



UDK: 547.73.724.1.821.316.314.2.260.2.

Muyassar SALIYEVA,

Chirchiq davlat pedagogika universiteti tayanch doktoranti

E-mail: muyassar.saliyeva@mail.ru

Odiljon ZIYADULLAYEV,

O‘zbekiston Respublikasi Favqulodda vaziyatlar vazirligi Akademiyasi

boshlig‘ining birinchi o‘rinbosari, kimyo fanlari doktori, professor

Saida ABDURAXMANOVA,

O‘zbekiston Milliy Universiteti katta o‘qituvchisi, PhD

Rifkat TALPOV,

Ufa fan va texnologiyalar universiteti, organik va bioorganik kimyo kafedrasini mudiri, kimyo fanlari doktori, professor

E-mail: talipov@mail.ru

O‘zMU professori M.Maxkamov taqrizi asosida

ALKYNYLATION REACTIONS OF SOME HETEROATOMIC ALDEHYDES IN THE PRESENCE OF ACETYLENE

Annotation

For the first time, using the ProPhenol/Me₂Zn/THF catalytic system, the process of synthesis of new types of acetylene alcohols was carried out based on the alkylation reaction with heteroatomic substituents containing in their molecule - 1-(thiophen-2-yl)-ethanone, 1-(3-methylthiophen-2-yl)-ethanone, 1-(5-chlorothiophen-2-yl)-ethanone, 1-(5-bromothiophen-2-yl)-ethanone, 1-(furan-2-yl)-ethanone, 1-(pyridinyl-4)-ethanone enantioselective reaction of with acetylene. The influence of molar ratios of starting substances, reaction duration, temperature, nature and amount of catalyst and solvents on the product yield was studied. Based on the influence of heteroatoms in the aldehyde molecule on the yield of the product, the efficiency of the production of acetylene alcohols was determined, and their composition, purity and structure were identified using physicochemical methods.

Key words: Acetylene, heteroatomic aldehyde, prophenol, alkylation reaction, acetylene alcohol, reaction mechanism, spectroscopy.

РЕАКЦИИ АЛКИНИЛИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ АЛЬДЕГИДОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНА

Аннотация

Впервые с помощью каталитической системы ProPhenol/Me₂Zn/ТГФ был осуществлен процесс синтеза новых типов ацетиленовых спиртов на основе реакции алкинирования гетероатомными заместителями содержащих в своей молекуле- 1-(тиофенил-2)-этанон, 1-(3-метилтиофенил-2)-этанон, 1-(5- хлортиофенил-2)-этанола, 1-(5-бромтиофенил-2)-этанола, 1-(фуранил-2)-этанола, 1-(пиридинил-4)-этанола энантиоселективная реакция с ацетиленом. Изучено влияние мольных соотношений исходных веществ, продолжительности реакции, температуры, природы и количества катализатора и растворителей на выход продукта. На основании влияния гетероатомов в молекуле альдегида на выход продукта определена эффективность производства ацетиленовых спиртов, физико-химическими методами идентифицирован их состав, чистота и строение.

Ключевые слова: Ацетилен, гетероатомный альдегид, профенол, реакция алкинирования, ацетиленовый спирт механизм реакции, спектроскопия.

AYRIM GETEROATOMLI ALDEGIDLARNI ATSETILEN ISHTIROKIDA ALKINILLASH REAKSIYALARI

Annotatsiya

Ik bor ProPhenol/Me₂Zn/TGF katalitik sistemasi yordamida molekulasida tarkibida geteroatom o‘rinbosarlar saqlagan aldegidlar-tiufen-2-karbaldegid, 3-metiltiufen-2-karbaldegid, furan-2-karbaldegid, piridin-3-karbaldegid, xinolin-2-karbaldegid va 3-brom-4-piridinkarbaldegidlarni atsetilen bilan alkinillash reaksiyasi asosida atsetilen spirtlari sintez qilish jarayoni amalga oshirildi. Mahsulot unumiga boshlang‘ich moddalar mol nisbatlari, reaksiya davomiyligi, harorat, katalizator va erituvchilar tabiati ta‘siri tizimli ravishda o‘rganilgan. Aldegidlar molekulasidagi geteroatomlarning mahsulot unumiga ta‘siri asosida atsetilen spirtlarining hosil bo‘lish samaradorlik qatori aniqlangan hamda ularning tarkibi, tozaligi, tuzilishi fizik-kimyoviy usullarda identifikatsiyalangan.

