3-metilpentadion-2,4, geksadion-2,5, 1-(tiofenil-2)pentadion-1,4 va 4,4,4-trifloro-1-(tiofenil-2)butadion-1,3 ketonlarini alkillash reaksiyasi yordamida atsetilen diollari sintez qilindi. Mahsulot unimiga apraton erituvchilardan DEE va THF tasiri va mahsulot unimiga reaksiya davomiyligi o'rganilgan. Bunda erituvchi THF va 240 minutda sintez qilingan AD unimi yuqori chiqishi aniqlandi.

**Kalit so'zlar:** Grinyar reagenti, magniy organik birikma, keton, atsetilen diollari, erituvchi, dietilefir, tetragidrofuran.

### SYNTHESIS OF ACETYLENE DIOLS BASED ON THE GRIGNARD-IOTSICH REAGENT

Annotation

Acetylene diols were synthesized by alkylation of butadione-2,3, pentadione-2,4, 3-methylpentadione-2,4, hexadione-2,5, 1-(thiophenyl-2)pentadione-1,4 and 4,4,4-trifluoro-1-(thiophenyl-2)butadione-1,3 ketones based on the Grignard reagent. The effect of the aprotic solvents DEE and THF on the product yield and the reaction duration on the product yield were studied. It was found that the solvent THF and the AD product synthesized in 240 minutes gave a high yield.

**Key words:** Grignard reagent, organomagnesium compound, ketone, acetylene diols, solvent, diethyl ether, tetrahydrofuran.

### СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНДИОЛОВ НА ОСНОВЕ РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА-ИОЦИХА

Аннотация

Ацетилендиолы синтезированы с использованием реакции алкилирования бутадиион-2,3, пентадиион-2,4, 3-метилпентадиион-2,4, гексадиион-2,5, 1-(тиофенил-2)пентадиион-1,4 и 4,4,4-трифтор-1-(тиофенил-2)бутадиион-1,3 кетонов на основе реактива Гриньяра. Изучено влияние апротонных растворителей ДЭЭ и ТГФ на выход продуктов, а также влияние продолжительности реакции на выход продуктов. Было установлено, что растворителем является ТГФ, а также высокий выход продукта АД, синтезированного за 240 минут.

**Ключевые слова:** Реактив Гриньяра, магниорганическое соединение, кетон, ацетилендиолы, растворитель, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран.

**Kirish.** Bugungi kunda jahonda kimyo sanoatiga zamonaviy texnologiyalarni kiritish orqali yangi turdagi organik birikmalar sintez qilish, ular asosida noyob xossalarga ega polimer va plastik materiallar, erituvchilar, fungitsidlar, stimulyatorlar, antibiotiklar, garmonlar, yelim va bo'yoqlar yaratish dolzarb vazifalardan hisoblanadi [1]. Grinyar-Iotsich reaksiyasi asosida yangi atsetilen spirtlari sintezida mahsulot unimini oshirish maqsadida yuqori samara beradigan mexanizmlarni ishlab chiqish, ekologik toza, chiqindisiz resurs, tejamkor texnologiyalarni yaratish, atsetilen spirtlari va ularning tozaligi, tuzilishi va xossalarni zamonaviy fizik-kimyoviy usullarda aniqlash, ulardan kimyoviy korroziyada ingibitorlar, biokorroziya jarayoniga qarshi biotsidlar, qatlam hosil qiluvchi komponentlar uchun ionitlar va qishloq xo'jaligida defoliyantlar sifatida qo'llash kabi masalalar dolzarb hisoblanadi [2].

Elementorganik birikmalar kimyosi hozirgi kunda sintetik kimyoning juda tez rivojlanayotgan qismlaridan biri hisoblanadi [3]. Elementorganik birikmalarga metallorganik birikmalar (C-Me), magniyorganik birikmalar (C-Mg), bororganik birikmalar (C-B), kremniyorganik birikmalar (C-Si), fosfororganik va mishyakorganik birikmalar (C-P, C-As), selenorganik hamda tellurorganik birikmalar (C-Se, C-Te) va hokazolar misol bo'ladi [4].

