

March 2024

ALKYNYLATION OF BENZALDEHYDE AND ITS R-SUBSTITUTED DERIVATIVES BASED ON LITHIUM PHENYLACETYLENIDE

Sanat B. SAMATOV

University of Economics and Pedagogy, Karshi, Uzbekistan, sanat10011990@mail.ru

Odiljon E. ZIYADULLAYEV

Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan, bulak2000@yandex.ru

Abduvakhab IKRAMOV

Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan, ikramov2003@list.ru

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

 Part of the [Catalysis and Reaction Engineering Commons](#)

Recommended Citation

SAMATOV, Sanat B.; ZIYADULLAYEV, Odiljon E.; and IKRAMOV, Abduvakhab (2024) "ALKYNYLATION OF BENZALDEHYDE AND ITS R-SUBSTITUTED DERIVATIVES BASED ON LITHIUM PHENYLACETYLENIDE," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2023: No. 4, Article 9.

DOI: 10.34920/cce202349

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2023/iss4/9>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact zuchra_kadirova@yahoo.com.

ALKYNYLATION OF BENZALDEHYDE AND ITS R-SUBSTITUTED DERIVATIVES BASED ON LITHIUM PHENYLACETYLENIDE

Sanat SAMATOV¹ (sanat10011990@mail.ru)
 Odiljon ZIYADULLAYEV² (bulak2000@yandex.ru)
 Abduvakhab IKRAMOV³ (ikramov2003@list.ru)

¹University of Economics and Pedagogy, Karshi, Uzbekistan

²Chirchik State Pedagogical University, Chirchik, Uzbekistan

³Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan

The purpose of this research work is for the first time the synthesis of the corresponding acetylene alcohols based on the alkylation reaction of isolated benzaldehyde and its R-substituted derivatives in the BuLi/TGF system. The study proposed the reaction stages for the synthesis of acetylene alcohols in the selected BuLi/TGF system, the influence of factors influencing the process, including temperature, reaction duration and nature selected, solvents. The structure of the synthesized acetylene alcohols was confirmed by modern methods of physicochemical analysis (¹H NMR, ¹³C NMR). In addition, the effect of substituents in benzaldehyde and its R-substituted derivatives on alkylation reactions was studied and elemental analysis of the synthesized acetylene alcohols was carried out.

Keywords: acetylene, n-butyllithium, tetrahydrofuran, alcohols, toluene, methanol, phenyl

АЛКИНИЛИРОВАНИЕ БЕНЗАЛЬДЕГИДА И ЕГО R-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНИДА ЛИТИЯ

Санат САМАТОВ¹ (sanat10011990@mail.ru)
 Одиљсон ЗИЯДУЛЛАЕВ² (bulak2000@yandex.ru)
 Абдувахаб ИКРАМОВ³ (ikramov2003@list.ru)

¹Университет экономики и педагогики, Карши, Узбекистан

²Чирчикский государственный педагогический университет, Чирчик, Узбекистан

³Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

Целью данной исследовательской работы является синтез соответствующих ацетиленовых спиртов на основе реакции алкинирования выделенного бензальдегида и его R-замещенных производных в системе BuLi/TGF. В ходе исследования были предложены стадии реакции синтеза ацетиленовых спиртов в выбранной системе BuLi/TGF, определены влияние на процесс факторов, в том числе температуры, продолжительности реакции и природы выбранных растворителей. Строение синтезированных ацетиленовых спиртов подтверждено современными методами физико-химического анализа (ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C). Кроме того, изучено влияние заместителей в составе бензальдегида и его R-замещенных производных на реакции алкинирования и проведен элементный анализ синтезированных ацетиленовых спиртов.

Ключевые слова: ацетилен, н-бутиллитий, тетрагидрофуран, спирты, толуол, метанол, фенил

LITIY FENILATSETILENID ASOSIDA BENZALDEGID VA UNING R-ALMASHGAN HOSILALARINI ALKINILLASH

Sanat SAMATOV¹ (sanat10011990@mail.ru)
 Odiljon ZIYADULLAYEV² (bulak2000@yandex.ru)
 Abduvakhab IKRAMOV³ (ikramov2003@list.ru)

¹Iqtisodiyot va pedagogika universiteti, Qarshi, O'zbekiston

²Chirchiq davlat pedagogika universiteti, Chirchiq, O'zbekiston

³Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

Ushbu tadqiqot ishidan maqsad tanlangan benzaldegid va uning R-almashgan hosilalarini ilk bor BuLi/TGF sistemasida alkinilash reaksiyasi asosida mos ravishdagi atsetilen spirtlarini sintez qilish. Tadqiqot davomida atsetilen spirtlarini tanlangan BuLi/TGF sistemasida sintez qilish reaksiya bosqichlari taklif qilindi, jarayonga qiluvchi omillar, jumladan harorat, reaksiya davomiyligi va tanlangan erituvchilar tabiati ta'siri o'rganildi. Sintez qilingan atsetilen spirtlarining tuzilishi zamonaviy fizik-kimyoviy tahlil usullarida (¹H- YaMR, ¹³C- YaMR) isbotlandi. Bundan tashqari taqddiqot obyekti sifatida tanlangan benzaldegid va uning R-almashgan hosilalari tarixidagi o'rinbosarlarning alkinilash reaksiyalariga ta'siri o'rganildi va sintez qilingan atsetilen spirtlarining element tahlili amalga oshirildi.

