

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
FARG'ONA DAVLAT UNIVERSITETI

**FarDU.
ILMIY
XABARLAR-**

1995 yildan nashr etiladi
Yilda 6 marta chiqadi

2-2022

**НАУЧНЫЙ
ВЕСТНИК.
ФерГУ**

Издаётся с 1995 года
Выходит 6 раз в год

FarDU. ILMIY XABARLAR – НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК.ФЕРГУ

Muassis: Farg'ona davlat universiteti.

«FarDU. ILMIY XABARLAR – НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК. ФерГУ» "Scientific journal of the Fergana State University" jurnali bir yilda olti marta elektron shaklda nashr etiladi.

Jurnal filologiya, kimyo hamda tarix fanlari bo'yicha O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining doktorlik dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlar ro'yxatiga kiritilgan.

Jurnaldan maqola ko'chirib bosilganda, manba ko'rsatilishi shart.

O'zbekiston Respublikasi Prezidenti Administratsiyasi huzuridagi Axborot va ommaviy kommunikatsiyalar agentligi tomonidan 2020 yil 2 sentabrda 1109 raqami bilan ro'yxatga olingan.

Muqova dizayni va original maket FarDU tahririy-nashriyot bo'limida tayyorlandi.

Tahrir hay'ati

Bosh muharrir
Mas'ul muharrir

SHERMUHAMMADOV B.SH.
ZOKIROV I.I

FARMONOV Sh. (O'zbekiston)
BEZGULOVA O.S. (Rossiya)
RASHIDOVA S. (O'zbekiston)
VALI SAVASH YYELEK (Turkiya)
ZAYNOBIDDINOV S. (O'zbekiston)

JEHAN SHAHZADAH NAYYAR (Yaponiya)
LEEDONG WOOK. (Janubiy Koreya)
A'ZAMOV A. (O'zbekiston)
KLAUS XAYNSGEN (Germaniya)
BAXODIRXONOV K. (O'zbekiston)

G'ULOMOV S.S. (O'zbekiston)
BERDISHEV A.S. (Qozog'iston)
KARIMOV N.F. (O'zbekiston)
CHESTMIR SHTUKA (Slovakiya)
TOJIBOYEV K. (O'zbekiston)

Tahririyat kengashi

QORABOYEV M. (O'zbekiston)
OTAJONOV S. (O'zbekiston)
O'RINOV A.Q. (O'zbekiston)
KARIMOV E. (O'zbekiston)
RASULOV R. (O'zbekiston)
ONARQULOV K. (O'zbekiston)
YULDASHEV G. (O'zbekiston)
XOMIDOV G'. (O'zbekiston)
DADAYEV S. (O'zbekiston)
ASQAROV I. (O'zbekiston)
IBRAGIMOV A. (O'zbekiston)
ISAG'ALIYEV M. (O'zbekiston)
TURDALIYEV A. (O'zbekiston)
AXMADALIYEV Y. (O'zbekiston)
YULDASHOV A. (O'zbekiston)
XOLIQOV S. (O'zbekiston)
MO'MINOV S. (O'zbekiston)
MAMAJONOV A. (O'zbekiston)

ISKANDAROVA Sh. (O'zbekiston)
SHUKUROV R. (O'zbekiston)
YULDASHEVA D. (O'zbekiston)
JO'RAYEV X. (O'zbekiston)
KASIMOV A. (O'zbekiston)
SABIRDINOV A. (O'zbekiston)
XOSHIMOVA N. (O'zbekiston)
G'OFUROV A. (O'zbekiston)
ADHAMOV M. (O'zbekiston)
XONKELDIYEV Sh. (O'zbekiston)
EGAMBERDIYEVA T. (O'zbekiston)
ISOMIDDINOV M. (O'zbekiston)
USMONOV B. (O'zbekiston)
ASHIROV A. (O'zbekiston)
MAMATOV M. (O'zbekiston)
SIDDIQOV I. (O'zbekiston)
XAKIMOV N. (O'zbekiston)
BARATOV M. (O'zbekiston)

Muharrir: Sheraliyeva J.

Tahririyat manzili:

150100, Farg'ona shahri, Murabbiylar ko'chasi, 19-uy.
Tel.: (0373) 244-44-57. Mobil tel.: (+99891) 670-74-60
Sayt: www.fdu.uz. Jurnal sayti

Bosishga ruxsat etildi:

Qog'oz bichimi: - 60×84 1/8

Bosma tabog'i:

Ofset bosma: Ofset qog'oz.

Adadi: 10 nusxa

Buyurtma №

FarDU nusxa ko'paytirish bo'limida chop etildi.

Manzil: 150100, Farg'ona sh., Murabbiylar ko'chasi, 19-uy.

Farg'ona,
2022.

