



ISSN 2181-1296

ILMIY AXBOROTNOMA

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

SCIENTIFIC JOURNAL

2022-yil, 3-son (133)

TABIY FANLAR SERIYASI

Matematika, Mexanika, Informatika, Fizika

Samarqand viloyat matbuot boshqarmasida ro'yxatdan o'tish tartibi 09-25.
Jurnal 1999-yildan chop qilina boshlagan va OAK ro'yxatiga kiritilgan.

BOSH MUHARRIR
BOSH MUHARRIR O'RINBOSARLARI:

R. I. XALMURADOV, t.f.d. professor
H.A. XUSHVAQTOV, f.-m.f.d., dotsent
A. M. NASIMOV, t.f.d., professor

TAHRIRIYAT KENGASHI:

SH.A.ALIMOV	- O'zFA akademigi
M.X.ASHUROV	- O'zFA akademigi
S.N.LAKAYEV	- O'zFA akademigi
M.M.MIRSAIDOV	- O'zFA akademigi
A.S.SOLEEV	- f.-m.f.d., professor
I.A.IKROMOV	- f.-m.f.d., professor
B.X.XO'JAYAROV	- f.-m.f.d., professor
A.G.YAGOLA	- f.-m.f .d., professor (Moskva davlat universiteti, Rossiya)
I.I.JUMANOV	- f.-m.f .d., professor
X.X.XUDOYNAZAROV	- t.f.d., professor
A.X.BEGMATOV	- f.-m.f .d., professor
Yu.S.VOLKOV	- f.-m.f .d., professor (Novosibirsk davlat universiteti, Rossiya)
N.N.NIZAMOV	- f.-m.f.d., professor
L.SABIROV	- f.-m.f .d., professor
A.JUMABOYEV	- f.-m.f .d., professor
MASLINA DARUS	- Malayziya milliy universiteti professori, Malayziya
ALBERTO DEL BIMBO	- Florensiya universiteti professori, Italiya

Obuna indeksi – yakka tartbidagi obunachilar uchun - 5583,
tashkilot, korxonalar uchun - 5584

MUNDARIJA / СОДЕРЖАНИЕ / CONTENTS

KIMYO / ХИМИЯ / CHEMISTRY

Nuraliyev S.R., Nurmonov S.E., Qodirov O.Sh.

Distillangan yog' kislotalari asosida alifatik aminlar sintezi..... 3-7

*Samatov S.B., Ziyadullayev O.E., Ikramov A., Ablakulov L.K., Abdurahmanova S.S.*EtMgBr/Ti(OiPr)₄/PhMe katalitik sistemasida benzaldegid va uning turli xil hosilalarini selektiv alkinillash jarayoni..... 8-16*Kuronboyev D., Qutlimurotova N.*

Прикладные аспекты метода амперометрического определения серебра..... 17-21

Toirova G.X., Turaev X.X., Aliqulov R.V.

Sho'rlangan tuproqlar melioratsiyasi uchun dimetilolkarbamid va ortofosfat kislotasi asosidagi ionalmashinuvchi materiallardan kompozitsiyalar sifatida foydalanish..... 22-26

Sulaymonova Z.A., Umarov B.B., Mutalipova D.B.

Синтез и оптические свойства комплексов некоторых 3d металлов на основе β-дикарбонильных производных ферроцена..... 27-32

Eshqurbonov F.B., Raximov A.X., Boboqulova Sh.M., Abduraxmonov F.R.

Xovdak bentoniti asosida ionalmashinuvchi kompozitsion materiallarni o'simlik yog'ini oqartirishda qo'llash..... 33-36

Смятская Ю.А., Черемисина Е.М. Юсупова К.А.

Полимерные пленки пищевого назначения на основе хитозана 37-42

Zhao J., Bozorov Kh.A., Aisa H.A.

Synthesis of deoxyvasicinone analogs 43-47

Zhao J., Murtazaeva Z., Buronov A., Tukhtaev D.B., Bozorov Kh.A., Aisa H.A.

Neuroprotective properties of the pyrazolo[3,4-d]pyrimidinones 48-52

Xodjayorova G.R., Uzoqov J.R., Muxamadiyev N.Q., Alimuhammedov M.G.

1,3,5-Tris-(beta oksietil)geksagidrokso-s-triazinning ba'zi metall ionlari bilan hosil qiladigan komplekslarini kvant kimyoviy tadqiqi 53-60

GEOGRAFIYA / ГЕОГРАФИЯ / GEOGRAPHY

Komilova N.Q., Xudoyberdiyeva I.A.

Navoiy viloyat tabiiy sharoiti va uni qishloq xo'jalik nuqtai nazaridan geografik baholash. 61-65

Mamajonov M., Dehqonov B.

Andijon viloyati qishloq, o'rmon va baliqchilik xo'jaligi rivojlanishining iqtisodiy geografik jihatlari..... 66-76

Jurayev J.S.

Quyida zarafshon vodiysi landshaftlarida cho'llanish muammolarining oldini olishda suv manbalarining ahamiyati..... 77-81

BIOLOGIYA / БИОЛОГИЯ / BIOLOGY

Botirova G., Amriddinova A., Rustamova N., Abulimti Y.

Isolation and identification of exopolysaccharide-based bioflocculant of soil bacteria bacillus simplex pbb-17..... 82-87

Ma'rufovich N.M.

Ziaddin- zirabuloq tog'lari lixenoflorasida tarqalgan epigey lishayniklarning taksonomik tahlili 88-92

Mualliflarga

UDK 547.316.538.241.661.543.272.73.546.82.

EtMgBr/Ti(OⁱPr)₄/PhMe KATALITIK SISTEMASIDA BENZALDEGID VA UNING TURLI XIL HOSILALARINI SELEKTIV ALKINILLASH JARAYONI**S.B.Samatov¹, O.E.Ziyadullayev¹, A.Ikramov², L.K.Ablakulov², S.S.Abdurahmanova³**¹*Toshkent viloyati Chirchiq davlat pedagogika instituti*²*Toshkent kimyo-texnologiya instituti*³*O'zbekiston Milliy universiteti*

Annotatsiya. Benzaldegid va uning molekulasida turli hil o'rinbosarlar saqlagan hosilalarini element organik birikmalar asosida tayyorlangan katalizatorlar yordamida fenilatsetilen ishtirokida katalitik etinillash reaksiyasi orqali aromatik atsetilen spirtlarini sintez qilish usuli ishlab chiqilgan. Tanlangan al'degidlarni etinillash reaksiyalrini boshqarish va nazorat qilishning eng muqobil sharoitlari topilgan, reaksiya mexanizmlari taklif etilgan, mahsulot hosil bo'lish unumiga tanlangan aldegidlarning tuzilishi, tabiati va energetik xossalarning ta'siri tadqiq qilingan. Sintez qilingan aromatik atsetilen spirtlari identifikatsiyalangan va ularning fizik-kimyoviy xossalarni o'rganilgan.

Kalit so'zlar: Benzaldegid va uning galogenli, azotli, alkil va alkiloksi hosilalari, fenilatsetilen, atsetilen spirtlari, katalizatorlar, selektivlik, identifikatsiya, mahsulot unumi.

