



Qo‘qon DPI

ILMIY XABARLAR

№ 2/2024

Qo‘qon DPI.

Ilmiy xabarlar



Кокандский ГПИ.

Научный вестник

№2/2024

Qo‘qon DPI. Ilmiy xabarlar 2024 2-som

<p>УЎК 5/9(08) КБК 72я5 К 99</p> <p>MUASSIS: Qo‘qon davlat pedagogika instituti Qo‘qon DPI. ILMIY XABARLAR-NAUCHNYIY VESTNIK. Кокандский ГПИ. Jurnal bir yilda to‘rt marta chop etiladi. O‘zbekiston Respublikasi Prezidenti Administratsiyasi huzuridagi Axborot va ommaviy kommunikatsiya agentligida 2020-yil 9-iyulda 1085 raqam bilan ro‘yxatga olingan. Jurnaldan maqola ko‘chirib bosilganda, manba ko‘rsatilishi shart. Bosishga ruxsat etildi: 2024-yil 29-iyun Qog‘oz bichimi: 60x84 1/8 Ofset bosma, Ofset qog‘oz. Adadi: 100 nusxa Buyurma №250 Muqova dizayni va original maket Qo‘qon DPI tahririyat-nashriyot bo‘limida tayyorlangan. “Poliraf Super Servis”MCHJ bosxonasida chop etildi. Manzil: Farg‘ona shahar, Aviasozlar ko‘chasi 2-uy. “Qo‘qon DPI.Ilmiy xabarlar” ilmiy jurnali OAK Rayosatinining 2021-yil 31-martdagi qarori bilan OAK ilmiy nashrlar ro‘yxatiga kimyo, biologiya, filologiya, tarix hamda 2023-yil 5-maydagi №337/6 sonli Rayosat qarori bilan Pedagogika fan tarmoqlari bo‘yicha milliy nashrlar sifatida kiritilgan. Tahririyat manzili: 150700, Qo‘qon shahar, Turon ko‘chasi, 23-uy. Tel.: (0373) 542-38-38. Сайт: www.kspi.uz journal.kspi.uz ISBN: 978-9943-7182-7-2 “CLASSIC” nashriyoti 2024</p>	<p>Bosh muharrir: Qo‘qon davlat pedagogika instituti rektori D.Sh.Xodjayeva Mas’ul muharrirlar: Ilmiy ishlar va innovatsiyalar bo‘yicha prorektor N.S.Jurayev Xalqaro hamkorlik bo‘yicha prorektor N.A.Kadirova Mas’ul muharrir yordamchisi: Ilmiy-tadqiqotlar, innovatsiyalar va ilmiy pedagogik kadrlar tayyorlash bo‘limi boshlig‘i I.M.Rasulov Nashr uchun mas’ul: O.Y.To‘xtasinova- filologiya fanlari nomzodi, dotsent</p> <p>TABIIY FANLAR И.И.Гибадуллина, кандидат биологических наук, (РФ) Sh.S.Nomozov, texnika fanlari doktori, professor, akademik (O‘ZB) V.U.Xo‘jayev, kimyo fanlari doktori, professor (O‘ZB) I.R.Asqarov, kimyo fanlari doktori, professor (O‘ZB) A.A.Ibragimov, kimyo fanlari doktori, professor (O‘ZB) S.F.Aripova, kimyo fanlari doktori, professor (O‘ZB) Sh.V.Abdullayev, kimyo fanlari doktori, professor (O‘ZB) B.Yo.Abduganiyev, kimyo fanlari doktori, professor (O‘ZB) A.E.Kuchboyev, biologiya fanlari doktori, professor (O‘ZB) M.T.Isog‘aliyev, biologiya fanlari doktori, professor (O‘ZB) V.Yu.Isaqov, biologiya fanlari doktori, professor (O‘ZB) T.O.Turginov, biologiya fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD), dotsent (O‘ZB) A.M.Gapparov, kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD), dotsent (O‘ZB) I.I.Oxunov, kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) (O‘ZB) O.A.Turdiboyev, biologiya fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD), dotsent (O‘ZB) G‘.M.Ochilov, kimyo fanlari nomzodi, professor (O‘ZB) B.No‘monov, texnika fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD), dotsent (O‘ZB) M.Madumarov, biologiya fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD), dotsent (O‘ZB)</p> <p>FILOLOGIYA FANLAR Huseyin Baydemir filologiya fanlari doktori, professor, (TR) И.А.Киселёва, доктор филологических наук, профессор (РФ) В.В.Борисова, доктор филологических наук, профессор (РФ) К.А.Поташова, кандидат филологических наук, доцент (РФ) Э.Р.Ибрагимова, кандидат филологических наук, доцент (РФ) S.Muhamedova, filologiya fanlari doktori, professor (O‘ZB) G.Islailov, filologiya fanlari nomzodi, dotsent (O‘ZB)</p> <p>IJTIMOY FANLAR Л.Г.Насырова, кандидат исторических наук, доцент (РФ) З.В.Галлямова, кандидат исторических наук, доцент (РФ) D.N.Abdullayev, tarix fanlari doktori (DSc), dotsent (O‘ZB) M.Rahimov, tarix fanlari doktori (DSc), dotsent (O‘ZB)</p> <p>PEDAGOGIKA FANLAR Р.Ф.Ахтариева, кандидат педагогических наук, доцент (РФ) Н.Н.Масленникова, кандидат педагогических наук, доцент (РФ) Л.А.Максимова, кандидат педагогических наук, доцент (РФ) Х.И.Ibragimov, pedagogika fanlari doktori, professor, akademik (O‘ZB) B.X.Xodjayev, pedagogika fanlari doktori, professor (O‘ZB) B.S.Abdullayeva, pedagogika fanlari doktori, professor (O‘ZB) N.A.Muslimov, pedagogika fanlari doktori, professor (O‘ZB) N.M.Egamberdiyeva, pedagogika fanlari doktori, professor (O‘ZB)</p>
---	--

