



UDK: 547.263.261.304.546.561.

Odiljon ZIYADULLAYEV,

Chirchiq davlat pedagogika universiteti ilmiy ishlar va innovatsiyalar bo'yicha prorektori, kimyo fanlari doktori

E-mail: bulak2000@yandex.ru

Go'zal OTAMUXAMEDOVA,

Chirchiq davlat pedagogika universiteti, ilmiy - tadqiqotlar, innovatsiyalar va ilmiy pedagog kadrlar tayyorlash bo'limi boshlig'i, kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori

Sarvinoz TIRKASHEVA,

Jizzax davlat pedagogika universiteti, Tabiiy fanlar fakulteti kimyo va uni o'qitish metodikasi kafedrsi o'qituvchisi, kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori

Valentin NENAYDENKO,

Moskva davlat universiteti Organik kimyo kafedra mudiri, kimyo fanlari doktori

Saida ABDURAXMANOVA Sabidovna,

O'zbekiston Milliy Universiteti, Kimyo fakulteti, umumiy va neft-gaz kimyo kafedrasi katta o'qituvchisi, kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori

O'zMU professori M.Mahkamov taqrizi asosida

PROCESS OF SYNTHESIS OF DIINDIOLS FROM ACETYLENE ALCOHOL IN NEW CATALYTIC SYSTEMS

Annotation

In this work, diacetylene diols are formed based on the reaction of homolytic coupling of terminal acetylene alcohols with aliphatic, alicyclic, aromatic and heterocyclic molecules using copper (I) chloride as a catalyst, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine as a ligand, carbon tetrachloride as oxidizing agent, methanol as solvent. The most optimal conditions for the dimerization of terminal acetylene alcohols were determined and the reaction kinetics were analyzed. Synthesized diacetylene diols were identified, their composition, purity, structure and specific constants were proved by modern physico-chemical methods.

Key words: Terminal acetylene alcohols, diacetylene diols, dimerization, catalytic system, reaction mechanism, product yield.

ПРОЦЕСС СИНТЕЗА ДИИДИОЛОВ ИЗ АЦЕТИЛЕНОВОГО СПИРТА В НОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Аннотация

В данной работе диацетилен диолы образуются на основе реакции гомолитического сочетания концевых ацетиленовых спиртов с алифатическими, алициклическими, ароматическими и гетероциклическими молекулами с использованием в качестве катализатора хлорида меди (I), N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина в качестве лиганда, тетрахлорметан в качестве окислителя, метанол в качестве растворителя. Определены наиболее оптимальные условия димеризации концевых ацетиленовых спиртов и проанализирована кинетика реакции. Синтезированные диацетиленовые диолы идентифицированы, их состав, чистота, структура и собственные константы доказаны современными физико-химическими методами.

Ключевые слова: Терминальные ацетиленовые спирты, диацетилен диолы, димеризации, каталитической системы, механизм реакции, продукт.

YANGI KATALITIK SISTEMALARDA ATSETILEN SPIRTLARIDAN DIINDIOLLAR SINTEZ QILISH JARAYONI

Annotatsiya

Ushbu ishda katalizator sifatida mis (I) xlorid, ligand sifatida N,N,N',N'-tetrametiletildiamin, oksidlovchi agent tetrahlormetana va erituvchi metanol yordamida molekulasida alifatik, alisiklik, aromatik va geterosiklik saqlagan terminal atsetilen spirtlarining oksidlanish bilan boradigan gomolitik birikish reaksiyasi asosida diatsetilen diollari sintezi tadqiq qilingan. Terminal atsetilen spirtlarining dimerlanish jarayonining eng muqobil sharoitlari aniqlangan va reaksiya kinetikasi tahlil qilingan. Sintez qilingan diatsetilen diollari identifikatsiyalangan, ularning xususiy konstantalari, tuzilishi, tozaligi va tarkibi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida isbotlangan.

Kalit so'zlar: Terminal atsetilen spirtlari, diatsetilen diollari, dimerlanish, katalitik sistema, reaksiya mexanizmi, mahsulot unumi.

