UO‘K: 547.42.284.312.362.384.398.538.662.

ETIL SPIRTI YORDAMIDA AYRIM ATSETILEN DIOLLARINING ODDIY EFIRLARINI SINTEZ QILISH JARAYONI

L.Q. Ablakulov
Chirchiq davlat pedagogika universiteti, Chirchiq, O‘zbekiston
A. Ikramov
Chirchiq davlat pedagogika universiteti, Chirchiq, O‘zbekiston
O.E. Ziyadullayev
Chirchiq davlat pedagogika universiteti, Chirchiq, O‘zbekiston
Favqulodda vazoyatlar vazirligi Akademiyasi, Toshkent, O‘zbekiston
F.Z. Qushbaqov
Chirchiq davlat pedagogika universiteti, Chirchiq, O‘zbekiston
S.M. Raxmatov
Toshkent kimyo texnologiya instituti, Toshkent, O‘zbekiston
E-mail: monokop91@gmail.com

Annotatsiya. Ilk bor turli xil tabiatga ega atsetilen diollarining oddiy efirlarini sintezi o‘rganildi. Oddiy efirlar sintezida katalizator sifatida rux (II) triflat va erituvchi benzol ishtirokida aval sintez qilingan ayrim atsetilen diollarini, etil spirti bilan reaksiyasi yordamida biologik faol bo‘lgan yangi avlod efirlar sintez qilingan. Reaksiya mahsulotining unumiga tanlangan atsetilen diollarining tuzilishi, tabiati va kimyoviy faolligi ta’siri o‘rganilgan. Sintez qilingan oddiy efirlarning ayrim fizik-kimyoviy kataliklari, tuzilishi, tozaligi va tarkibi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida aniqlangan va o‘rganilgan.

Kalit so‘zlar: Atsetilen diollari, etil spirt, nukleofil birikish, reaksiya mexanizmi, oddiy efirlar, mahsulot unimi, rux (II) triflat, brnzol.

Аннотация. Впервые изучен синтез простых эфиров ацетилендиолов различной природы. В синтезе простых эфиров получено новое поколение биологически активных эфиров путем взаимодействия некоторых ацетилендиолов, синтезированных ранее, с этиловым спиртом в присутствии трифлата цинка (II) в качестве катализатора и бензола в качестве растворителя. Изучено влияние структуры, природы и химической активности выбранных ацетилендиолов на выход продукта реакции. С использованием современных физико-химических методов исследования определены и изучены некоторые физико-химические свойства, структура, чистота и состав синтезированных эфиров.

Ключевые слова. Ацетилендиолы, этиловый спирт, нуклеофильное присоединение, механизм реакции, эфиры, выход продукта, трифлат цинка (II), бронзол.

ISSN 3030-3907

Abstract. For the first time, the synthesis of simple ethers of acetylene diols of various natures was studied. In the synthesis of simple ethers, a new generation of biologically active esters was synthesized by reacting some previously synthesized acetylene diols with ethyl alcohol in the presence of zinc (II) triflate as a catalyst and benzene as a solvent. The effect of the structure, nature and chemical activity of the selected acetylene diols on the yield of the reaction product was studied. Some physicochemical properties, structure, purity and composition of the synthesized simple ethers were determined and studied using modern physicochemical research methods.

Key words: Acetylene diols, ethyl alcohol, nucleophilic addition, reaction mechanism, ethers, product yield, zinc (II) triflate, bronzole.

Kirish

Atsetilen diollari molekulasida bir nechta reaksiom markazlar bo‘lganligi va shu markazlar orqali turli organik moddalar, spirtlar, kislatalar, aldegid va ketonlar bilan reaksiyasi natijasida turli tuman organik mahsulotlar sintez qilinadi, masalan spirtlar bilan oddiy efirlar sintezi bu oddiy efirlar, organik kimyoda muhim birikmalar bo‘lib, ular turli xil sanoat va laboratoriya jarayonlarida keng qo‘llaniladi [1-3]. Hozirgi kunda ushbu birikmalar, farmatsevtika, to‘qimachilik, mashinasozlik va lok-bo‘yoq sanoatida keng miqyosda qo‘llaniladi, shuningdek atsetilen diollari molekulasidagi gidroksil guruhidagi harakatchan faol vodorod hamda turli xil tabiatga ega bo‘lgan o‘rinbosarlar va funksional guruhlar borligi xisobiga, atsetilen diollari gidroksil guruhidagi vodorodi hisobiga nukleofil almashinish reaksiyasi ketadi, shuning uchun bunday spirtlar asosida turli xil qimmatbaho organik moddalar sintez qilinmoqda [10, 5-8].