MUNDARIJA**TABIY FANLAR**

Molekulasida geteroatom saqlagan atsetilen spirtlarini oksidlash asosida ketonlar sintezi	
M.K.Saliyeva, O.E.Ziyadullayev, G.Q.Otamuxamedova.....	8
Species diversity and ecology of leeches (hirudinea) of sutli-bulok spring, ferghana valley	
F.U.Umarov, Kh.Kh.Solijonov, Z.Izzatullayev, A.Pazilov.....	19
Atsetilen spirtlarini 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(OiPr)₄/Et₂Zn katalitik sistemasida sintez qilish usuli	
O.E.Ziyadullayev, G.Q.Otamuxamedova, F.Z.Qo‘shboqov, O.E.Boytemirov.....	27
Kimyodan 7-sinf o‘quvchilarining ijodiy qobiliyatlarini rivojlantirish orqali ularda amaliy kompetensiyani shakllantirish	
A.M.Jumanov.....	40
Artishok (cynara scolymus l.) Va qushqo‘nmas (silybum marianum l.) O‘simliklarining antioksidantlik faolligini aniqlash	
I.R.Asqarov, M.M.Mo‘minov, S.A.Rustamov, M.A.Yusupov.....	51
Farg‘ona vodiysi degradasiyaga uchragan tuproqlarida sianoprokariotlarning (cyanoprocaryota) rivojlanish ko‘rsatkichlari	
I.T.Do‘smatova, Yu.A.To‘xtaboeva.....	58
Yapon saforasi va lupin o‘simliklarining aralashmasi tarkibidagi flavonoidlar miqdorini aniqlash	
I.R.Asqarov, S.A.Mamatqulova, Ch.Abdujabborova.....	69
Определение общего количества полисахаридов в отходах шелкопряда	
H.YO.Caidaahmedova, X.A.Maъmurov.....	76
Yapon saforasi va lupin o‘simliklarining aralashmasi tarkibidagi aminokislotalar miqdorini aniqlash	
I.R.Asqarov, S.A.Mamatqulova, Ch.Abdujabborova.....	83
Qoraqalpog‘iston xalq tabobatida ishlatiladigan dorivor o‘simliklar	
G. Abdiniyazova	90

IJTIMOY FANLAR

O‘zbekistonda mustaqillikning dastlabki yillarda aholini ijtimoiy himoyalash jarayoni tarixiga oid mulahazalar	
E.A.Rahmonov.....	99
“Harbiy kommunizm” sharoitida turkiston assr qishloq xo‘jaligida soliq va majburiyatlar	
Sh.A.Toshmatov.....	109
Temuriylar davri tabiiy jarayonlarining muhim atributi va ijtimoiy-madaniy hayotga ta’siri	
O.B.Abdunosirova.....	119
XX asrning 80-yillarda sanoat sohasidagi muammolar va ularning sabablari (andijon viloyati misolida)	
O.B.Bozorov.....	127
Turkistonda qozilarning o‘troq va ko‘chmanchi aholini boshqaruviga oid meyo‘riy talablar tarixidan	
K.S.Karimov	133

**ATSETILEN SPIRTLARINI 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(O*i*Pr)₄/Et₂Zn
KATALITIK SISTEMASIDA SINTEZ QILISH USULI**

**МЕТОД СИНТЕЗА АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ В
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ
3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(O*i*Pr)₄/Et₂Zn**

**METHOD OF SYNTHESIS OF ACETYLENE ALCOHOL IN
3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(O*i*Pr)₄/Et₂Zn CATALYTIC SYSTEM**

O.E.Ziyadullayev

Chirchiq davlat pedagogika universiteti,

Ilmiy ishlar va innovatsiyalar bo‘yicha prorektori, kimyo fanlari doktori

G.Q.Otamuxamedova

Chirchiq davlat pedagogika universiteti,

Ilmiy-tadqiqot, innovatsiyalar va ilmiy pedagogik kadrlar tayyorlash
bo‘limi boshlig‘i, kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD)

F.Z.Qo‘shboqov

Chirchiq davlat pedagogika universiteti, mustaqil izlanuvchisi

O.E.Boytemirov

Chirchiq davlat pedagogika universiteti, mustaqil izlanuvchisi

Annotatsiya. Ushbu ishda 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(O*i*Pr)₄/Et₂Zn katalitik sistemasi yordamida fenilatsetilen va molekulasida alifatik, aromatik, siklik va geterotsiklik o‘rinbosarlar saqlagan ketonlar asosida atsetilen spirtlari sintez qilish usuli ishlab chiqilgan. Ketonlar molekulasi dagi radikallar tabiatining mahsulot unumiga ta’siri asosida atsetilen spirtlarining hosil bo‘lish samadorlik qatori aniqlangan. Qo‘llanilgan kompleks katalitik sistema uchun eng muqobil sharoit topilgan va reaksiya mexanizmlari taklif etilgan. Sintez qilingan birikmalarning tuzilishi, tozaligi va tarkibi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida isbotlangan.

Kalit so‘zlar. Fenilatsetilen, alifatik, aromatik, siklik va geterotsiklik ketonlar, nukleofil birikish, katalitik sistema, erituvchi, reaksiya mexanizmi, mahsulot unumi.

Аннотация. В данной работе разработан метод синтеза ацетиленовых спиртов на основе фенилацетилена и кетонов, содержащих алифатические, ароматические, циклические и гетероциклические заместители, с использованием каталитической системы $3,3'\text{-Ph}_2\text{BINOL-}2\text{Li/Ti(O}^{\prime}\text{Pr})_4/\text{Et}_2\text{Zn}$. На основании влияния природы радикалов в молекуле кетона на выход продукта определен ряд получения ацетиленовых спиртов. Найдены наиболее альтернативные условия и предложены механизмы реакции для используемой комплексной каталитической системы. Строение, чистота и состав синтезированных соединений доказаны современными физико-химическими методами исследования.

Ключевые слова. Фенилацетилен, алифатические, ароматические, циклические и гетероциклические кетоны, нуклеофильное присоединение, каталитическая система, растворитель, механизм реакции, выход продукта.

