

210
2022/2



O'zbekiston
Fanlar akademiyasi

Книга

O'zbekiston Respublikasi
Fanlar akademiyasining
MA'RUZALARI

ДОКЛАДЫ
Академии наук
Республики Узбекистан

2-2022



O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
FANLAR AKADEMIYASINING
MA'RUZALARI

2

2022

ДОКЛАДЫ
АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

МАТЕМАТИКА
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ
ЕСТЕСТВОЗНАНИЕ



O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI FANLAR AKADEMIYASI
«FAN» NASHRIYOTI, TOSHKENT, 2022

С.Б.Саматов¹, О.Э.Зиядуллаев¹, А.Икрамов², Г.Қ.Отамухамедова¹,
С.С.Абдурахманова³, Л.К.Аблакулов¹

БЕНЗАЛЬДЕГИД ВА УНИНГ АЙРИМ ҲОСИЛАЛАРИНИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕН ИШТИРОКИДА ЭТИНИЛЛАШ ЖАРАЁНИ

(ЎзР ФА академиги А.Т.Джалилов томонидан тавсия этилди)

Қириш. Илк бор PhCCH ва PhCHO асосида молекуласида қўш ароматик халқа сақлаган 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 синтези $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, ZnCl_2 , ZnCO_3 ва $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ катализаторлари ёрдамида толуол эритмасида 35°C ҳароратда, 10 соат давомида амалга оширилган. Тадқиқот натижаларига кўра 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ да 92%, ZnCl_2 да 91%, ZnCO_3 да 15% унум билан синтез қилинган бўлса, катализатор сифатида $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ қўлланилганда ацетилен спиртининг деярли ҳосил бўлмаслиги кузатилган [1, 2]. $\text{PhCCH}/\text{Et}_2\text{Zn}:\text{PhCHO}:\text{L}$ ($\text{L}=\text{N}-(2-(1\text{-гидрокси-1-фенилпропил-2-амино})-1\text{-фенилэтил})-4\text{-метилбензилсульфонамид}$) ўзаро мос равишда 2,4:2,2:1:0,1 моль миқдорларда, PhMe эритмасида 20°C ҳароратда, 20 соат давомида реакцияси олиб борилганда 83% унум билан 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 синтез қилинган. Жараёнда сульфонамид спирти ўрнига катализатор сифатида $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ фойдаланилганда ацетилен спирти турли хил унум билан ҳосил бўлган. Ушбу реакция ТГФ эритмасида олиб борилганда 31%, Et_2O да 95%, C_6H_{14} да 87% ва CH_2Cl_2 эритмасида эса энг юқори 95% унум билан 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 синтез қилинган [3, 4]. Стероидларни CaC_2 билан реакциялари ўрганилган бўлиб, жумладан 18 соат давомида, $10\text{-}15^\circ\text{C}$ ҳароратда ДМСО эритмасида 3-метилэстрон эфирини CaC_2 билан ТБАФ· $3\text{H}_2\text{O}$ иштирокида этиниллаш орқали 55% унум билан местранол синтез қилинган [5, 6]. Юмшоқ кислотали шароитда ТГФ эритмасида, хона ҳароратида 15 минут давомида ТБАФ· $3\text{H}_2\text{O}$ катализатори иштирокида о-метоксибензальдегидни билан 1-триметилсилилгексин-1 реакцияси ёрдамида 65% унум билан 1-(2-метоксифенил)гептин-2-ол-1 синтез қилинган. Ушбу реакция ёрдамида 1-(2-метоксифенил)-3-(4-трифторметилфенил)пропин-2-ол-1 (69%), 1-циклогексил-3-(4-трифторметилфенил)пропин-2-ол-1 (79%), 1-(2-метоксифенил)-3-тиофенил-3-пропин-2-ол-1 (77%), 1-циклогексил-3-тиофенил-3-пропин-2-ол-1 (73%), 1,1,1-трифтор-2,4-дифенилбутин-3-ол-2 (98%) каби ацетилен спиртлари синтез қилинган [7, 8].

Тадқиқотнинг мақсади бензальдегид ва унинг айрим ҳосилаларини $\text{Zn}(\text{OTf})_2\text{-}[\text{NBu}_4]^+\text{F}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}\text{-NEt}_3\text{-MeCN}$ комплекс каталитик системаси ёрдамида фенилацетилен иштирокида этиниллаш реакцияси орқали ацетилен спиртларини синтез қилиш.