Atsetilen diollari molekulasidagi gidroksil guruhi kuchli nukleofil reagentlar ta’siriga chidamsiz bo‘lib, nukleofillar bilan to‘g‘ridan-to‘g‘ri almashinish reaksiyasi ketadi. Jumladan atsetilen spirtlari gidroksil guruhi elminatsiyasi natijasida elektronlari tanqis bo‘lgan karbakationlar hosil qiladi. Ushbu karbkationlar esa nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishib turli xil yangi turdagi organik birikmalarni sintez qilishga xizmat qiladi [4,9, 11-15].

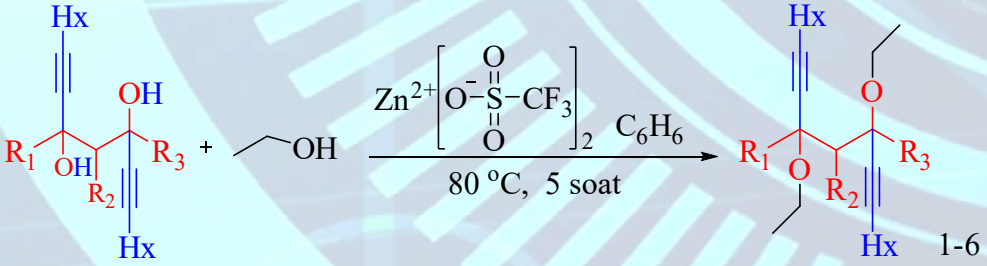
Tajriba qismi: (Namuna sifatida 9,11-dietoksi-9,10,11-trimetilnonadekadiin-7,12 sintezi keltirilmoqda). Reaksiya termik va mexanik mustahkam shaffof shishadan tayyorlangan hajmi 500 ml sig‘imga ega bo‘lgan, tubi yumaloq kolbada amalga oshirildi dastlab kolbaga mexanik aralashtirgich, va ikki shoxli forshtoss o‘rnatib, bitta shoxiga tomizgich varonka, ikkinchisiga esa “lovushka” orqali qaytarma sovutkich o‘rnatib, 80 ^{o}C da suv hammomida amalga oshirildi (hammomga termometr o‘rnatish kerak). Dastlab reaktorga 150 ml erituvchi benzol C_6H_6 solinib ustiga katalizator 72,6 gr (0,2 mol) rux (II) triflat

ISSN 3030-3907

($Zn(OTf)_2$ qo‘shib hona haroratida 60 minut aralashtirilib turiladi va hosil bo‘lgan katalitik sistemaga 77 ml (0,25 mol) 9,10,11-trimetilnonadekadiin-7,12-diol-9,11 qo‘shilib 3 soat aralashtirilib turildi bunda reaktordagi haroarat 80 °C da ushlab turildi. So‘ngra 2 soat davomida 23 ml (0,5 mol) etil spirti tomchilatib turildi. Mahsulot 24 soat davomida tindirilishga qo‘yildi va mahsulot sovuq suv bilan suyultirildi va dietilefir yordamida 3 marta (3×100 ml) ekstraksiya qilindi, so‘ngra quritiuvchi Na_2SO_4 (yoki $CaCl_2$) bilan 10 soat davomida quritildi. Mahsulot filtrlab olinib, vakumli bug‘latgich yordamida erituvchilar ajiratib olindi, so‘ngra xromatografiya kolonkasi orqali eluyentlardan o‘tkazilib, fraksiyalar yupqa qatlamli xromatografiya plastinkasida Rf qiymati aniqlandi. Bunda 79 g 9,11-dietoksi-9,10,11-trimetilnonadekadiin-7,12 (79 %), 6,5 g oraliq mahsulot (6,5%), 4,3 g boshlang‘ich moddalar (4,3%) va 10,2 g qo‘shimcha mahsulotlar (10,2%) unum bilan oddiy efir sintez qilindi. Ushbu metod yordamida **1.** 79% 9,10-dietoksi-9,10-dimetiloktadekadiin-7,11 (Rf=0,52); **2.** 77,4% 9,11-dietoksi-9,11-dimetilnonadekadiin-7,12 (Rf=0,58); **3.** 76% 9,11-dietoksi-9,10,11-trimetilnonadekadiin-7,12 (Rf=0,56); **4.** 75,3% 9,12-dietoksi-9,12-dimetilikozadiin-7,13 (Rf=0,44); **5.** 74,5% 9,11-dietoksi-11-metilnonadekadiin-7,12-tiofenil-9 (Rf=0,37); **6.** 72,6% 9,11-dietoksi-11-triftorometilnonadekadiin-7,12-tiofenil-9 (Rf=0,44) kabi oddiy efirlar sintezi amalga oshirildi.