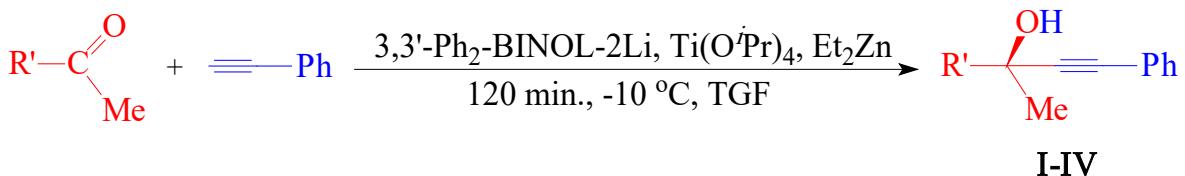
Annotation. A method of synthesizing acetylene alcohols based on phenylacetylene and ketones containing aliphatic, aromatic, cyclic and heterocyclic substituents was developed using the catalytic system of $3,3'\text{-Ph}_2\text{BINOL-}2\text{Li/Ti(O}^{\prime}\text{Pr})_4/\text{Et}_2\text{Zn}$ in this work. Based on the influence of the nature of the radicals in the molecule of ketones on the yield of the product, the series of production of acetylene alcohols has been determined. The most alternative conditions for the used complex catalytic system were found and reaction mechanisms were proposed. The structure, purity and composition of the synthesized compounds have been proven using modern physico-chemical research methods.

Key words: Phenylacetylene, aliphatic, aromatic, cyclic and heterocyclic ketones, nucleophilic coupling, catalytic system, solvent, reaction mechanism, product yield.

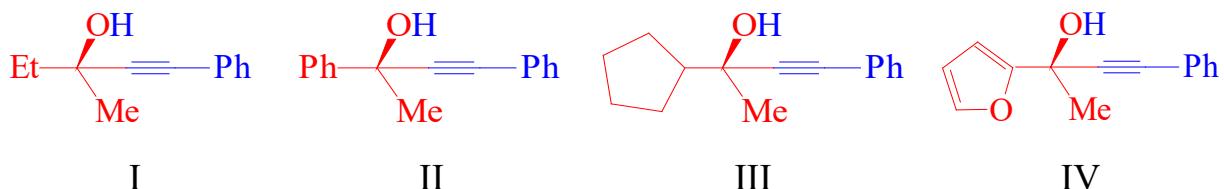
KIRISH. Bugungi kunda dunyoning rivojlangan mamlakatlarida biologik faol alifatik, aromatik va siklik atsetilen spirlari hamda ularning hosilalarini sintez qilishning yangi texnologiyalarini ishlab chiqishga yo‘naltirilgan tizimli tadqiqotlar

olib borilmoqda [1-6]. Dunyo olimlari tomonidan molekulasida karbonil guruhi saqlagan birikmalarni enantioselektiv alkinillash orqali atsetilen spirtlari sintez qilish jarayonida kompleks katalitik sistemalardan foydalanilmoqda [7-11]. Jumladan, Lin Pu uning ilmiy jamoasi tomonidan 1,1'-bi-2-naftol ((S)-BINOL) va titan tetraizopropil oksidi ($Ti(O^iPr)_4$) asosida tayyorlangan kompleks katalitik sistema yordamida benzaldegid va uning hosilalarining terminal alkinlar ishtirokida enantioselektiv alkinillash reaktsiyalari o‘rganilgan. Jarayon xona haroratida, 4 soat davomida turli xil erituvchilar, jumladan TGF, PhMe yoki dixlormetan eritmalarida olib borilganda minimum 92%, dietilefirdan foydalanilganda maksimum 71-81% unum bilan atsetilen spirtlari sintez qilingan hamda qo‘sishimcha mahsulot sifatida ikkilamchi to‘yingan spirtlarning hosil bo‘lishi aniqlangan [12-13]. B.M.Trost terminal alkinlarning alifatik, aromatik va α , β -to‘yinmagan aldegidlarga nukleofil birikishi asosidagi asimetrik alkinillash reaktsiyalari o‘rganilgan. Jarayon simmetrik Zn-ProPhenol ishtirokida toluol eritmasida 8-24 soat davomida 4 °C haroratda boshlang‘ich moddalar ekvivalent miqdorda olinganda xiral atsetilen spirtlari 99% gacha unum bilan sintez qilingan [14]. Cu(II)/bisgidroksamik kislota/Barton asosidan iborat kompleks katalitik sistema yordamida imidlarni alkiniltriformetilketonlarga aldol birikishi natijasida molekulasida triformetil guruhi saqlagan uchlamchi propargil spitlari sintezi 96% gacha unum bilan amalga oshirilgan. Anti/sin birikish mahsulotlari miqdori ajratilgan [15].

TADQIQOT OB’YEKTI VA PREDMETI. Ilk bor 3,3'-difenilbinaftolat dilitiy (3,3'-Ph₂BINOL-2Li), titan tetraizopropilosid va dietilruh ($ZnEt_2/Ti(O^iPr)_4$) asosida tayyorlangan katalitik sistema yordamida metiletiketon, atsetofenon, metilsiklopentiketon va metilfuriketonlarning fenilatsetilen ishtirokida alkinillash reaktsiyasi orqali mos ravishdagi atsetilen spirtlari- 3-metil-1-fenilpentin-1-ol-3 (I), 2,4-difenilbutin-3-ol-2 (II), 2-siklopentil-4-fenilbutin-3-ol-2 (III), va 2-(furanyl-2)-4-fenilbutin-3-ol-2 sintez qilindi (IV). Reaksiya sxemasi adabiyot manbaalari asosida quyidagicha taklif etildi [16-19].



R = Me, R' = Me (I); R = Me, R' = Ph (II); R = Me, R' = c Pt (III); R = Me, R' = Fr (IV).