Metallorganik birikmalarni organik sintezda ko'p qo'llanilishiga sabab shuki, ular kimyoviy juda faol va turli reaksiyalarga oson kirishadi. Metallorganik birikmalarning ayrimlari selektiv reagent hisoblanadi [5].

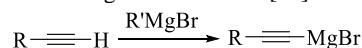
Magniy organik birikmalarni 1900-yilda Fransuz olimi V. Grinyar kashf etgan, bunda alkil galogenidlarning suvsizlantirilgan efirdagi eritmasiga magniy metalining kukunini ta'sir ettirib, aralash magniy organik birikmalarni (Grinyar reaktivi) sintez qilgan [6]. Grinyar reaktivining alkinlar bilan birikishidan yangi barqaror birikmalar Iotsich tomonidan sintez qilingan [7]. Shundan kelib chiqqan holda, Grinyar-Iotsich usuli deb yuritilmoqda. Grinyar-Iotsich reaktividan foydalanib, uglevodorodlar, spirtlar, ketonlar, kislotalar va boshqa birikmalar olish mumkin [8].

**Tajriba qismi.** Uch og'izli 500 ml kolbaga mexanik aralashtirgich, qaytarma sovutkich, tomizgich voronka o'rnatib, 200 ml tetragidrofuran solindi va 6 g (0,25 mol) kukun holidayi magniy metali qo'shib aralashiriladi tomizgich voronka orqali 40,5 g etilbromid qo'shiladi va sistemadagi aralashma 60 minut davomida qaynatiladi. Hosil bo'lgan mahsulot (Grinyar reaktivi) 10-15 °C harorat gacha sovutilib 30 minut davomida aralashiriladi.

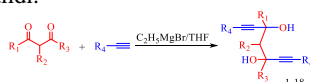
Ma'lumki, Grinyar reaktivi RMgX havo kislorodiga, namlikka sezgir va uni kavsharlangan ampulalarda absolyut erituvchida saqlanadi. Odatda Grinyar reaktivi aniq bir reaksiya uchun olinadi va aralashmadan ajratib olinmasdan ishlatiladi.

Olingan Grinyar reaktivi eritmasiga 25,5 g (0,25 mol) fenilatsetilen va 120 minut davomida aralashtirilib turilgan holda tomiziladi bunda kolbadagi -5 - 0 °C harorat suyultirilgan azot orqali ushlab turiladi, va yana 120 minut davomida 0,25 mol ketonning teng hajmdagi eritmasi qo'shiladi. Reaksiya oxiriga yetkazilgach hosil bo'lgan aralashma (3×25 ml) muzli suv bilan ekstraksiya qilinadi va suyultirilgan xlorid kislatadan cho'kma erib ketguncha qo'shiladi, va natriy sulfat bilan quritilib, vakumda haydash orqali fraksiyalarga ajratiladi.

**Reaksiya ximizmi.** Grinyar reagenti EtMgBr/THF atsetilen qatori uglevodorodlari bilan reaksiyaga kirishganda alkil tuzlarini hosil qiladi va hosil bo'lgan birikma Iotsich reagenti deb ataladi [10].



Grinyar-Iotsich usulida C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr/THF ishtirokida atsetilen diollarini sintezi amalga oshirildi, va reaksiya sxemasi adabiyot manbalari asosida quyidagicha taklif etildi.



R<sub>1</sub>= Me, R<sub>3</sub>= Me, R<sub>4</sub>= H (1)

R<sub>1</sub>= Me, R<sub>2</sub>= H, R<sub>3</sub>= Me, R<sub>4</sub>= H (2)

R<sub>1</sub>=Me, R<sub>2</sub>=Me, R<sub>3</sub>=Me, R<sub>4</sub>= H (3)

R<sub>1</sub>= Me, R<sub>2</sub>= 2H, R<sub>3</sub>=Me, R<sub>4</sub>=H (4)

R<sub>1</sub>= Th, R<sub>2</sub>= H, R<sub>3</sub>= Me, R<sub>4</sub>= H (5)

R<sub>1</sub>= Th, R<sub>2</sub>= H, R<sub>3</sub>= CF<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>= H (6)