Reaksiya ximizmi va mexanizimi: Atsetilen diollarida **o**ddiy efirlarni sintez qilishda rux (II) triftormetilsulfonat $Zn(OTf)_2$ va erituvchi benzol (C_6H_6) yordamida etil spirtining nukleofil birikish reaksiyasi mexanizmi keltirilmoqda [16-18].

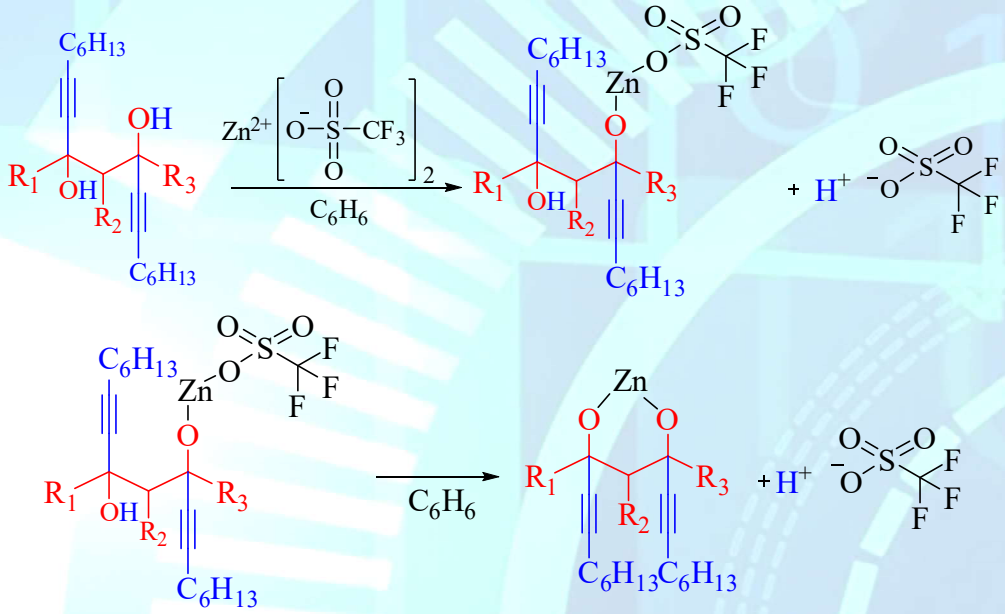
Jarayonning borishida rux (II) triftormetilsulfonat, atsetilen diollidagi (OH) gidroksil guruhiga bosqichma-bosqich ta’sir etib kompleks birikmani xosil qiladi va sistemadagi rux (II) triftormetilsulfonat tuzining kation qismi reagent anioni bilan birikib barqaror nukleofil reagent rux (II) triftormetilsulfonat tuzini va elektrostatik tortishish kuchlari ta’sirida kompleks birikma H^+OTf^- ni hosil qiladi [19].