Процесс селективного алкинирования бензальдегида и его продуктов в каталитической системе etmgbri/ti(oⁱpr)₄/phme

Аннотация. Разработан способ синтеза ароматических ацетиленовых спиртов каталитической реакцией этинирования в присутствии фенилацетилена с помощью катализаторов, приготовленных на основе элементоорганических соединений производных бензальдегида и различных заместителей в его молекуле. Найдены наиболее альтернативные условия управления и контроля реакций этинирования отдельных альдегидов, предложены механизмы реакции, изучено влияние структуры, природы и энергетических свойств выбранных альдегидов на выход продуктов. Идентифицированы синтезированные ароматические ацетиленовые спирты и изучены их физико-химические свойства.

Ключевые слова: Бензальдегид и его галогенные, азотистые, алкильные и алкилокси-производные, фенилацетилен, ароматические ацетиленовые спирты, катализаторы, селективность, идентичность, выход продукта.

The process of selective alkynylation of benzaldehyde and its derivatives in the catalytic system etmgbri/ti(oipr)₄/phme

Abstract. A method for the synthesis of aromatic acetylene alcohols was developed by catalytic ethynylation reaction in the presence of phenylacetylene using catalysts prepared on the basis of elemental organic compounds of benzaldehyde and its derivatives stored in the molecule of various substituents. The most alternative conditions for direction and controlling the ethynylation reactions of selected aldehydes were found, reaction mechanisms were proposed, and the effect of the structure, nature, and energy properties of the selected aldehydes on product yield was studied. Synthesized aromatic acetylene alcohols were identified and their physicochemical properties were studied.

Keywords: Benzaldehyde and its halogen, nitrogenous, alkyl and alkyloxy derivatives, phenylacetylene, aromatic acetylene alcohols, catalysts, selectivity, identity, product yield.

Bugungi kunda dunyoda uglevodorodlar asosida organik moddalar sintez qilishda yangi innovatsion texnologiyalarni joriy qilish orqali yuqori ehtiyojga ega preparatlarni ishlab chiqarish yildan yilga ortib bormoqda [1]. Tabiiy xom-ashyolardan atsetilen spirtlari sintez qilishda faol katalizatorlarni qo'llash, jarayonlarni nazorat qilishning texnologik hisoblashlarini amalga oshirish, atsetilen spirtlaridan rezina-texnika, lok-bo'yoq sanoatida, meditsina va qishloq xo'jaligida yuqori sifatli preparatlar olishda ishlatish, ularning tarkibiga funksional guruhlar kiritish orqali ko'plab yangi turdagi biologik faol moddalar sintez qilinmoqda [2-5].

Ilk bor 2000 yilda assimetrik tuzilishga ega ruhning alkil hosilalari ishtirokida aldegidlarni alkinillash orqali stereorganik markazga ega bo'lgan xiral propargil spirtlarini sintez qilish reaksiyalari amalga oshirilgan. Bunda alkinlarni uchbog'i va aldegidlarni karbonil guruhidagi uglerodlari o'zaro C-C bog' hosil qilishi uchun turli xil katalizatorlardan foydalanilgan [6]. Xona haroratida argon ishtirokida oksazolidinning turli hosilalari, Ti(OⁱPr)₄, rux alkilatlar va tetragidrofuran asosida

tayyorlangan katalitik sistemada aldegidlarga alkinlarning asimmetrik birikishi natijasida yuqori unum bilan atsetilen spirtlari sintez qilingan. Jumladan benzaldegidga fenilatsetilenning, 2-naftaldegidga 4-fenilbutin-1 yoki trimetilsililatsetilenning nukleofil birikishidan 1,3-difenilpropin-2-ol-1 (98%), 1-naftil-5-fenilpentin-2-ol-1 (83%) va 1-naftil-4-trimetilsililbutin-2-ol-1 (88%) sintez qilingan [7]. Feniletinilrujni aldegidlar ishtirokida turli alkil guruhlar saqlagan aziridinning tridentat sulfinil ligandlari bilan hosil qilingan katalizatorlari yordamida enantiosektiv alkinillash reaksiyasi o'rganilgan bo'lib, mos ravishdagi atsetilen spirtlari 1,3-difenilpropin-2-ol-1, 1-(2-metilfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1, 1-(2-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1, 1-(2-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1, 1-(4-bromfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1, 1-fenilgeksin-1-ol-3 va 1,5-difenilpenten-1-in-4-ol-3 larning R enantiomerlari 62-98% oralig'ida sintez qilingan [8, 9]. CH_2Cl_2 eritmasida sulfanilamid komfora va $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, xiral kompleksi yordamida fenilatsetilenga ayrim aldegidlarni Et_2Zn ishtirokida xona haroratida, yumshoq sharoitda assimetrik qo'shish natijasida ikkilamchi propargil spirtlari 95% unumgacha sintez qilingan [10]. Sichuan universiteti olimlari tomonidan PhMe eritmasida alkinlar va Et_2Zn (rux kukuniga etilyodit ta'sir ettirib olingan) asosida olingan alkilalkinilruh birikmalariga CH_2Cl_2 yoki Et_2O eritmasida BINOL- $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ katalitik sistemasida aldegidlarni ta'sir ettirish orqali yuqori rentabellikka ega bo'lgan propargil spirtlari sintezi amalga oshirilgan. Jarayonda Zn:EtJ:Alkin: $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$:BINOL lar o'zaro 6:12:4:1:0,4 ekvivalent miqdorda olingan, reaksiya 20 °C haroratda, 12 soat davomida olib borilgan [11]. Me_3Ga reaktivi yordamida fenilatsetilenning benzaldegid bilan reaksiyasi yordamida 1,3-difenilpropin-2-ol-1 sintez qilish reaksiyasi o'rganilgan. Ushbu reaksiyada turli xil erituvchilar qo'llanilgan. Jumladan reaksiya CH_2Cl_2 da olib borilgan atsetilen spirti 95%, EtCl_2 da 64% va PhMe da 54% unum bilan sintez qilingan bo'lsa, erituvchi sifatida tetragidrofuran yoki geksandan foydalanilganda atsetilen spirti hosil bo'lmagan [12]. Aromatik, alifatik va vinil aldegidlarni tetragidrofuran eritmasida Zn va allilbromid ishtirokida fenilatsetilen yoki geksin-1 bilan alkinillash reaksiyasi bo'yicha 77-98% unum bilan propargil spirtlari sintez qilingan [13].

Atsetilen spirtlari molekulasida harkatchan vodorod, uchbog', turli xil alkil, aril, vinil yoki geteril o'rinbosarlar, gidroksi va boshqa funksional guruhlar hamda getereatomlar saqlaganligi sababli ularning kimyoviy faolligi yuqoriligi e'tiborga olgan holda, ushbu ishda ham ilk bor $\text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe}$ katalitik sistemasida benzaldegid va uning hosilalarini selektiv alkinillash jarayoni tizimli ravishda tahlil qilingan.