R<sub>1</sub>= Me, R<sub>3</sub>= Me, R<sub>4</sub>= Hx (7)

R<sub>1</sub>= Me, R<sub>2</sub>= H, R<sub>3</sub>= Me, R<sub>4</sub>= Hx (8)

R<sub>1</sub>= Me, R<sub>2</sub>=Me, R<sub>3</sub>= Me, R<sub>4</sub>= Hx (9)

R<sub>1</sub>= Me, R<sub>2</sub>=2H, R<sub>3</sub>=Me, R<sub>4</sub>=Hx (10)

R<sub>1</sub>= Th, R<sub>2</sub>= H, R<sub>3</sub>= Me, R<sub>4</sub>= Hx (11)

R<sub>1</sub>= Th, R<sub>2</sub>= H, R<sub>3</sub>= CF<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>=Hx (12)

R<sub>1</sub>= Me, R<sub>3</sub>= Me, R<sub>4</sub>= Ph (13)

R<sub>1</sub>= Me, R<sub>2</sub>= H, R<sub>3</sub>=Me, R<sub>4</sub>= Ph (14)

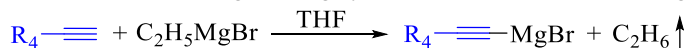
R<sub>1</sub>= Me, R<sub>2</sub>=Me, R<sub>3</sub>=Me, R<sub>4</sub>=Ph (15)

R<sub>1</sub>= Me, R<sub>2</sub>=2H, R<sub>3</sub>=Me, R<sub>4</sub>= Ph (16)

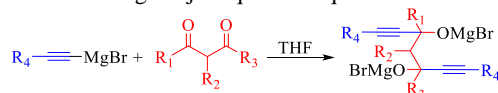
R<sub>1</sub>= Th, R<sub>2</sub>= H, R<sub>3</sub>= Me, R<sub>4</sub>= Ph (17)

R<sub>1</sub>= Th, R<sub>2</sub>= H, R<sub>3</sub>= CF<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>= Ph (18)

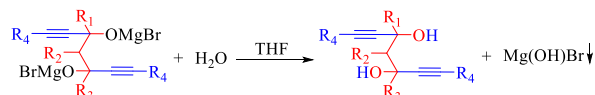
**Reaksiya mexanizmi.** Dastlab jarayon boshlanishi bilan alkil qatori uglevodorodlari Grinyar reaktivi bilan ta'sirlashib o'zining molekulasidagi harakatchan vodorodi hisobiga etilmagniybromid bilan ta'sirlashib alkilmagniybromidni hosil qiladi [12].



Reaksiyaning keyingi bosqichida alkilmagniybromid keton bilan nukleofil birikish reaksiyasi orqali, ya'ni magniy bromid keton molekulasidagi kislorodning juftlashgan elektronlariga hujum qilib oraliq birikmani hosil qiladi.



Hosil bo'lgan oraliq kompleks tuz suv bilan gidroliz qilinib tegishli atsetilen diollari olinadi, magniy gidroksobromid esa cho'kmaga tushadi [13], [14].



**Olingan natijalar tahlili.** Grinyar reaktivi yordamida turli xil tabiatga ega AD ni sintez qilish naqsadida, butadion-2,3, pentadion-2,4, 3-metilpentadion-2,4, geksadion-2,5, 1-(tiofenil-2)pentadion-1,4 va 4,4,4-trifloro-1-(tiofenil-2)butadion-1,3 kabi ikkita funksional guruh tutgan ketonlarga, atsetilen qatori uglevodorodlaridan atsetilen, oktin-1 va fenilatsetilen ishtirokida alkinillash reaksiyasi yordamida tegishli atsetilen diollari sintez qilindi.