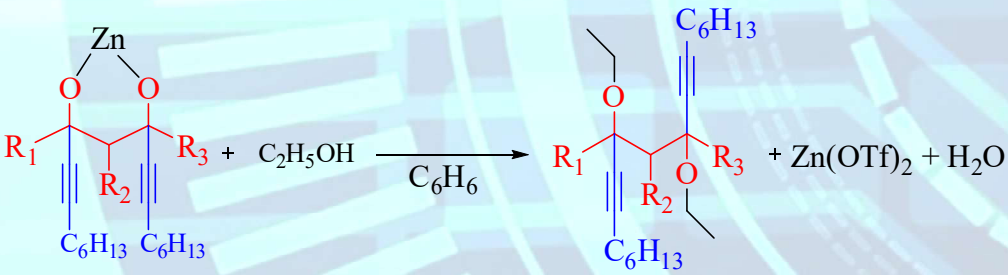
R_1= Me, R_3= Me **(1)**
R_1= Me, R_2= H, R_3= Me **(2)**
R_1= Me, R_2= Me, R_3= Me **(3)**
R_1= Me, R_2= 2H, R_3= Me **(4)**
R_1= Th, R_2= H, R_3= Me **(5)**
R_1= Th, R_2= H, R_3= CF_3 **(6)**

ISSN 3030-3907

Rux (II) triflat atsetilen diollining (OH) gidroksil guruhiga nukleofil birikishining birinchi bosqichda Zn^{2+} ionlari gidroksil guruhiga hujim qilib vadarod atomining xarakatchanligini oshirib vadarodning uzilishiga olib keladi, bu esa o‘z navbatida gidroksil guruhining protonsiz holatini taminlab, nukleofil hujumni kuchaytiradi va protonsiz atsetilen dioli Zn^{2+} ioni bilan ikki bosqichda birikib rux (II) triftormetilsulfonat kompleksi hosil bo‘ladi.



Jarayonning oxirgi bosqichida olingan rux kompleksi etil spirti bilan tasirlashib oddiy efir olindi, rux ioni sistemadagi triftormetasulfonat ioni bilan birikib dastlabki katalitik sistema qayta tiklanadi [20-21].



Olingan natijalar tahlili: Ilk bor $Zn(OTf)_2/C_6H_6$ katalitik sistemasi ishtirokida atsetilen diollariga etil spirit ta’sir ettirib tegishli oddiy efirlar sintezi amalga oshirildi. Sintez qilingan oddiy efirlar unumiga katalizator va boshlang‘ich moddalar, tabiati hamda miqdori, harorat, reaksiya davomiyligi, ta’siri tizimli tahlil qilindi.

Dastlab oddiy efirlarni sintez qilish maqsadida boshlang‘ich moddalar, ya’ni, reagent va substratning mol miqdorlari ta’siri tahlil qilindi 1-Jadval.

ISSN 3030-3907

1-Jadval

Oddiy efirlar unumiga boshlang‘ich moddalar (reagent va substrat) miqdori ta’siri (reaksiya davomiyligi 5 soat, harorat 80 °C, erituvchi C_6H_6)

Reagent va substrat mol miqdori	Oddiy efirlar unimi, %					
	1	2	3	4	5	6
0,25:0,25	57	53	52,4	50,7	49	46
0,25:0,5	**79**	**77,4**	**76**	**75,3**	**74,5**	**72,6**
0,25:0,75	66,8	64,5	63	61,5	52,5	57,9
0,5:0,5	71,4	70,5	68,7	66,4	64,6	63

Jadvaldan ko‘rishimiz mumkinki, 9,10,11-trimetilnonadekadiin-7,12-diol-9,11 miqdori etil spirtiga nisbatan 0,25:0,5 mol miqdorda olinganda oddiy efirlar unimi yuqori chiqishi aniqlandi. Etil spirtining miqdori 9,10,11-trimetilnonadekadiin-7,12-diol-9,11 ga nisbatan ekvivalent miqdorda olinganda 9,10,11-trimetilnonadekadiin-7,12-diol-9,11 ning yetishmovchiligi sababli etil spirti bilan to‘liq reaksiyaga kirisha olmasligi sababli mahsulot unimida pasayish kuzatildi, 9,10,11-trimetilnonadekadiin-7,12-diol-9,11 ning mol miqdorini oshirganimizda, yani 0,25:0,75 mol miqdorda olganimizda reaksiyada ortiqcha miqdorda olingan 9,10,11-trimetilnonadekadiin-7,12-diol-9,11 oksidlanib aldegidlarni hosil qildi va aldegidlar sistemada hosil bo‘lgan oddiy efirlar bilan kondensatsiyalanishi hisobiga mahsulot unimida pasayish kuzatildi. Etil spirtini ortiqcha miqdorda olganimizda ham kondensatsiyalanish jarayoni natijasida oddiy efirlarning unumida pasayish kuzatildi.