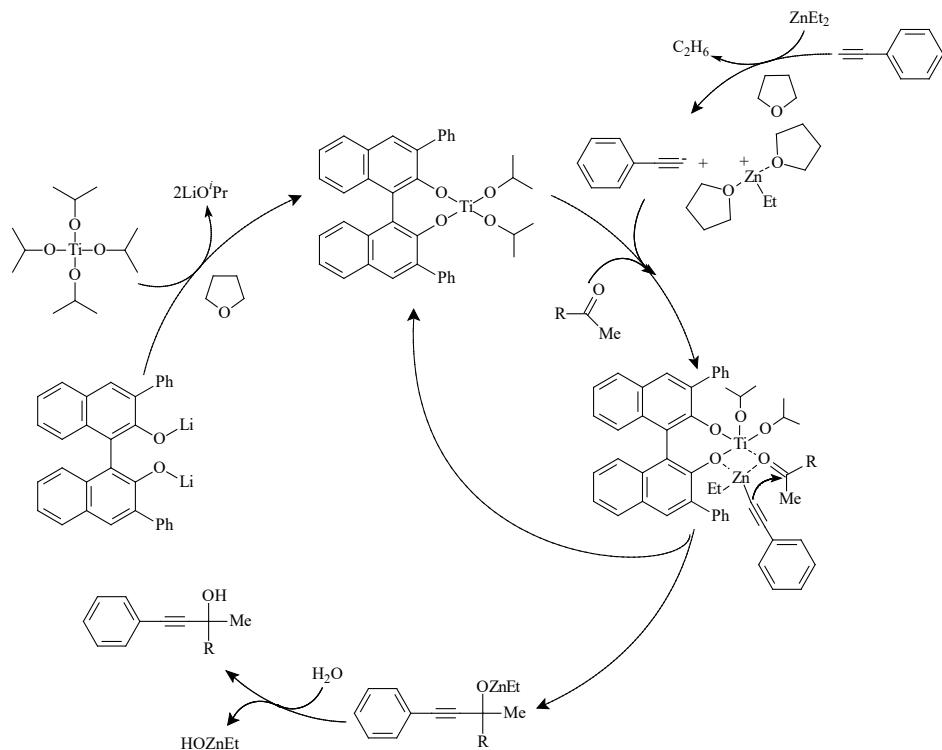
TADQIQOTNING EKSPERIMENT (TAJРИBA) QISMI

Na’munan sifatida 3-metil-1-fenilpentin-1-ol-3 sintezi keltirilmoqda. Na’munan sifatida 2-metil-4-fenilbutin-3-ol-2 sintezi keltirilmoqda. Reaksiya shaffof shishali hajmi 2000 ml bo‘lgan to‘rt og‘izli kolbaga (Borosilicate glass 3.3, Metric 300 mm/29/32 markali) qaytarma sovutkich (Allihn, Isolab, DIN 12581, 400mm/29/32 markali), tomizgich voronka (DURAN firm, Linz 250ml/29/32 markali), termometr (DIN, Mercury, 8-9 mm, -10/+100 markali), aralashtirgich (EUROSTAR 20, 150-6000 rpm, 50-60 Hz markali) o‘rnatilgan sistemada amalga oshiriladi. Dastlab xona haroratida 3,3'-Ph₂BINOL-2Li (90 mg, 0,2 mmol)ning 1 ml TGF dagi eritmasiga titan tetraizopropilosid (0,45 ml, 1,5 mmol) qoshiladi va 15 minut davomida aralashtirgich yordamida muntazam aralashtirilib kompleks katalitik sistema tayyorlanadi. Reaktorga fenilatsetilen (165 ml, 1,5 mmol) va dietilruxning (2 M) toluoldagi eritmasi 15 minut davomida -10 °C haroratda to‘xtovsiz bir maromda aralashtiriladi. So‘ng avvaldan tayyorlangan katalitik kompleks tomizgichli voronka yordami tomchilatib gomogen eritmaga 15 minut davomida -10 °C haroratda qo‘sildi. Reaktorga tomizgichli voronka yordamida metiletiketon (89 ml, 1 mmol) -10 °C haroratda uzlusiz ravishda aralashtirib turgan holatda qo‘siladi. Reaktordagi harorat suyuq azot yordamida nazorat qilinadi, substrat, reagent, katalizator va erituvchidan iborat komponentlar reaktorga to‘liq berilgandan so‘ng aralashma davriy ravishda -10 °C haroratda bir maromda 90 minut davomida

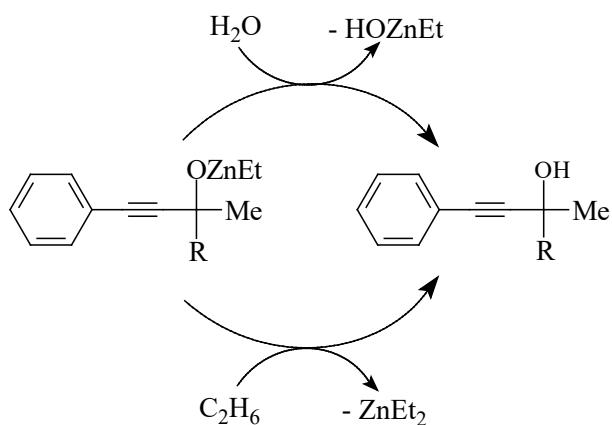
aralashtirib turiladi. Reaksiya 5 ml 5% li gidroxlorid kislota eritmasi bilan to‘xtatiladi. So‘ng organik va anorganik qatlam suv (3×100 ml) bilan gidroliz qilinadi va organik qatlam ajratib olinadi, suvli qatlim etilatsetat (2×5 ml) bilan 3 marta ekstraksiya qilinadi. Organik qatlam Na_2SO_4 bilan quritiladi. Erituvchi TGF oddiy sharoitda haydab olinadi va qolgan mahsulotni silikagel 60 kolonkali xromatografiyada 20% li etilatsetat-geksan elyuent bilan kolonkali xromatografiyada tozalandi. Natijada 90% unum bilan 3-metil-1-fenilpentin-1-ol-3 (235 mg) sintez qilindi.