J.Xudoyberdiyev, A.Reymov, R.Kurbaniyazov, SH.Namazov, O.Badalova, A.Seytnazarov Qoraqalpog‘istonning jelvakli fosforit uni asosidagi faollashgan superfosfat	248
M.Ahmedov, Z.Teshaboyev “Hayot davomida o‘qish” tamoyili asosida innovatsion xarakterga ega bo‘lgan “mavzu ishlanmasi” tayyorlash.....	255
KIMYO	
S.Samatov, A.Ikramov, O.Ziyadullayev, S.Abduraxmanova Benzaldegid va uning xosilalarini fenilatsetilen ishtirokida enantioselektiv alkinillash jarayoni.....	259
I.Asqarov, G‘.Madrahimov, M.Xojimatov ³ O-ferrotsenil benzoy kislotasini ayrim hosilalarining biologik faolligini o‘rganish	267
U.Mamatkulova, X.Isakov, I.Askarov Sarimsoqpiyoz va po‘stining kimyoviy tarkibi, shifobaxshlik xususiyatlari.....	271
I.Askarov, Z.Nazirova Qizil lavlagi tarkibidagi ayrim kimyoviy birikmalar va ularning ahamiyati	275
I.Asqarov, B.Nizomov Yeryong‘oq va yong‘oq mevasining qiyosiy kimyoviy tarkibi va shifobaxsh xususiyatlari	279
I.Mamatova, I.Askarov «Oltin vodiy» oziq-ovqat qo‘shilmasining giperglikemik xususiyatlari	283
I.Askarov, X.Isakov, SH.Turaxonov Monometilolmochevinagallat efirlarini olish	286
BIOLOGIYA, QISHLOQ XO‘JALIGI	
A.Xusanov D.Kapizova, G.Zokirova, N.Oxunova Farg‘ona vodiysi sharoitida ochiq urug‘li daraxt va butalarning so‘ruvchi fitofaglari (Iachnidae, diaspididae): faunasi va ekologiyasi.....	290
M.Nazarov, M.Ma‘murova, A.Xamidov M.Mirzaxalilov Baliqchilik xo‘jaligi hovuzlarida fitoplankton tarkibi va o‘simlikxo‘r baliqlarni yetishtirishda ularning o‘rni	295
ILMIY AXBOROT	
Z.Xosilova Oshiqcha tana vazni va uning aholi guruhlari (18-59 yoshlilar) orasida uchrash holati	299
S.Mamadaliyeva, M.Omonova, B.Saydaliyev Mahalliy xomoshyodan adsorbentlarda parafinni chuqur tozalash uchun kombinirlangan texnologiya	302
A.Xolikulov Buxoro xonligining Rossiya bilan siyosiy aloqalari tarixidan.....	306
X.Jumaniyozov Markaziy Osiyoning tabiiy-geografik, ijtimoiy-iqtisodiy, logistik imkoniyatlarining geosiyosiy jarayonlarga ta’siri.....	312
A.Hakimov Sovet davri maktab o‘qituvchilarining kundalik hayoti	316
G‘.Israilov Sakkokiy adabiy merosi o‘rganilishi manbalari xususida.....	321
S.Xoliqov Milliy xavfsizlikni ta’minlash jarayonida O‘zbekiston respublikasi Oliy Majlisi senati ishtirokining tashkiliy va nazariy-huquqiy asoslari	325
O.Axmadjonova Badiiy asarda psixologik (ruhiy) tahlil printsiplari va usullari.....	330
D.Buzrukova “Muhabbat” konseptining lingvomadaniy o‘ziga xosligi	334
K.Topvoldiyev Lermontov M.Yu. asarlarida XIX asr kavkazi.....	338
S.Abduraxmonov, SH.Ibragimov Ta’lim tizimida baholashning asosiy mezonlari va uning ahamiyati	345
A.U.Choriyev, G.O Temirova, Yetuk kimyogar, kamtarin olim	349

BENZALDEGID VA UNING XOSILALARINI FENILATSETILEN ISHTIROKIDA ENANTIOSELEKTIV ALKINILLASH JARAYONI

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЕ АЛКИНИЛИРОВАНИЕ БЕНЗАЛДЕГИДА И ЕГО ПРОДУКТОВ С УЧАСТИЕМ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

ENANTIOSELECTIVE ALKINYLIATION OF BENZALDEHYDE AND ITS DERIVATIVES IN THE PARTICIPATION OF PHENYLACETYLENE

Samatov San'at Baxtiyorovich¹, Ikramov Abduvaxab², Ziyadullayev Odiljon Egamberdievich³, Abduraxmanova Saida Sobidovna⁴

¹Samatov San'at Baxtiyorovich

- Toshkent viloyati Chirchiq davlat pedagogika instituti, Fizika va kimyo fakulteti tayanch doktoranti.

²Ikramov Abduvaxab

- Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Yoqilg'i va organik birikmalar texnologiyasi fakulteti professori, texnika fanlari doktori.

³Ziyadullayev Odiljon Egamberdievich

- Toshkent viloyati Chirchiq davlat pedagogika instituti, ilmiy ishlar va innovatsiyalar bo'yicha prorektori, kimyo fanlari doktori.

⁴Abduraxmanova Saida Sobidovna

- O'zbekiston Milliy universiteti, Kimyo fakulteti katta o'qituvchisi, kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD).

Annotatsiya

Hozirgi kunga qadar biologik faol moddalarni sintez qilish usullarini ishlab chiqish alkin molekulasidagi karbonil, karboksil va gidroksil guruhlarning organik birikmalar bilan o'zaro ta'siriga asoslangan. Bu ishda $Zn(OTf)_2/TBAF \cdot 3H_2O/NEt_3/MeCN$ katalitik tizimida fenilatsetilen yordamida benzaldegid va uning m bir qator hosilalarini enantioselektiv alkinillanish reaksiyasi birinchi marta o'rganildi. Aromatik atsetilen spirtlarini sintez qilishda erituvchilar, katalizatorlar, reagentlar va substratlarning tabiati va miqdorining mahsulot unumiga ta'siri tizimli tahlil qilinadi. Olingan natijalar asosida $Zn(OTf)_2/TBAF \cdot 3H_2O/NEt_3/MeCN$ kompleks katalitik tizimida aromatik atsetilen spirtlarini sintez qilish uchun eng muqobil reaksiya sharoitlari aniqlandi.

Аннотация

На сегодняшний день разработка методов синтеза биологически активных веществ основана на взаимодействии карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп в молекуле алкинов с органическими соединениями. В данной работе впервые изучена реакция энантиоселективного алкинирования бензальдегида и ряда его производных с использованием фенилацетилена в каталитической системе $Zn(OTf)_2/TBAF \cdot 3H_2O/NEt_3/MeCN$. При синтезе ароматических ацетиленовых спиртов систематически анализируется влияние природы и количества растворителей, катализаторов, реагентов и субстратов на выход продукта. На основании полученных результатов определены наиболее альтернативные условия реакций синтеза ароматических ацетиленовых спиртов в комплексной каталитической системе $Zn(OTf)_2/TBAF \cdot 3H_2O/NEt_3/MeCN$.

Abstract

To date, the development of methods for synthesis of biologically active substances is based on the interaction of carbonyl, carboxyl and hydroxyl groups in the alkyne molecule with organic compounds. In this work, the reaction of enantioselective alkynylation of benzaldehyde and a number of its derivatives using phenylacetylene in the $Zn(OTf)_2/TBAF \cdot 3H_2O/NEt_3/MeCN$ catalytic system has been studied for the first time. In the synthesis of aromatic acetylenic alcohols, the effect of the nature and amount of solvents, catalysts, reagents, and substrates on the product yield is systematically analyzed. Based on the results obtained, the most alternative reaction conditions for the synthesis of aromatic acetylenic alcohols in the $Zn(OTf)_2/TBAF \cdot 3H_2O/NEt_3/MeCN$ complex catalytic system were determined.