Oddiy efirlar unimiga haroratning ta’sirini o‘rganish va muqobil sharoitni aniqlash uchun, reaksiya 50-100 °C interval oralig‘ida olib borildi (2-Jadval). Dastlab jarayon 50 °C da olib borilganda oddiy efir unimi past chiqishi aniqlandi. Sistemadagi haroratni 80 °C ga oshirganimizda katalizatorning selektivligini to‘liq namayon qildi va etil spirtini pratonlab aktivligini oshirib reaksiya tezligini oshirishi hisobiga oddiy efirlar unimi eng yuqori chiqishi kuzatildi. Ammo haroratning 100 °C ga oshirganimizda mahsulot unimida biroz pasayish kuzatildi, bunga sabab hosil bo‘lgan oddiy efirning boshlang‘ich reagent va substratga qisman qayta parchalanishi yoki atsetilen diollari degidratlanishi natijasida efirlar, qisman yeninlarga aylanishining mahsulot unumida pasayish kuzatildi.

ISSN 3030-3907

2-jadval

Mahsulot unumiga harorat va reaksiya davomiyligi ta'siri (erituvchi benzol, katalizator $Zn(OTf)_2$, reagent va substrat mol miqdori 0,25:0,5)

Harorat, °C	Reaksiya davomiyligi, soat	Oddiy efirlar unimi, %					
		1	2	3	4	5	6
50	3	60	58,9	57,4	55	50	42
	5	70,4	65,5	63	60,7	58	55
	7	56	55,4	52	51,6	47	41
80	3	57	53	52,4	50,7	49	46
	5	**79**	**77,4**	**76**	**75,3**	**74,5**	**72,6**
	7	66,8	64,5	63	61,5	52,5	57,9
100	3	46	42,2	40,1	40	37,4	36
	5	55	53	52,5	51	49	45,8
	7	51	50,3	48	45,7	44	41,5

Tanlangan atsetilen diollari oddiy efirlari unumiga reaksiya davomiyligi ham tahlil qilindi va reaksiya davomiyligi 3 dan 7 soat vaqt oralig'ida olib borildi. Reaksiya 80 °C haroratda 5 soatda olib borilganida eng yuqori **1.** 79% **2.** 77,4% **3.** 76% **4.** 75,3% **5.** 74,5% **6.** 72,6% unum bilan sintez qilindi. Reaksiyani 7 soatga oshirganimizda sintez qilingan oddiy efirlarning aktivligi oshishi hisobiga gidrolizlanib qaytadan boshlang'ich moddalarga aylanishi yoki atsetilen diolining degidratlanishidan efirlar, qisman yeninlarga aylanishi mahsulot unumi pasayishiga olib keldi.

Sintez qilingan oddiy efirlarining tozaligi, tarkibi, tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalari zamonaviy IQ-, ^{1}H-YaMR, ^{13}C-YaMR spektroskopiya, mass spektrometriya, xromatografik (YQX, KX), kvant-kimyoviy va boshqa fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida o'rganildi. Tadqiqot natijalari yordamida sintez qilingan oddiy efirlar tarkibi hisoblandi va aniqlandi 3-jadval.