OLINGAN NATIJALAR TAHLILI. Jarayonda dastlab tetragidrofuran eritmasida katalizator sifatida tanlangan yuqori termik chidamli $\text{Ti(O}^{\prime}\text{Pr)}_4$ va uning faolligini kuchaytiruvchi komponent- 3,3'-Ph₂-BINOL-2Li ta’sirlashib uzoq vaqt faolligini saqlab turuvchi, stabil katalitik komponentni hosil qilinadi. Bunda $\text{Ti(O}^{\prime}\text{Pr)}_4$ tarkibidagi 2 molekula izopropiloksid radikali 3,3'-Ph₂-BINOL-2Li molekulasi tarkibidagi 2 molekula litiy atomi bilan tasirlashib, 2 molekula litiy izopropiloksid va 3,3'-Ph₂-BINOL va $\text{Ti(O}^{\prime}\text{Pr)}_2$ dan iborat faol katalitik sistema hosil qiladi. Dietilrux ta’sirida dastlab fenilatsetilen molekulasida π -kompleks hosil bo‘ladi, tetragidrofuran dietilrux molekulasi karbaktionni solvatlab, etil karbanioni fenilatsetilenning *sp* gibriddlangan uglerod va harakatchan vodorod bilan hosil qilgan σ bog‘ning oson uzilishiga natijada sistemada etan hosil bo‘lishiga zamin yaratadi. Rux etilat kabkationi deprotonlangan fenilatsetilen anioni bilan ta’sirlashib, kuchli nukleofil reagentni hosil qiladi. Jarayonni keyingi bosqichida ushbu oraliq ionlar ta’sirlashuvidan hosil bo‘lgan fenilatsetilenid 3,3'-Ph₂-BINOL va $\text{Ti(O}^{\prime}\text{Pr)}_2$ dan iborat kompleks tuz molekulasi ta’sirida tanlangan elektofil reagent- keton molekulasiidagi elektron zichligi tanqis bo‘lgan karbonil guruhi uglerodiga nukleofil hujum qilib murakkab modifikatsiyali komponentni hosil qiladi. Bunda kompleks tarkibidagi ruxning elektron zichligi, elektromanfiyligi yuqori bo‘lgan kislород томонга сильгани сабабли, системада нуклеофил реагент (атсетилен аниони) миқдорини оширади. Натижада реаксиyaning borishi tezlashadi. Oxirgi bosqichda substrat tarkibidagi karbonil guruhining π bog‘i uzilib, sp^2 gibriddlangan uglerod sp^3 gibriddlanishga o‘tadi va yangi C–C bog‘ hosil bo‘lishi hisobiga dastlab oraliq faol

birikma- atsetilen spirtining ruxetilli alkogolyati, so‘ngra gidrolizlanish natijasida mos ravishdagi atsetilen spirti hosil bo‘ladi. Bunda oraliq komponent miqdori qancha ko‘p miqdorda hosil bo‘lishi, mahsulot hosil bo‘lish samaradorligining shuncha ortishiga xizmat qilishi aniqlandi.



Katalizat tarkibidagi atsetilen spirtining ruxetilli alkogolyati bir vaqtning o‘zida ham gidrolizga uchraydi, ham sistemadagi etan bilan qisman ta’sirlashadi, reaksiya natijasida HOZnEt va atsetilen spirtini hosil qiladi.

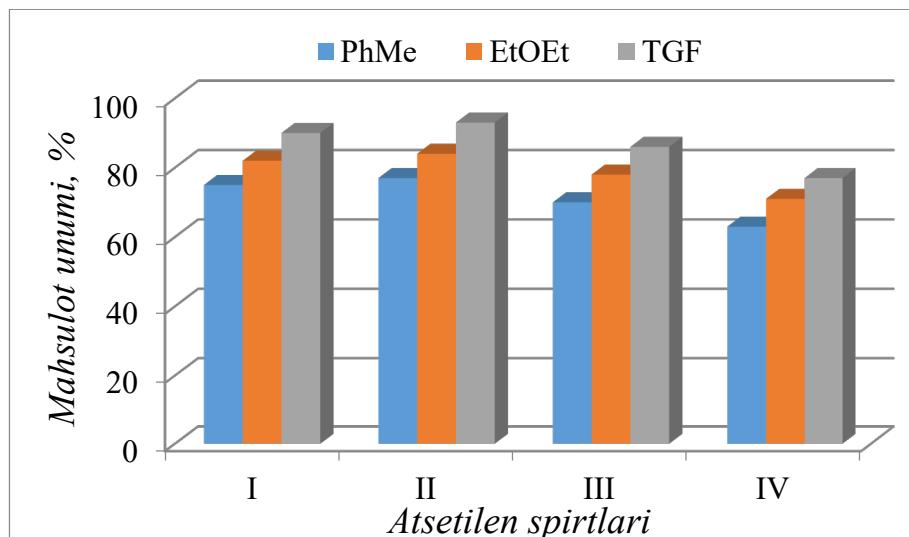


Atsetilen spirtlarining unumiga reaksiya davomiyligi, harorat, erituvchi va katalizator tabiatи va miqdori hamda boshlang‘ich moddalar mol miqdori ta’siri tizimli ravishda tadqiq qilindi.