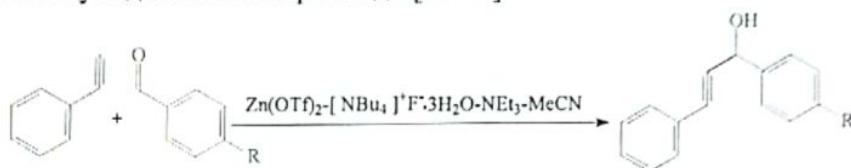
Тажриба қисми. Ацетилен спиртлари синтези ҳажми 5000 мл сигимга эга бўлган кимёвий чидамли, термик бардошли ва механик мустаҳкам шаффоф шишадан тайёрланган беш оғизли икки қаватли реакторда амалга оширилди. Ушбу реакторга қайтарма совутгич, аралаштиргич, ҳароратни назорат қилиш учун сенсорли термодатчик ва иккита томизгич воронка ўрнатилди. Дастлаб реакторда 10,4 г (0,025 моль) $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, 7,8 г (0,025 моль) ТБАФ· $3\text{H}_2\text{O}$ ва 39 мл (0,75 моль) MeCN 60 минут давомида ўзаро аралаштирилиб суспензия тайёрланди. Ҳосил бўлган суспензияга 30 минут давомида 7 мл триэтиламиндаги 11,2 мл PhCCH (0,1 моль) ва 7 мл триэтиламиндаги 5 мл (0,05 моль) PhCHO эритмаси томизилди. PhCCH , системада ҳосил бўладиган 1,3-дифенилпропин-2-ол-1, оралиқ ва кўшимча моддалар полимерланиб кетмаслиги учун бошланғич реагентларни системага юборишдан олдин реактордаги суспензияга гидрохинон қўшилди. Юқори унум билан маҳсулот олиш учун реактордаги ҳарорат суюқ азот ёрдамида доимий назорат қилинди, субстрат, реагент, катализатор ва эритувчидан иборат компонентлар даврий равишда бир маромда узлуксиз аралаштириб турилади. PhCCH ва PhCHO триэтиламиндаги эритмаси тўлиқ реакторга берилгандан сўнг, яна 30 минут давомида -10°C ҳароратда аралаштириб турилди. Ҳосил бўлган аралашма 360 минут давомида тиндирилиб, сўнгра диэтилэфир ёрдамида уч марта (3×25 мл) экстракция қилинди. Экстракция қилинган органик кат-

лам дастлаб эритувчилардан тозаланиб, сўнгра вакуумда хайдаш оркали фракцияларга ажратиб олинди ва 9,77 г 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 (96%) унум билан синтез қилинди.