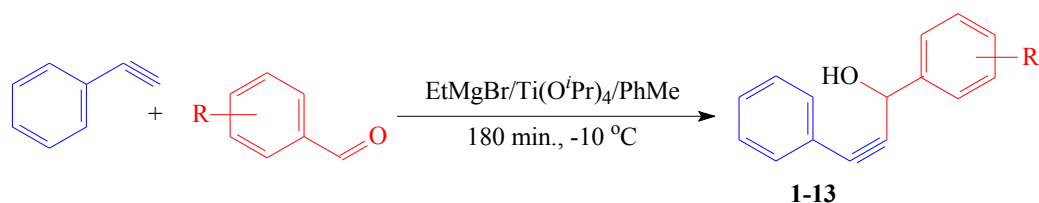
Tajriba qismi. $\text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe}$ katalitik sistemada atsetilen spirtlarini sintez qilish usuli: Umumiy sig'imi 2500 ml bo'lgan besh og'izli kolba (reaktor) ga hajmi 200 ml. bo'lgan TS24/40 markali ikkita tomizgichli voronkalar, sovutish sathi 0,084 m² ga teng bo'lgan L400/24/40 markali Dimrota sovutgichi va Thormemets of 2-Channel markali termometr o'rnatiladi. So'ngra reaktorda 30 minut davomida 0,025 mol (7,6 ml) titan tetraizopropiloksid va 0,15 mol (16,0 ml) toluoldan iborat eritma tayyorlanadi. Tayyor bo'lgan eritmaga o'zaro ekvimolyar nisbatda olingan, ya'ni 0,3 mol (38,7 ml) etilmagniy bromid va 0,3 mol (33,0 ml) fenilatsetilen 30 minut davomida qo'shiladi. So'ngra reaktordagi katalizat, ya'ni fenilatsetilen, titan tetraizopropiloksid, toluol va etilmagniy bromid -10 °C haroratda 30 minut davomida to'xtovsiz bir maromda aralashiriladi. Hosil bo'lgan katalizatga 30 minut davomida 0,1 mol (10,6 ml) benzaldegid tomiziladi. Benzaldegidni to'liq tomizib bo'lgandan keyin reaktordagi umumiy sistema 60 minut davomida aralashtirib turiladi. Bunda harorat -10 °C da suyuq azot yordamida ushlab turiladi, polimerlanishga qarshi gidroksinon qo'shiladi. So'ngra sistemaga HCl ning 5% li eritmasi qo'shib reaksiya to'xtatiladi va 18 soat davomida 0 °C haroratda tindiriladi. Tindirilgan kolbadagi aralashmaning organik moddalar qismi ajratib olingach suvli qism dietil efiri yordamida (3×250 ml) ekstraksiya qilinadi. Organik qatlam osh tuzining kuchsiz eritmasi bilan yuvilib, MgSO_4 bilan 360 minut davomida quritiladi. Hosil bo'lgan sistemaning organik moddalar qismi vakuumda haydash orqali alohida fraksiyalarga ajratib olinadi. Tanlangan aromatik atsetilen spirti 18,9 g 1,3-difenilpropin-2-ol-1 (91%) sintez qilindi [14].

Ushbu usul bo'yicha o-xlorbenzaldegid (14,05 g., 0,1 mol), p-xlorbenzaldegid (14,05 g., 0,1 mol), m-xlorbenzaldegid (14,05 g., 0,1 mol), p-ftorbenzaldegid (12,4 g., 0,1 mol), p-brombenzaldegid (18,5 g., 0,1 mol), p-nitrobenzaldegid (15,1 g., 0,1 mol), o-metilbenzaldegid (12 g., 0,1 mol), m-metilbenzaldegid (12 g., 10,1 mol), p-metilbenzaldegid (12 g., 0,1 mol), o-metoksibenzaldegid (13,6 g., 0,1 mol), m-metoksibenzaldegid (13,6 g., 0,1 mol), va p-metoksibenzaldegid (13,6 g., 0,1 mol) larni fenilatsetilen bilan alkinillash orqali mos ravishdagi aromatik atsetilen spirtlari– 1-(2-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1, (17,7 g., 73%), 1-(3-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (16,24 g., 67%), 1-(4-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (16 g., 66%), 1-(4-ftorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (15,25 g., 62%), 1-(4-bromfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (20,4 g., 71%), 1-(4-nitrofenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (16 g., 63%), 3-

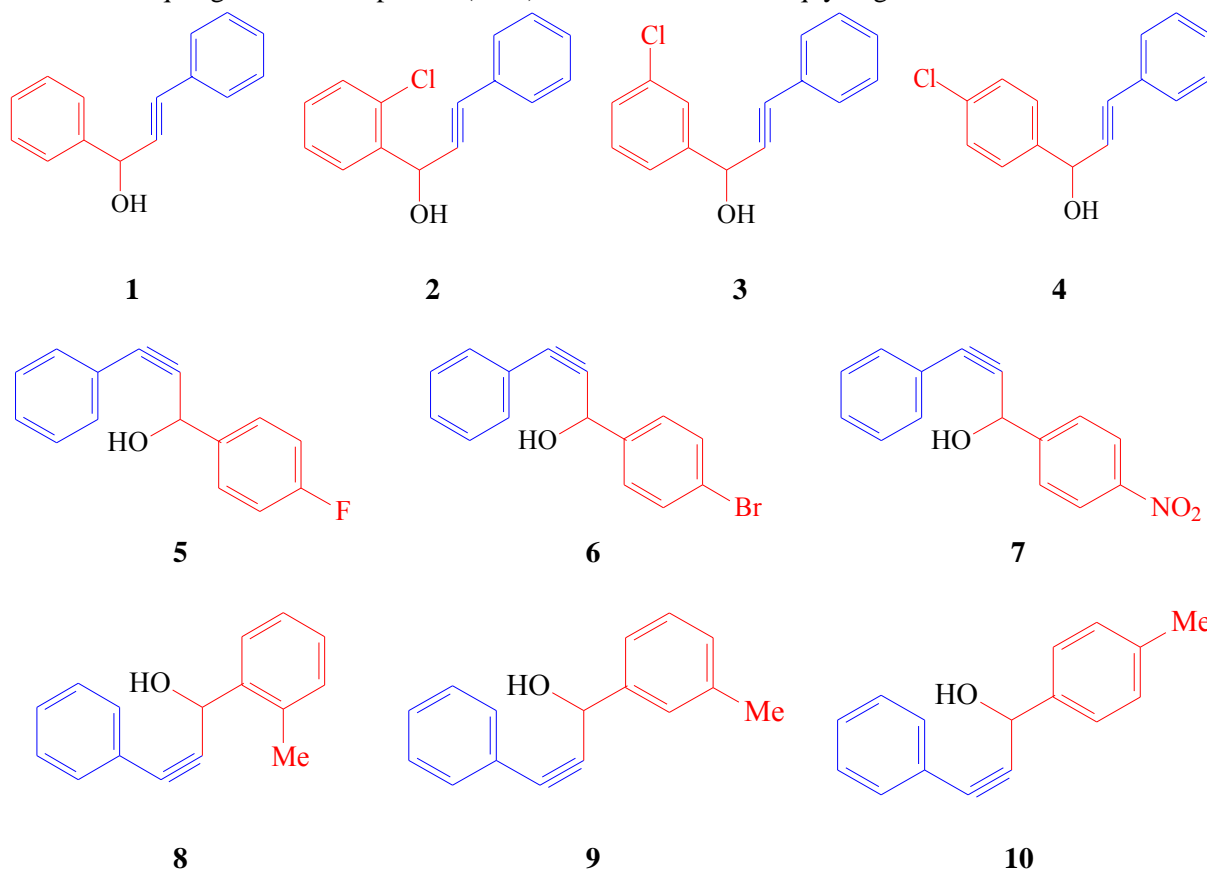
fenil-1-o-tolilpropin-2-ol-1 (17,8 g., 80%), 3-fenil-1-m-tolilpropin-2-ol-1 (16,65 g., 75%), 3-fenil-1-p-tolilpropin-2-ol-1 (17,3 g., 78%), 1-(2-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (15,2 g., 64%), 1-(3-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (15,0 g., 63%), 1-(4-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (16,4 g., 69%) sintez qilindi.