Kalit so‘zlar: Atsetilen, geteroatom aldegid, prophenol, alkinillash, atsetilen spirti, reaksiya mexanizmi, spektroskopiya.

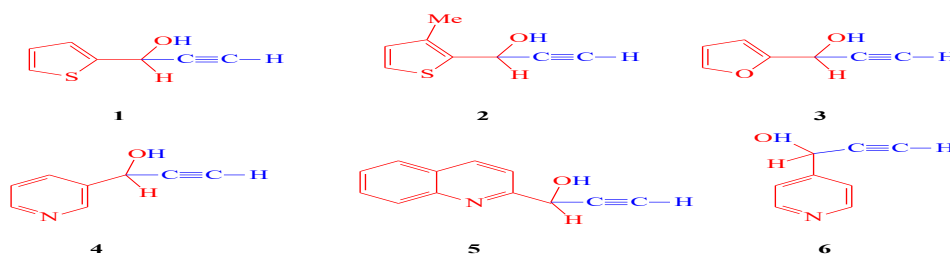
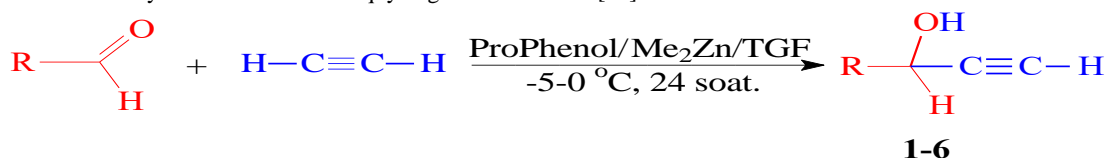
Kirish. Mamlakatimizda dunyo bozorida o‘z o‘rniga ega bo‘lgan yangi turdagi kimyoviy moddalar sintez qilishda, eksportga mo‘ljallangan import o‘rnini bosuvchi birikmalarni olish usullarini yaratish, ulardan kimyo, qurilish, farmatsevtika va energetika sohalarida foydalanish dolzarb vazifalardan bo‘lib, bu sohada ilmiy izlanishlar olib borilmoqda va muayyan natijalarga erishilmoqda.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Hozirgi kunda atsetilen spirtlari farmatsevtika sohasida -garmonlar, vitaminlar, qishloq h‘ojaligida -akaritsidlar, gerbitsidlar, ishlab chiqarish sanoatida- korroziya ingibitorlar, ion bo‘lmagan sirt faol moddalar surfinollar [1-4], hamda nozik va keng ko‘lamli organik sintezda, qator moddalarni ishlab chiqarish uchun boshlang‘ich birikmalar sifatida keng qo‘llanilmoqda. [5-7]. Olimlar tomonidan atsetilen spirtlariga bo‘lgan qiziqish, kimyo sohalarda muamoli vaziyatlarning yechimini topishga imkon yaratmoqda. Hususan Litiy binaftalat katalizatori ishtirokida litiy

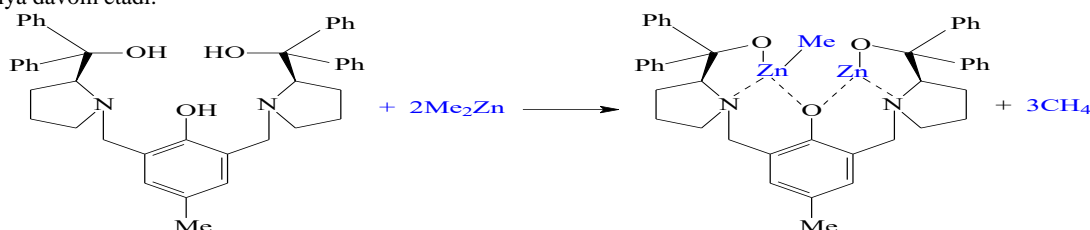
atsetilenidlarining karbonil birikmalarini qo'shilishini o'z ichiga olgan enantiosektiv alkinillash reaksiyalari olib borilishi natijasida yuqori unum bilan propargil spirtlari sintez qilingan [8]. Atsetilen spirtlarini sintez qilishda geteroatom o'rinbosarlar saqlagan aldegidlardan foydalanish, ularning biologik faolligini oshirishga yo'l ochadi [9]. Shuningdek, 40 °C haroratda $\text{InBr}_3/\text{BINOL}$ kompleks katalitik sistema yordamida aldegidlarning yuqori enantiosektiv alkinillash natijasida atsetilen spirtlari sintez qilingan [10].