Kalit so'zlar: asetilen, n-butillitiiy, tetragidrofuran, spirtlar, toluol, metanol, fenil

DOI: 10.34920/cce202349

Kirish

Turli katalitik sistemalarda sintez qilingan atsetilen spirtlari asosida inson salomatligida kuzatiladigan turli kasalliklarga qarshi dori vositlarini ishlab chiqarish mumkin. Atsetilen spirtlari jumladan, immun tizimi, aqliy qobiliyat, ko'payish va boshqa ko'plab xususiyatlarni [1-3] davolash va rivojlantirishga xizmat qiladigan dori vositalari (zeaxanthin [4], canthaxanthin [5] va astaxanthin [6] va A

vitamini [4]) sintezi uchun muhim oraliq mahsulot hisoblanadi. Atsetilen spirtlarini yuqori unumlarda sintez qilish uchun turli katalitik sistemalar qo'llaniladi. XX asrning boshlarida Favorskiy [7] tomonidan karbonil birikmalarini alkinilash yo'li bilan atsetilen spirtlarini olish reaksiyasi amalga oshirildi [8, 9-15]. Reaksiya odatda Grinyard usuli yordamida yoki asos borligida amalga oshirilgan [16]. Jarayon, dastlab Grinyard reaktivi yoki suyuq

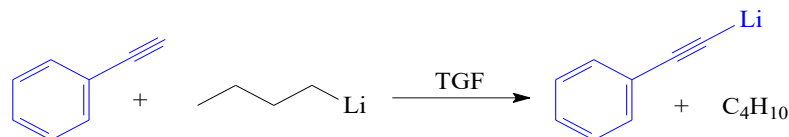
ammiakdagi litiy, natriy, kaliy yoki litiy-organik birikmalar bilan reaksiyasini o'z ichiga oladi [16-18]. Hosil bo'lgan atsetilid keton bilan reaksiyaga kirishib, uchinchi darajali atsetilen spirtini beradi. Ushbu reaksiyalarda aldegidlar va ketonlarning tanlangan o'rinbosarli hosilalari asosida yuqori unumdorlikda atsetilen spirtlari hosil bo'ladi [16-19]. Ushbu yo'nalishda Lanchjou universiteti olimlari terminal aromatik alkinlarni turli aromatik aldegidlarga litiy tret-butoksi reagenti ishtirokida oson birikishini aniqladi va reaksiyani 1.0 ekvi. benzaldegid, 2.0 ekvi. $t\text{BuOLi}$ va 1.2 ekvi. fenilatsetilen ishtirokida suvsiz dimetilformamidda (DMF) xona haroratida 50 daqiqa davomida olib bordi. Natijada, kutilgan atsetilen spirtlarini yuqori unumlarda sintez qildi [20].

Ushbu ilmiy-tadqiqot ishida benzaldegid va uning R -almashgan ($R=2\text{-Cl}, 3\text{-Cl}, 4\text{-Cl}; 2\text{-Me}, 3\text{-Me}, 4\text{-Me}; 2\text{-MeO}, 3\text{-MeO}, 4\text{-MeO}$) hosilalarini litiy fenilatsetilenid ishtirokida alkinillash reaksiyasi yordamida mos ravishdagi atsetilen spirtlari sintez qilingan. Jumladan, ilk bor BuLi/TGF sistemasida atsetilen spirtlari– 1,3-difenilpropin-2-ol-1 (1), 1-(2-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1, (2), 1-(3-xlorfenil)-3-

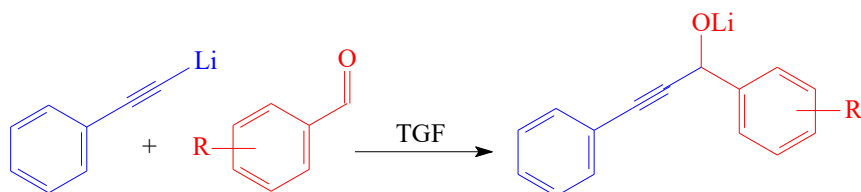
fenilpropin-2-ol-1 (3), 1-(4-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (4), 3-fenil-1-o-tolilpropin-2-ol-1 (5), 3-fenil-1-m-tolilpropin-2-ol-1 (6), 3-fenil-1-p-tolilpropin-2-ol-1 (7), 1-(2-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (8), 1-(3-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (9) va 1-(4-metoksifenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (10) lar sintez qilindi. Alkinlarning ko'plab reaksiyalarida uch tomonlama bog'lanish orqali polyar reagentlar bilan birikishi sodir bo'ladi. Ular kuchsiz kisloata xossalari ega bo'lib, natriy amid, n -butillitiy, diizopropilamid va boshqa kuchli asoslar bilan o'zaro ta'sirlashganda tuzlar hosil qiladi.