Kirish. Respublikamizda dunyo bozorida raqobatbardosh yangi turdagi atsetilen birikmalarini sintez qilishda mahalliy xom-ashyo va ikkilamchi chiqindi mahsulotlaridan maqsadli foydalanish bo'yicha keng qamrovli islohotlar amalga oshirilmoqda. Bu borada selektiv katalitik sistemalarda terminal atsetilen spirtlari, diollari va diindiollari sintez qilish usullari va texnologiyalarini topish, ularni identifikatsiyalash, texnika hamda texnologik parametrlarini ishlab chiqish va ulardan samarali biologik faol moddalarni yaratishga yo'naltirilgan ilmiy-amaliy tadqiqotlar muhim amaliy ahamiyatga ega hisoblanadi.

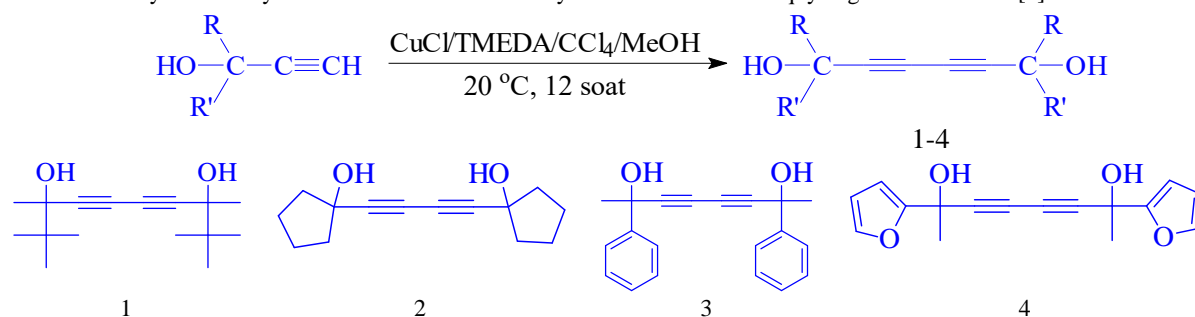
Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Propargil spirtlari kimyoviy sintezda keng tarqalgan xom ashyo bo'lib, qimmatli sintetik oraliq mahsulotlar yoki dorivor preparatlarning o'zagi sifatida keng qo'llanilishi mumkinligi sababli juda qadrlanadi [1-3]. Shanxay an'anaviy Xitoy tibbiyot universiteti professori Changhong Wang va uning ilmiy jamoasi tomonidan poliatsetilen birikmalari asosida yangi avlod katalitik sistemalar yordamida 90% unumgacha turli xil biologik faollikka ega bo'lgan atsetilen

diollarini sintez qilingan va olingan mahsulotlarning farmakologik va biologik funksiyalari bo'yicha keng qamrovli tadqiqotlar olib borilgan [4]. *Launaea capitata* (Spreng) yovvoyi o'simligi ekstrakti kolonkali xromatografiya yordamida tozalanib poliatsetilen hosilalari olingan, jumladan, (3*S*, 8*E*)-deken-8-diin-4,6-diol-1,3, (3*S*)-dekatrien-4,6,8-diol-1,3, (3*S*)-(6*E*, 12*E*)-tetradekadiendiin-8,10-diol-1,3 va (3*S*)-(6*E*, 12*E*)-tetradekadien-8,10-diin-1-ol-3-*O*-*b*-*D*-glukopiranozid ajratib olingan va fermentlarga qarshi yangi ingibitorlarni ishlab chiqish uchun xom ashyo sifatida taklif qilingan [5].

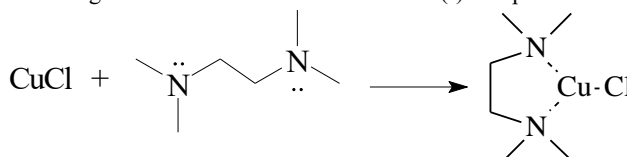
Tadqiqot metodologiyasi. Termik bardoshli shlflangan besh og'izli kolbada dastlab ekvimolyar nisbatda olingan 3,3,4-trimetilpentin-1-ol-3 va TMEDA ning emulsiyasi 60 minut davomida tayyorlandi. So'ngra uchbu emulsiyaga 120 ml CuCl ning metanoldagi suspenziyasi 60 minut davomida aralashtirildi. Kolbadagi eritmaga (katalitik komponentga) 20 °C haroratida 2 mol miqdordagi tetraxlorometan 11 soat davomida aralashtirildi va 24 soat tindirishga qo'yildi. Tindirilgan aralashma tarkibidagi erituvchi (MeOH) oddiy sharoitda bug'latildi, organik va anorganik komponent 300 ml suv eritildi va suv fazasi 300 ml dixlorometan (3x200 ml) bilan ekstraksiya qilindi. Organik qatlam Na₂SO₄ orqali quritildi. Erituvchi vakuumda bug'latildi va qolgan mahsulotni silikagel 60 kolonkali xromatografiyada turli elyuentlar (CH₂Cl₂:MeOH 100:1, 30:1) orqali o'tkazildi. Natijada 215 g (86%) oq kukun 2,2,3,8,9,9-geksametildekadiin-4,6-diol-3,8 (3) mahsulot sintez qilindi.

