

## Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> АСОСИДАГИ КАТАЛИТИК СИСТЕМАЛАР ЁРДАМИДА АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИНИНГ ОЛИНИШИ

Саида Сабидовна Абдурахманова

Ўзбекистон Миллий университети кимё факультети катта ўқитувчиси

### АННОТАЦИЯ

Янги комплекс каталитик системалар ёрдамида илк бор фенилацетилен ва айрим альдегидлар асосида ацетилен спиртларини синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилган. Альдегидлар молекуласидаги радикаллар ҳажми ва сонининг маҳсулот унумига таъсири асосида ацетилен спиртларининг ҳосил бўлиш самандорлик қатори, жараён селективлиги асосида қўлланилган комплекс каталитик системаларнинг нисбий каталитик фаоллик қатори ишлаб чиқилган.

**Kalit so'zlar:** fenilatsetilen, benzaldegid, alkinillash reaksiyasi, atsetilen spirti, katalizatorlar, selektivlik, reaksiya mexanizmi, mahsulot unumi.

### АННОТАЦИЯ

Разработаны методы синтеза ацетиленовых спиртов на основе фенилацетилена и некоторых альдегидов с использованием новых комплексных каталитических систем. Основываясь на влиянии объема и количества радикалов в молекуле альдегида на выход продукта, был разработан ряд эффективностей образования ацетиленового спирта, а также ряд относительных каталитических активностей используемых сложных каталитических систем на основе селективности процесса.

**Ключевые слова:** фенилацетилен, бензальдегид, реакции алкинирования, ацетиленовые спирты, катализаторы, селективность, механизм реакции, выход продукты.

### ABSTRACT

New methods for the synthesis of acetylene alcohols based on phenylacetylene and some aldehydes using complex catalytic systems the following were first developed. Based on the effect of the volume and number of radicals in the aldehyde molecule on the product yield, a series of relative catalytic activity of complex catalytic systems used based on process selectivity was developed.

**Keywords:** phenylacetylene, benzaldehyde, alkynylation reaction, acetylene alcohols, catalysts, selectivity, reaction mechanism, yield products.



## КИРИШ

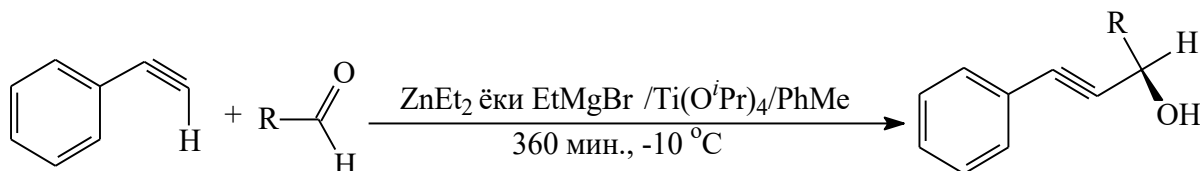
Бугунги кунда дунё олимлари томонидан бутиллитий ва бинафтол (BINOL) асосида тайёрланган литий бинафтолат катализатори ёрдамида бир қатор янги органик бирикмалар- спиртлар, эфирлар, кислоталар, элемент органик бирикмалар синтез қилинмоқда ҳамда саноатда кенг масштабда мақсадли ишлаб чиқарилмоқда [1-3]. Фенилацетиленнинг ароматик альдегидлар билан юқори селективликга эга бўлган катализитик система– (S)-BINOL/Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> ёрдамида нуклеофил бирикиши натижасида молекуласида бир нечта ароматик ҳалқа ва гидроксил гуруҳи сақланган, биологик фаол ҳисобланган ҳирал ароматик ацетилен спиртлари ва диоллари синтез қилинган [2, 4]. Seul университети профессори Deok Chan Ha ва унинг жамоаси BINOLнинг ҳосиласи– 1-(2-(пирролидин-1-илметил)нафталин-1-ил)нафталин-2-ол лиган-ди ёрдамида диэтилруҳ ёки дифенилруҳларнинг (Et<sub>2</sub>Zn уoki Ph<sub>2</sub>Zn) α,β-ацетилен альдегидга селектив бирикиши натижасида мос равишдаги пропаргил спиртларини 84-97% унум билан синтез қилишга эришган [5]. Makoto Nakajima BINOL-2Li ёрдамида ароматик альдегидларни терминал алкинлар билан алкиниллаш натижасида 41-93% унум билан ароматик ацетилен спиртлари синтез қилинган. Жараён ТГФ эритмасида, атмосфера босими остида, -78 °C ҳарорат, 30 минут давомида олиб борилган. Ушбу ҳирал катализаторнинг кичик структуравий модификацияси альдегидларни алкиниллашда энантиоселективликнинг кескин ўзгаришига ва маҳсулот унумининг ортиши, қўшимча ва чиқинди моддалар миқдорининг камайишига олиб келди [4-7]. Nankay университети профессорси Mengchun Ye илмий лабораториясида Rh-ArCl/ArBr/ArI катализитик муҳитда 1,1'-би-2-нафтолнинг ариллаш реакцияси натижасида 3,3'-диарил-BINOL рацемати синтез қилинган. 3,3'-диарил-BINOL дан катализатор сифатида тўйинмаган спиртлар олишда фойдаланилган ва 2018 йилдан бошлаб саноатда ишлаб чиқаришга жорий қилинган [7, 8]. Ушбу лаборатория ходимлари томонидан айрим альдегидлар ва диацетилен (бута-1,3-диин-1-илтриизопропилсилан) асосида илк бор яратилган янги катализитик система (R)-BINOL/Cy<sub>2</sub>NH/ZnEt<sub>2</sub>/Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> иштирокида 16 соат давомида, хона ҳароратида биологик фаол бирикма ҳисобланган фалкариндиол ҳосилаларининг энантиоселектив синтези амалга оширилган [9].