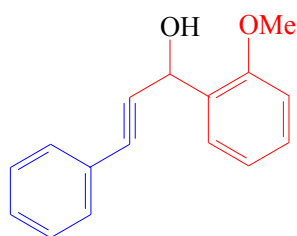
Jarayon ximizmi:

Tadqiqot ob'ekti sifatida olingan benzaldegid va uning hosilalari, jumladan *o*-xlorbenzaldegid, *p*-xlorbenzaldegid, *m*-xlorbenzaldegid, *p*-ftorbenzaldegid, *p*-brombenzaldegid, *p*-nitrobenzaldegid, *o*-metilbenzaldegid, *m*-metilbenzaldegid, *p*-metilbenzaldegid, *o*-metoksibenzaldegid, *m*-metoksibenzaldegid va *p*-metoksibenzaldegidlarning EtMgBr/Ti(O^{*i*}Pr)₄/PhMe katalitik sistemasi ishtirokida fenilatsetilen bilan nukleofil birikish reaksiyasi natijasida ilk bor mos ravishdagi atsetilen spirtlari– 1,3-difenilpropin-2-ol-1 (**1**), 1-(2-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1, (**2**), 1-(3-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (**3**), 1-(4-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (**4**), 1-(4-ftorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (**5**), 1-(4-bromfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (**6**), 1-(4-nitrofenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (**7**), 3-fenil-1-*o*-tolilpropin-2-ol-1 (**8**), 3-fenil-1-*m*-tolilpropin-2-ol-1 (**9**), 3-fenil-1-*p*-tolilpropin-2-ol-1 (**10**), 1-(2-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (**11**), 1-(3-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (**12**), 1-(4-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (**13**) larni sintez qilish jarayoni amalga oshirildi. Reaksiya sxemasi quyidagicha taklif etildi [15, 16].

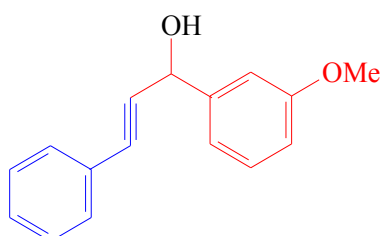


Sintez qilingan atsetilen spirtlari (1-13) struktura formulalari quyidagicha tasvirlandi.