Ushbu usul bo'yicha 1-etinilsiklopentanol, 2-fenilbutin-3-ol-2 va 2-(furanil-2)butin-3-ol-2 kabi terminal atsetilen spirtlarning dimerlanish jarayoni olib borildi va mos ravishdagi diindiollar, jumladan 185 g (85%) 1,1'-(butadiin-1,3-diil-1,4)bis(siklopentanol-1) (1), 148 g (51%) 2,7-difeniloktadiin-3,5-diol-2,7 (2) va 176 g (65%) 2,7-di(furanil-2)oktadiin-3,5-diol-2,7 (4) sintez qilindi.

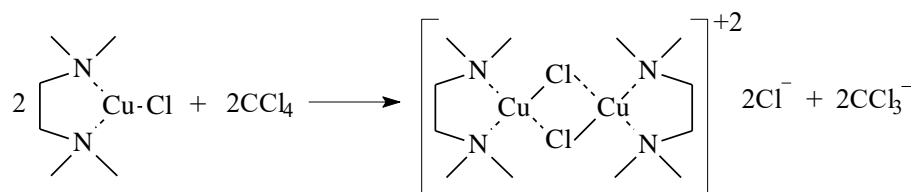
Tahlil va natijalar. Tadqiqot obyekti sifatida tanlangan terminal atsetilen spirtlarning oksidlanish bilan boradigan birikish reaksiyasi katalizator sifatida mis (I)-xlorid, ligand sifatida *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamin (TMEDA), promotor tetraxlorometan (CCl₄) va erituvchi metanol (MeOH) yordamida amalga oshirildi. Natijada molekulasida ikkita uch bog' va ikkita gidroksil guruhi hamda alifatik, aromatik, siklik va geterosiklik o'rinbosarlar saqlagan diatsetilen diollari sintez qilindi. Birikish reaksiyasi umumiy sxemasi va mexanizmi adabiyot manbaalari asosida quyidagicha taklif etildi [6].



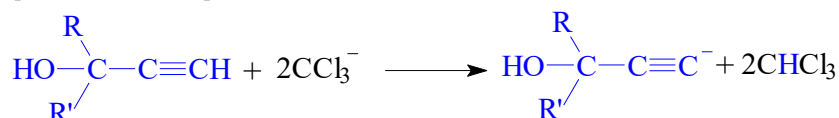
Jarayonda dastlab katalizator CuCl ligand TMEDA bilan ta'sirlashib mis (I) kompleks tuzini hosil qiladi.



Hosil bo'lgan mis (I) kompleks tuzi sistemaga qo'shilgan CCl₄ yordamida oksidlanib mis (II) kompleks tuziga aylanishi hisobiga sistemada trixlorometan anioni hosil bo'ladi. Ushbu jarayonda CCl₄ bir vaqtning o'zida ham erituvchi ham oksidlovchi vazifasini bajaradi.

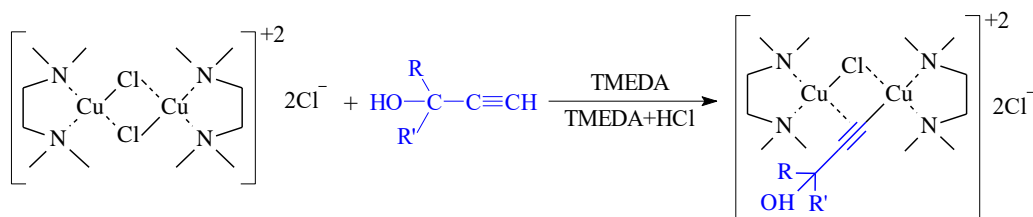


Sistemada trixlorometan anioni uchbog'ga birikkan harakatchan vodorodni biriktirib trixlorometan molekulasini va deprotonlangan atsetilen spirti anionini hosil qiladi.