## ОЛИНГАН НАТИЖАЛАР ТАҲЛИЛИ

*Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> асосидаги катализитик системалар ёрдамида ацетилен спиртларининг олиниши: Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> асосидаги*



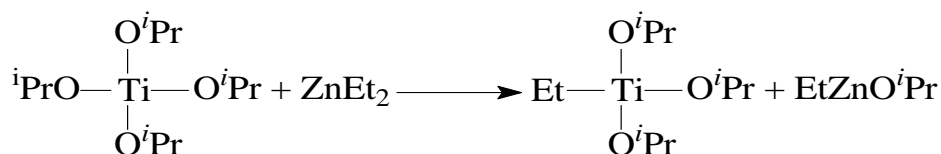
каталитик системалар-  $ZnEt_2/Ti(O^iPr)_4/PhMe$  ёки  $EtMgBr/Ti(O^iPr)_4/PhMe$  ёрдамида сирка альдегиди, кротон альдегиди, циклогексанкарбальдегид ва бензальдегидни фенилацетилен (PhA) билан этиниллаш реакцияси асосида куйидаги ацетилен спиртлари (АС)– 4-фенилбутин-3-ол-2 (1), 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 (2), 1-циклогексил-3-фенилпропин-2-ол-1 (3) ва 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 (4) ни синтез қилиш реакциялари ўрганилди. Жараённинг реакция схемаси ва механизми куйидагича таклиф этилди.



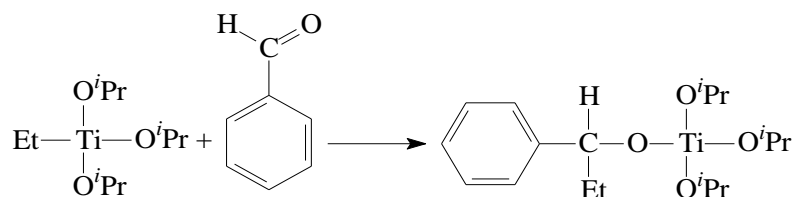
Бу ерда: R= -Me (1), -CH=CH-Me (2), -cHex (3), -Ph (4).

**Реакция механизми:**  $ZnEt_2/Ti(O^iPr)_4/PhMe$  каталитик система ёрдамида PhA га бензальдегид таъсир этирилганда реакция бир вақтнинг ўзида уч йўналишда бориши мумкин.