Dastlab mahsulot unumiga erituvchi tabiatiga ta’siri tahlil qilindi (1-rasm). Bunda etinillash jarayoni reagentning kation qismini solvatlab, karbanion nukleofilligini oshiruvchi aproton erituvchilar- dietilefir (Et_2O), toluol (PhMe) va tetragidrofuran (TGF) eritmalarida olib borilganda jarayon selektivligi reaksiya TGF eritmasida yuqori bo‘lib, atsetilen spirlari maksimum hosil bo‘lishi kuzatildi. Tahlil natijalariga ko‘ra TGF 3,3'- Ph_2BINOL -2Li/ $\text{Ti}(\text{O}'\text{Pr})_4$ / Et_2Zn katalitik sistemada nukleofil birikish reaktsiyasi uchun kuchli ishqoriy muhitni hosil qilish hisobiga sistemadagi metall kationlarni oson solvatlab, nukleofil reagentning substrat bilan o‘zaro to‘qnashuvlar sonini keskin oshirishi hisobiga mahsulot unumi yuqori chiqishi aniqlandi (1-Rasm). Ushbu jarayon quyidagicha izohlandi:

- TGFning Et_2Oga nisbatan dielektrik doimiyligi ($7,5 > 4,5$) va qutblanuvchanligi ($1,63 > 1,17$) nisbatan yuqori bo‘lganganligi sababli reaksiya muhitning qutbliligi yuqori bo‘lishi sistemada faol ionlar (karbkation va karbanionlar) hosil bo‘lishiga zamin yaratadi, ya’ni ion juftni ionlarga ajratishi oson bo‘ladi. Bu esa reaksiya tezlik konstantasini ortishiga va nukleofil reagentning substrat bilan to‘qnashuvlar sonining ortishi natijasida реакция селективности ошириб mahsulot unumining o‘sishiga olib keldi;
- TGF katalitik sistema oson erib, nukleofil reagent va elektrofil substratning faollanish energiyasiga ega bo‘lishida qulay gomogen katalitik muhit yaratib berdi, ya’ni kompleks katalitik sistemaning barqarorligini ta’minlab nukleofil reagentning karbkation qismini kuchli solvatlab, elektrofil molekulasidagi π bog‘ning uzilib yangi bog‘ hosil qilishiga zamin yaratadi;
- Et_2O va TGFning molekulasida o‘zida taqsimlanmagan elektron juft saqlagan yuqori elektromanfiy kislород atomi mavjud. Et_2Oda ushbu kislородning taqsimlanmagan jufti tekislikda taqsimlangan, TGF esa karbkationni kuchli solvatlash uchun fazoviy qulay hisoblanadi, ya’ni kislota qismini yuqori stabillaydi va ularning qayta uchrashishiga (reaksiyaning teskari yo‘nalishda borishiga) imkon bermaydi. Natijada reagent karbanionining substrat karbkationi bilan nukleofil birikishi uchun erkin bo‘ladi. Bu stabillashish reagent karbkationida fazoviy jihatdan tez va oson sodir bo‘ladi. Natijada mahsulot unumi yuqori chiqishi ta’milanadi;

- PhMe aproton erituvchi bo‘lishiga qaramay, donor aktseptor kompleks hosil qiluvchi bipolyar erituvchi Et₂Oga nisbatan dielektrik doimiyligi ($2,379 < 4,5$) va qutblanuvchanligi ($0,37 < 1,17$) pastligi sababli karbkation bilan mustahkam kompleks hosil qila olmaydi, natijada sistemadagi karbanion o‘zining yuqori aktivligini namoyon eta olmaydi, bu esa mahsulot unumini pasayishiga olib keladi.



1-Rasm. Atsetilen spirtlari unumiga erituvchilar tabiatining ta’siri

Jarayon uchun muqobil sharoitni aniqlash maqsadida atsetilen spirtlari unumiga harorat tasiri o‘rganildi. Bunda reaksiyalar $-20 \div 0$ °C intervallarida olib borilganda mahsulot unumi – 10 °C haroratda eng yuqori- 1- 90%, 2- 93%, 3- 86% va 4-77% chiqishi aniqlandi (1-Jadval). Tadqiqot tahlillariga ko‘ra reaksiya harorat -20 °C da olib borilganda effektiv to‘qnashishilar sodir bo‘lishi uchun ta’sirlashayotgan zarrachalar yetarlicha energiyaga ega bo‘lmagani bois oraliq birikma (kompleks tuz)larning kam hosil bo‘lishi hisobiga mahsulot unumida pasayishi ro‘y berdi. Sistemada harorat oshib borgan (-20 °C dan -10 °C ga) sari aktiv molekulalar kontsentratsiyasi ortib, atsetilen spirtlari unumida keskin o‘sish kuzatildi. Biroq haroratni yanada ko‘tarilishi mahsulot unumiga salbiy ta’sir qildi, reaksiya 0 °C da olib borilganda reaksiya selektivligi kamayib, qo‘sishma reaksiyalar (polimerlanish, sikllanish, parchalanish, degidratlanish) borishi kuzatildi. Jumladan, katalizatorning zaharlanishi natijasida katalitik faollik va reaksiya selektivligi pasayishi hisobiga qo‘sishma mahsulot sifatida yenonlar,

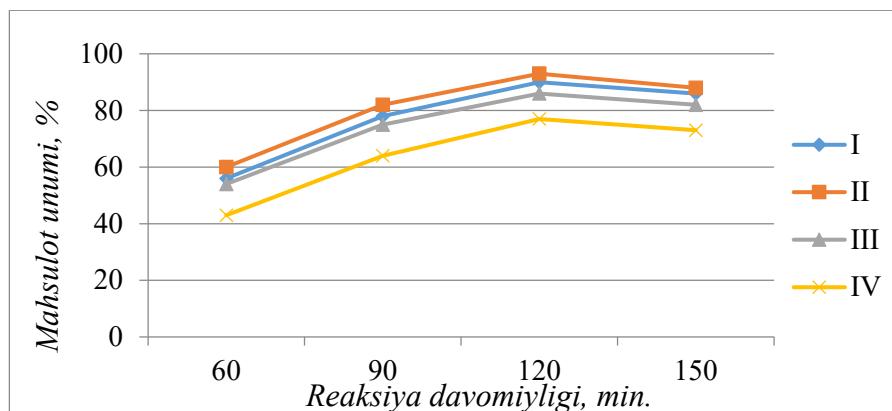
viniolksi efirlar hosil bo‘lishi kuzatildi, bu esa mahsulot unumining pasayishiga olib keldi.