Kalit so'zlar: fenilatsetilen, benzaldegid va uning hosilalari, rux triflormetil sulfonat, tetrabutylammoniy ftorid, aromatik atsetilen spirtlari.

Ключевые слова: фенилацетилен, бензалдегид и его производные, трифлорметилсульфонат цинка, фторид тетрабутиламмония, ароматические ацетиленовые спирты.

Keywords: phenylacetylene, benzaldehyde and its derivatives, zinc trifluoromethylsulfonate, tetrabutylammonium fluoride, aromatic acetylene alcohols.

KIRISH

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. 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, tibbiyot sohasida va qishloq xo'jaligida yuqori sifatli preparatlar olishda ishlatish, ularning tarkibiga funksional guruhlar kiritish orqali ko'plab yangi moddalar sintez qilish muhim ahamiyatga ega hisoblanadi.

Atsetilen spirtlari molekulasida uchbog', gidroksil guruhi, gidroksil guruhida harakatchan faol vodorod hamda turli xil tabiatga ega bo'lgan o'rinbosarlar va funksional guruhlar mavjudligi sababli ularga muhim xususiyat bag'ishlaydi. Ma'lumki, atsetilen spirtlari gidroksil guruhidagi vodorodi hisobiga almashinish reaksiyasi ketadi, shuning uchun bunday spirtlardan har xil sohalar uchun zarur qimmatbaho organik birikmalar sintez qilinadi.

Bugungi kunda atsetilen spirtlari asosida turli xil yangi avlod vitaminlar, gormonlar, antibiotiklar, antibakteriologik preparatlar (biotsidlar), haroratga chidamli polimerlar, rezina-kauchuk mahsulotlari va molekulyar elektronika nanomateriallari, tikuvchi va choklovchi agentlar hamda biologik faolligi yuqori bo'lgan organik birikmalar sintez qilinmoqda, sanoat miqyosida ishlab chiqarilmoqda va amaliyotda keng qo'llanilmoqda.

ADABIYOTLAR TAHLILI VA METODLAR

Dunyoda atsetilen birikmalari kimyosi sohasida bir qator ustuvor yo'nalishlarda tadqiqotlar olib borilmoqda, jumladan element organik birikmalar, aminlar, aldegidlar va ketonlarni selektiv nanokatalizator NaOH/EtOH/DMSO, InNTf₂/BuOH/CH₂Cl₂ va Pd(Ph₃P)₂Cl₂/CuI/Et₃N yordamida terminal alkinlar bilan katalitik etinillash orqali aromatik atsetilen spirtlari (AAS) sintez qilingan [1-4].

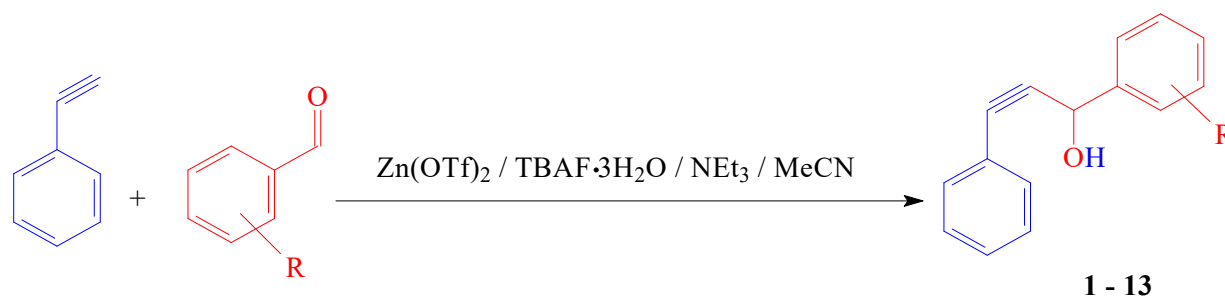
Turli xil tabiatga ega bo'lgan ayrim aldegidlarni, jumladan 3-metilbutanal, siklogeksanal, benzaldegid, p-ftorbenzaldegid, m-metoksibenzaldegid, 3-furankarbaldegid va 3-tiofenaldegidlarni InBr₃/BINOL/Cu₂NMe/CH₂Cl₂ kompleks katalitik sistemasida kuchsiz kislotali muhitda 40 °C haroratda, 9-48 soat intervallarda fenilatsetilen va uning gomologlari yordamida asimmetrik alkinillash reaksiyasi olib borilgan va mos ravishdagi atsetilen spirtlari (AS) 80-95% unum bilan sintez qilingan [5].

Wade Downey tomonidan sintetik faolligi yuqori bo'lgan TMSOTf/Pr₂NEt/ZnBr₂ katalitik sistemasida fenilatsetilenning alifatik, siklik, geterotsiklik va aromatik aldegidlar bilan nukleofil birikish reaksiyasi yordamida bir qator AAS 72-93% unum bilan sintez qilingan. Bunda TMSOTf/Pr₂NEt/ZnBr₂ katalitik sistemasi o'zaro 0,5:0,75:0,1 mol nisbatlarda, reagent va substratlar esa 1:2 mol miqdorda olingan, jarayonlar bir soat davomida, 20 °C haroratda olib borilgan. Erituvchi sifatida dixlormetan, tetragidrofuran, dietilefir yoki toluoldan foydalanilgan. AAS unumi dietilefir eritmasida eng yuqori chiqishi kuzatilgan. Agar sistemaga TMSOTf kiritilmasa reaksiyaning bormasligi aniqlangan [6, 7].

Xiral ligand diizopropilamid litiy katalizatoridan foydalanib benzaldegid, 2,4,6-trimetilbenzaldegid, 4-metoksibenzaldegid va 4-triflor-metilbenzaldegidlarning fenilatsetilen, 2,4,6-trimetilfenilatsetilen, 4-metoksifenilatsetilen va 4-trifformetilfenilatsetilen bilan tetragidrofuran eritmasida 0 °C haroratda o'zaro ta'sirlashuvidan AS sintez qilingan [8].