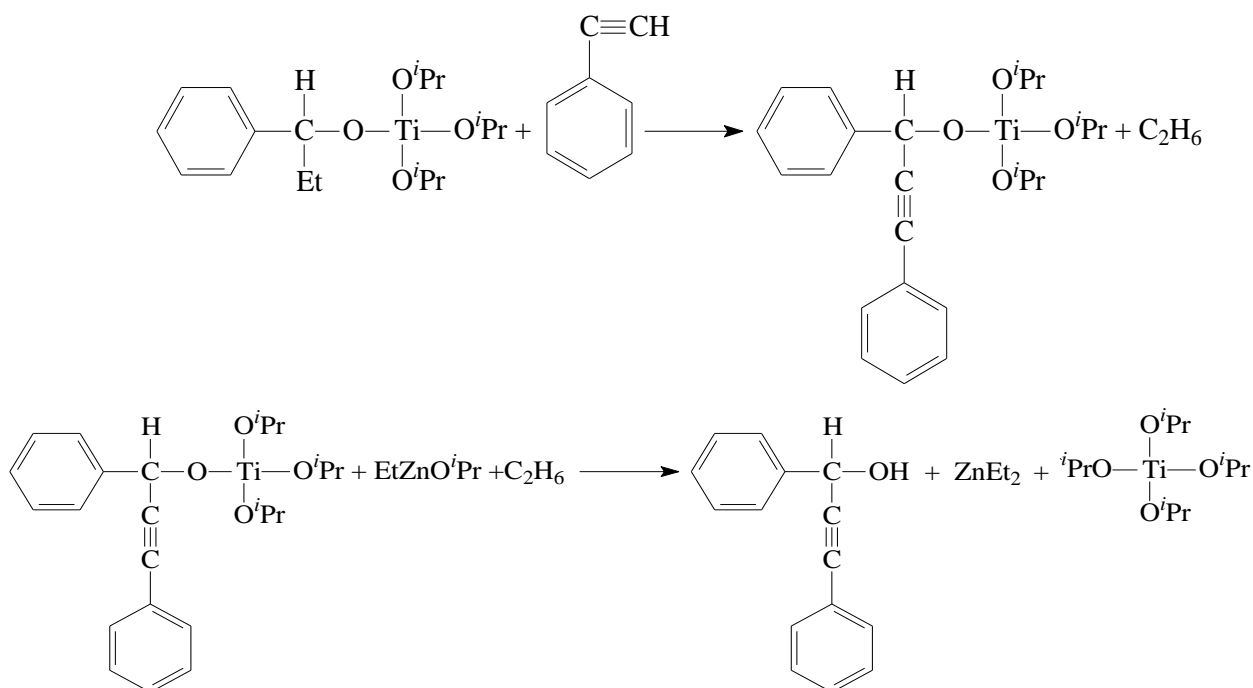
Дастлаб  $Ti(O^iPr)_4/PhMe$  эритмасида  $ZnEt_2$  билан таъсирлашиб, стабил каталитик компонент  $EtTi(O^iPr)_3$  ҳосил қилади.



Ҳосил бўлган  $EtTi(O^iPr)_3$  бензальдегид билан бирикиш реакцияга киришиб каталитик фаол оралик бирикмага айланади. PhA нинг ҳаракатчан водороди каталитик компонент молекуласидаги этил радикалига, фенилэтинил радикали эса танқис электрон зичлиги эга углеродга бирикади.

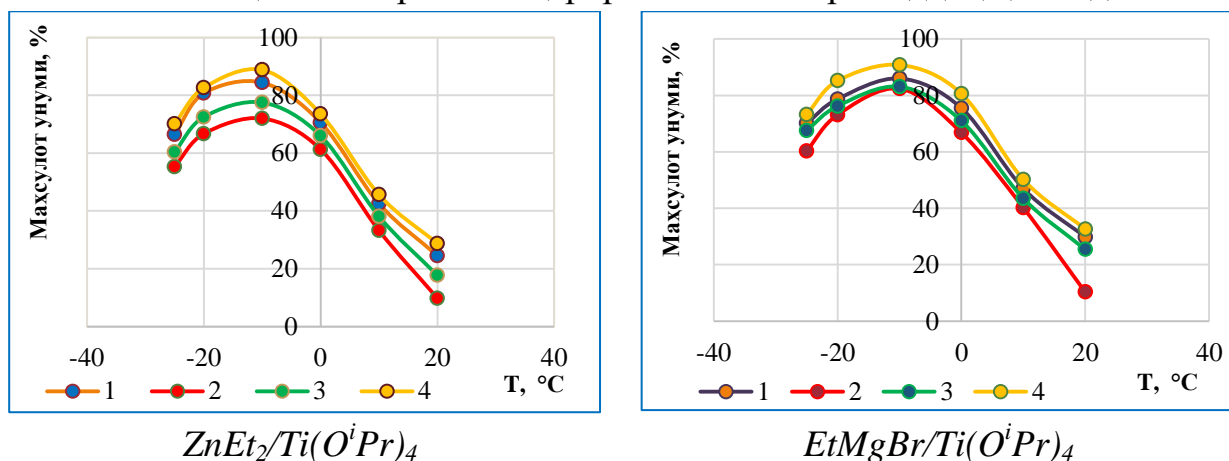


Натижада дастлаб АС нинг триизопропилоксититан ҳосиласи, сўнгра  $EtZnO^iPr$  таъсирида 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 ҳосил бўлади.