Tadqiqot usullari

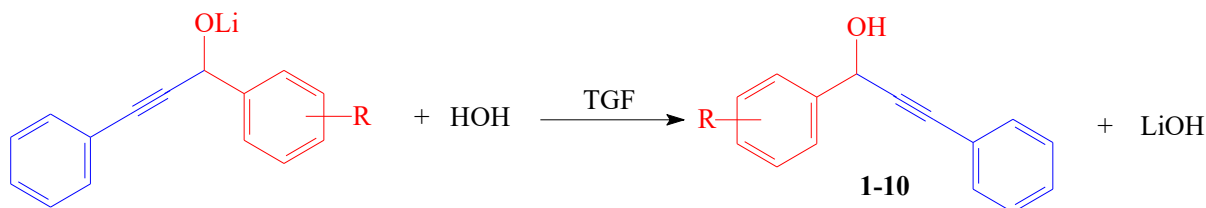
Maqsad qilingan atsetilen spirtlarini BuLi/TGF sistemasida sintez qilish jarayoni adabiyot manbalari asosida quyidagicha taklif qilindi. Atsetilen spirtlari BuLi/TGF sistemasida sintez qilish jarayoni ikki bosqichda olib borildi. Dastlabki bosqichda fenilatsetilen, TGF va n -butillitiy o'zaro aralashtirilib litiy fenilatsetilenid eritmasi tayyorlab olindi. Ya'ni, n -butillitiy va fenilatsetilen o'zaro TGF eritmasida reaksiyaga kirishganda litiy fenilatsetilenid va butan hosil bo'ldi:

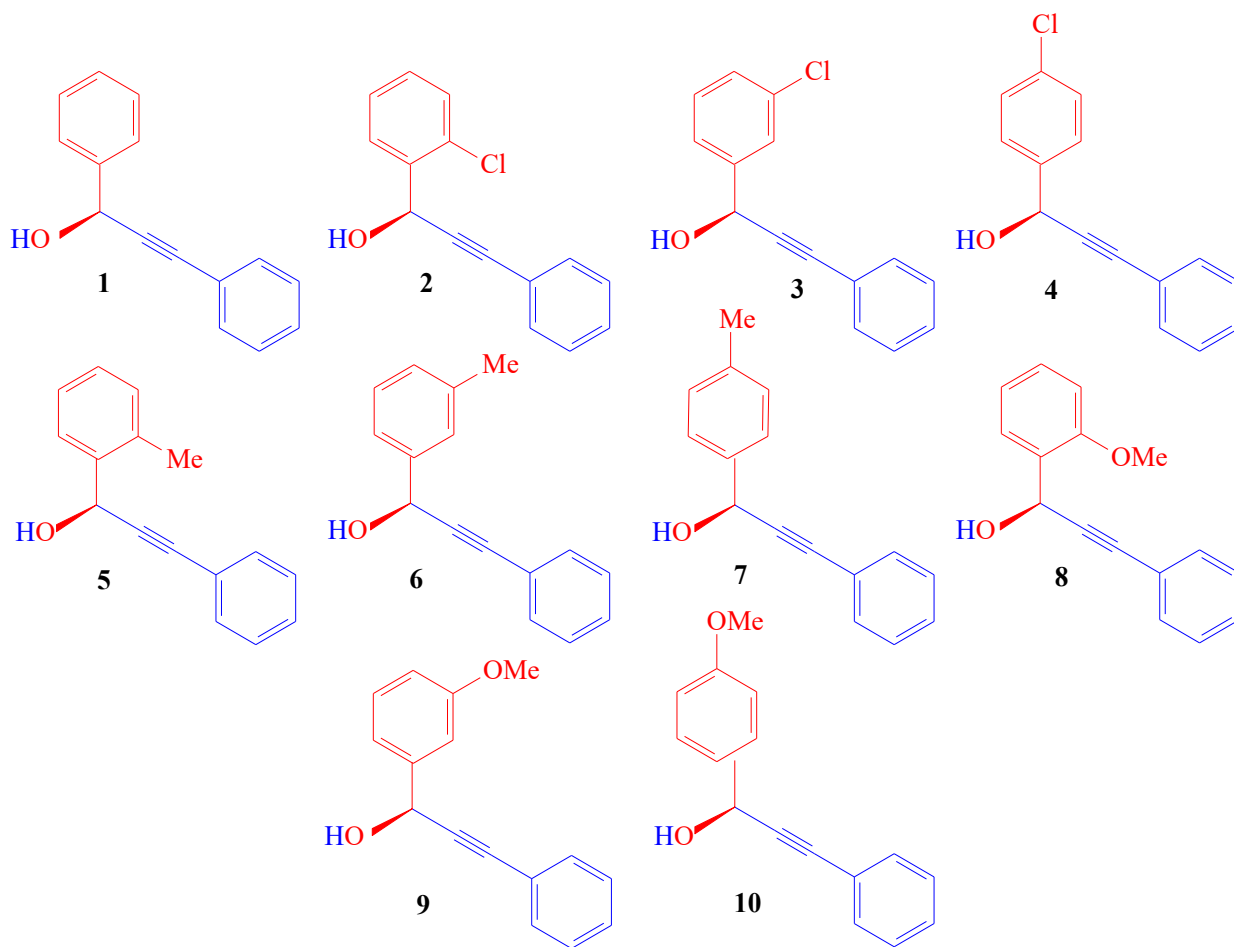


Ikkinchi bosqichda benzaldegid va TGF birikishidan hosil bo'lgan reaksiya eritmaga birinchi bosqichda tayyorlab olingan litiy fenilatsetilenid eritmasi qo'shildi. Bunda litiy fenilatsetilenid va benzaldegidning nukleofil birikishi asosida mos ravishdagi 1,3-difenilpropin-2-ol-1 alkogolyati hosil bo'ldi:



So'ngra, reaksiya natijasida hosil bo'lgan alkogolyat gidrolizga uchratilib, sof holdagi 1,3-difenilpropin-2-ol-1 spirti sintez qilindi:





Natijalar va muhokama

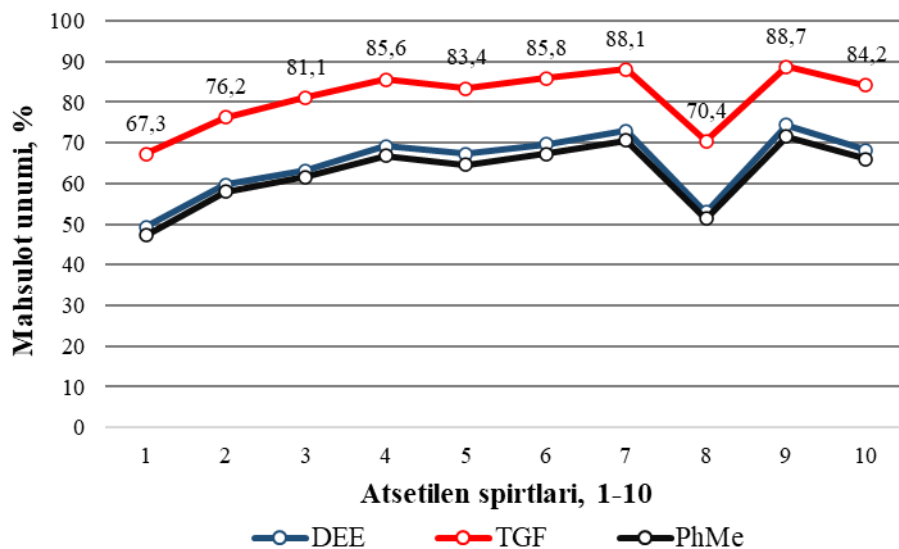
Atsetilen spirtlarini BuLi/TGF sistemasida sintez qilish jarayoniga ta'sir qiluvchi omillar (harorat, reaksiya davomiyligi va erituvchilar tabiati) tizimli ravishda o'r-

ganildi va jarayon uchun eng muqobil sharoitlar topildi.

Yuqorida qayd qilingan sistemada atsetilen spirtlarini sintez qilish jarayoni $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ va $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ haroratlar oralig'ida olib borildi (1-jadval).

1-jadval
 Atsetilen spirtlari unumiga harorat ta'siri (reaksiya davomiyligi 30 min., erituvchi TGF, benzaldegid:litiy fenilatsetilenid miqdori 1:5,5 nisbatda)

Atsetilen spirtlari	Mahsulot unumi, %		
	$-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-45\text{ }^{\circ}\text{C}$
1	44,5	67,3	62,8
2	46,2	76,2	73,6
3	60,4	81,1	77,7
4	64,5	85,6	81,5
5	61,8	83,4	79,8
6	67,3	85,8	83,3
7	69,1	88,1	85,5
8	49,7	70,4	68,1
9	65,8	88,7	84,2
10	64,4	84,2	79,8



1-rasm. Atsetilen spirtlari unumiga reaksiya davomiyligi ta'siri (harorat -25 °C, boshlang'ich moddalar 1:5,5, erituvchi TGF).

Dastlab jarayon -5 °C da olib borilganda kutilgan atsetilen spirtlari unumi 44,5-69,1% ni tashkil qildi.

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, sistemaning harorati -20 °C ga kamaytirilganda atsetilen spirtlari unumi sezilarli darajada oshdi (67,3-88,7%) va bunga harorat o'zgarishi natijasida reaksiyaning tezligi ortganligi asos bo'lib xizmat qildi. Harorat -45 °C ga o'zgartirilganda esa atsetilen spirtlarining unumi biroz kamayganligi aniqlandi va bu holat reaksiyaning tezligi va aktivlanish energiyasi pasayganligi bilan izohlandi. Reaksiyon haroratning o'zgarishi asosida qayd qilingan natijalar shuni ko'rsatdiki, kutilgan atsetilen spirtlarining unumdorligi harorat minimallashtirilgan sari pasayishi kuzatildi.

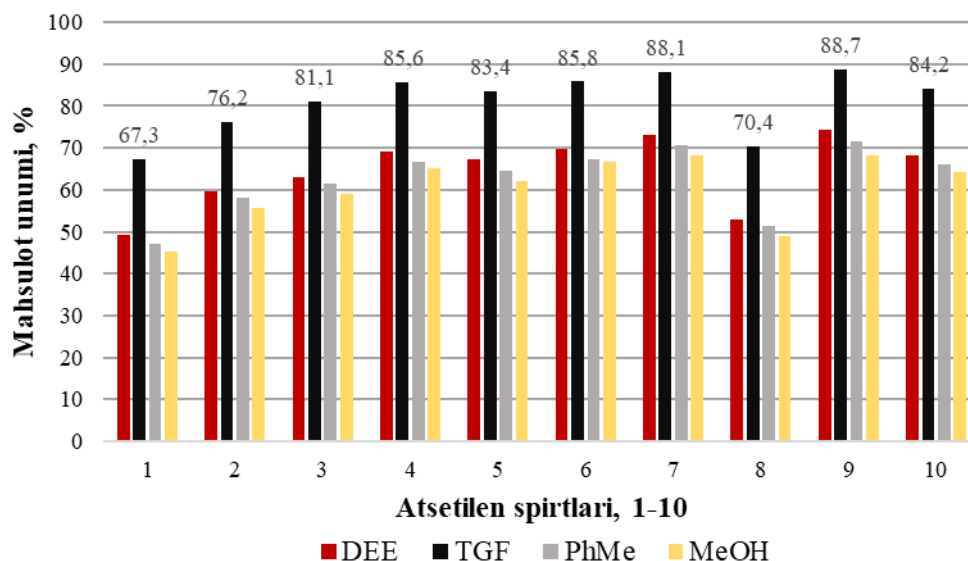
Mazkur sistemada atsetilen spirtlarining eng yuqori unumda chiqishi uchun qancha vaqt talab qilinishini aniqlash maqsadida reaksiya davomiyligi omili tadqiq qilindi (1-rasm).