Shotlandiya olimlari tomonidan **1-benzil-1H-indole-2,3-dion** (*N*-benzilsatin) bilan fenilatsetilen va uning turli funksional guruhlar (-F, -OMe, -Me, -^tBu, -CF₃) tutgan hosilalari yumshoq sharoitda, ya'ni metanolning 50% li suvli eritmasida, 40 °C haroratda, 15 soat davomida katalitik faol kationli komplekslar [Cu(IPr)(ICu)]BF₄, [Cu(IPr)(^tBu)]BF₄, [Ag(IPr)(ICu)]BF₄ va [Ag(IPr)(^tBu)]BF₄ yordamida siklik nukleofil birikish yoki alkiniltransformatsiya reaksiyasi o'rganilgan [9, 10].

[Adabiyot manbalarida keltirilgan ma'lumotlar asosida tadqiqot ob'ekti sifatida tanlangan aldegidlarni fenilatsetilen ishtirokida alkinillash reaksiyasi sxemasi quyidagicha taklif qilindi \[11-14\].](#)



Bu erda: R= -H (1); -*o*-Cl, (2); -*m*-Cl, (3); -*p*-Cl (4); -F (5); -Br (6); -NO₂ (7); -*o*-Me (8); -*m*-Me (9); -*p*-Me (10); -*o*-OMe (11); -*m*-OMe (12); -*p*-OMe (13).

NATIJARLAR VA MUHOKAMA

Tadqiqot maqsadiga ko'ra AAS unumiga tanlangan aldegidlar tabiati, ularning molekulasini fazoviy tuzilishi, optik faolligi va o'rinbosarlar tabiatining ta'siri o'rganildi. Kimyoviy jarayonlarning borishiga va mahsulot unumiga harorat, reaksiya davomiyligi, erituvchilar va katalizatorlar tabiati, boshlang'ich moddalar konsentratsiyasi hamda mol miqdorlari ta'siri tizimli tahlil qilindi. Dastlab AAS unumiga katalizator miqdori ta'siri o'rganildi. Bunda katalizator sifatida tanlangan Zn(OTf)₂ va TBAF·3H₂O ning umumiy miqdori 0,025 ÷ 0,075 mol nisbatlarda olindi.

1-Jadval

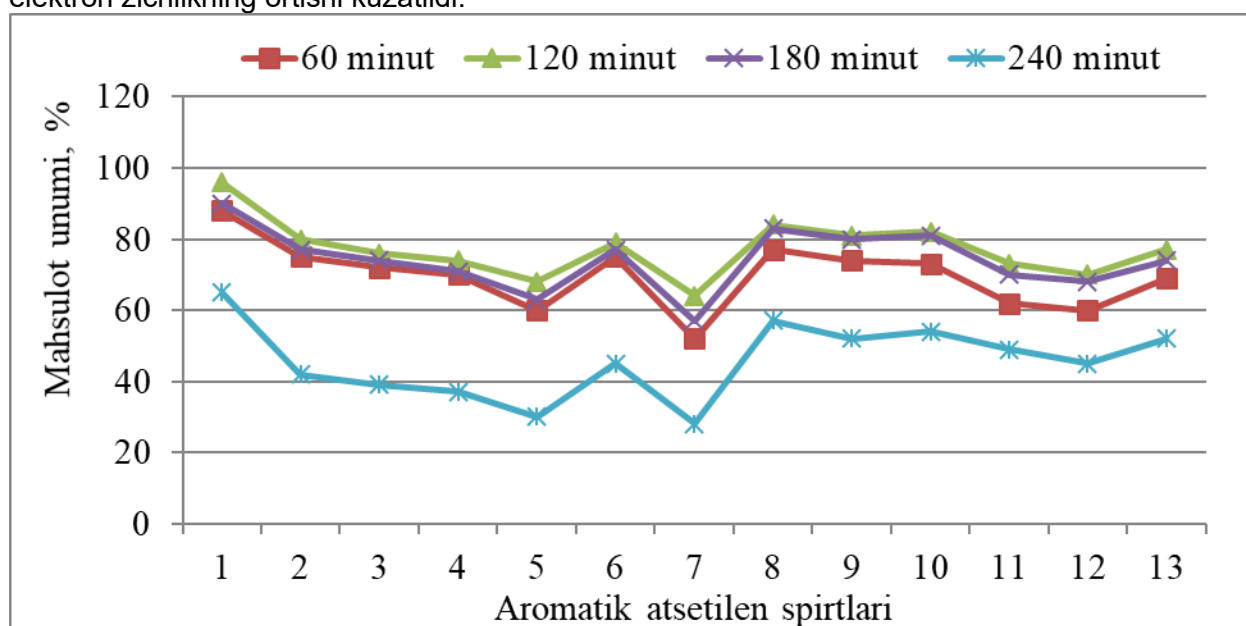
AAS unumiga Zn(OTf)₂/TBAF·3H₂O miqdori ta'siri (harorat -10 °C, erituvchi MeCN, reaksiya davomiyligi 120 minut)

AAS	Mahsulot unumi, %		
	Zn(OTf) ₂ /TBAF·3H ₂ O umumiy miqdori		
	0,025 mol	0,05 mol	0,075 mol
1	82	96	77
2	58	80	54
3	56	76	49
4	52	74	47
5	44	68	38
6	57	79	55
7	42	64	35
8	71	84	65
9	66	81	60
10	68	82	62
11	62	73	49
12	59	70	47
13	65	77	53