Tadqiqot metodologiyasi. *Namuna sifatida 1-(furanil-2)propin-2-ol-1 sintezi keltirilgan.* Reaksiya yuqori haroratga bardoshli shaffof shishali hajmi 2000 ml bo'lgan to'rt og'izli kolbaga qaytarma sovutkich, tomizgich voronka, termometr, aralastirgich o'rnatilgan sistemada amalga oshiriladi. Kolbaga dastlab 120 ml tetragidrofuran solinib, unga 95 g (1 mol) dimetilrux, 32,5 g (1,25 mol) atsetilen argon atmosferasida ohistalik bilan qo'shildi va 60 minut davomida muntazam aralastirib turiladi. Shundan so'ng aralashmaga 60 minut davomida 159,7 g ProPhenol ligandining 120 ml tetragidrofuran eritmasi va 96 g (1 mol) furan-2-karbaldegid ohistalik bilan tomizildi. Reaksiya germetik holatda -5 0 °C haroratgacha sovutiladi va 22 soat mobaynida aralastiriladi, shundan so'ng aralashma NH_4Cl (50 ml) ning to'yingan suvli eritmasi bilan to'yintirildi va aralastirildi. Organik qism ajratish uchun dietilefir (3×100 ml) yordamida ekstraksiyalanib, suv (3×50 ml) bilan yuviladi. Organik qatlam tarkibidan mahsulotni tozalab olish uchun silikagel 60 kolonkali xromatografiyada eleyuentlardan ($\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O}$ 20:1) o'tkaziladi. Natijada 89% unum bilan 1-(furanil-2)propin-2-ol-1 sintez qilindi. Shuningdek sistemada 8% qo'shimcha mahsulot va 3% reaksiyaga kirishmagan furan-2-karbaldegid borligi aniqlandi.

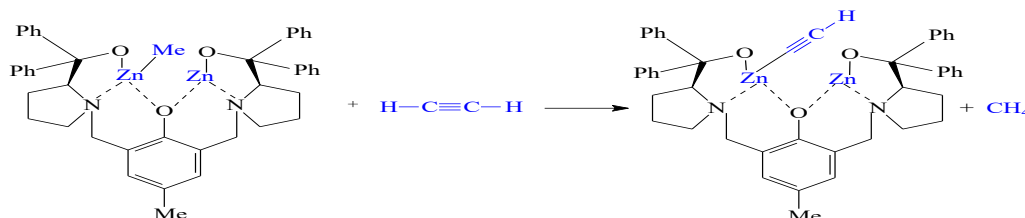
Tahlil va natijalar. Molekulasi tarkibida geteroatom o'rinbosarlar saqlagan aldegidlar- tiofen-2-karbaldegid, 3-metiltiofen-2-karbaldegid, furan-2-karbaldegid, piridin-3-karbaldegid, xinolin-2-karbaldegid va 3-brom-4-piridinkarbaldegidlarning tetragidrofuran eritmasida ProPhenol/ Me_2Zn katalitik sistemasi ishtirokida atsetilen bilan alkinillash yordamida quyidagi atsetilen spirtlari- 1-(tiofenil-2)propin-2-ol-1 (1), 1-(3-metiltiofenil-2)propin-2-ol-1 (2), 1-(furanil-2)propin-2-ol-1 (3), 1-(piridinil-3)propin-2-ol-1 (4), 1-(xinolinil-2)propin-2-ol-1 (5), 1-(3-brompiridinil-4)propin-2-ol-1 (6) sintez qilindi. Reaksiya sxemasi adabiyot manbalari asosida quyidagicha taklif etildi [21].



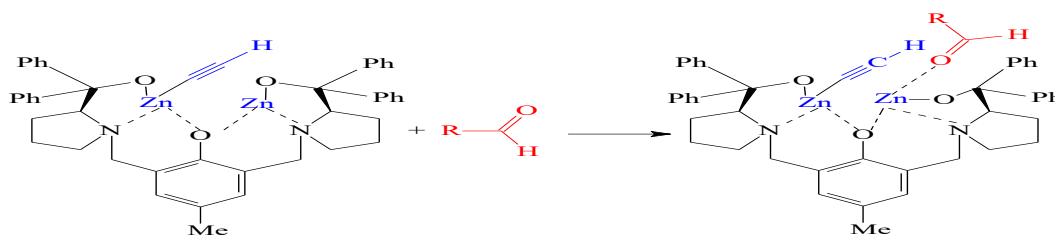
Ushbu ishda ProPhenol/ Me_2Zn /TGF katalitik sistema dimetilrux bilan tasirlashib, bisrux kompleks tuzini hosil qilish bilan reaksiya davom etadi.