1-Jadval

**Atsetilen spirtlari unumiga harorat ta’siri
(reaksiya davomiyligi 120 minut, erituvchi TGF)**

Harorat, °C	Mahsulot unumi, %			
	I	II	III	IV
-20	82	85	78	68
-10	90	93	86	77
0	86	90	83	73

Atsetilen spirtlari unumiga reaksiya davomiylining ta’sirini o‘rganish maqsadida tanlangan ketonlarni etinillash jarayoni 60-150 minut oralig‘ida tadqiq qilindi (2-Rasm). Bunda harorat 10 °C, tetra-*n*-butilammoniy gidroksid va erituvchi DMSO muhitida 60-120 minut davomida olib borilganda, boshlang‘ich reagent fenilatsetilen va substrat keton o‘zaro to‘liq reaksiyaga kirishma olmay aralashmada qolib ketishi hamda katalizator bilan reaksiyaga kirishib atsetilenidlar hosil qilishi hisobiga katalizator miqdorini va katalitik faolligini kamaytirganligi kuzatildi bu esa mahsulot unumiga salbiy ta’sir ko‘rsatadi. Reaksiya davomiyligi 120 minut bo‘lganida mahsulot unumi maksimum o‘tishi aniqlandi. Bunda nukleofil reagent tanlangan elektorfil substratlar yangi σ C-C bog‘ hosil qilishi uchun yetarli faollikka ega bo‘lishi natijasida reaksiya selektivligi oshishi kuzatildi. Reaksiya 150 minutgacha davom ettirilganda atsetilen spirtlari unumi pasayganligi tadqiqot tahlillariga ko‘ra sistemada hosil bo‘lgan atsetilen spirtlari molekulasiyan suvning ajralishi va reaksiyaga kirishmagan substratlarning kondensatsiyaga uchrashi, reagentning esa atsetilen spirtlari bilan reaksiyaga kirishib qisman viniloksi efirlari hosil qilganligi bilan izohlandi.



2-Rasm. Atsetilen spirtlari unumiga reaksiya davomiyligi ta’siri

Atsetilen spirtlarini yuqori unumda sintez qilish uchun boshlang‘ich moddalar mol nisbatlari ta’siri o‘rganildi (2-jadval).

Tadqiqotda fenilatsetilen:keton mol miqdori 1:1 nisbatda olinganda sistemada etarli miqdorda atsetilenidning hosil bo‘lmagani va natijada ketonlarning qisman kondensatsiyalanishidan mahsulot unumida o‘sish kuzatilmadi. Nukeofil reagentga nisbatan 1,5:1 nisbatda olinganda dietiruxning kation qismini tetragidrofuran solvatlashi va natijada hosil bo‘lgan etil anioni fenilatsetilenni deprotonlanishiga hamda kuchli nukleofil agent-fenilatsetilenid tanlangan ketonning sp^2 gibriddlangan uglerodiga elektrofil hujumi natijasida mos ravishdagi atsetilen spirtlari unumining 1– 71 dan 90% ga, 2– 74 dan 93% ga, 3– 69 dan 86% ga, 4– 62 dan 77% gacha ortishi kuzatildi va keyingi jarayonlar ushbu nisbatlarda olib borildi.

2-jadval

Atsetilen spirtlari unumiga katalizator va boshlang‘ich moddalar mol miqdori ta’siri (reaksiya davomiyligi 120 min., harorat -10 °C, erituvchi TGF)

3,3'-Ph ₂ BINOL-2Li/ Ti(O <i>i</i> Pr) ₄ /Et ₂ Zn	Миқдорий нисбатлар C ₆ H ₅ ≡CH:RC(O)R'	Mahsulot unumi, %			
		I	II	III	IV
0,2:1,5:1,2	1:2	65	68	63	55
	1:1,5	69	71	65	59
	1:1	71	74	69	62
	1,5:1	90	93	86	77
	2:1	84	87	80	71

0,2:1,5:1	1:2	62	66	60	52
	1:1,5	65	68	62	56
	1:1	69	71	66	58
	1,5:1	86	88	81	73
	2:1	82	85	77	67
1:1,5:1,2	1:2	60	62	55	49
	1:1,5	63	65	58	54
	1:1	66	69	63	60
	1,5:1	82	85	76	69
	2:1	79	82	72	63

Tanlangan katalitik sistema ($3,3'$ -Ph₂BINOL-2Li:Ti(O'Pr)₄:Et₂Zn)ning mol miqdorlari 0,2:1,5:1 nisbatda olinganda katalitik faol markazlarning hosil bo‘lishi kamligi hisobiga atsetilen spirtlari unumi pastligi kuzatildi. Tahlil natijalariga ko‘ra katalitik sistema nisbati 0,2:1,5:1,2 olinganda reaksiyaning faollanish energiyasi sezilarli darajada pasaydi va ushbu nisbat atsetilen spirtlari sintezi uchun maqbul sharoit etib tanlandi. Sistemada katalizator miqdorining ortishi qo‘shimcha va oraliq moddalar sonining ortishiga, jumladan, hosil bo‘lgan atsetilen spirtlari reaksiyaga kirishmagan ketonlar bilan ta’sirlashib poluketal va ketallar, fenilatsetilen bilan reaksiyaga kirishib ko‘p miqdorda viniloksi birikmalar va degidratlanib yeninlar hosil bo‘lishi aniqlandi.

Sintez qilingan atsetilen spirtlar identifikasiyalandi, ularning xususiy konstantalari, tuzilishi, tozaligi va tarkibi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida isbotlandi.

XULOSA. Atsetilen spirtlarini sintez qilish usullari ximizmi aniqlandi va reaksiya mexanizmlari taklif etildi, jarayonlarni eng muqobil sharoitlari topildi. Unga ko‘ra fenilatsetilenning alifatik, alisiklik, aromatik va geterotsiklik ketonlar bilan nukleofil birikish reaksiyalari TGF eritmasida, katalizator $3,3'$ -Ph₂BINOL-2Li/Ti(O'Pr)₄/Et₂Zn ishtirokida, 120 minut davomida, -10 °C haroratda, boshlang‘ich moddalar 1,5:1 mol nisbatda olib borilganda atsetilen spirtlari unumi eng yuqori chiqishi aniqlandi.