Jadvaldan ko'rinib turibdiki Zn(OTf)₂/TBAF·3H₂O umumiy miqdori 0,025 dan 0,05 molga oshirib borilganda AAS unumi, jumladan **1**– 82 dan 96% ga, **2**– 58 dan 80% ga, **3**– 56 dan 76% ga, **4**– 52 dan 74% ga, **5**– 44 dan 68% ga, **6**– 57 dan 79% ga, **7**– 42 dan 64% ga, **8**– 71 dan 84% ga, **9**– 66 dan 81% ga, **10**– 68 dan 82% ga, **11**– 62 dan 73% ga, **12**– 59 dan 70% ga va **13**– 65 dan 77% gacha ortishi kuzatilgan. Zn(OTf)₂/TBAF·3H₂O umumiy (0,05 mol) miqdoriga yoki massasiga nisbatan NEt₃ miqdori 1,78:1 nisbatda olingan va ushbu holatda katalizatorlar katalitik faolligi va sistemadagi molekularlarning reaksiyaga ta'sirchanligi maksimum orqali o'tishi kuzatildi. Natijada aldegidlarni NEt₃ ishtirokida alkinlashda TBAF ning katalitik samaradorligi ortishi aniqlandi. Masalan, TBAF qutbli organik erituvchilarda yaxshi eriydi, sistemada bir vaqtning o'zida nukleofil florid manbai va kislorod koordinatsiyasi orqali karbonil guruhni faollashtirishi natijasida mahsulot hosil bo'lish selektivligini oshiradi. Bu qiymatlarga teskari ravishda reagent va substratlarning umumiy miqdoriga nisbatan katalizatorlarning dastlabki miqdorida (0,025 mol) unumdorlik nisbatan past bo'ldi. Ma'lumki, molekularlarda yangi bog' hosil bo'lishi uchun reaksiyaga kirishayotgan moddalarning zarrachalari energiyasi faollanish energiyasiga tenglashishi kerak, agar faollanish energiyasi ortib ketsa yangi bog' hosil qiluvchi molekularlar soni shuncha kam

bo'ladi. Katalitik sistemaning umumiy miqdori 0,025 mol olinganda tanlangan katalizatorlar $Zn(OTf)_2$ va $TBAF \cdot 3H_2O$ reagent va substratlarning faol markazlar hosil bo'lishi uchun etarli darajada ta'sir ko'rsata olmaganligi, jumladan sistemada hosil bo'lgan π -kompleks atsetonitril eritmasida deprotonlanishi hisobiga hosil bo'ladigan feniletiniltriftoformetilsulfonat ruh tuzining hosil bo'lishi uchun etarli miqdorda katalitik ta'minot qilmaganligi sababli reaksiyaning faollanish energiyasi ortib ketadi va AAS hosil bo'lishi qiyinlashuvi kuzatildi. Shuningdek, jadvalda qayd etilgan ko'rsatkichlardan reaksiya davomida katalizatorlar miqdori 0,075 molga oshirilganda jarayonda hosil bo'lgan atsetilen spirtlari (1-13) unumdorligi kamayganligini ko'rish mumkin. Chunki katalizator ortiqcha miqdorda olinganda, katalizat tarkibidagi aromatik atsetilen spirtlari bilan ta'sirlashib alkolyatlar, substrat bilan atsetilenidlar va qo'shimcha mahsulot hisoblangan kompleks birikmalar hosil bo'lishi natijasida kutilgan mahsulot unumining kamayishiga olib kelishi aniqlandi.

AAS sinteziga reaksiya davomiyligi ham o'rganildi. Tanlangan aldegidlar molekulasidagi o'rinbosarlar tabiati, jumladan karbonil guruhidagi elektronlar bulutini kislorod atomi tomon siljishiga, karbonil guruhini kuchli (yuqori) qutblanishiga fazoviy ta'siri hisobiga kislorod atomida elektron zichlikning ortishi kuzatildi.



1-Rasm. AAS unumiga reaksiya davomiyligi ta'siri (harorat $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, boshlang'ich moddalar 2:1, erituvchi MeCN, $Zn(OTf)_2/TBAF \cdot 3H_2O/NEt_3$ miqdori 1:1:4 mol nisbatda)

Ushbu holat esa aldegidlarning reaksiya qobiliyatini belgilab berish (sistemadagi qutbli zarrachalar ta'sirida C-O bog' hosil bo'lishini osonlashtirishi) barobarida, reaksiyaning tez va oxirigacha borishi yoki fenilatsetilenning birikishi uchun yetarli sharoit yaratib berdi. Reaksiya dastlab 60 daqiqa davomida olib borildi va sintez qilingan aromatik atsetilen spirtlari (1-13) rasmda qayd etilgan qiymatlardagi unumdorlikda hosil bo'ldi. Bu qiymatlar nisbatan pastligini, boshlang'ich moddalar-fenilatsetilen bilan jarayon uchun tanlab olingan aldegidlar maksimal ravishda ta'sirlasha olmaganligi tufayli sistemada qolib ketishi natijasida tizimdagi katalizator bilan reaksiyaga kirishib atsetilenidlar hosil qilishi va jarayonda ishtirok etmay qolgan aldegidlar proton (N^+) ta'sirida kondensatsiyaga uchrab oraliq va qo'shimcha moddalar hosil qilishi bilan ifodalash mumkin. Reaksiya unumdorligini oshirish maqsadida reaksiya mos ravishda 120, 180 va 240 daqiqagacha davom ettirildi. Natijada, reaksiya 120 daqiqa davom ettirilganida sintez qilingan AAS unumining eng yuqori (1- 96%; 2- 80%; 3- 76%; 4- 74%; 5- 68%; 6- 79%; 7-64%; 8- 84%; 9- 81%; 10- 82%; 11- 73%; 12- 70% va 13- 77%) chiqishi kuzatildi. Tadqiqotlarmiz davomida, yuqorida qayd etib o'tilganidek reaksiya 180 va 240 daqiqagacha davom ettirildi va AAS unumi nisbatan pasayib bordi. Bunga sabab qilib, molekular zarrachalarining energiyasi kamayib, aksincha faollanish energiyasi ortishi bilan reaksiyaning tezligi kamayishi hamda mahsulot unumining kamayishini ko'rsatish mumkin. Bundan tashqari, reaksiya davomida oraliq (atsetallar) va qo'shimcha (alkogolyatlar va viniloksi efirlar) mahsulotlar hosil bo'lishi, jarayonda qo'llanilgan katalizatorlarni reaksiya faolligini pasayib borishini aytish mumkin.

KIMYO

Tanlangan aldegidlarni alkinillash reaksiyasiga substrat va reagentlarning mol miqdorlari ta'siri o'rganildi.