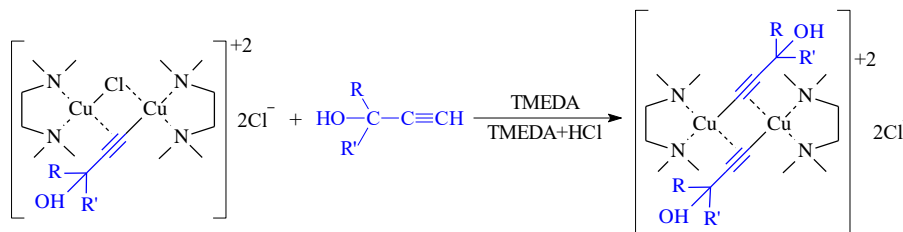


Hosil bo'lgan anion asos TMEDA ishtirokida sistemadagi kompleks katalitik sistema- mis (II) kompleks tuzi bilan ta'sirlashib mis (II) π -kompleksini hosil qiladi.

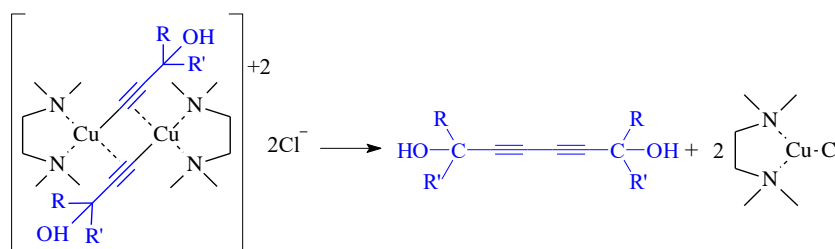
TMEDA tarkibidagi ikkita azot atomining bog' hosil qilishda ishtirok etmagan juft elektronlari hisobiga alkindagi vodorodni va mis (II) kompleks tuzi tarkibidagi xlor bilan donor-aktseptor bog' hosil qilib reaksiya borishini osonlashtiradi.



Xuddi shunday tartibda kompleks tuz molekulasidagi ikkinchi mis atomi ham alkining ekvivalent miqdori bilan ta'sirlashadi.



Hosil bo'lgan oraliq mahsulotning oksidlanib elimirlanishidan mis (I) kompleks va yangi C-C bog' hosil bo'lish hisobiga diatsetilen diol olinadi.



Tadqiqot obyekti hisoblangan diatsetilen diollari unumiga va jarayon selektivligiga ta'sir qiluvchi katalizator, reagent va substratlarning tabiati va miqdori, harorat va reaksiya davomiyligi ta'siri tizimli tahlil qilindi.

Bunda dastlab diatsetilen diollari sintezi uchun aproton erituvchi- tetragidrofuran (TGF) va proton erituvchilar- metanol (MeOH) va etanol (EtOH)larning mahsulot unumiga ta'siri o'rganildi. Dastlab dimerlanish jarayoni aproton erituvchi TGF da olib borildi va mahsulot unumdorligi past bo'lganligi sababli, keying tadqiqotlar aproton erituvchilarda olib borildi (1-Jadval).

1-Jadval

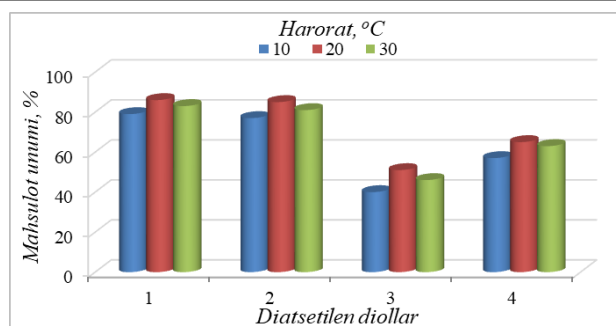
**Diatsetilen diollari unumiga katalizator va erituvchilar tabiati ta'siri
(ligand TMEDA, harorat 20 °C, reaksiya davomiyligi 12 soat)**