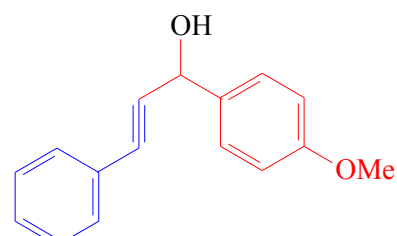




11



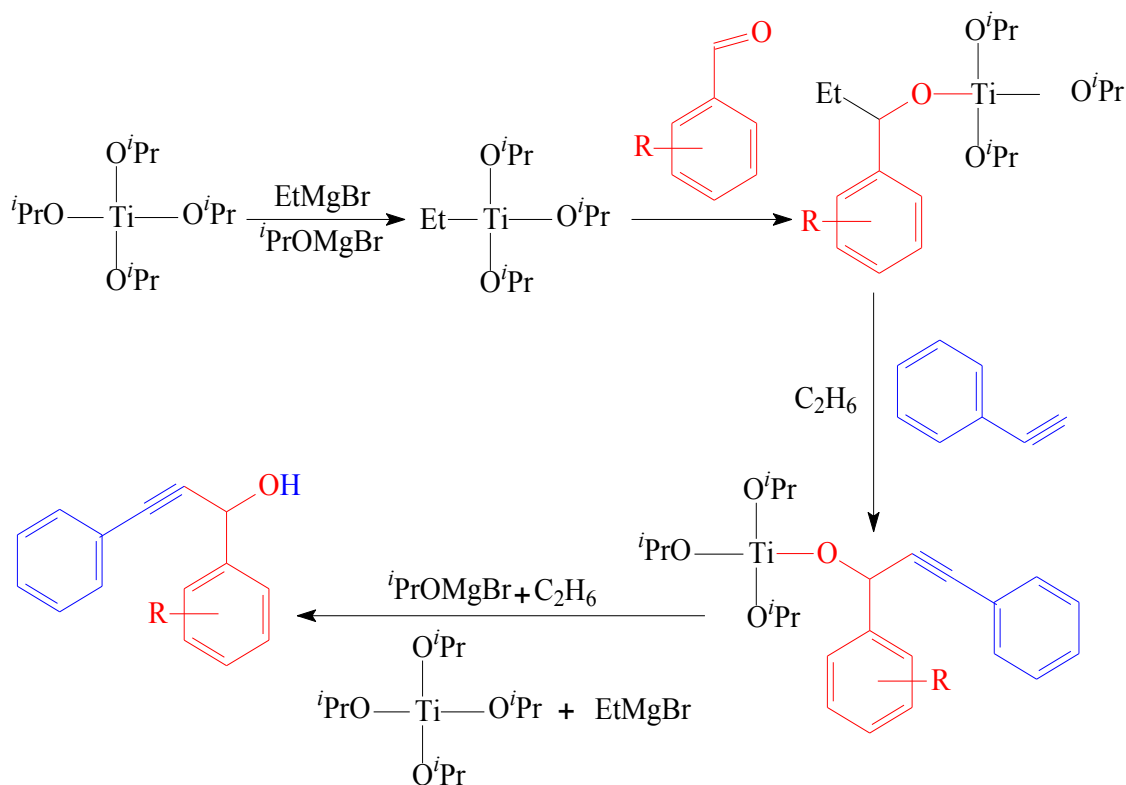
12



13

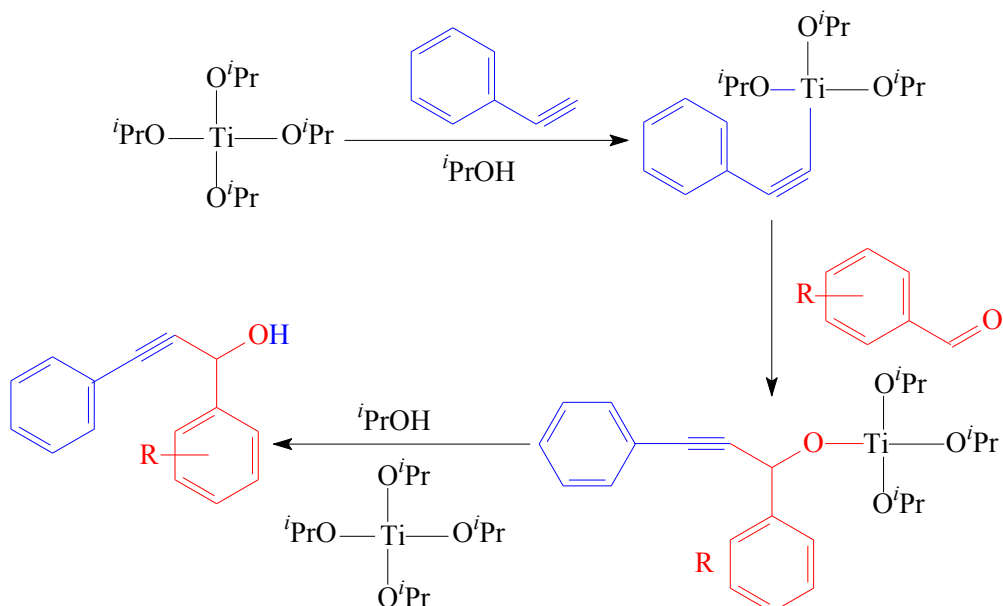
Ilmiy adabiyotlardagi ma'lumotlar va tajribalar asosida olingan natijalarni o'zaro qiyosiy tahlil qilish orqali tanlangan aldegidlarning fenilatsetilen bilan asimmetrik nukleofil birikish reaksiyasi quyidagi bosqichlarda borishi to'g'risida takliflar keltirildi [17-20].

Birinchi taklif:



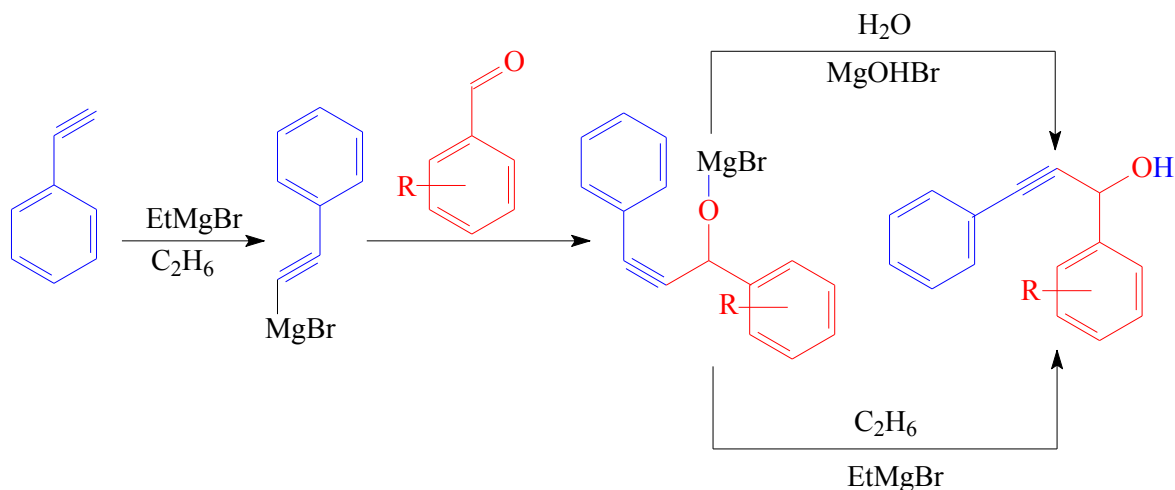
Alkinlash reaksiyasining dastlabki bosqichida toluol eritmasida uglerod va metall o'zaro kuchli qutbli bog' hosil qilgan Grin'yar reaktivi- EtMgBr molekulasidagi karbanion sintoni, ya'ni elektron zichlikning katta qismi uglerod atomiga tomon siljiganligi sababli kuchli C-nukleofil bo'lib Ti(OⁱPr)₄ bilan ta'sirlashuvidan stabilligi yuqori bo'lgan oraliq birikma EtTi(OⁱPr)₃ ni hosil qiladi. So'nga EtTi(OⁱPr)₃ o'z navbatida aldegid bilan ta'sirlashib, ya'ni EtTi(OⁱPr)₃ tarkibidagi etil radikali karbonil guruhining uglerod atomiga, titan trioksiizopropil ioni esa kislorod atomiga bog'lanib katalitik faol murakkab modifikatsiyali komponentni hosil qiladi. Yuqori rentabellikda hosil bo'lgan murakkab modifikatsiyali komponent esa o'z navbatida fenilatsetilenning harakatchan vodorodga hujum qiladi, natijada katalitik komponent molekulasidagi etil radikali bilan feniletinil radikali esa elektron zichligi tanqis bo'lgan uglerodga borib birikishi natijasida dastlab atsetilen spirtining triizopropiloksitan fragmentini, so'ngra ⁱPrOMgBr va sistemadagi etanning ta'sir qilishi natijasida atsetilen spirtlari hosil bo'ladi.

Ikkinchi taklif:



Aldegidlarni alkinillash jarayonining quyidagi bosqichida (parallel ravishda) dastlab erituvchi toluolda katalizator- $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ fenilatsetilen bilan reaksiyaga kirishib selektivligi va faolligi juda yuqori bo'lgan $\text{PhC}\equiv\text{CTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ kompozitsiyani hosil qiladi. So'ngra $\text{PhC}\equiv\text{CTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ aldegid bilan ta'sirlashib katalitik faol oraliq birikmaga aylanadi. Fenilatsetilening harakatchan vodorodi katalitik komponent molekulasidagi etil radikaliga, feniletinil radikali esa tanqis elektron zichligi ega uglerodga birikadi. Natijada atsetilen spirtlarining triizopropiloksititan tuzi hosil bo'ladi va bu tuz sistemadagi izopropanol bilan o'zaro ta'sirlashuvidan atsetilen spirtlarini hosil qiladi.

Uchinchi taklif:



Benzaldegid va uning hosillarini fenilatsetilen yordamida alkinillash reaksiyasini borishida quyidagi jarayonlar ham ketishi mumkin degan gipoteza ham yuzaga keldi. Jumladan, $\text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ katalitik sistemasi universal selektivlikni namoyon qiluvchi katalizator bo'lganligi uchun unda faol markazlar soni ham bir nechta bo'lib, jumladan alkinillash jarayonida EtMgBr terminal alkin molekulasida harakatchan vodorod bilan ta'sirlashib $\text{PhC}\equiv\text{CMgBr}$ ni hosil qiladi. Sistemada hosil bo'lgan $\text{PhC}\equiv\text{CMgBr}$ aldegid bilan ta'sirlashuvidan, ya'ni aldegid molekulasidagi karbonil guruhi kislorod atomiga MgBr^+ ning kelib birikishi natijasida katalitik faol oraliq komponent-atsetilen spirtlarini galogenli alkogolyati hosil bo'ladi. Bunda aromatik atsetilen spirtlarini galogenli alkogolyati miqdori qanchalik ko'p hosil bo'lishi, aldegidlarni alkinillash reaksiyasi selektivligiga va mahsulot hosil bo'lish samaradorligiga ijobiy ta'sir qiladi. Jumladan alkogolyatning sistemadagi etan bilan ta'sirlashuvi va gidrolizga uchrashi natijasida aromatik atsetilen spirtiga aylanadi.