Tanlangan boshlang'ich moddalar va erituvchilarning o'zaro reaksiyasi dastlab 10 daqiqa davomida amalga oshirildi va kutilgan PhMe ning unumdorligi mos ravishda **1**- 59,4%, **2** - 69,2%, **3**- 74,0%, **4**-79,3 **5**- 75,4%, **6**- 78,7%, **7**- 81,0%, **8**- 62,0%, **9**- 79,8%, **10**-78,3% ni tashkil qildi (1-rasm). Reaksiya 30 daqiqagacha davom ettirilganda unumdorlik biroz oshgani kuzatildi. Reaksiya davomiyligi uzaytirilganda atsetilen spirtlarining unumdorligi oshishiga sistemaga kiritilgan boshlang'ich moddalarning deyarli to'liq reaksiyaga kirishgani hamda fenilatsetilenid benzaldegid va uning hosilalari bilan oxirigacha

reaksiyaga kirishganligi sabab bo'ldi va mahsulot unumiga ijobiy ta'sir ko'rsatdi. Biroq reaksiya davomiyligi 60 daqiqaga yetkazilganda atsetilen spirtlarining unumi keskin kamayib ketdi va bunga turli reaksiyon holatlar sabab bo'ldi. Ya'ni, reaksiya davomiyligi oshirilganda, sistemada hosil bo'lgan atsetilen spirtlari molekulasidan suv ajralib chiqishi natijasida efirlarga aylanishi, reaksiyaga kirishmay qolgan boshlang'ich moddalar bilan qo'shimcha mahsulotlar hosil qilishi, hosil bo'lgan atsetilen spirtlari parchalanib boshlang'ich moddalar holatiga o'tishi, oksidlanishi natijasida ketonlarni hosil qilish va lity fenilatsetilenidning qisman polimerlanishi kabi omillar mahsulot unumiga salbiy ta'sir ko'rsatdi.

Atsetilen spirtlarini BuLi/TGF sistemasida sintez qilishda erituvchi sifatida DEE, TGF, PhMe va metanol (MeOH) lar qo'llanildi va ularning atsetilen spirtlari unumiga ta'siri o'rganildi (2-rasm). Tadqiqot uchun namuna sifatida tanlangan benzaldegidning lity fenilatsetilenid bilan o'zaro reaksiyasi MeOH erituvchida o'tkazilganda eng past ko'rsatkich qayd etildi (45,2%). Eng yuqori unumdorlikka esa erituvchi sifatida TGF qo'llanilganda erishildi (67,3%). DEE va PhMe da atsetilen spirtlari unumdorligi mos ravishda 49,3% va 47,2% ni tashkil qildi. Qayd etilgan natijalar asosida erituvchilarning nisbiy unumdorlik qatori MeOH < PhMe < DEE < TGF ko'rinishini aks etdi.

Bu holatni adabiyot manbalariga tayanib quyidagicha izohlash mumkin: BuLi/TGF sistemasida atsetilen spirtlarini sintez qilishning dastlabki bosqichida hosil bo'lgan lity



2-rasm. Atsetilen spirtlari unumiga erituvchilar tabiatining ta'siri (RCHO:PhCCLi mol miqdori 1:5,5, reaksiya davomiyligi 30 minut, harorat -25 °C).

fenilatsetilenidning erituvchi ta'sirida assotsiatlanish darajasi qanchalik kam bo'lsa uning reaksiya qobiliyati shunchalik yuqori bo'ladi. Litiy fenilatsetilenid elektronodonor erituvchi hisoblangan TGF da monomer holatda bo'ladi va uning assotsiatlanish darajasini kamaytiradi, natijada litiy fenilatsetilenid molekulasidagi metall bilan TGF ning koordinatsiyasi sababli boshlang'ich moddalarning reaksiya faolligi ortadi. Bunga teskari ravishda proton erituvchilar hisoblangan MeOH, DEE va PhMe da benzaldegidga litiy fenilatsetilenid molekulasidagi metall ta'siri natijasida uning reaksiya faolligi pasayib reaksiyaning sekin borishiga sabab bo'ldi va mahsulot unumiga salbiy ta'sir ko'rsatdi.

Bu holatni adabiyot manbalariga tayanib quyidagicha izohlash mumkin: BuLi/TGF sistemasida atsetilen spirtlarini sintez qilishning dastlabki bosqichida hosil bo'lgan litiy fenilatsetilenidning erituvchi ta'sirida assotsiatlanish darajasi qanchalik kam bo'lsa uning reaksiya qobiliyati shunchalik yuqori bo'ladi. Litiy fenilatsetilenid elektronodonor erituvchi hisoblangan TGF da monomer holatda bo'ladi va uning assotsiatlanish darajasini kamaytiradi, natijada litiy fenilatsetilenid molekulasidagi metall bilan TGF ning koordinatsiyasi sababli boshlang'ich moddalarning reaksiya faolligi ortadi. Bunga teskari ravishda proton erituvchilar hisoblangan MeOH, DEE va PhMe da benzaldegidga litiy fenilatsetilenid molekulasidagi metall ta'siri natijasida uning reaksiya faolligi pasayib reaksiyaning sekin borishiga sabab bo'ldi

va mahsulot unumiga salbiy ta'sir ko'rsatdi.