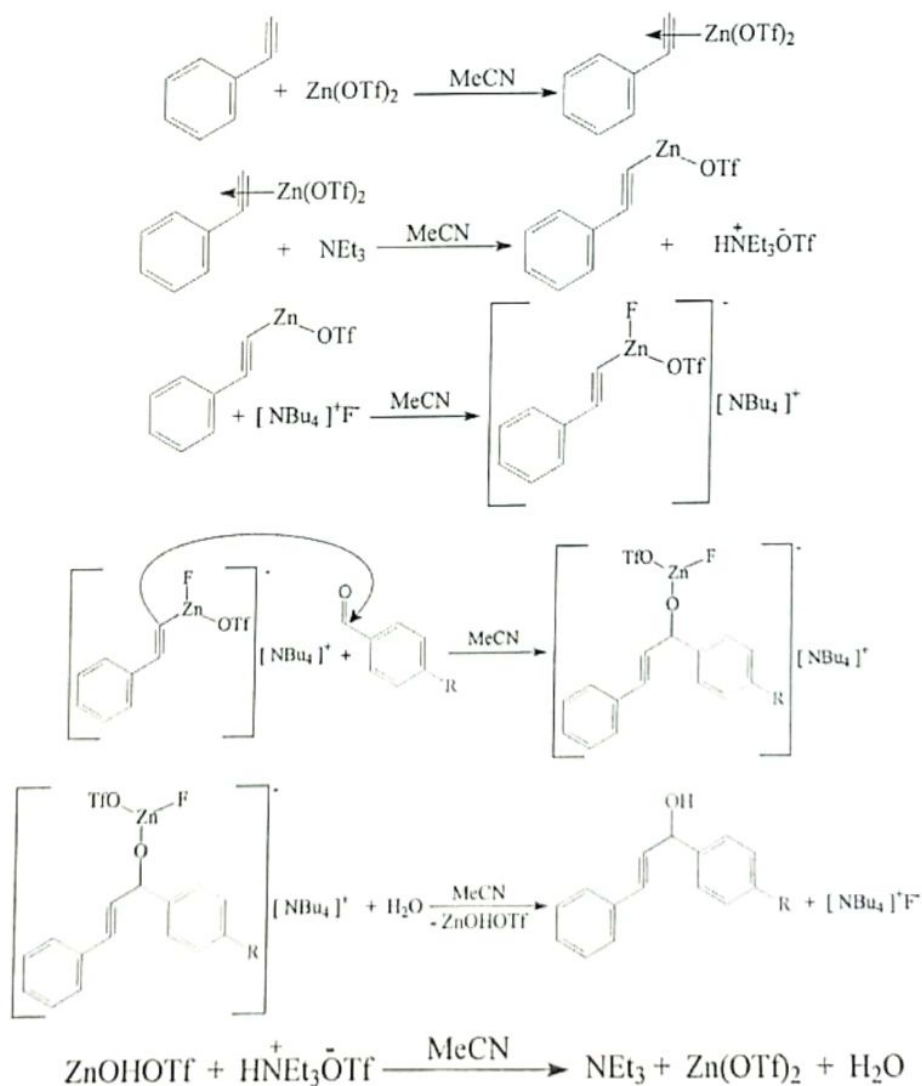
Ушбу усул бўйича ${}^n\text{FPhCHO}$, ${}^n\text{ClPhCHO}$, ${}^n\text{BrPhCHO}$, ${}^n\text{MePhCHO}$ ва ${}^n\text{O}_2\text{NPhCHO}$ ларни $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ билан этиниллаш оркали мос равишдаги ацетилен спиртлари синтез қилинди.

Олинган натижалар таҳлили. Ушбу ишда илк бор бензальдегид ва унинг айрим хосилалари— 4-фторбензальдегид, 4-хлорбензальдегид, 4-бромбензальдегид, 4-метилбензальдегид ва 4-нитробензальдегидларни $\text{Zn}(\text{OTf})_2\text{-}[\text{NBu}_4]^+\text{F}^-\cdot 3\text{H}_2\text{O}\text{-NEt}_3\text{-MeCN}$ каталитик системасида фенилацетилен билан энантиоселектив алкиниллаш реакцияси натижасида 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 (1), 1-(4-фторфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (2), 1-(4-хлорфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (3), 1-(4-бромфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (4), 1-(4-метилфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (5), 1-(4-нитрофенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (6) синтези ўрганилган.

Адабиёт манбаларида келтирилган маълумотлар асосида жараённинг реакция схемаси [9-11] ва механизми қуйидагича тақлиф этилди [12-16].



Бу ерда: R = -H (1); -F (2); -Cl (3); -Br (4); -Me (5); -NO₂ (6)



Ацетилен спиртларини синтез қилиш жараёни ва маҳсулот унумига турли омиллар— харорат, реакция давомийлиги, катализатор, промотор ва эритувчилар табиати, реагент ва субстратларнинг миқдорлари, реакцияда ҳосил бўладиган оралиқ ва қўшимча маҳсулотлар турлари ва миқдорлари тизимли равишда ўрганилди. Олинган натижалар асосида танланган альдегидларни фенилацетилен иштирокида этиниллаш реакцияларининг энг муқобил шароит қилиб харорат -10°C , реакция давомийлиги 2 соат, каталитик система $\text{Zn}(\text{OTf})_2 \cdot [\text{NBu}_4]^+ \text{F}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NEt}_3$ компонентлари 1:1:4 моль нисбатда, бошланғич моддалар ($\text{PhCCH}:\text{PhCHO}$) эса 2:1 нисбатда, реагент ва субстрат массасига нисбатан эритувчи MeCN деярли икки қарра ортиқча миқдорда олинган ҳолат танланди. Ушбу ҳолатда энг юқори унум билан 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 (96%), 1-(4-фторфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (68%), 1-(4-хлорфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (74%), 1-(4-бромфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (79%), 1-(4-метилфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (82%) ва 1-(4-нитрофенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (64%) синтез қилинди.

Синтез қилинган ацетилен спиртларининг таркиби, тозалиги ва тузилиши физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида таҳлил қилинди.