Olingan natijalar tahlili. $\text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe}$ katalitik sistemada atsetilen spirtlarini sintez reaksiyalari va mahsulot unumiga ta'sir qiluvchi bir qator omillar, jumladan katalizatorlar va boshlang'ich moddalarning tabiati hamda mol miqdorlari, harorat va reaksiya davomiyligining ta'siri tizimli ravishda o'rganildi. Olingan natijalar quyidagi jadvallar va rasmlar orqali tahlil qilindi.

Adabiyot manbalaridan ma'lumki, kimyoviy reaksiyalarni keltirib chiqaruvchi ta'sir to'qnashishlar to'qnashayotgan zarrachalarning o'lehami hamda energiyasi kabi omillarga bog'liq. To'qnashayotgan zarrachalarning energiyasi faollanish energiyasiga tenglashganda molekullardagi bog'lar uziladi yoki yangi bog'lar hosil qiladi. Faollanish energiyasi qanchalik katta bo'lsa, faol molekullar soni shuncha kam bo'ladi. Faollanish energiyasini kamaytiruvchi har qanday omillar reaksiya tezligini oshiradi. Reaksiyalarda katalizatorlardan foydalanishning mohiyati shundan iboratki, jarayonning faollanish energiyasini kamaytirishga asoslangan. Mahsulot unumiga katalizator miqdorining ta'sir etishi adabiyotlardan ma'lum. Tanlangan aromatik atsetilen spirtlarini sintez qilishda katalitik faolligi yuqori bo'lgan $Ti(O'Pr)_4$ ning miqdori mahsulot unumiga ta'sir etishi o'rganildi. Bunda tadqiqot ob'ekti hisoblangan benzaldegid va uning hosilalarining fenilatsetilen bilan asimmetrik enantiosektiv birikish reaksiyasi 3 soat davomida, $-10\text{ }^\circ\text{C}$ haroratda, toluol eritmasida olib borildi.

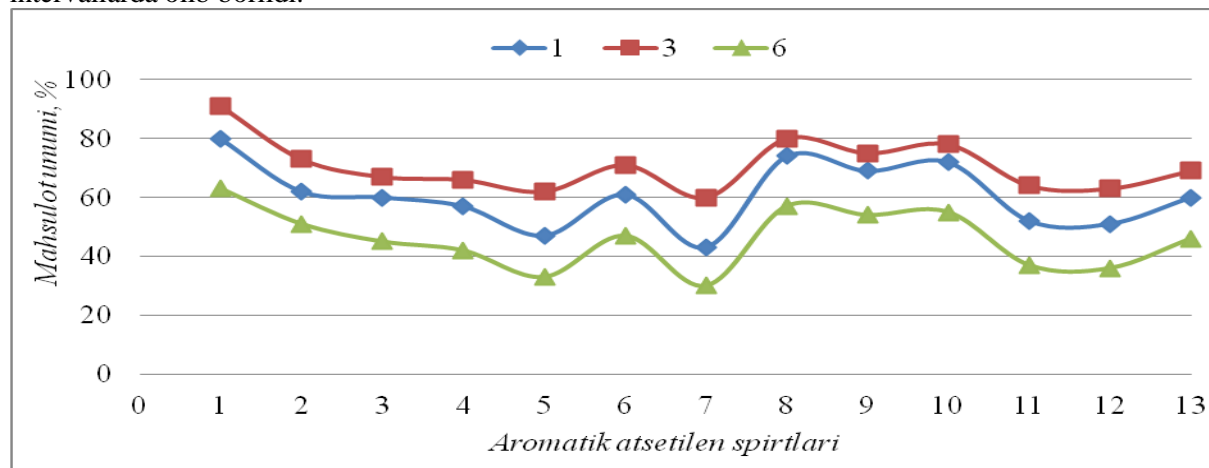
1-Jadval

Aromatik atsetilen spirtlari unumiga $Ti(O'Pr)_4$ mol miqdorining ta'siri
(fenilatsetilen:aldegid mol miqdori 3:1 nisbatda)

$Ti(O'Pr)_4$ miqdori, mol	Mahsulot unumi, %												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0,012	78	63	55	53	42	60	41	75	64	69	48	45	58
0,025	91	73	67	66	62	71	60	80	75	78	64	63	69
0,05	48	35	30	28	20	34	18	43	39	42	27	22	33

Jadvaldan ko'rinib turibdiki tadqiqot ob'ekti sifatida olingan benzaldegid va uning hosilalarining fenilatsetilen bilan asimmetrik birikish reaksiyalari uchun katalizator sifatida tanlangan $Ti(O'Pr)_4$ ning miqdori 0,012 dan 0,05 mol intervallarda olingan. Olingan natijalardan ko'rinib turibdiki $Ti(O'Pr)_4$ miqdori 0,025 mol qilib olinganda aromatik atsetilen spirtlari unumi eng maksimum chiqishi kuzatilgan. $Ti(O'Pr)_4$ miqdori 0,05 molga oshirilganda esa mahsulot unumining keskin kamayishi kuzatildi. Bunga sabab sistemada hosil bo'layotgan atsetilen spirtlari katalizator yuzasiga hujum qiladi, ya'ni $Ti(O'Pr)_4$ yuzasida atsetilen spirtlari molekullari joylashadi va bu esa o'z o'rnida deformatsiyaga uchraydi, natijada titan tetraizopropiloksid molekulasidagi anionning chiqib ketishi va unga spirtlari molekulasidagi vodorod kationini birikishi, ya'ni chegaralovchi (limitlovchi) bosqichi kuzatiladi. Titan kationi esa atsetilen spirtlari anioni bilan o'zaro bog'lanib reaksiyaning kinetik bosqichiga intilishi kuzatiladi va barqarorligi hamda faolligi yuqori bo'lgan alkogolyatlarga aylanadi. Keyingi bosqichda faol komponent hisoblangan atsetilen spirtlarining titanli alkogolyatiga fenilatsetilenning ta'siri keskin kuchayadi va viniloksi efirlarini hosil bo'lishi ortadi, bundan tashqari aromatik atsetilen spirtlarining titan alkogolyatlarini va aldegidlarning kondensatsiyaga uchrashi natijasida mahsulot unumining kamayishiga olib keladi.

$EtMgBr/Ti(O'Pr)_4$ katalitik sistemada tanlangan aldegidlarni alkinillash jarayoni 1-6 soat intervallarda olib borildi.



1-Rasm. Aromatik atsetilen spirtlari unumiga reaksiya davomiyligi
(harorat $-10\text{ }^\circ\text{C}$, erituvchi toluol, PhCC:EtMgBr ekvimolyar, RCHO ga nisbatan $Ti(O'Pr)_4$
 $\frac{1}{4}$ nisbatda)

1-Rasmda keltirilganidek reaksiya 60 minut davomida olib borilganda nisbatan yuqori unumda mahsulot hosil bo'lishi kuzatildi. Ammo ushbu vaqt davomida olib borilgan jarayonda fenilatsetilen bilan tanlangan aldegidlar to'liq reaksiyaga kirisha olmaganligi va aralashmada qolib ketishi, katalizator bilan reaksiyaga kirishib, atsetilenidlar hosil qilishi hamda reaksiyaga kirishmagan aldegidlar kondensatsiyaga uchrashi yoki yenollanishi natijasida barqaror oraliq va qo'shimcha birikmalarni hosil qilishi kuzatildi. Jarayon 180 minut davomida olib borilganda katalizatorlarning faolligi, boshlang'ich mahsulotlar yetarli darajada o'zaro bir-biri bilan ta'sirlashishi va dissotsiyalanish darajasining eng yuqori cho'qqiga chiqishi natijasida sistemada aromatik atsetilen spirtlarining hosil bo'lish qiymati maksimum miqdorda bo'ldi. Reaksiya uchun eng muqobil sharoitni topish maqsadida reaksiya davomiyligi ortishi ya'ni 180 dan 360 minutgacha ortishi davomida tadqiqotlar o'tkazilganda esa faollanish energiyasi ortishi natijasida reaksiya tezligining pasayishi va mahsulot unumining kam chiqishi kuzatildi. Aldegidlar molekulasidagi radikallarning tabiati va fazoviy tuzilishi ham mahsulot unumiga ta'sir qilishi aniqlandi.