ProPhenol ligandining bisrux kompleks tuzi atsetilening faol vodorod atomi bilan almashinib oraliq katalitik komponent hosil qiladi.

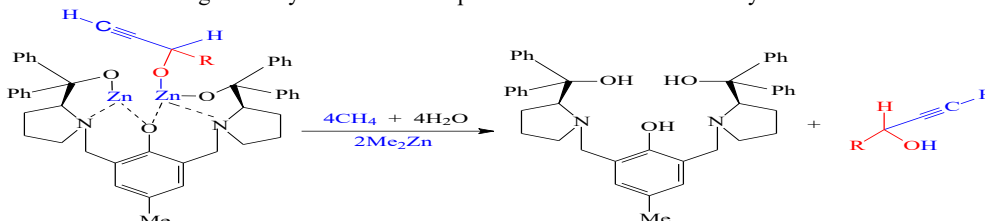


Brensted asosi ishqoriy muhitda nukleofilni deprotonlash bilan faollashtiradi. Lyuis kislotali qismi bo'lsa, elektrofilni metall markazga muvofiqlashtirish orqali faollashadi.



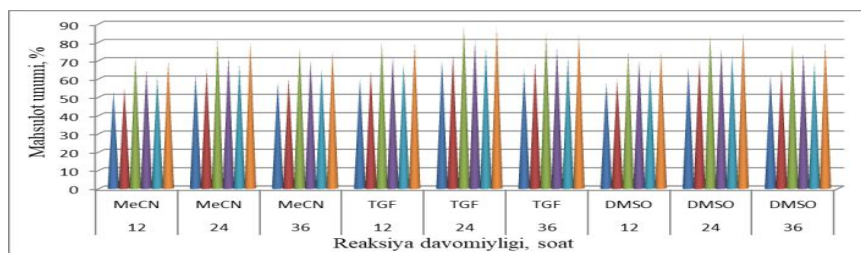
Atsetilening kislotalik xossasi hisobiga aldegidning karbonil guruhi tarkibidagi musbat zaryadlangan uglerod atomiga nukleofil hujumi ta'minlaydi.

Reaksiyaning keyingi bosqichida metall almashinishi asosida rux alkoksid ajralib chiqadi va faol katalizatorni qayta tiklaydi va mahsulot alkoksidining dissotsiyalanishi asosida proton almashinuvini ta'minlaydi.



Jarayon natijasida molekulasida geteroatom o'rinbosarlar saqlagan aldegidlar- tiofen-2-karbaldegid, 3-metil-tiofen-2-karbaldegid, furan-2-karbaldegid, piridin-3-karbaldegid, xinolin-2-karbaldegid va 3-brom-4-piridinkarbaldegidlarni atsetilen bilan alkinillash reaksiyasi asosida quyidagi atsetilen spirtlari- 1-70%, 2- 73%, 3- 89%, 4- 81%, 5- 77%, 6- 88% yuqori unum bilan sintez qilindi.

Atsetilen spirtlarini sintez qilishda boshlang'ich moddalarning tabiati, miqdori, reaksiyaning borishi va uning bosqichlari, mahsulot unumiga erituvchi, katalizator, harorat, reaksiya davomiyligi kabi omillarning ta'siri o'rganildi. Dastlab mahsulot unumiga reaksiyaning davomiyligi va erituvchilar- atsetonitril (MeCN), dimetilsulfoksid (DMSO) va tetragidrofuran (TGF) tabiatining ta'siri o'rganildi va reaksiya 12-36 soat oralig'ida tadqiq qilindi (1- Rasm). Rasmdan ko'rinib turibdiki, reaksiya davomiyligi 12 soat davomida olib borilganda boshlang'ich moddalar to'liq reaksiyaga kirishmaganligi ya'ni aralashmada mavjudligi va qo'shimcha birikmalar hosil qilib reaksiyaning unumiga salbiy ta'sir qilishi aniqlandi. Jarayon 24 soatga oshib borishi bilan metalalkinilni hosil bo'lish unumi hamda molekula va ionlar to'qnashuvlar soni ortishi bilan mahsulot unumi yuqori bo'lishi kuzatilgan. Reaksiya 36 soatda olib borilganda esa hosil bo'lgan mahsulot katalizator bilan reaksiyaga kirishib atsetilenidlar hosil qilishi hisobiga katalizator miqdorini va katalitik faolligini kamayishi natijasida mahsulot unumiga salbiy ta'sir ko'rsatadi.