Shundan, sintez qilingan AD (1), 3,4-dimetilgeksadiin-1,5-diol-3,4 81,3%, (2), 3,5-dimetilgeptadiin-1,6-diol-3,5 80,7%, (3), 3,4,5-trimetilgeptadiin-1,6-diol-3,5 80,2%, (4), 3,6-diimetiloktadiin-1,7-diol-3,6 79,8%, (5), 3-metil-5-(tiofenil-2) geptadiin-1,6-diol-3,5 79,2%, (6), 3-(tiofenil-2)-5-(triflorometil)geptadiin-1,6-diol-3,5 78%, (7), 9,10-dimetiloktadekadiin-7,11-diol-9,10 78,5%, (8), 9,11-dimetilnonadekadiin-7,12-diol-9,11 79%, (9), 9,10,11-trimetilnonadekadiin-7,12-diol-9,11 78,4%, (10), 9,12-dimetilikozadiin-7,13-diol-9,12 77,6%, (11), 9-metil-11-(tiofenil-2)nonadekadiin-7,12-diol-9,11 77,1%, (12), 9-(tiofenil-2)-11-(triflorometil)nonadekadiin-7,12-diol-9,11 78,6%, (13), 3,4-dimetilgeksadiin-1,5-diol-3,4 76,7%, (14), 3,5-dimetil-1,7-difenilgeptadiin-1,6-diol-3,5 78,2%, (15), 3,4,5-trimetil-1,7-difenilgeptadiin-1,6-diol-3,5 79%, (16), 3,6-dimetil-1,8-difeniloktadiin-1,7-diol-3,6 78%, (17), 3-metil-1,7-difenil-5-(tiofenil-2) geptadiin-1,6-diol-3,5 76%, (18), 1,7-difenil-3-(tiofenil-2)-5-(triflorometil)geptadiin-1,6-diol-3,5 75%, unum bilan sintez qilindi.

Grinyar-Iotsich reaktivi asosida AD sintez qilish jarayoni, -5 - 0 °C harorat va 2-6 soat vaqt oralig'ida turli erituvchilarda, yani DEE va THF eritmalarida olib borildi. Boshlang'ich mahsulotlar ekvimolyar nisbatda olindi. Atsetilen diollarining unimi yuqori chiqishi uchun yuqori qaynash xaroratiga ega erituvchilar tanlab olindi.

## 1-Jadval

AD unumiga erituvchilar tabiati va reaksiya davomiyligi ta'siri  
(harorat -5 - 0 °C)

AD	Mahsulot unimi %					
	Erituvchi DEE, va reaksiya davomiyligi			Erituvchi THF, va reaksiya davomiyligi		
	2 soat	4 soat	6 soat	2 soat	4 soat	6 soat

1	54,5	66,6	52,7	75,1	81,3	67
2	52,2	66	56,2	74	80,7	69,3
3	50,3	64	55	73,4	80,2	69
4	56,4	68	45,6	69	79,8	64,8
5	55,1	65	43,2	68,8	79,2	62,5
6	53,6	62	44,8	68	78	63
7	62	71,7	53,5	66,5	78,5	60,8
8	59,3	67,1	47	71,7	79	68
9	52	72,3	42,3	70	78,4	62,7
10	66,2	70,5	59	67,4	77,6	64,1
11	58	70	42,7	66,5	77,1	58
12	55	66	47	70	78,6	65,4
13	51,4	71	55	70,3	76,7	61
14	57	70,8	50,5	69,8	78,2	61,5
15	56,1	67	47	71,3	79	63,4
16	58	70,8	48	69	78	61
17	52,6	67,7	51	70,4	76	64
18	58	65	52	68	75	62

Jadvaldan ko'rinib turibdiki jarayon 2 soat davomida apraton erituvchi DEE va THF da olib borilganda to'liq reaksiyaga kirisha olmagan ketonlar kondensatsiyaga uchrab qolishi yoki yenollanishi natijasida barqaror oraliq va qo'shimcha birikmalarni hosil bo'lishi hisobiga mahsulot unimi kamayishi kuzatiladi.

Grinyar-Iotsich reaksiyasi 6 soat davomida olib borilganda tanlangan erituvchilarda bir xil qonuniyat asosida mahsulot unumining kamayishi kuzatildi. Bunda jarayonda hosil bo'lgan atsetilen diollari reaksiyaga kirishmagan ketonlar bilan o'zaro ta'sirlashib atsetallar hosil qilishi, atsetilen spirtlari qisman polimerlanishi yoki eritmadagi Mg(OH)Br bilan ta'sirlashib alkogolyatlarga aylanishi natijasida mahsulot unumi kamayadi.