Aromatik atsetilen spirtlari unumiga $-20 \div 10$ °C intervallar oralig'ida haroratning ta'siri tadqiq qilindi. Tanlangan katalitik sistemada harorat chastotasi -20 °C dan -10 °C ga oshirib borilganda mahsulot hosil bo'lish selektivligining ortishi kuzatildi, ammo haroratni 0 °C qilib olganimizda aromatik atsetilen spirtlari unumida biroz kamayish aniqlandi. Jarayon uchun haroratni 10 °C qilib olinganda esa unumning keskin ravishda kamayishi kuzatildi. Haroratning oshirilishi natijasida $Ti(O^iPr)_4$ dimer kompleksga aylanib katalitik faolligini yo'qotishi, katalizator yetishmovchiligi hisobiga ko'p miqdorda $BrMgC\equiv CPh$ yoki sistemadagi aromatik atsetilen spirtlarining katalizat tarkibidagi $EtMgBr$ yoki $MgOHBr$ bilan ta'sirlashuvidan tegishli magniy alkogolyatlar hosil bo'lishi hisobiga unumning kamayishiga sabab bo'ldi. Bundan tashqari sistemada harorat ortgan sari reaksiyaning faollanish energiyasiga ta'sir qiladi, bu esa mahsulot unumiga sezilarli darajada salbiy ta'sir etdi. Sistemada aldegidlar miqdori fenilatsetilenga nisbatan 1:3 mol nisbatda olinganda mahsulot unumining keskin pasayishi kuzatildi. Ushbu jarayonni quyidagicha izohlash mumkin, ya'ni jarayonda reaksiyaga kirishmagan aldegidlar sintez qilingan atsetilen spirtlari bilan ta'sirlashib oraliq mahsulot-dispirosiklik atsetalni hosil qilishi aniqlandi.

2-Jadval

Aromatik atsetilen spirtlari unumiga harorat ta'siri
(reaksiya davomiyligi 3 soat, erituvchi toluol, $PhCC:RCHO:EtMgBr:Ti(O^iPr)_4$ mol miqdorlari 12:4:12:1 nisbatda)

Aromatik atsetilen spirtlari	Mahsulot unumi, %			
	Harorat, °C			
	-20	-10	0	10
1	84	91	88	62
2	66	73	70	48
3	60	67	64	41
4	55	66	62	38
5	48	62	58	32
6	66	71	67	45
7	47	60	55	31
8	73	80	79	55
9	67	75	74	50
10	72	78	75	54
11	54	64	60	37
12	51	63	59	35
13	65	69	65	42

Benzaldegid va uning hosilalarini fenilatsetilen ishtirokida alkinillash reaksiyasi uchun erituvchi sifatida tanlangan toluolning reaksiya borishi va mahsulot unumiga samarali ta'sirini quyidagilar orqali bayon qilish mumkin. Jumladan, toluol reaksiyaning borishi, ya'ni boshlang'ich moddalarda faol markaz bo'lishi uchun qulay gomogen katalitik muhit yaratib va mahsulot unumining ortishini

ta'minladi. Shuningdek toluol molekulasida halqa bo'ylab π -elektronlarning delokallanishi sodir bo'ladi va natijada ma'lum qism energiyaning kamayishi kuzatildi. Bu energiyaga delokallanish energiyasi hisoblanadi. Shuning uchun bunday sistemada birikish reaksiyasi qiyin boradi. Bu esa toluolning sistemada faqat erituvchi sifatida ishtirok etib, tanlangan katalizatorlarni hamda boshlang'ich mahsulotlarni juda yaxshi eritib berishga xizmat qiladi. Birikish reaksiyalarida faol bo'lmagan toluol jarayonda reagent sifatida reaksiyaga kirisha olmaydi va natijada qo'shimcha mahsulotlar kam miqdorda hosil bo'lishini hamda mahsulot unumining ortishini ta'minlaydi.

Olib borilgan tadqiqot natijalari asosida tadqiqot ob'ekti sifatida olingan aldegidlarni fenilatsetilen yordamida $\text{EtMgBr/Ti(O}^i\text{Pr)}_4/\text{PhMe}$ katalitik sistemasida enantiosektiv alkinillash reaksiyasi uchun eng muqobil sharoit qilib- harorat $-10\text{ }^\circ\text{C}$, reaksiya davomiyligi 3 soat, fenilatsetilen:aldegid mol miqdori 3:1 nisbatda olingan holat tanlandi. Sintez qilingan aromatik atsetilen spirtlarining tuzilishi, tarkibi va tozaligi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullarida yordamida isbotlandi.

Xulosalar. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati atsetilen spirtlarini sintez qilishda erituvchilar roli, katalitik faol markaz va molekullarni hosil bo'lishi, aldegidlar tabiati, molekulasini tuzilishi, massasi, hamda formil guruhiga bog'langan radikallar fazoviy ta'siri, ularning simmetrik yoki nosimmetrik holati, elektron bulutlar zichligi va joylashuvi, reaksiyada karbokation va karboanionlar hosil bo'lish davri va ularni nazorat qilish kabi mezonlar ta'siri ilmiy qonuniyatlar asosida tahlil qilindi.

Benzaldegid va uning turli xil hosilalarini $\text{EtMgBr/Ti(O}^i\text{Pr)}_4/\text{PhMe}$ katalitik sistemasi ishtirokida fenilatsetilen bilan reaksiyasi asosida 1,3-difenilpropin-2-ol-1, 1-(2-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1, 1-(3-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1, 1-(4-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1, 1-(4-ftorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1, 1-(4-bromfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1, 1-(4-nitrofenil)-3-fenilpropin-2-ol-1, 3-fenil-1-o-tolilpropin-2-ol-1, 3-fenil-1-m-tolilpropin-2-ol-1, 3-fenil-1-p-tolilpropin-2-ol-1, 1-(2-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1, 1-(3-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 va 1-(4-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 larni sintez qilish usuli ishlab chiqildi.

Olib borilgan tadqiqot natijalari bo'yicha aldegidlarni $\text{EtMgBr/Ti(O}^i\text{Pr)}_4$ qo'sh katalizatorlari yordamida fenilatsetilen bilan alkinillash reaksiyasi toluol eritmasida, 3 soat davomida, $-10\text{ }^\circ\text{C}$ haroratda olib borilganda aromatik atsetilen spirtlari eng yuqori unum (1- 91%, 2- 73%, 3- 67%, 4- 66%, 5- 62%, 6- 71%, 7- 60%, 8- 80%, 9- 75%, 10- 78%, 11- 64%, 12- 63 va 13- 69%) bilan sintez qilindi va jarayon uchun eng muqobil sharoit qilib olindi.