3-jadval

Sintez qilingan oddiy efirlarining element tahlili natijalari

Oddiy efirlar	Buritto formulasi	Molekulyar massasi, g/mol	Tahlil natijalari	Elementlar nomi va tahlili				
				C	H	O	S	F
1	$C_{24}H_{42}O_2$	362,59	Hisoblangan	78,8	11,81	8,6	-	-
			Aniqlangan	79,5	11,67	8,83	-	-

ISSN 3030-3907

2	$C_{25}H_{44}O_2$	376,62	Hisoblangan	81,7	9,3	9,46	-	-
			Aniqlangan	79,66	11,78	8,5	-	-
3	$C_{26}H_{46}O_2$	390,64	Hisoblangan	79,44	10,52	9,35	-	-
			Aniqlangan	79,94	11,87	8,19	-	-
4	$C_{26}H_{46}O_2$	390,64	Hisoblangan	79,54	11,32	8,35	-	-
			Aniqlangan	79,94	11,87	8,19	-	-
5	$C_{28}H_{44}O_2S$	444,71	Hisoblangan	75,87	9,43	7,20	7,18	-
			Aniqlangan	75,62	9,97	7,19	7,2	-
6	$C_{28}H_{41}O_2SF3$	498,69	Hisoblangan	67,9	8,10	6,97	6,76	11,54
			Aniqlangan	67,43	8,29	6,42	6,43	11,43

Xulosalar

Ilk bor $Zn(OTf)_2/C_6H_6$ katalitik sistemi yordamida ayrim atsetilen diollarini etil spirti ishtirokida oddiy efirlarni sintez qilishning eng optimal usuli tadqiq qilindi.

Olib borilgan tadqiqot natijalariga asosida, atsetilen diollari sintez qilish jarayoni $Zn(OTf)_2/C_6H_6$ katalitik sistema yordamida C_6H_6 eritmasida, 5 soat davomida, 80 ^oC haroratda olib borilganda mahsulot unumi yuqori chiqishi aniqlandi va jarayon uchun eng muqobil sharoit qilib tanlandi.

Mahsulot unumiga boshlang‘ich moddalar va katalizator miqdori, reaksiya davomiyligi va haroratning tasiri o‘rganildi hamda sintez qilingan birikmalarning ayrim xususiy kattaliklari aniqlandi, va tegishli ravishda oddiy efirlar **1.** 79% **2.** 77,4% **3.** 76% **4.** 75,3% **5.** 74,5% **6.** 72,6% unim bilan sintez qilindi.

ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Tsuji, H., Kawatsura, M. Transition-Metal-Catalyzed Propargylic Substitution of Propargylic Alcohol Derivatives Bearing an Internal Alkyne Group //Asian Journal of Organic Chemistry, 2020, Volume 9, Issue 12, pp. 19241941.

2. Noelia Velasco, Anisley Suárez, Fernando Martínez-Lara, Manuel Angel Fernández-Rodríguez, Roberto Sanz and Samuel Suárez-Pantiga From Propargylic