1,3-дифенилпропин-2-ол-1 (1) – R_f (гексан-этилацетат 10:1) = 0,47; (маҳсулот унуми 96%): ^1H - ЯМР (CDCl_3): δ 7.81-7.74 (m, 2H), 7.62-7.58 (m, 2H), 7.56-7.49 (m, 6H), 5.88 (d, $J=5.8$ Hz, 1H), 2.44 (d, $J=5.9$ Hz, 1H). ^{13}C - ЯМР (CDCl_3): δ 140.5, 131.6, 128.6, 128.4, 128.3, 128.2, 126.5, 122.4, 88.6, 86.7, 65.1.

1-(4-фторфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (2) – R_f (гексан-этилацетат 10:1) = 0,33; маҳсулот унуми 68%): ^1H - ЯМР (CDCl_3): δ 7.7.64-7.59 (m, 2H), 7.49-7.47 (m, 2H), 7.34-7.30 (m, 3H), 7.13-7.06 (m, 2H), 5.66 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 2.33 (d, $J=6.2$ Hz, 1H). ^{13}C - ЯМР (CDCl_3): δ 164.3, 136.6, 131.1, 128.5, 128.3, 128.1, 122.5, 115.6, 88.6, 86.8, 64.7.

1-(4-хлорфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (3) – R_f (гексан-этилацетат 10:1) = 0,35; маҳсулот унуми 74%): ^1H - ЯМР (CDCl_3): δ 7.59-7.42 (m, 9H), 5.66 (s, 1H), 2.31 (br, 1H). ^{13}C - ЯМР (CDCl_3): δ 139.1, 134.1, 131.6, 128.7, 128.5, 128.2, 128.0, 121.9, 88.2, 86.7, 64.3.

1-(4-бромфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (4) – R_f (гексан-этилацетат 10:1) = 0,39; маҳсулот унуми 79%): ^1H - ЯМР (CDCl_3): δ 7.85 (dd, $J=1.7, 7.6$ Hz, 1H), 7.60 (dd, $J=1.3, 8.1$ Hz, 1H), 7.51-7.26 (m, 7H), 6.03 (d, $J=5.6$ Hz, 1H), 2.55 (d, $J=5.7$ Hz, 1H). ^{13}C - ЯМР (CDCl_3): δ 139.5, 132.6, 131.5, 129.8, 128.4, 128.1, 127.6, 122.8, 122.1, 87.8, 86.5, 64.4.

1-(4-метилфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (5) – R_f (гексан-этилацетат 10:1) = 0,44; маҳсулот унуми 82%): ^1H - ЯМР (CDCl_3): δ 7.53-7.44 (m, 4H), 7.33-7.24 (m, 5H), 5.65 (s, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.25 (br, 1H). ^{13}C - ЯМР (CDCl_3): δ 138.3, 137.9, 131.5, 129.4, 128.6, 128.3, 127.1, 122.6, 89.1, 86.5, 64.8, 21.2.

1-(4-нитрофенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (6) – R_f (гексан-этилацетат 10:1) = 0,36; маҳсулот унуми 64%): ^1H - ЯМР (CDCl_3): δ 8.29 (dd, $J=1.9, 6.9$ Hz, 1H), 7.82-7.76 (m, 2H), 7.50-7.42 (m, 2H), 7.36-7.33 (m, 3H), 5.81 (d, $J=5.6$ Hz, 1H), 2.46 (d, $J=5.7$ Hz, 1H). ^{13}C - ЯМР (CDCl_3): δ 147.9, 147.4, 131.7, 129.3, 128.4, 127.3, 123.8, 121.8, 87.6, 87.4.

Хулоса. Илк бор $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{ТБАФ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{NEt}_3$ комплекс каталитик системасида бензальдегид ва унинг гетероатомли ҳосилаларини фенилацетилен билан этиниллаш реакцияси олиб борилди ва юқори унум билан ацетилен спиртлари синтез қилиш усули ишлаб чиқилди.

Танланган альдегидларни этиниллашда катализатор сифатида қўлланилган $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ва $\text{ТБАФ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ нинг стабиллиги, селективлиги, самарадорлиги ва жараён бориши ҳамда маҳсулот унумига таъсирини тадқиқ қилиш учун реакция механизмлари тақлиф этилди.