Olingan natijalar asosida atsetilen spirtlarini BuLi/TGF katalitik sistemasida sintez qilish reaksiyalarining eng muqobil sharoitlari aniqlangan. Unga ko'ra aldegidlarni fenilatsetilen ishtirokida alkinillash reaksiyalari uchun harorat -25 °C, reaksiya davomiyligi 30 minut, boshlang'ich moddalar RCHO:PhCCLi mol miqdori 1:5,5 nisbatda olingan holatda atsetilen spirtlari eng yuqori (1-67,3%, 2-76,2%, 3-81,1%, 4-85,6%, 5-83,4%, 6-85,8%, 7-88,1%, 8-70,4%, 9-88,7% va 10-84,8%) unum bilan sintez qilindi.

Tadqiqot obyekti sifatida tanlangan benzaldegid va uning turli hosilalarining fenilatsetilen ishtirokida alkinillash reaksiyalariga fenil va uning R-almashgan o'rinbosarlarining ta'siri nazariy tahlil qilindi. Aldegidlar molekulasidagi elektron zichlikning taqsimlanishi hamda uglerod va kislorod atomlari orasidagi nisbiy elektromanfiylik farqining yuqoriligi sababli yuqori reaksiya qobiliyatga egadir. Ya'ni, aldegidlar molekulasidagi karbonil guruh qo'sh bog'ining elektron zichligi nisbiy elektromanfiyligi katta bo'lgan kislorod atomi tomon siljiydi, natijada kislorod uglerodga nisbatan elektromanfiy zaryadlangan bo'lib qoladi va karbonil guruh qutblanadi. Qutblanish natijasida karbonil guruhdagi uglerod atomi elektrofil xossaga ega bo'lib qolganligi sababli nukleofil reagentlar bilan birikish reaksiyasiga oson kirishadi. Benzaldegid molekulasidagi fenil radikaliga birikkan turli tabiatga ega o'rinbosarlar reaksiya jarayoniga turlicha ta'sir etadi. Bu ularning molekulaga

Sintez qilingan atsetilen spirtlari element tahlili natijalari

	Brutto formulasi	Molekulyar massasi, g/mol	Tahlil usuli	Elementlar nomi va tahlili, %			
				C	H	O	Getere-atom
1	C ₁₅ H ₁₂ O	208.26	Hisoblangan	86.51	5.81	7.68	
2	C ₁₅ H ₁₁ ClO	242.70	Hisoblangan	74.23	4.57	6.59	14.61
3	C ₁₅ H ₁₁ ClO	242.70	Hisoblangan	74.23	4.57	6.59	14.61
4	C ₁₅ H ₁₁ ClO	242.70	Hisoblangan	74.23	4.57	6.59	14.61
5	C ₁₆ H ₁₄ O	222.29	Hisoblangan	86.45	6.35	7.20	
6	C ₁₆ H ₁₄ O	222.29	Hisoblangan	86.45	6.35	7.20	
7	C ₁₆ H ₁₄ O	222.29	Hisoblangan	86.45	6.35	7.20	
8	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	238.29	Hisoblangan	80.65	5.92	13.43	
9	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	238.29	Hisoblangan	80.65	5.92	13.43	
10	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	238.29	Hisoblangan	80.65	5.92	13.43	

mezomer yoki induksion ta'siriga bog'liqdir, ya'ni benzol xalqasidagi elektronodonor guruh (-OCH₃) o'rinbosarlari ta'sirida karbonil guruhidagi uglerod barqarorlashadi, elektronoakseptor guruh (-NO₂) ta'sirida esa barqarorsizlanadi. Tanlangan benzaldegidlar molekulasidagi elektronodonor o'rinbosarlar (Me, MeO, ^tBu) fenil molekulasidagi aldegidga bog'langan uglerod atomining manfiy zaryadini (δ^-) oshiradi, ya'ni o'rinbosarning musbat induksion ta'siri natijasida aldegidning qo'shni C-C bog'lari elektron zichliklarining siljishiga olib keladi va ularni yanada qutbli molekullarga aylantiradi. Natijada karbonil guruhidagi uglerodning elektron zichligi bir vaqtning o'zida kislorod va fenil molekulasidagi uglerod tomonga siljiydi hamda C-O bog'i oson uzilib, fenilatsetilen bilan nukleofil birikish samardorligi yuqori bo'ladi. Elektronoakseptor (galogenli) o'rinbosarlar saqlagan benzaldegidlarda esa o'rinbosarlar manfiy induksion ta'sir ko'rsatib fenil molekulasidagi aldegidga bog'langan uglerod atomining musbat zaryadini oshiradi, natijada karbonil guruhidagi uglerodning elektron zichligi faqatgina elektromanfiyligi yuqori bo'lgan kislorod tomonga siljiydi hamda C-O bog'i uzilishi yuqorida keltirilgan holatga nisbatan biroz qiyinlashadi.

Sintez qilingan atsetilen spirtlari tarkibi element analiz qilindi (2-jadval).

Sintez qilingan atsetilen spirtlarining tuzilishi ¹H- YaMR va ¹³C- YaMR spektroskopiya

usullari yordamida tahlil qilindi:

1,3-difenilpropin-2-ol-1 (1) – ¹H- ЯМР (CDCl₃, 400.1 MHz): δ 7.64-7.62 (m, 2H), 7.51-7.47 (m, 2H), 7.44-7.30 (m, 6.18H), 5.69 (s, 1H), 2.73 (s, 1H). ¹³C{¹H}- ЯМР (CDCl₃, 100.6 MHz): δ 140.55, 131.68, 128.58, 128.52, 128.34, 128.23, 126.69, 122.33, 88.69, 86.55, 64.96.