Erituvchi	Katalizator	Mahsulot unumi, %			
		I	II	III	IV
TGF	CuCl	49	47	12	26
	CuCl	86	85	51	65
MeOH	CuBr	65	63	32	42
	CuI	58	56	24	39
EtOH	CuCl	79	77	43	58
	CuBr	58	56	25	39
	CuI	50	49	17	31

Qutbli proton erituvchilarda reagentlarning dissotsiyalanish darajasi yuqori bo'lishi hisobiga ionlarning to'qnashuvlari maksimum o'tdi. Jadvaldan ko'rinib turibdiki, dielektrik konstantasi va dipol momenti EtOH ga nisbatan yuqori bo'lgan MeOH da diindiollar sintezida yuqori samaradorlikka erishildi.

Mahsulot unumiga katalizator tabiati ta'siri o'rganildi. Bunda reaksiya CuCl da olib borilganda diindiollar- 1- 86%, 2- 85%, 3- 51% va 4-65% unum bilan eng yuqori selektivlikni namoyon qildi. Misning 3d elektron qobiqchasi uning ligandlar bilan donor-akseptor bog' hosil qilish imkoniyatini beradi va bu misning bir valentli kationidan ikki valentli kationiga o'tishi natijasidagi oksidlanish-qaytarilish jarayonlariga asoslangan gomolitik birikish reaksiyasi uchun juda qulay hisoblanadi [7]. Ma'lumki, mis (I) galogenidlarda yadro zaryad va elektromanfiylik yoddan ftorga tomon ortib boradi ammo ftorning aktivligi juda yuqori bo'lganligi sababli mis (I) ftorid barqaror holatda mavjud bo'la olmaydi va tezda mis (II) ftoridga o'tadi [8]. Shu sababli jarayonda mis (I) xloridning boshqa katalizatorlar bilan taqqoslanganda yuqori katalitik faollikni namoyon qildi.

Diatsetilen diollari unumiga harorat ta'sirini o'rganish va jarayon uchun muqobil sharoitni aniqlash maqsadida, reaksiyalar 10 °C dan 30 °C gacha bo'lgan intervallarda olib borildi (1-Rasm). Reaksiya 20 °C da olib borilganda diatsetilen diollar unumi eng yuqori chiqishi aniqlandi.



1-Rasm. Diendiollar unumiga harorat ta'siri

Rasmdan ko'rinib turganidek, harorat 0 dan 20 °C gacha oshirilganda, diendiollar unumdorligi oshib borishi kuzatildi. Ya'ni jarayonda boshlang'ich moddalar dissotsiyalanishi va katalizator selektivligi ham harorat ko'tarilgan sari faollanishi aniqlandi va diendiollar unumi 1- 79% dan 86% ga, 2- 77% dan 85% ga, 3- 40% dan 51% ga va 4- 57% dan 65% ga ko'tarilishi aniqlandi. Biroq harorat 30 °Cga ko'tarilganida katalizator va ligandning selektivligi kamayishi hisobiga qaytar jarayon va polimerlanish sodir bo'lishi unumning pasayishiga olib keldi.

CuCl/TMEDA/CCl₄ katalitik sistema mol miqdori 0,1:2,0:2,2 mol nisbatlarda olinganda sistemada molekula va ionlarning maksimum g'alayonlangan holatga o'tishi kuzatildi, ya'ni faollanish energiyasi kamayishi hisobiga oraliq mahsulot barqarorligi ortdi va katalizator o'zining eng yuqori faolligini namoyon qildi.

Dimerlanish jarayoni 6-18 soat interval oralig'ida olib borildi. 6-12 soat oralig'ida mahsulot unumi oshib borishi kuzatildi. 12 soatda mahsulot unumi maksimum chiqishi kuzatildi. Biroq reaksiya davomiyligini yana ortishi sistemada hosil bo'lgan dimer mahsulotlarining degidratlanishi va polimerlanishi asosida qo'shimcha mahsulot sifatida poliatsetilen birikmalari hosil bo'lishi hisobiga diendiollar unumi pasayishi kuzatildi.