Tanlangan ketonlarni alkinillanish jarayoni natijasida molekulasida bir nechta faol reaksiya markazlari saqlagan atsetilen spirtlari- 3-metil-1-fenilpentin-1-ol-3 (90%), 2,4-difenilbutin-3-ol-2 (93%), 2-siklopentil-4-fenilbutin-3-ol-2 (86%) va 2-(furanil-2)-4-fenilbutin-3-ol-2 (77%) sintez qilindi.

Tadqiqot obyekti sifatida tanlangan ketonlarning tabiatи (alifatik, alisiklik, aromatik va geterotsiklik)ga ko‘ra reaksiyon faollik qatori metilfurilketon < metiltsiklopentilketon < atseton < atsetofenon bo‘yicha, atsetilen spirtlari hosil bo‘lish unumi esa IV < III < I < II qatori bo‘yicha ortib borishi kuzatildi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Uma Maheshwar G., Jhillu S.Y. Synthesis of Chiral Propargyl Alcohols Following the Base-Induced Elimination Protocol: Application in the Total Synthesis of Natural Products // New Journal of Chemistry, 2020. Volume 44, №13, pp. 4972-4986.
2. Jade V., Maria J. Gonzalez S., Nicholas C. and Beatriz M. Catalytic Enantioselective Addition of Alkylzirconium Reagents to Aliphatic Aldehydes // Molecules, 2021. Volume 26, pp. 4471-4499.
3. Robert P., Maciej S. and Jacek M. Propargylation of CoQ0 through the Redox Chain Reaction // The Journal of Organic Chemistry, 2022. Volume 87, pp. 683-692.
4. Pei Zh., QiuHong H., Yuyu Ch., Rongshi L., Pengfei L., Wenjun L. Remote Stereocontrolled Construction of Vicinal Axially Chiral Tetrasubstituted Allenes and Heteroatom-Functionalized Quaternary Carbon Stereocenters // Organic Letter, 2019. Volume 21, №2, pp. 503-507.
5. Bowen J., Xiangyu Y., Yong X., Natalya L., Heriberto D.V., Yanyan G., Ye Y. and Francis V. Tandem Reactions Based on the Cyclization of Carbon Dioxide and Propargylic Alcohols: Derivative Applications of α -Alkylidene Carbonates // Catalysts, 2022. Volume 12, №1, pp. 1-35.
6. Jiang S., Du S., Yang R., Jin F., Zhou Z.-Z., Tian W.-F., Song X.-R. and Xiao Q. Brønsted Acid Promoted Sulfenylation of Propargylic Alcohols: Synthesis of Triaryl Allenyl Sulfones under Mild Conditions // European Journal Organic Chemistry, 2023. e202201377.
7. Ziyadullaev O., Otamukhamedova G., Ikramov A., Abdurakhmanova S., Boytemirov O. Synthesis Of Aromatic Acetylene Alcohols Using Complex Catalytic Systems // Chemistry and Chemical Engineering, 2021. №2, pp. 58-72.
8. Michal R., Stanislaw L., Piotr K. Highly Enantioselective Addition of Phenylethynylzinc to Aldehydes Using Aziridine-Functionalized Tridentate Sulfinyl Ligands // Tetrahedron: Asymmetry, 2010. Volume 21, pp. 2687-2689.
9. Chen Sh.-Y., Liu W., Wu. X., Ying J., Yu X., Pu L. A Lewis acid activated reaction of Zn with EtI to promote highly enantioselective alkyne additions to aldehydes // Chemical Communication, 2015. Volume 51, pp. 358-361.
10. Zhang A.-L., Yang L.-W., Yang N.-F., Liu D.-C. Investigation of catalytic activity and catalytic mechanism of chiral amino diol tridentate ligands in the asymmetric addition of aldehydes in the present of methylolithium reagent // Journal of Organometallic Chemistry, 2014. Volume 768, pp. 50-55.

11. Bauer T. Enantioselective dialkylzinc-mediated alkynylation, arylation and alkenylation of carbonyl groups // Coordination Chemistry Reviews, 2015. Volume 299, pp. 83-150.
12. Moore D. and Pu L. BINOL-Catalyzed Highly Enantioselective Terminal Alkyne Additions to Aromatic Aldehydes // Organic Letters, 2002. Volume 4, №11, pp. 1855-1857.
13. Gao G., Xie R.-G., and Pu L. Highly enantioselective alkyne additions to aldehydes in the presence of 1,1-bi-2-naphthol and hexamethylphosphoramide. // The Proceedings of the National Academy of Sciences, 2004. Volume 101, №15, pp. 5417-5424.
14. Barry M.T., Mark J.B., Andrew H.W., Axel J.W. and Vincent S.Ch. Development of Zn-ProPhenol-Catalyzed Asymmetric Alkyne Addition: Synthesis of Chiral Propargylic Alcohols // Chemistry A European Journal, 2012. Volume 18, №51, pp. 16498-16509.
15. Hidetoshi N., Fuyuki A., Karin W., Naoya K. and Masakatsu Sh. Catalytic asymmetric synthesis of CF₃-substituted tertiary propargylic alcohols *via* direct aldol reaction of α -N₃ amide // Chemical Science, 2017. Volume 8, pp. 3260-3269.
16. Chen, S., Liu, W., Wu, X., Ying, J., Yu, X., and Pu, L. 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.
17. Toshiro Harada Dinuclear Tricyclic Transition State Model for Carbonyl Addition of Organotitanium Reagents: DFT Study on the Activity and Enantioselectivity of BINOLate Titanium Catalysts // Journal Organic Chemistry, 2018. Volume 83, pp. 7825-7835.
18. Pu, L. Asymmetric Functional Organozinc Additions to Aldehydes Catalyzed by 1,1'-Bi-2-naphthols (BINOLs) // Accounts of Chemical Research, 2014. Volume 47, pp. 1523-1535.