Синтез қилинган ацетилен спиртларининг ҳосил бўлиш самарадорлигига тадқиқот объекти сифатида танланган бензальдегид ва унинг алкил, нитро ва галогенли ҳосилаларининг хоссалари ва молекулалари тузилишининг таъсири асослаб берилди.

Синтез қилинган ацетилен спиртлари идендификацияланди, уларнинг хусусий хоссалари, физик-кимёвий ва квант-кимёвий катталиклари замонавий тадқиқот усулларида исботланди.

1. Biao Jiang, Yu-Gui Si Alkynylation of carbonyl compounds with terminal acetylenes promoted by $ZnCl_2$ and Et_3N : simple, mild and efficient preparation of propargylic alcohols // *Tetrahedron Letters*, 2002, Vol. 43, pp. 8323 - 8325.
2. Gonzalo Blaya Jose R., Pedroa Amparo Sanz-Marco Conjugate alkynylation of electrophilic double bonds. From regioselectivity to enantioselectivity // *Synthesis*, 2020, Vol. 9, №29, pp. 18 - 23.
3. Jincheng Mao, Boshun Wan, Fan Wu, Shiwei Lu Readily Available Sulfamide–Amine Alcohols for Enantioselective Phenylacetylene Addition to Aldehydes in the Absence of $Ti(O^iPr)_4$ // *Chirality*, 2005, №17, pp. 245 – 249.
4. Jade Vaccari, Maria Jose Gonzalez-Soria, Nicholas Carter and Beatriz Macia Catalytic Enantioselective Addition of Alkylzirconium Reagents to Aliphatic Aldehydes // *Molecules*, 2021, Vol. 26, pp. 4471 - 4499.
5. Abolfazl Hosseini, Daniel Seidel, Andreas Miska, Peter R. Schreiner Fluoride-Assisted Activation of Calcium Carbide: A Simple Method for the Ethynylation of Aldehydes and Ketones // *Organic Letters*, 2015, Vol. 26, No.17, pp. 2808 - 2811.
6. Siew Ping Teong, Yugen Zhang Calcium carbide and its recent advances in biomass conversion // *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2020, Vol. 5, pp. 96 - 120.
7. Venkat Reddy Chintareddy, Kuldeep Wadhwa, John G. Verkade Tetrabutylammonium Fluoride (TBAF)-Catalyzed Addition of Substituted Trialkylsilylalkynes to Aldehydes, Ketones, and Trifluoromethyl Ketones // *The Journal of Organic Chemistry*, 2011, Vol. 76, pp. 4482 – 4488.
8. Yoshihiro Kon, Takuya Nakashima, Akira Yada, Tadahiro Fujitani, Shun-ya Onozawa, Shu Kobayashi, Kazuhiko Sato Pt-Catalyzed selective oxidation of alcohols to aldehydes with hydrogen peroxide using continuous flow reactors // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2021, Vol. 19, pp. 1115 - 1121.
9. Seung Wook Kim, Wandi Zhang, and Michael J. Krische Catalytic Enantioselective Carbonyl Allylation and Propargylation via Alcohol-Mediated Hydrogen Transfer: Merging the Chemistry of Grignard and Sabatier // *Accounts of Chemical Research*, 2017, Vol. 50, pp. 2371 – 2380.
10. Elena Yu. Schmidt, Ivan A. Bidusenko, Natalia A. Cherimichkina, Boris A. Trofimov Acetylene as driving and organizing molecule in the assembling reactions with chalcones in the $NaOBu^t/DMSO$ superbase system // *Mendeleev Communications*, 2018, Vol. 28, №1, pp. 47 - 48.
11. Абдурахманова С.С., Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Тиркашева С. Исок кизи Синтез ароматических ацетиленовых спиртов с использованием катализатора трифторметил-сульфоната цинка и олова // *Universum: Химия и биология*, 2021, №3(81), С. 7 - 12.
12. Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Тиркашева С.И., Аблакулов Л.К. Синтез ацетиленовых спиртов на основе терминал алкинов и альдегидов в присутствии различных катализаторов / Всероссийской конференции «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней», Сочи, Россия, 2021, С. 113.
13. Zhen Li, Veena Upadhyay, Ann E. De Camp, Lisa Di Michele, Paul J. Reider Enantioselective Alkynylation of Aromatic Aldehydes Catalyzed by Readily Available Chiral Amino Alcohol-Based Ligands // *Synthesis*, 1999, № SI, pp. 1453 – 1458.
14. Yong-Feng Kang, Lei Liu, Rui Wang, Wen-Jin Yan, Yi-Feng Zhou The use of bifunctional catalyst systems in the asymmetric addition of alkynylzinc to aldehydes. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2004, Vol. 15, pp. 3155 – 3159.
15. Yangjie Wu, Hongying Yun, Yusheng Wu, Kuiling Ding, Ying Zhou Synthesis of N-pyridylmethyl amino alcohols and application in catalytic asymmetric addition of diethylzinc to aromatic aldehydes. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2000, Vol.11, pp. 3543–3552.
16. Barry M. Trost, Mark J. Bartlett, Andrew H. Weiss, Axel Jacobi von Wangelin, Vincent S. Chan Development of Zn–ProPhenol-Catalyzed Asymmetric Alkyne Addition: Synthesis of Chiral Propargylic Alcohols // *Chemistry a European Journal*, 2012, Vol. 18, № 51, pp. 16498 - 16509.