2-Jadval

Diendiollar unumiga reaksiya davomiyligi va CuCl:TMEDA:CCl₄ miqdori mol nisbati ta'siri (harorat 20 °C, erituvchi MeOH)

Miqdoriy nisbatlar			Mahsulot unumi, %			
CuCl	TMEDA	CCl ₄	I	II	III	IV
reaksiya davomiyligi 6 soat						
0,05	1,5	2,0	60	58	16	32
0,1	2,0	2,2	79	77	34	49
0,2	2,5	2,5	72	70	41	44
reaksiya davomiyligi 12 soat						
0,05	1,5	2,0	68	66	32	47
0,1	2,0	2,2	86	85	51	65
0,2	2,5	2,5	81	79	45	61
reaksiya davomiyligi 18 soat						
0,05	1,5	2,0	65	64	30	44
0,1	2,0	2,2	84	81	48	61
0,2	2,5	2,5	78	75	43	57

Sintez qilingan diatsetilen diollarining tozaligi, tarkibi, tuzilishi va xususiy xossalari zamonaviy IQ-, ¹H-YaMR, ¹³C-YaMR spektroskopiyasi, mass spektrometriya, xromatografik (YQX, KX), kvant-kimyoviy, biologik va boshqa fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida tahlil qilindi va identifikatsiyalandi.

Xulosa va takliflar. Ilk bor terminal atsetilen spirtlarini oksidlanishi bilan boradigan gomolitik birikish reaksiyasi asosida diatsetilen diendiollari sintez qilish usuli ishlab chiqildi, jarayon uchun muqobil sharoit topildi, reaksiya mexanizmi taklif etildi.

Terminal atsetilen spirtlar molekulasida radikallar tabiati va ularning fazoviy ta'sir etish xossasiga ko'ra ularning dimerlanish jarayonining faollanish qatori aniqlandi. Unga ko'ra mahsulot unumi – 3 < 4 < 2 < 1 qatori bo'yicha oshib borishi isbotlandi.

ADABIYOTLAR

1. Krzysztof Kuciński, Alicja Łuczak, Aliaksei Mankouski, Grzegorz Hreczycho Base-catalyzed addition of silylacetylenes to ketones: a route to protected tertiary propargyl alcohols // *Organic Chemistry Frontiers*, 2023. Volume 10, Issue 11, Pages 2752-2759.
2. S.Jiang, S.Du, R.Yang, F.Jin, Z.-Z. Zhou, W.-F. Tian, X.-R.Song, Q.Xiao Brønsted Acid Promoted Sulfonylation of Propargylic Alcohols: Synthesis of Triaryl Allenyl Sulfones under Mild Conditions // *European Journal of Organic Chemistry* 2023. p.e202201377.
3. A.R.Pandey, D.K.Tiwari, A.Prakhar, D.P.Mishra, S.K.Sharma A review towards synthesis of heterocycles using propargyl alcohols and propargyl amines // *Monatshefte für Chemie*, 2022. Volume 153, pp. 383-407.
4. Qi Xie, Changhong Wang Polyacetylenes in herbal medicine: A comprehensive review of its occurrence, pharmacology, toxicology, and pharmacokinetics (2014–2021) // *Phytochemistry*, 2022. Volume 201, pp. 113-288.
5. Fatma M. Abdel Bar, Amira Mira, Ahmed I. Foudah, Manal A. Alossaimi, Shatha F. Alkanhal, Alanoud M. Aldaej and Mai H. ElNaggar In Vitro and In Silico Investigation of Polyacetylenes from *Launaea capitata* (Spreng.) Dandy as Potential COX-2, 5-LOX, and BchE Inhibitors // *Molecules*, 2023. Volume 28, Issue 8, pp. 3526.
6. Tirkasheva S.I., Ziyadullaev O.E., Samatov S.B., Buriyev F.X., Ikramov A. Dimerization of some terminal acetylene alcohols / VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium, Stovropol (Russia), 2022. p. 133.
7. Rabia Akhtar, Ameer Fawad Zahoor Transition metal catalyzed Glaser and Glaser-Hay coupling reactions: Scope, classical/green methodologies and synthetic applications // *Synthetic Communications*, 2020. Volume 50, Issue 22, pp. 3337-3368.
8. Housecroft Catherine E., Alan G. Sharpe *Inorganic Chemistry*: – Harlow: Pearson Education, 2008. pp. 737-738.