1-(2-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (2) – ¹H- ЯМР (CDCl₃): δ 7.88-7.86 (m, 1H), 7.52-7.33 (m, 8H), 5.95 (d, J = 4.5Hz, 1H), 2.57 (d, J = 5.1Hz, 1H). ¹³C{¹H}- ЯМР (CDCl₃): δ 138.2, 132.4, 133.8, 129.42, 129.27, 129.2, 129.6, 129.4, 127.2, 121.9, 87.8, 87.2, 62.8.

1-(3-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (3) – ¹H- ЯМР (CDCl₃, 400.1 MHz): δ 7.61 (s, 1H), 7.49-7.47 (m, 3H), 7.37-7.28 (m, 5H), 5.66-5.65 (m, 1H), 3.13-3.11 (m, 1H). ¹³C{¹H}- ЯМР (CDCl₃, 100.6 MHz): δ 142.42, 134.33, 131.68, 129.80, 128.69, 128.37, 128.25, 126.77, 124.75, 121.98, 88.00, 86.91, 64.81.

1-(4-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (4) – ¹H- ЯМР (CDCl₃, 400.1 MHz): δ 7.52 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz), 7.48-7.45 (m, 2H), 7.37-7.29 (m, 5H), 5.65 (s, 1H), 2.93 (s, 1H). ¹³C{¹H}- ЯМР (CDCl₃, 100.6 MHz): δ 138.99, 134.08, 131.66, 128.7, 128.67, 128.67, 128.29, 128.05, 122.03, 88.20, 86.84, 64.21.

3-fenil-1-*o*-tolilpropin -2-ol-1 (5) – ¹H- ЯМР (CDCl₃): 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 (6) – ¹H-

ЯМР (CDCl₃): δ 7.56–7.51 (m, 4H), 7.37–7.33 (m, 4H), 7.06 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 5.71 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.28 (d, J = 6.2 Hz, 1H).

3-фенил-1-*p*-толилпропин-2-ол-1 (7) – ¹H-ЯМР (CDCl₃): 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). ¹³C-ЯМР (CDCl₃): δ 138.3, 137.9, 131.5, 129.4, 128.6, 128.3, 127.1, 122.6, 89.1, 86.5, 64.8, 21.2.

1-(2-фенилпропин)-3-фенилпропин -2-ол-1 (8) – ¹H- ЯМР (CDCl₃): 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 (d, 1H). ¹³C{¹H}- ЯМР (CDCl₃, 100.6 MHz): δ 157.2, 132.4, 129.2, 128.54, 127.91, 127.6, 127.2, 123.1, 124.20, 111.40, 88.50, 86.32, 61.6, 54.93.

1-(3-метоксифенил)-3-фенилпропин -2-ол-1 (9) – ¹H- ЯМР (CDCl₃, 400.1 MHz): δ 7.50–7.46 (m, 2.H), 7.34–7.29 (m, 4H), 7.22–7.20 (m, 2H), 6.91–6.88 (m, 1H), 5.68–5.66 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.16–3.14 (m, 1H). ¹³C{¹H}- ЯМР (CDCl₃, 100.6 MHz): δ 159.57, 142.14, 131.60, 129.53, 128.43, 128.15, 122.28, 118.91, 113.90, 112.00, 88.70, 86.33, 64.70, 55.10.

1-(4- метоксифенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (10) – ¹H- ЯМР (CDCl₃, 400.1 MHz): δ 7.53 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz), 7.46–7.43 (m, 2H), 7.36–7.35 (m, 3H), 6.93 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz), 5.63 (s, 0.99H), 5.01 (s, 0.76H), 3.79 (s, 3.H). ¹³C{¹H}- ЯМР (CDCl₃, 100.6 MHz): δ 160.26, 135.11, 132.20, 129.28, 129.17, 128.75, 123.85, 114.39, 91.61, 85.49, 64.33, 55.49.

Xulosa

Ushbu tadqiqot ishida tanlab olingan benzaldegid va uning hosilalarini litiyorganik birikma asosida (BuLi/TGF) sistemasida fenilatsetilen ishtirokida alkinillash orqali atsetilen spirtlarini sintez qilish jarayoni o'rganilgan. Tadqiqot obyekti sifatida tanlab olingan benzaldegid va uning *R*-almashgan hosilalarini fenilatsetilen ishtirokida alkinillash reaksiyalarida qo'llanilgan sistemaning jarayonga ta'sir qilishi, reaksiya mexanizmlari taklif etilgan. Bundan tashqari reaksiyalarning unumdorligini ta'minlovchi omillar, jumladan tanlangan katalizatorlar miqdori, reaksiya davomiyligi, harorat hamda erituvchilar tabiatining ta'siri tizimli o'rganilgan. Olingan natijalar asosida erituvchilarning reaksiya unumdorligiga ta'sirining nisbiy qatori MeOH < PhMe < DEE < TGF ekanligi aniqlangan. Sintez qilingan atsetilen spirtlarining element tahlili amalga oshirilgan hamda tuzilishi va tarkibi zamonaviy fizik-kimyoviy tahlil usullarida (¹H- YaMR, ¹³C- YaMR) isbotlangan, shu bilan bir qatorda tadqiqot obyekti sifatida tanlangan benzaldegid va uning *R*-almashgan hosilalari tarixidagi o'rinbosarlarning tabiati, fazoviy tuzilishi va faollanish energiyasiga ko'ra alkinillash reaksiyasi unumdorligiga quyidagi - benzaldegid < 2-metoksibenzaldegid < 2-xlorbenzaldegid < 3-xlorbenzaldegid < 2-metilbenzaldegid < 4-metoksibenzaldegid < 4-xlorbenzaldegid < 3-metilbenzaldegid < 4-metilbenzaldegid < 3- metoksibenzaldegid qatori bo'yicha ta'sir qilishi aniqlangan.