ISSN 3030-3907

Alcohols to Substituted Thiochromenes:gemDisubstituent Effect in Intramolecular Alkyne Iodo/hydroarylation // Journal of Organic Chemistry, 2021, Volume 86, pp. 7078-7091.
3. Hongwei Qian, Dayun Huang, Yicheng Bi, Guobing Yan. 2-Propargyl Alcohols in Organic Synthesis // Advanced Synthesis and Catalysis, 2019, Volume 361, Issue 14, pp. 3240-3280.
4. Roy, R., Saha, S. Scope and advances in the catalytic propargylic substitution reaction // RSC Advances, 2018, Volume 8, Issue 54, pp. 31129-31193.
5. Xian-Rong Song, Ruchun Yang, Qiang Xiao Recent Advances in the Synthesis of Heterocyclics via Cascade Cyclization of Propargylic Alcohols // Advanced Synthesis and Catalysis, 2020, Volume 363, Issue 4 pp. 852-876.
6. S.Puri. Oxygen as a Heteroatom in Propargylic Alcohols: Reactivity, Selectivity, and Applications // Chemistry Select, 2020, Volume 5, Issue 31, pp. 9866-9877.
7. Nishibayashi Y. Transition-Metal-Catalyzed Enantioselective Propargylic Substitution Reactions of Propargylic Alcohol Derivatives with Nucleophiles // Synthesis, 2012, Volume 44, pp. 489-503.
8. Alkhaleeli, D.F., Baum, K.J., Rabus, J.M., Bauer, E.B. Etherification reactions of propargylic alcohols catalyzed by a cationic ruthenium allenylidene complex // Catalysis Communications, 2014, Volume 47, pp. 45-48.
9. Sekiguchi, S., Akagi, M., Naito, J., Yamamoto, Y., Taji, H., Kuwahara, S., Harada, N. Synthesis of Enantiopure Aliphatic Acetylene Alcohols and Determination of Their Absolute Configurations by1H NMR Anisotropy and/or X-ray Crystallography // European Journal of Organic Chemistry, 2008, Volume 13, pp. 2313-2324.
10. M.G.Veliev, O.A.Sadygov, N.A.Mamedova, S.A.Mustafaev Esterification of Petroleum Naphthenic Acids with Acetylenic Alcohols // Petroleum Chemistry, 2009, Volume 49, No. 3, pp. 229-234.
11. Содиков М.К., Хужаназарова С.Р., Тургунов Э. Синтез простых и сложных эфиров ацетиленовых спиртов // Universum: химия и биология, 2021. №7(85), С. 85-90.
12. Shaibakova, M.G., Titova, I.G., Ibragimov, A.G. Aminomethylation of acetylene alcohols and their esters with gem-diamines catalyzed by complexes of d-transition and rare-earth metals // Russian Journal Organic Chemistry, 2011, №47, pp. 161-167.
13. S.B.Samatov, S.S.Abduraxmanova, O.E.Ziyadullayev, A.Ikramov, L.K.Ablakulov. Ayrim karbon kislotalar va aromatik atsetilen spirtlarining eterifikatsiya reaksiyasi // Qo‘qon davlat pedagogika instituti ilmiy xabarnomasi, 2022, 2633 б.

ISSN 3030-3907

14. Ziyadullaev O.E., Yusupova L.A. Aromatik asetilen spirtlarining to‘yinmagan karbon kislotalar bilan eterifikatsiya reaksiyasi // Kimyo va kimyo texnologiyasi, 2013, № 2. 26-30 б.
15. Дахнави Э.М., Елеманова Г.Г., Черкунов Э.В. Этерификация спиртов карбоновыми кислотами. Казань.: Технолог, 2008. С. 128.
16. Валиев М.Г., Садыков Н.А., Мамедова Н.А., Мустафаев С.А. Этирификация ацетиленовые спиртами нефтяных нафтеновых кислот // Нефтехимия, 2009, Т.49, №10, С. 247-252.
17. Boytemirov O.E., Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Samatov S.B., Ikramov A., Qo’shbaqov F.Z. Synthesis of vinyl ethers of some acetylene alcohols // VI North Caucasus organic chemistry symposium, 2022, Ставропол, с. 154.
18. Ziyadullayev O.E., Jo’rayev O.E., Mirxamitova D.X. Ketonlar asosida neft mikroorganizmlarga qarshi ingbitorlar yaratish va ularni sintez qilish texnologiyasi // Kimyo va kimyo texnologiyasi, 2012, № 4. – 45-47 б.
19. Boytemirov O.E., Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Samatov S.B., Ikramov A., Qo’shbaqov F.Z. Synthesis of vinyl ethers of some acetylene alcohols // VI North Caucasus organic chemistry symposium, 2022, Ставропол, с. 154.
20. Абдурахманова С.С., Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.Қ., Тиркашева С.И., Саматов С.Б. Юқори асосли каталитик система ёрдамида нефт саноати биокоррозисига қарши ингибиторлар синтези // Республиканской научно-технической конференции “Инновационные разработки в сфере науки, образования и производства-основа инвестиционной привлекательности нефтегазовой отрасли”, Ташкент, 2019. − С. 323-328.
21. Зиядуллаев О.Э., Икрамов А.И., Нурманов С.Э., Мирхамитова Д.Х., Мавлоний М.Э. Реакции ароматических ацетиленовых спиртов с некоторыми ненасыщенными карбоновыми кислотами // II-nd International Kazakhstan-Russian Conference on Chemistry and Chemical Engineering.− Karaganda: Kazakhstan, 2012. Vol. 1. – P. 377-380.

ISSN 3030-3907