Tanlangan aldegidlar molekulasida funksional guruhlar tabiati va ularning fazoviy ta'sir etish xossasiga ko'ra ularning fenilatsetilen bilan reaksiyasiga kirishishi quyidagi- *p*-nitrobenzaldegid < *p*-ftorbenzaldegid < *m*-metoksibenzaldegid < *o*-metoksibenzaldegid < *m*-xlorbenzaldegid < *p*-xlorbenzaldegid < *p*-metoksibenzaldegid < *p*-brombenzaldegid < *o*-xlorbenzaldegid < *m*-metilbenzaldegid < *p*-metilbenzaldegid < *o*-metilbenzaldegid < benzaldegid qatori bo'yicha oshib borishi aniqlandi.

Adabiyotlar

1. S.S.Abdurakhmanova, O.E.Ziyadullaev, G.Q.Otamukhamedova, A.B.Parmanov Enantioselective Alkinylation Reactions of Some aldehydes by Catalytic Systems Based on Titanium Tetraisopropoxide // Journal of Chemistry of Uzbekistan, 2021. №3, pp. 53-64.
2. Xingfeng Bai, Wenrui Zheng, Shaozhong Ge, Yixin Lu Enantioselective Palladium-Catalyzed Arylborylation/Cyclization of Alkenes to Access Boryl-Functionalized Heterocyclic Compounds Containing Quaternary Stereogenic Centers // Organic Letter, 2022. Volume 24, Issue 16, pp. 3080-3085.
3. A.Frignani, C.Monticelli, F.Zucchi and G.Trabanelli Acetylenic Alcohols as Inhibitors of Iron Acid Corrosion. Improvement of the Inhibition Efficiency of a Class of Substances Based on their Action Mechanism // The International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2014. Volume 3, Issue 2, pp. 105-119.

4. Samatov Sanat, Ikramov Abduvakhab, Abdurakhmanova Saida, Ziyadullayev Odiljon and Otamukhamedova Guzal Synthesis Of Aromatic Acetylene Alcohols Based On Benzaldehyde And Its Halogenated Products // Chemistry and Chemical Engineering, 2022. №1, pp. 42-49.
5. M.A.Topchiy, A.A.Ageshina, S.A.Rzhevskiy, L.I.Minaeva, M.S.Nechaev, A.F.Asachenko Solvent-Free Telomerization of Isoprene with Alcohols Catalyzed by Palladium (II) Carbene Complexes // Russian Chemical Bulletin, 2022. Volume 71, pp. 940-945.
6. L.Pu and H.B.Yu Catalytic Asymmetric Organozinc Additions to Carbonyl Compounds // Chemical Reviews, 2001. Volume 101, No. 3, pp. 757-824.
7. Zhou Xu, Jincheng Mao and Yawen Zhang Highly Enantioselective Alkynylation of Aldehydes Catalyzed by a New Oxazolidine-Titanium Complex // Organic and Biomolecular Chemistry, 2008. Volume 6, pp. 1288-1292.
8. Michal Rachwalski, Stanislaw Lesniak, Piotr Kielbasinski Highly Enantioselective Addition of Phenylethynylzinc to Aldehydes Using Aziridine-Functionalized Tridentate Sulfinyl Ligands // Tetrahedron: Asymmetry, 2010. Volume 21, pp. 2687-2689.
9. Bing Zheng, Zhiyuan Li, Feipeng Liu, Yanhua Wu, Junjian Shen, Qinghua Bian, Shicong Hou and Ming Wang Highly Enantioselective Addition of Phenylethynylzinc to Aldehydes Catalyzed by Chiral Cyclopropane-Based Amino Alcohols // Molecules, 2013. Volume 18, Issue 12, pp. 15422-15433.
10. Zhaoqing Xu, Chao Chen, Jiangke Xu, Mingbo Miao, Wenjin Yan and Rui Wang Highly Enantioselective Addition of Phenylacetylene to Aldehydes Catalyzed by a Camphorsulfonamide Ligand // Organic Letters, 2004. Volume 6, No. 8, pp. 1193-1195.
11. Shan-Yong Chen, Winnie Liu, Xuedan Wu, Jun Ying, Xiaoqi Yu and Lin Pu A Lewis Acid Activated Reaction of Zn with EtI to Promote Highly Enantioselective Alkyne Additions to Aldehydes // Chemical Communications, 2015. Volume 51, pp. 358-361.
12. Xuefeng Jia, Hongwei Yang, Ling Fang, Chengjian Zhu Me₃Ga-Mediated Alkynylation of Aldehydes // Tetrahedron Letters, 2008. Volume 49, pp. 1370-1372.
13. Ji-Cai Zhou, Lei Zhao, Yuan Li, Ding-Qiang Fu, Zi-Cheng Li, Wen-Cai Huang Alkynylation of Aldehydes Mediated by Zinc and Allyl Bromide: A Practical Synthesis of Propargylic Alcohols // Research on Chemical Intermediates, 2017. Volume 43, pp. 4283-4294.
14. Абдурахманова С.С., Зиядуллаев О.Э., Салиева М.К., Аблакулов Л.Қ. Альдегидларни EtMgBr/Ti(OⁱPr)₄/PhMe иштирокида фенилацетилен ёрдамида ассиметрик алкиниллаш / “Замонавий кимё ва инновациянинг халқ хўжалигини ривожланишидаги ахамияти” мавзусидаги халқаро илмий ва илмий-техникавий анжуман, 2021. Фарғона, 170-172 б.
15. Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Samatov S.B., Otamukhamedova G.Q., Tirkasheva S.I., Ikramov A. Synthesis of Acetylene Alcohols by Catalysts ZnEt₂/Ti(OⁱPr)₄/PhMe and Sn(OTf)₂/NEt₃/MeCN / IV Scientific-Technological Symposium “Catalytic Hydro processing In Oil Refining”, 2021. Novosibirsk, pp. 133-134.
16. Abdurakhmanova Saida, Ziyadullaev Odiljon, Ikramov Abduvahob, Saliyeva Muyassar Synthesis of Aromatic Acetylene Alcohols on the Basis of Various Aldehydes in the Catalytic System ZnEt₂/Ti(OⁱPr)₄ // Journal Of Critical Reviews, 2020. Volume 7, Issue 19, pp. 1488-1499.
17. V.A.Rassadin, E.Nicolasb and Y. Six Ti(OiPr)₄/nBuLi: An Attractive Reagent System For [2+2+2] Cyclotrimerisation Reactions // Chemical Communication, 2014. Volume 50, pp. 7666-7669.
18. N.Varabyeva, M.Barysevich, A.Hurski Ti(OiPr)₄- Enabled Dual Photoredox and Nickel-Catalyzed Arylation and Alkenylation of Cyclopropanols // Organic Letter, 2021. Volume 23, pp. 5452-5456.
19. Partibha Choudhary, Varun Sharma, Hari Om, Poonam Devi Role of Titanium Reagents in Carbonyl Compounds Reactions // American Journal of Chemistry, 2013. Volume 3, Issue 5, pp. 115-125.