1-Rasm. Atsetilen spirtlari unumiga reaksiya davomiyligi va erituvchilar tabiati ta'siri (boshlang'ich moddalar va katalizator miqdori 1:1,25:0,25:1 mol nisbatlarda, harorat, harorat -5-0 °C)

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, reaksiya erituvchi atsetonitrilda olib borilganda mahsulot unumining past chiqqanligi namoyon bo'ldi. Erituvchi atsetonitril kuchsiz asos bo'lib, tarkibidagi azot atomida erkin elektron jufti mavjud, u reaksiya jarayonida katalizator bilan spenziya hosil qilib, reaksiyaga kirishadi va alkogolyatlarga aylanadi, natijada reaksiya unumiga salbiy ta'sir etadi va unumning past chiqishiga sabab bo'ladi. Jadvaldan ko'rinib turibdiki, erituvchi tetragidrofurandan foydalanganda mahsulot unumi yuqori chiqqanligi kuzatilgan. Erituvchi tetragidrofuran tarkibidagi kislorod atomi unumlashmagan elektron juftiga ega bo'lib, manfiy zaryadning halqada kuchli delokallangani uchun juda kuchli asos xossasini namoyon qiladi, natijada katalitik sistemaning faolligini oshiradi va mahsulot unumining ortishiga sabab bo'ladi. Jarayon erituvchi dimetilsulfoksidda olib borilganida mahsulot unumi tetragidrofuranga nisbatan past chiqishi kuzatildi. Dimetilsulfoksid qutblangan aprotop erituvchi bo'lib, reaksiya jarayonida foydalanganda mahsulot unumining tetragidrofuranga nisbatan past chiqishi va atsetonitrilga nisbatan yuqori chiqishi kuzatildi. Olib borilgan tahlil natijasida sintez qilingan atsetilen spirti unumiga reaksiya davomiyligining eng muqobil sharoiti 24 soat, erituvchi tetragidrofuran ekanligi aniqlandi.

Tanlangan aldegidlarni atsetilen ishtirokida etinillash jarayoni uchun taklif etilgan katalitik sistema ProPhenol/Me₂Zn/TGF ning boshlang'ich moddalar massasiga nisbatan olingan mol miqdori ta'siri tahlil qilindi (Jadval-1).

Jadval-1

Mahsulot unumiga boshlang'ich moddalar va katalitik sistema mol nisbatlari ta'siri (erituvchi tetragidrofuran, reaksiya davomiyligi 24 soat, harorat, -5-0 °C)

Atsetilen spirtlari	Atsetilen spirtlari unumi, %			
	Aldegid:atsetilen:ProPhenol:Me ₂ Zn			
	0,5:1:0,5:1	1:1:1	1:1,25:0,25:1	1:0,5:1:1
1	60	55	70	65
2	64	60	73	68
3	80	76	89	85
4	72	69	81	76
5	69	64	77	73

6	80	75	88	84
---	----	----	----	----

Boshlang'ich moddalar va katalitik sistema mol miqdorlari 1:1,25:0,25:1 mol nisbatlarda olib borilganda, sistemada faollanish energiyasining kamayishi hamda jarayonda alkin miqdoriga nisbatan katalitik sistema teng ekvivalent nisbatda olinishi molekula va ionlar to'qnashuvlar soni ortishi asosida geteroatom asetilen spirtlarining unumdorligi yuqori bo'lishini taqozo etdi. Aksincha reaksiya jarayonida alkinning miqdoriga nisbatan ProPhenol va Me₂Zn mol miqdorlari teng nisbatda olinmaganligi sistemada reaksiyon markazlarining etarli darajada hosil bo'lmashligi hisobiga mahsulot unumi selektivligi pasayishiga sabab bo'ldi. Reaksiya jarayonda alkin va dimetilruxning miqdorini oshirganimizda rux alkoksidlari hosil bo'lib, alkin miqdori sistemada ortib qolganini aniqlandi va enantioselektivlikning sezilarli pasayishiga olib keldi.

Olib borilgan tadqiqotlar asosida asetilen spirtlarini sintez qilishning muqobil sharoiti topildi. Unga ko'ra boshlang'ich moddalar va katalitik sistema mol miqdorlari 1:1,25:0,25:1 mol nisbatda, reaksiya davomiyligi 24 soat, harorat -5-0 °C, erituvchi tetragidrofuranda olib borilganda asetilen spirtlari eng yuqori unum (1-70%; 2-73%, 3-89%, 4-81%, 5-77%, 6-88%) bilan sintez qilindi.