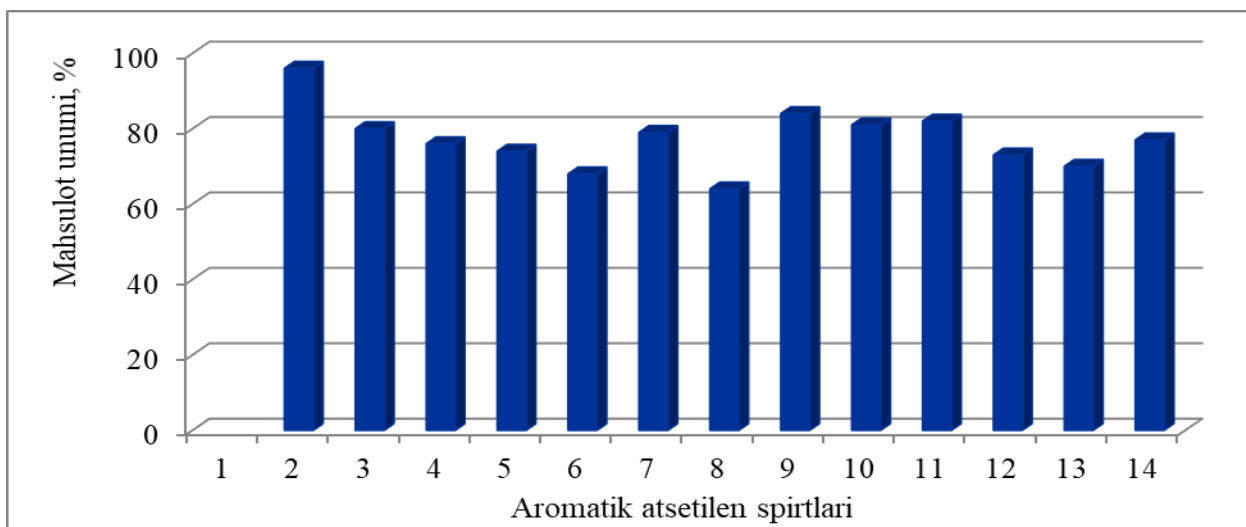
2-Jadval

**AAS spirtlari unumiga boshlang'ich moddalar mol miqdori ta'siri
(reaksiya davomiyligi 120 minut, harorat -10 °C, erituvchi MeCN)**

AAS	Mahsulot unumi, %		
	PhCCH:RCHO mol miqdori		
	3:1	2:1	1:1
1	69	96	92
2	50	80	71
3	48	76	67
4	45	74	67
5	40	68	58
6	50	79	71
7	35	64	55
8	60	84	79
9	56	81	74
10	57	82	77
11	50	73	70
12	48	70	68
13	52	77	74

Olib borilgan tadqiqot natijalariga ko'ra AAS eng yuqori unum bilan fenilatsetilen:aldegid 2:1 nisbatda olinganda sintez qilindi. Reaksiya davomida fenilatsetilen miqdori aldegidlar miqdoriga nisbatan uch karra oshirilganda sistemada juda ko'p miqdorda oraliq mahsulotlar (π -kompleks) va trietilaminning sistemada to'liq sarflanib fenilatsetilenning ruh triftoformetilsulfonatli tuzining hosil qilishi hisobiga TBAF·3H₂O o'zining katalitik qobiliyatini to'liq namoyon etish imkoniyatini keskin kamaytirib yubordi, bu holat aromatik atsetilen spirtlarining nisbatan past miqdorda hosil bo'lishiga olib keldi. Bundan tashqari TBAF·3H₂O feniletiniltriftoformetilsulfonat ruh tuzinining deyarli teng yarmini ftor bilan faollantirib [Ph≡ZnFOTf]⁻[NBu₄]⁺ kompleksini hosil qilish uchun etarli bo'lmisligi natijasida sistemada qo'shimcha moddalar (asosan ruh birikmalari) miqdori ortishi kuzatildi. Yuqorida keltirilgan holatlarga o'xshash tarzda, reaksiyaga kirishmay qolgan fenilatsetilen reaksiya natijasida hosil bo'lgan aromatik atsetilen spirtlari bilan qisman birikib, viniloksi birikmalarini hosil qilishi reaksiyaning selektivligini kamaytirib yubordi. Boshlang'ich moddalar o'zaro ekvimolyar nisbatda olinganda boshlang'ich moddalarni to'liq spirtlarga aylantirishning imkoniyati topilmagan bo'lsada mahsulot unumining keskin ravishda kamayishi kuzatilmadi. Shuningdek sistemada hosil bo'ladigan qo'shimcha mahsulotlarni kutilgan moddalarga aylantirish uchun jarayon rejimini o'zgartirish talab etilishi aniqlandi.

AAS sintez qilish reaksiyalariga harorat ta'siri o'rganildi. Bunda alkinillash reaksiyalari 0 °C, -10 °C va -20 °C intervallarda olib borildi.



2-Rasm. AAS unumiga harorat ta'siri (reaksiya davomiyligi 120 min., erituvchi MeCN, fenilatsetilen:aldegid miqdori 2:1 nisbatda)

Tadqiqot natijalariga ko'ra, reaksiya sistemasining harorati oshib ($-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ga) borgan sari AAS unumi ham ortib borishi namoyon bo'ldi. Biroq, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ haroratda reaksiyalar o'tkazilganda esa oraliq va qo'shimcha mahsulotlarning hosil bo'lishi va jarayonda qo'llanilgan katalizatorning faolligi kamayishi sababli AAS unumi pasayishi kuzatildi. Harorat $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ da aldegidlarni alkinillash amalga oshirilganida tanlangan AAS unumi eng yuqori ko'rsatkichni (Harorat $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ da **1-94%**, **2-75%**, **3-74%**, **4-73%**, **5-65%**, **6-77%**, **7-62%**, **8-82%**, **9-79%**, **10-81%**, **11-67%**, **12-65%** va **13-73%** ni $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ haroratda **1-82%**, **2-75%**, **3-70%**, **4-69%**, **5-50%**, **6-70%**, **7-47%**, **8-77%**, **9-74%**, **10-75%**, **11-69%**, **12-67%** va **13-74%**) tashkil qildi.

Sintez qilingan AAS fizik-kimyoviy xossalari, tarkibi, tuzilishi, tozaligi, kvant-kimyoviy va xususiy kattaliklari zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida tahlil qilindi va isbotlandi. Quyida sintez qilingan AAS ^1H -YaMR natijalari keltirilmoqda.