Tadqiqot natijalariga ko'ra Grinyar-Iotsich usulida atsetilen diollari olishda THF eritmasida, reaksiya davomiyligini 4 soatda olib borilganda boshlang'ich moddalar to'liq reaksiyaga kirishib, eng optimal vaqt qilib belgilandi.

Bundan tashqari atsetilen diollari unimiga erituvchilar tabiati ham o'rganildi, jadvaldan ko'rinib turibdiki, reaksiya DEE va THF erituvchilarida olib borilgan, jarayon THF eritmasida o'tkazilganda AD maksimum unim bilan chiqqanligi kuzatildi. Buning sababi THF eritmasidagi alkil galogenidga magniy metali ta'sir ettirilganda reaksiya juda tez borishi va ko'p miqdorda Grinyar reaktivining hosil bo'lishi aniqlandi, va erituvchi THF kuchli asos xossasiga ega bo'lganligi uchun Grinyar reaktivining kation qismini, ya'ni kislotaga qismini solvatlaydi. Bundan tashqari ushbu erituvchilar nafaqat erituvchi, balki katalizator vazifasini ham bir vaqtda bajarib beradi. Katalitik reaksiyalarda asosligi yuqori bo'lgan katalizatorlarning katalitik faolligi ham yuqori bo'lishi, bu esa mahsulot unumining ortishiga olib keladi.

DEE erituvchida atsetilen diollari unimi past chiqishiga sabab DEE eritmasida alkil galogenidga magniy metali ta'sir ettirilganda reaksiya juda sekin ketishi aniqlandi, DEE dagi kislorod atomi umumlashmagan elektron jufti hisobiga kuchsiz asos hossasiga ega, bu esa mahsulot unumining pasayishiga olib keldi.

Grinyar-Iotsich reaksiyasi apraton erituvchilar hisoblangan DEE va THF eritmalarida olib borilganda, dielektrik doimiyligi va dipol momenti yuqori bo'lgan THF da mahsulot unumi yuqori chiqishi isbotlandi.

Metall organik birikmalar asosida AD sintez qilindanda, boshlang'ich mahsulotlarning yani ketonlar molekulyar massasi, tuzilishi va radikallarning tabiati ham mahsulot unumiga ta'sir ko'rsatishi aniqlandi. Olingan natijalar shuni ko'rsatadiki ketonlar molekulyar massasining ortib borishi yoki karbonil guruh atrofida hajmdor radikallarning ko'payishi jarayonlarning borishini qiyinlashtiradi.

Karbonil guruhi uglerodi atrofida joylashgan radikallarning tabiati va radikallarning fazoviy ta'sir etish xossasiga ko'ra ketonlarning Grinyar-Iotsich reaksiyasiga kirishishini quyidagi - 4,4,4-trifloro-1-(tiofenil-2)butadion-1,3 < 1-(tiofenil-2)pentadion-1,4 < 3-metilpentadion-2,4, < geksadion-2,5 < pentadion-2,4 < butadion-2,3 < qatori bo'yicha oshib borishi aniqlandi.

Grinyar-Iotsich usulida AD sintez qilish jarayoni boshlang'ich mahsulotlar ekvimolyar nisbatda, THF eritmasida, -5 - 0 °C haroratda, 4 soat davomida olib borilgan holat eng muqobil sharoit qilib olindi.

**Xulosa.** Magniy organik birikma yordamida metilpropilketon, butadion-2,3, pentadion-2,4, geksadion-2,5, 3-metilpentadion-2,4, 1-(tiofenil-2)pentadion-1,4 va 4,4,4-trifloro-1-(tiofenil-2)butadion-1,3 ning atsetilen, oktin-1 va fenilatsetilen bilan reaksiyasi amalga oshirilib tegishli AD sintez qilindi. Reaksiya unumiga DEE va TGF erituvchilar ta'sir o'rganildi va jarayon THF eritmasida o'tkazilganda AD yuqori unim bilan hosil bo'lgani aniqlandi. Reaksiya 4 soatda -5 - 0 °C haroratda THF da olib borilganda AD unimi yuqori chiqishi kuzatildi.