АС синтези жараёни учун энг муқобил шароитни топиш мақсадида танланган альдегидларни этиниллаш реакцияларига ҳарорат (-25÷20 °С), реакция давомийлиги (120÷600 минут), бошланғич моддалар, каталитик системалар ( $ZnEt_2/Ti(O^iPr)_4$ ,  $EtMgBr/Ti(O^iPr)_4$ ), эритувчилар (PhMe, ТГФ,  $Et_2O$ ) табиати ва миқдори таъсирлари тизимли равишда ўрганилди.

АС синтез қилиш жараёнига ҳароратнинг таъсири тадқиқ қилинди.



1-расм. АС унумига ҳарорат таъсири  
(эритувчи PhMe, реакция давомийлиги 360 минут)

Танланган каталитик системаларда реакциялар -10 °С ҳароратда олиб борилганда АС максимум унум билан синтез қилинди. Ҳарорат -25 °С қилиб олинганда системадаги каталитик фаол марказларнинг беқарорлашуви, реакция хона ҳароратида олиб борилганда эса системадаги молекулалар ҳаракат тезлигининг камайиши,

юқори энергияга эга фаол молекулалар кам миқдорда ҳосил бўлиши,  $Ti(O^iPr)_4$  димерланиб қисман каталитик фаоллигини йўқотиши натижасида АС унумини камайиши кузатилди.

Альдегидларни PhA билан алкиниллаш жараёнлари 120 дан 600 минут интервалларида ўрганилганда, АС энг юқори унум билан реакция 360 минутда олиб борилганда синтез қилинди. Реакция 120 минутда ўтказилса катализаторлар фаоллиги, PhA эрувчанлиги ва диссоцияланиши юқори чўққига чиқмаслиги ёки реакция вақти 420 дан 600 минутгача узайтирилса системада алкоголятлар, ацеталлар ва винилокси эфирлар ҳосил бўлиб АС унуми самарадорлигига салбий таъсир қилиши аниқланди.

АС синтез жараёнига PhMe, ТГФ,  $Et_2O$  каби эритувчилар таъсири ўрганилди. АС унуми PhMe эритмасида энг юқори чиқди. PhMe жараёнда реагент сифатида реакцияга кириша олмаслиги, молекуласида ҳалқа бўйлаб  $\pi$ -электронларини делокаллиниши содир бўлиб маълум қисм энергиянинг камайиши натижасида кўшимча маҳсулотлар кам ҳосил бўлиши кузатилди.

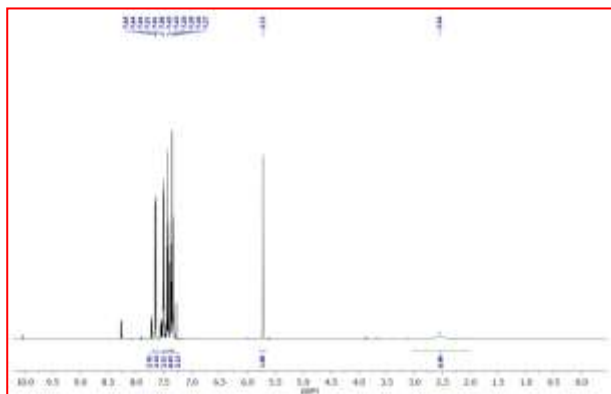
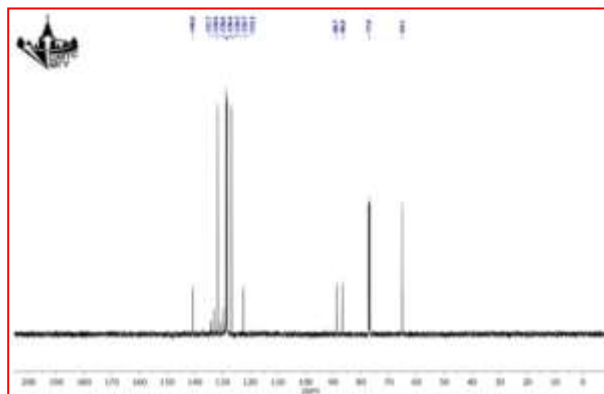
Танланган каталитик системаларда  $ZnEt_2$  га нисбатан  $EtMgBr$  молекуласида электроманфийлиги юқори бўлган бромнинг таъсири натижасида молекула кутбланган ҳолатга ўтади ва кучли диссоцияланишга учраб АС унумини ўсиши аниқланди. Жумладан,  $ZnEt_2/Ti(O^iPr)_4$  системасида 1- 84,4%, 2- 72%, 3- 77,5% ва 4- 88,8%  $EtMgBr/Ti(O^iPr)_4$  системасида эса нисбатан юқори 1- 86%, 2- 82%, 3- 83% ва 4- 91% унумда синтез қилинди.