Xulosa va takliflar. ProPhenol va Me₂Zn katalitik sistemasi yordamida ayrim geteroatomli aldegidlar- tiofen-2-karbaldegid, 3-metil-tiofen-2-karbaldegid, furan-2-karbaldegid, piridin-3-karbaldegid, xinolin-2-karbaldegid va 3-brom-4-piridinkarbaldegidlarning asetilen bilan reaksiyasi natijasida asetilen spirti- 1-(tiofenil-2)propin-2-ol-1, 1-(3-metil-tiofenil-2)propin-2-ol-1, 1-(furanil-2)propin-2-ol-1, 1-(piridinil-3)propin-2-ol-1, 1-(xinolinil-2)propin-2-ol-1, 1-(3-brompiridinil-4)propin-2-ol-1 sintezi amalga oshirildi. Mahsulot unumiga boshlang'ich moddalar mol nisbatlari, reaksiya davomiyligi, harorat, katalizator va erituvchilar tabiati ta'siri tizimli ravishda o'rganilgan. Tadqiqot natijasida erituvchilarning reaksiya tezligiga va selektivligiga ta'siri ketma ketligi quyidagicha atsetonitril < dimetilsulfoksid < tetragidrofuran ekanligi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

- Hylse O., Maier L., Kucera R., Perecko T., Svobodova A., Kubala L., Paruch K., Svenda J. A concise synthesis of forskolin // *Angewandte Chemie* 2017, Volume 3 Issue 129, pp. 12760–12763.
- Katsuki Ohta, Taira Kobayashi, Genzoh Tanabe, Osamu Muraoka, Mitsuhiro Yoshimatsu Scandium-Catalyzed Propargylation of 1,3-Diketones with Propargyl Alcohols Bearing Sulfur or Selenium Functional Groups: Useful Transformation to Furans and Pyrans // *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 2010, Volume 58, Issue 9, pp. 1180 - 1186.
- Yoshihiro Yamauchi, Gen Onodera, Ken Sakata, Masahiro Yuki, Yoshihiro Miyake, Sakae Uemura, Yoshiaki Nishibayashi Ruthenium-Catalyzed Reactions of 1-Cyclopropyl-2-propyn-1-ols with Anilines and Water via Allenylidene Intermediates: Selective Preparation of Tri- and Tetrasubstituted Conjugated Enynes // *Journal of the American Chemical Society* 2007, Volume 4, Issue 129, pp. 5175-5179.
- Pandev A.R., Tiwari D.K., Prakhar A., Mishra D.P., Sharma S.K. A review towards synthesis of heterocycles using propargyl alcohols and propargyl amines // *Monatsh Chemistry*, 2022, Volume 153, pp. 383-407.
- Surendra Puri Oxygen as a heteroatom in propargylic Alcohols: Reactivity, Selectivity and applications // *Organic and Supramolecular chemistry*, 2020, Volume 5, Issue 31, pp. 9866-9877.
- Harada, A.; Makida, Y.; Sato, T.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. J. Copper-Catalyzed Enantioselective Allylic Alkylation of Terminal Alkyne Pronucleophiles // *Journal of the American Chemical Society* 2014, Volume 7, Issue 136, pp 13932-13939.
- Hylse O.; Maier L.; Kucera R.; Perecko T.; Svobodová A.; Kubala L.; Paruch K.; Švenda J. A concise synthesis of forskolin // *Angewandte Chemie International Edition* 2017, Volume 3, Issue 129, pp.12760–12763.
- Shunsuke Kotani, Kenji Kukita, Kana Tanaka, Tomonori Ichibakase, and Makoto Nakajima Lithium Binaphtholate-Catalyzed Asymmetric Addition of Lithium Acetylides to Carbonyl Compounds // *Journal of Organic Chemistry Publications* 2014. № 79. C.4817–4825.
- Гилязов Е.Г., Абилхайров А.И., Синтез мономеров на основе циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов // *Вестник КазНУ. Серия химическая* 2012, №1 С. 65.
- Ryo Takita, Kenichiro Yakura, Takashi Ohshima, Masakatsu Shibasaki Asymmetric Alkynylation of Aldehydes Catalyzed by an In(III)/BINOL Complex // *Journal of the American Chemical Society* 2005, Volume 1, Issue 127, pp. 13760-13761