1,3-difenilpropin-2-ol-1 (1) – R_f (geksan-etilatsetat 10:1) = 0.47; (mahsulot unumi 96%): ^1H -YaMR (CDCl_3): δ 7.81-7.74 (m, 2H), 7.62-7.58 (m, 2H), 7.56-7.49 (m, 6H), 5.88 (d, $J=5.8\text{ Hz}$, 1H), 2.44 (d, $J=5.9\text{ Hz}$, 1H).

1-(2-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (2) – R_f (geksan-etilatsetat 10:1) = 0.45; (mahsulot unumi 80%): ^1H - YaMR (CDCl_3): δ 7.88-7.86 (m, 1H), 7.52-7.33 (m, 8H), 5.95 (d, $J = 4.5\text{ Hz}$, 1H), 2.57 (d, $J = 5.1\text{ Hz}$, 1H).

1-(3-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (3) – R_f (geksan-etilatsetat 10:1) = 0.38; (mahsulot unumi 76%): ^1H - YaMR (CDCl_3): δ 7.62 (t, $J = 0.5\text{ Hz}$, 1H), 7.51-7.44 (m, 3H), 7.33-7.29 (m, 5H), 5.57 (s, 1H), 2.98 (s, 1H).

1-(4-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (4) – R_f (geksan-etilatsetat 10:1) = 0.35; mahsulot unumi 74%): ^1H - YaMR (CDCl_3): δ 7.59-7.42 (m, 9H), 5.66 (s, 1H), 2.31 (br, 1H).

1-(4-ftorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (5) – R_f (geksan-etilatsetat 10:1) = 0.33; mahsulot unumi 68%): ^1H - YaMR (CDCl_3): δ 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, $J=6.0\text{ Hz}$, 1H), 2.33 (d, $J=6.2\text{ Hz}$, 1H).

1-(4-bromfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (6) – R_f (geksan-etilatsetat 10:1) = 0.39; mahsulot unumi 79%): ^1H - YaMR (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, $J=5.6\text{ Hz}$, 1H), 2.55 (d, $J=5.7$, Hz, 1H).

1-(4-nitrofenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (7) – R_f (geksan-etilatsetat 10:1) = 0.36; mahsulot unumi 64%): ^1H - YaMR (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, $J=5.6\text{ Hz}$, 1H), 2.46 (d, $J=5.7$, Hz, 1H).

3-fenil-1-o-tolilpropin-2-ol-1 (8) – R_f (geksan-etilatsetat 10:1) = 0.41; (mahsulot unumi 84%): ^1H - YaMR (CDCl_3): δ 7.72-7.69 (m, 1H), 7.52-7.43 (m, 2H), 7.38-7.36 (m, 3H), 7.25-7.14 (m, 3H), 5.72 (s, 1H), 2.64 (s, 3H), 2.11 (br, 1H).

3-fenil-1-m-tolilpropin-2-ol-1 (9) – R_f (geksan-etilatsetat 10:1) = 0.37; (mahsulot unumi 81%): ^1H - YaMR (CDCl_3): δ 7.56-7.51 (m, 4H), 7.37-7.33 (m, 4H), 7.06 (d, $J = 7.7\text{ Hz}$, 1H), 5.71 (d, $J = 5.8\text{ Hz}$, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.28 (d, $J = 6.2\text{ Hz}$, 1H).

KIMYO

3-fenil-1-p-tolilpropin-2-ol-1 (**10**) – R_f (geksan-etilatsetat 10:1) = 0.44; mahsulot unumi 82%): $^1\text{H-NMR}$ (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).

1-(2-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (**11**) – R_f (geksan-etilatsetat 10:1) = 0.36; (mahsulot unumi 73%): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.66 (dd, $J = 1.8, 7.6$ Hz, 1H), 7.52–7.48 (m, 2H), 7.35–7.31 (m, 4H), 7.08–6.96 (m, 2H), 6.02 (s, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.15 (br, 1H).

1-(3-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (**12**) – R_f (geksan-etilatsetat 10:1) = 0.36; (mahsulot unumi 70%): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.48–7.42 (m, 2H), 7.35–7.31 (m, 4H), 7.24–7.26 (m, 2H), 6.90–6.86 (m, 1H), 5.67 (s, 1H), 3.84 (s, 3H), 2.22 (br, 1H).

1-(4-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (**13**) – R_f (geksan-etilatsetat 10:1) = 0.39; (mahsulot unumi 77%): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.54 (dd, $J = 2.2, 6.7$ Hz, 2H), 7.51–7.49 (m, 2H), 7.32–7.30 (m, 3H), 6.98 (dd, $J = 2.0, 6.7$ Hz, 2H), 5.67 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 2.16 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H).

XULOSA

Ilk bor $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{TBAF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$ katalitik sistemasida 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, 1-(4-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 sintez qilindi.

AAS unumiga asoslanib aldegidlar molekulasidagi o'rinbosarlar tabiati, joylashuvi va ularning fazoviy ta'sir etish xossasiga ko'ra alkinlash reaksiyalariga kirishishi bo'yicha quyidagicha nisbiy faollik qatori 1-(4-nitrofenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 < 1-(4-ftorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 < 1-(3-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 < 1-(2-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 < 1-(4-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 < 1-(3-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 < 1-(4-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 < 1-(4-bromfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 < 1-(2-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 < 3-fenil-1-m-tolilpropin-2-ol-1 < 3-fenil-1-p-tolilpropin-2-ol-1 < 3-fenil-1-o-tolilpropin-2-ol-1 < 1,3-difenilpropin-2-ol-1 aniqlandi.

ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Sobenina L.N., Petrova O.V., Tomilin D.N., Ivanov A.V., Shcherbakova V.S., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. First example of Favorskii ethynylation of pyrrolicarbaldehydes: Synthesis of 1-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)prop-2-yn-1-ol. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2015, Volume 51, [Issue 1](#), pp 51-53. (Собенкина Л.Н., Петрова О.В., Томилин Д.Н., Иванов А.В., Щербаклова В.С., Михалева А.И., Трофимов Б.А. Первый пример этилирования пирролкарбальдегидов по Фаворскому: синтез 1-(1-метил-1H-пиррол-2-ил)проп-2-ин-1-ола. *Российский журнал органической химии*)
2. Roger Fassler, Craig Tomooka, Doug Frantz, Erick Carreira Infrared spectroscopic investigations on the metallation of terminal alkynes by $\text{Zn}(\text{OTf})_2$. *PNAS*, 2004, Volume 101, Issue 16, pp. 5843-5845. (Роджер Фасслер, Крейг Тоμουка, Дуг Франц, Эрик Каррейра Инфракрасные спектроскопические исследования металлирования терминальных алкинов $\text{Zn}(\text{OTf})_2$)
3. Chandrasekar Praveen, Paramasivan T. Perumal Extrapolation of the gold-catalyzed cycloisomerization to the palladium-catalyzed cross-coupling cycloisomerization of acetylenic alcohols for the synthesis of polysubstituted furans: Scope and application to tandem processes. *Chinese Journal of Catalysis* 2016, Volume 37, №2. pp. 288-299. (Чандрасекар Правин, Парамасиван Т. Перумал Экстраполяция циклоизомеризации, катализируемой золотом, на катализируемую палладием циклоизомеризацию кросс-сочетания ацетиленовых спиртов для синтеза полизамещенных фуранов: объем и применение к тандемным процессам. *Китайский журнал катализа* 2016)
4. [Barry M. Trost](#), [Andrew H. Weiss](#) The Enantioselective Addition of Alkyne Nucleophiles to Carbonyl Groups. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2009, Volume 351, [Issue 7-8](#), pp.963-983. (Энантоселективное присоединение алкиновых нуклеофилов к карбонильным группам)
5. 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, Issue 127, pp. 13760-13761. (Ре Такита, Кеничио Якура, Такаси Ошима, Масакацу Шибасаки Асимметричное алкинирование альдегидов, катализируемое комплексом In(III)/BINOL. *Журнал Американского химического общества*)
6. Wade Downey, Brian D. Mahoney, Vincent R. Lipari Trimethylsilyl Trifluoromethanesulfonate-Accelerated Addition of Catalytically Generated Zinc Acetylides to Aldehydes. *The Journal of Organic Chemistry*, 2009, Volume 74, Issue 7, pp. 2904-2906. (Уэйд Дауни, Брайан Д. Махони, Винсент Р. Липари Ускоренное триметилсилилтрифторметансульфонатом присоединение каталитически полученных ацетилидов цинка к альдегидам. *Журнал органической химии*)
7. [Heshan Chen](#), [Xiao Sheng Luo](#), [Saifeng Qiu](#), [Wengjie Sun](#) TMSOTf mediated stereo selective synthesis of α -C-glycosides from inactivated aryl acetylenes. *Glycoconjugate Journal*, 2017, Volume 34, Issue 1, pp. 13-20. (Опосредованный TMSOTf стереоселективный синтез α -C-гликозидов из инактивированных арилацетиленов.)

8. Junsson H.F., Solvi T.N., Lomeland S., Reiersmoen A.C., Fiksdahl A. Tunable Gold-catalyzed Reactions of Propargyl Alcohols and Aryl Nucleophiles. *Chemistry Open*, 2022, Issue 30, pp. 101-110. (Юнссон Х.Ф., Сольви Т.Н., Ломеланд С., Рейерсмюен А.С., Фиксдаль А. Настраиваемые катализируемые золотом реакции пропаргиловых спиртов и арильных нуклеофилов. *Химия Открыть*)
9. Fatma Lazreg, Fady Nahra, Catherine S.J. Cazin. Copper–NHC complexes in catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, Volume 293-294. pp. 48-79. (Фатъма Лазрег, Фади Нара, Кэтрин С.Дж. Казин. Комплексы меди–NHC в катализе. *Обзоры координационной химии*)
10. Fatma Lazreg, David B. Cordes, Alexandra M. Z. Slawin, Catherine S. J. Cazin Synthesis of Homoleptic and Heteroleptic Bis-N-heterocyclic Carbene Group 11 Complexes. *Organometallics*, 2015, Volume 34, № 2. pp. 419-425. (Синтез гомолептических и гетеролептических бис-N-гетероциклических карбеновых комплексов 11-й группы. *Металлоорганические соединения*)
11. Jarryl M D'Oyley, Abil E Aliev, Tom D Sheppard Regioselective Dihalohydration Reactions of Propargylic Alcohols: Gold-Catalyzed and Noncatalyzed Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, Volume 53, Issue 40, pp. 10747–10750. (Региоселективные реакции дигалогенгидратации пропаргиловых спиртов: реакции, катализируемые золотом, и некатализируемые реакции)
12. Vladimir V. Voronin, Maria S. Ledovskaya, Alexander S. Bogachenkov, Konstantin S. Rodygin, Valentine P. Ananikov Acetylene in Organic Synthesis: Recent Progress and New Uses. *Molecules* 2018, Issue 23, pp. 2442-2448. (Воронин В.В., Ледовская М.С., Богаченков А.С., Родыгин К.С., Анаников В.П. Ацетилен в органическом синтезе: последние достижения и новые применения. *Молекулы*)
13. Abolfaz Hosseini, Afsaneh Pilevar, Eimear Hogan, Boris Mogwitz, Anne S. Schulze, Peter R. Schreiner Calcium carbide catalytically activated with tetra-*n*-butyl ammonium fluoride for Sonogashira cross coupling reactions. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2017, Volume 15, Issue 32, pp. 6800-6807. (Абольфаз Хоссейни, Афсанех Пилевар, Эймер Хоган, Борис Могвиц, Энн С. Шульце, Питер Р. Шрайнер Карбид кальция каталитически активирован фторидом тетра-*n*-бутиламмония для реакций перекрестного сочетания Соногашира)
14. Abdurakhmanova S.S., Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.Q., Parmanov A.B. Enantioselective alkylation reactions of some aldehydes by catalytic systems based on titanium tetraisopropoxide. *O'zbekiston kimyo jurnali*, 2021, №3, 53-64 b. (Абдурахманова С.С., Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.К., Парманов А.Б. Реакции энантиоселективного алкилирования некоторых альдегидов каталитическими системами на основе тетраизопропилоксида титана. *Узбекистон кимё журнали*)