$Ti(O^iPr)_4$  асосидаги каталитик системаларда АС синтез қилиш жараёни учун энг муқобил шароит топилди. Унга кўра катализатор  $EtMgBr/Ti(O^iPr)_4$  (3:0,25 моль нисбатда), эритувчи PhMe, ҳарорат  $-10^\circ C$ , реакция давомийлиги 360 минут, бошланғич маҳсулотлар 3:1 нисбатда олинган ҳолат танланди. АС тузилиши спектроскопия усулларида таҳлил қилинди. **1-**  $R_f = 0,47$ ; (86%):  $^1H-NMR$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.18-7.27 (m, 5H, ArH), 4.78 (d,  $J=6.5$  Hz, 1H, CHOH), 2.05 (d, 1H, OH), 1.56 (d,  $J=7.0$  Hz, 3H,  $CH_3OH$ ).  $^{13}C-NMR$ :  $\delta$  131.7, 128.3, 127.7, 91.3, 83.8, 58.6, 24.4; **2-**  $R_f = 0,52$ ; (82,4%):  $^1H-NMR$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.14-1.23 (m, =CH- $CH_3$ ), 4.13-4.21 (m, >CH-OH), 5.2 (d, 1H, OH), 5.53-5.71 (m, -CH=CH-), 5.91-6.27 (d,  $J=5.8$  Hz, =CH-(=CH- $CH_3$ ), 6.45 (m, 2H), 7.62 (m, 3H).  $^{13}C-NMR$ :  $\delta$  122.1, 116.8, 117.2, 96.3, 88.4, 67.5, 21.2; **3-**  $R_f = 0,43$ ; (83,1%):  $^1H-NMR$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.45-7.41 (m, 2H), 7.33-7.28 (m, 3H), 4.38 (t,  $J=5.9$  Hz, 1H), 1.95-1.90 (m, 2H), 1.86-1.78 (m, 3H), 1.72-1.64 (m, 2H), 1.32-1.11 (m, 5H).  $^{13}C-NMR$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  131.7, 131.7, 128.27, 128.24, 122.8, 89.3, 85.7, 67.7, 44.3, 28.6, 28.2, 26.4, 25.92, 25.90; **4-**  $R = 0,39$ ; (90,8%).  $^1H-NMR$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.82-7.74 (m, 2H), 7.55-7.42 (m, 6H), 5.88 (d,  $J=5.8$  Hz, 1H), 2.42(d,