#### ADABIYOTLAR

1. Ахмедов Қ.Н., Йўлдошев Х.Й., Ахмедов У.Ч.. Органик кимё усуллари. I қисм, // Ўқув қўлланма. Т. Университет, 2013, 288 бет.
2. Medvedeva A.S., Demina M.M., Novopashin P.S., Sarapulova G.I., Afonin A.V. Prop-2-yn-1-als and 1-phenylprop-2-yn-1-one in the chalcogen Baylis-Hillman reaction // Journal of Organometallic Chemistry, 2002, № 3. – P. 110-111.
3. Reich Melanie. Addition of a lithium acetylide to an aldehyde; 1-(2-pentyn-4-ol)-cyclopent-2-en-1-ol // Chemical Spider Synthetic Pages. 2001. Volume 24. pp. 137.
4. Midland M.M., McLoughlin J.I., Werley R.T. Preparation and Use of Lithium Acetylide: 1-Methyl-2-ethynyl-endo3,3-dimethyl-2-norbornanol // Journal Organic Synthesis. 1999. Volume 8. № 14. pp. 391.
5. Weil T.F., Schreiner P.R. Organo catalytic alkynylation of aldehydes and ketones under phase-transfer catalytic conditions // European Journal of Organic Chemistry, V.24(237). 2005 pp. 2213-2219.
6. Yamamoto H., Oshima K. Main Group Metals in Organic Synthesis. Wiley-VCh. – Weinheim, 2004. p. 4012.
7. Midland M.M., Alfonso T.R., John R.C. Synthesis of alcohols using Grignard reagents // Journal Organic Chemistry. 1998. № 63(1). pp. 21-26.
8. Zhang R., Xia Y., Yan Y., Ouyang L. Cu-Catalyzed, Mn-mediated propargylation and allenylation of aldehydes with propargyl bromides // BMC Chemistry, 2022, Volume 16, 14. pp. 1-9.
9. Biao Jiang and Yu Gui Si. Alkynylation of carbonyl compounds with terminal acetylenes promoted by ZnCl<sub>2</sub> and Et<sub>3</sub>N: Simple, mild and efficient preparation of propargylic alcohols // Tetrahedron Letters, 2022, Volume 43, pp. 8323-8325.

10. Темкин О. Н. "Золотой век" гомогенно-каталитической химии алкинов: димеризация и олигомеризация алкинов // Кинетика и катализ, 2019, Том 60, № 6, С. 683-724.
11. Lin Min, Chen Qing-zhen, Zhu Yu, Chen Xin-liang, Cai Ji-jun, Pan, Ying-ming, Zhan Zhuangping. Copper(II)-Catalyzed Synthesis of Pirimidines from Propargylic Alcohols and Amidine: A Propargylation-Cyclization-Oxidation Tandem Reaction // Synlett, 2011, №8, pp. 1179.
12. Ziyadullaev Odiljon, Otamukhamedova Guzal, Ikramov Abduvakhab, Abdurakhmanova Saida, Boytemirov Otabek. Synthesis Of Aromatic Acetylene Alcohols Using Complex Catalytic Systems // Chemistry and Chemical Engineering, 2021, №2, pp. 58-72.
13. Ziyadullaev O.E., Saliyeva M.K., Talipov R.F., Otamuxamedva G.Q. Ayrim geteroatomli aldegidlarni ProPhenol/Me<sub>2</sub>Zn/TGF katalitik sistemasida alkinlash jarayoni "Qishloq va suv xo'jaligida innovatsion texnologiyalarni qo'llash samaradorligi" // Xalqaro ilmiy konferensiya materiallari to'plami. 773-843 b.
14. Аблакулов Лочинбек Кучкорович, Икрамов Абдувахаб, Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич, Отақўзиев Дилшод Дўлтахўжа ўғли. Магний органик бирикмалар асосида ароматик ацетилен спиртлари синтези // FarDU. Ilmiy habarlari jurnali 2021, №6.