С.Б.Саматов¹, О.Э.Зиядуллаев¹, А.Икрамов², Г.Қ.Отамухамедова¹,
С.С.Абдурахманова³, Л.К.Аблакулов¹

**Бензальдегид ва унинг айрим ҳосилаларини фенилацетилен
нитрокида этиниллаш жараёни**

Ушбу ишда илк бор $Zn(OTf)_2 \cdot [NBu_4]^+F^- \cdot 3H_2O \cdot NEt_3 \cdot MeCN$ комплексе каталитик системасида бензальдегид ва унинг айрим ҳосилаларини фенилацетилен ёрдамида этиниллаш реакцияси ўрганилган. Ацетилен спиртларини синтез қилиш реакцияларида қўлланилган катализаторларнинг хоссалари тадқиқ қилинган, реакцияларнинг фаолланиш энергиялари аниқланган, кимёвий ўзгаришлар кинетикаси таҳлил қилинган, реакция механизмлари таклиф этилган, реакцияларнинг бориши ва маҳсулот унумига танланган альдегидларнинг тузилиши ҳамда табиати таъсири таҳлил қилинган. Бензальдегид ва унинг айрим ҳосилалари асосида ацетилен спиртларини синтез қилишнинг нисбий қатори топилган.

С.Б.Саматов¹, О.Э.Зиядуллаев¹, А.Икрамов², Г.Қ.Отамухамедова¹,
С.С.Абдурахманова³, Л.К.Аблакулов¹

**Реакции этинилирования бензальдегида и его некоторых
производных в присутствии фенилацетилена**

В данной работе впервые изучена реакция этинилирования бензальдегида и его некоторых производных в каталитической системе $Zn(OTf)_2 \cdot [NBu_4]^+F^- \cdot 3H_2O \cdot NEt_3 \cdot MeCN$ с помощью фенилацетилена. Исследованы производные катализаторов, использованных при синтезе ацетиленовых спиртов, определены энергии активирования реакций, проведен анализ кинетики химических изменений, предложены механизмы реакций, исследовано действие структуры и природы выбранных альдегидов на выход продуктов. Найден относительный ряд оптимизации синтеза ацетиленовых спиртов на основе бензальдегида и его некоторых производных.

S.B.Samatov¹, O.E.Ziyadullaev¹, A.Ikramov², G.Q.Otamukhamedova¹,
S.S.Abdurakhmanova³, L.K.Ablakulov¹

**Ethynylation reactions of benzaldehyde and some of their
derivatives in the presence of phenylacetylene**

In this work, the reaction of ethynylation of benzaldehyde and some of its derivatives with phenylacetylene in the complex catalytic system $Zn(OTf)_2 \cdot [NBu_4]^+F^- \cdot 3H_2O \cdot NEt_3 \cdot MeCN$ was first studied. The properties of catalysts used in the synthesis of acetylene alcohols were studied, the activation energies of the reactions were determined, the kinetics of chemical changes were analyzed, the reaction mechanisms were proposed, the course of the reactions and the effect of the structure and nature of the selected aldehydes on the product yield were analyzed. A series of relative efficiencies for the synthesis of acetylene alcohols were found based on benzaldehyde and some of its derivatives.

¹Тошкент вилояти Чирчиқ
давлат педагогика институти

²Тошкент кимё-технология институти

³Мирзо Улугбек номидаги Ўзбекистон
Миллий университети

Қабул қилинди 15.03.2022