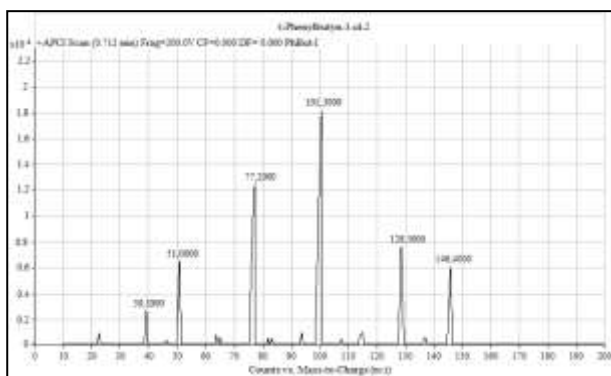




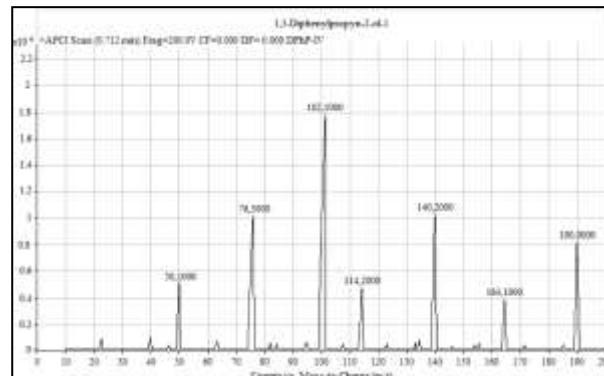
$J=5.9$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$ - NMR:  $\delta$  140.4, 131.2, 128.3, 128.7, 128.3, 128.2, 126.6, 122.5, 88.5, 86.8, 65.2.

2-расм. 4  $^1\text{H}$ - NMR спектри3-расм. 4  $^{13}\text{C}$ - NMR спектри

Синтез қилинган АС хромато- масс спектр натижалари ўрганилди.



5-расм. 1 хромато-масс спектри



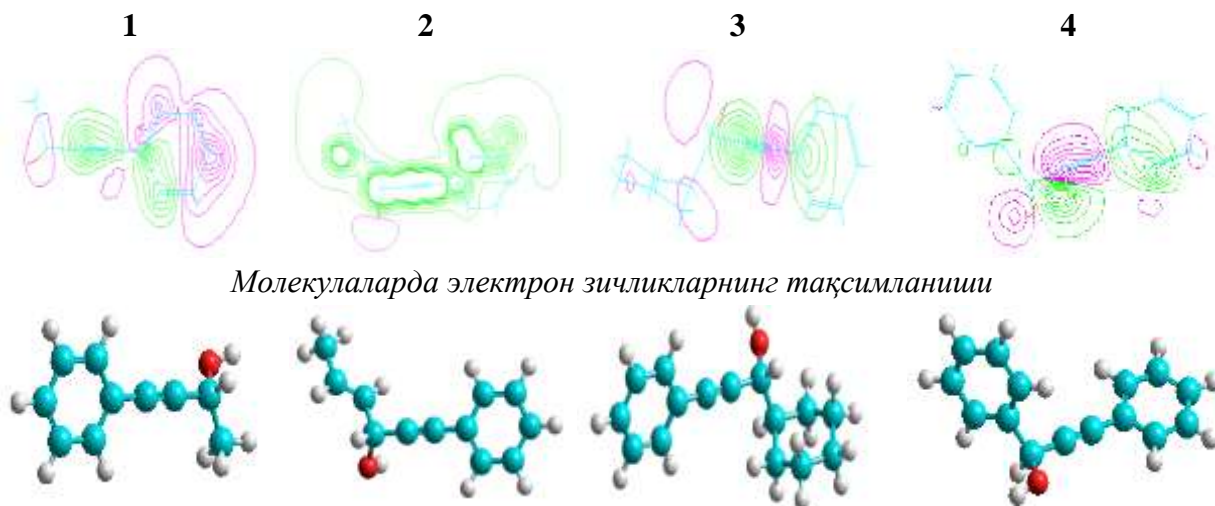
6-расм. 4 хромато-масс спектри

АС тузилиши ИҚ- спектроскопик усулда ўрганилди. **1** ИҚ-спектрида:  $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ),  $3080$ ;  $3056$ ;  $3030\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ ),  $2960\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_3$ ),  $2234\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) ва  $1597\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) $_{\text{Ar}}$  боғининг валент тебранишлари кузатилди. **2** нинг қуйидагича ютилиш соҳалари:  $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ),  $3084$ ;  $3055$ ;  $3020\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ ),  $2970$ ;  $2940$ ;  $2880\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_3$ ),  $2240\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ),  $1675\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{C}-$ )  $1592\text{-}1482\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) $_{\text{Ar}}$  боғининг валент тебраниши кузатилди. **3** нинг ютилиш соҳалари:  $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ),  $3085$ ;  $3050$ ;  $3020\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ ),  $2926\text{-}2854\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2$ ),  $2236\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ),  $1595\text{-}1484\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) боғининг валент тебраниши кузатилди.  $3450\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ),  $3080$ ;  $3055$ ;  $3025\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ ),  $2890\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}$ ),  $2225\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ),  $1585$ ;  $1560$ ;  $1460\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) $_{\text{Ar}}$  боғининг валент тебраниши **4** га тегишлилиги кузатилди.

Альдегидларни карбонил гуруҳи углеродига жойлашган радикаллар табиати ва уларнинг фазовий таъсир этиш хоссасига кўра реакция бориши ва маҳсулот унумига таъсир

этиш қонунияти топилди, унга кўра кротон альдегиди < циклогексанкарбальдегид < сирка альдегид < бензальдегид бўйича этиниллаш реакциясини самарадорлиги ошиб бориши аниқланди.

АС молекулаларининг фазовий тузилиши, молекулаларда электрон зичликни тақсимланиши ACDFREE12 дастури орқали ўрганилди.



Молекулаларда электрон зичликларнинг тақсимланиши

Молекулаларнинг 3D фазовий структура тузилиши

7-Расм. АС айрим фазовий тузилишлари

**Ацетилен спиртларининг қўлланилиши соҳалари:** Синтез қилинган АС “Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи” МЧЖ да нефть ва нефть маҳсулотларини олтингугуртли бирикмалардан тозаловчи препарат сифатида қўлланилганда нефть ва нефть маҳсулотлари таркибидаги олтингугурт, водород сульфид, сульфидлар ҳамда дисульфидларнинг 38-52% миқдорини комплекс ҳосил қилиш усули орқали ажратиб олишга ва нефть маҳсулотлари сифатини оширишга эришилган. Шунингдек АС саноат корхоналари айланма оқава сувлар таркибида туз қатлам ҳосил қилувчи компонентларга қарши ингибиторлик хоссалари “Ohangaronsement” АЖ ўрганилди. Натижалар шуни кўрсатдики, оқава сувлар таркибида туз қатлам ҳосил қилувчи намуналарга қарши АС таъсирчанлигининг фаоллиги, уларнинг металл катионларини ўзида сақлаб қолиш селективлиги (89,0%) аниқланди.

## REFERENCES

1. Shanshan Yu., Lin Pu E. Recent progress on using BINOLs in enantioselective molecular Recognition. *Tetrahedron*, 2015, vol. 71, no. 12, pp. 745-772.
2. Dacai Liu, Kunbing Ouyang, Nianfa Yang. Preparation of several BINOL-based polymeric ligands for the enantioselective addition of triethylaluminium to aromatic aldehydes. *Tetrahedron*, 2016, vol. 72, no. 9, pp. 1018-1023.

3. Mathieu Albin, Catherine Taillier, Vincent Dalla, Jacques Rouden. Expedient BINOL derivative arylations. *Tetrahedron Letters*, 2014, vol. 55, no. 24, pp. 6420-6422.
4. David Moore, Lin Pu BINOL-Catalyzed Highly. Enantioselective Terminal Alkyne Additions to Aromatic Aldehydes. *Organic Letters*, 2002, vol. 4., no. 11, pp. 1855-1857.
5. Don Hyun Ko, Kyong Hoon Kim, Deok Chan Ha. Enantioselective addition of diethylzinc to aldehydes using 2-dialkyl-aminomethyl-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyls. *Organic Letters*, 2002, vol. 4, no. 21, pp. 3759-3762.
6. Makoto Nakajima, Rika Watanabe, Kazuki Osakama, Midori Sakamoto, Daijiro Takemoto and Kenji Kukita. Dramatic Enantioselectivity Reversal In The Propargylation Of Aldehyde With Alkynyllithium Catalyzed By Dilithium Binaphtholate Derivatives. *Heterocycles*, 2018, vol. 97, pp. 4521-4526.
7. Tomohiro Ueda, Kana Tanaka, Tomonori Ichibakase, Yuya Orito, and Makoto Nakajima. Enantioselective alkylation of carbonyl compounds with trimethoxysilylalkynes catalyzed by lithium binaphtholate. *Tetrahedron*, 2009, vol. 65, no.2. pp. 3-9.
8. Jin-Fei Yang, Rong-Hua Wang, Yin-Xia Wang, Wei-Wei Yao, Qi-Sheng Liu and Mengchun Ye Ligand-Accelerated Direct C–H Arylation of BINOL. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, vol. 55, no. 45, pp. 1-6.
9. Li Wang, Ping-Ping Shou, Si-Ping Wei, Chun Zhang, Shuang-Xun Li, Ping-Xian Liu, Xi Du and Qin Wang Total Synthesis of Chiral Falcarindiol Analogues Using BINOL-Promoted Alkyne Addition to Aldehydes // *Molecules*, 2016, vol. 21, no. 112, pp. 1-12.