REFERENCES

1. Eggendorfer M., Laudert D., Létinois U., McClymont T., Medlock J., Netscher T., Bonrath W. Cover Picture: One Hundred Years of Vitamins-A Success Story of the Natural Sciences. *Asian Journal of Chemistry*, 2012, 51, 12960. DOI: 10.1002/anie.201209488.
2. Preedy V.R. *Vitamin A and carotenoids*. RSC Publishing: Cambridge. 2012.
3. Rosenberger M., McDougal P., Bahr J. Canthaxanthin. A new total synthesis. *The Journal of Organic Chemistry*, 1982, 47, 2130. DOI: 10.1021/jo00132a028
4. Hansgeorg E., Walter D. US Patent, 5455362, 1995.
5. Kienzle F., Mayer H. Synthese von optisch aktiven, natürlichen Carotinoiden und strukturell verwandten Naturprodukten. II. Synthese von (3S, 3'S)-Astaxanthin. *Helvetica Chimica Acta*, 1978, 61, 2609.
6. Favorskii A.E., Skosarevskii M.P. O reaktsii poroshkovatogo edkogo kali na smes fenilatsetilena s atsetonom [On the reaction of powdered potassium hydroxide to a mixture of phenylacetylene and acetone]. *Zh. Russ. Khim. Ob-va*, 1900, 32, 652.
7. Sobenina L.N., Tomilin D.N., Petrova O.V., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. Sintez vtovichnykh propargilyovykh spirtov iz aromatcheskikh i geteroaromatcheskikh al'degidov i atsetilena v sisteme KON-N2O-DMSO [Synthesis of secondary propargyl alcohols from aromatic and heteroaromatic aldehydes and acetylene in the system KOH-H₂O-DMSO]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2013, 49, 356–359. [CrossRef].
8. Tomilin D.N., Petrova O.V., Sobenina L.N., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. Udobnyy sintez getariletinilketonov iz getarilkarbal'degidov i atsetilena [A convenient synthesis of hetarylethynyl ketones from hetarylcarbaldehydes and acetylene]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2013, 49, 341–344. [CrossRef].
9. Schmidt E.Y., Bidusenko I.A., Protsuk N.I., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. Usovshenstvovanny sintez tretichnykh propargilyovykh spirtov reaktsiyey Favorskogo alkilaril(getaril)ketonov s atsetilonom [Improved synthesis of tertiary propargyl alcohols by the favorskii reaction of alkyl aryl (hetaryl) ketones with acetylene]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2013, 49, 8-11. [CrossRef]
10. Schmidt E.Y., Cherimichkina N.A., Bidusenko I.A., Protsuk N.I., Trofimov, B.A. Alkinilirovaniye aldegidov i ketonov kataliticheskoy kompozitsiyey Bu₄NOH/H₂O/DMSO: shirokaya metodika [Alkynylation of aldehydes and ketones using the Bu₄NOH/H₂O/DMSO catalytic composition: A wide-scope methodology]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2014, 2014, 4663–4670. DOI: 10.1002/ejoc.201402275.
11. Valova T.M., Gorelik A.M., Barachevsky V.A. Sintez fotokhromnykh opticheskii prozrachnykh polikarbonatnykh stekol i issledovaniye ikh svoystv [Synthesis of photochromic optically transparent polycarbonate glasses and study of their properties]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017, 90, 501–506. [CrossRef].
12. Deng Q., Shen R., Ding R., Zhang L. Generation of ethynyl-grignard reagent in a falling film microreactor: An expeditious flow synthesis of propargylic alcohols and analogues. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2014, 356, 2931–2936. DOI: 10.1002/adsc.201400560.
13. Hylse O., Maier L., Kucera, R., Perecko T., Svobodová A., Kubala L., Paruch K., Švenda J. Kratkiy sintez forskolina [A concise synthesis of

- forskolin]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129, 12760–12763. [CrossRef].
14. Hosseini A., Seidel D., Miska A., Schreiner P.R. Aktivatsiya karbida kal'tsiya s pomoshch'yu florida: prostoy metod etinilirovaniya al'degidov i ketonov [Fluoride-assisted activation of calcium carbide: A simple method for the ethynylation of aldehydes and ketones]. *Organic Letters*, 2015, 17, 2808–2811. [CrossRef] [PubMed].
 15. Sum Y.N., Yu D., Zhang Y. Synthesis of acetylenic alcohols with calcium carbide as the acetylene source. *Green Chemistry Journal*, 2013, 15, 2718–2721. DOI: 10.1039/C3GC41269E.
 16. Campbell K.N., Campbell B.K., Eby L.T. Polucheniye atsetilenovykh karbinolov [The preparation of acetylenic carbinols]. *Journal of the American Chemical Society*. 1938, 60, 2882–2884. [CrossRef].
 17. Isler O., Wiss O. Chemistry and biochemistry of the K vitamins. In *Vitamins & Hormones*; Harris, R.S., Marrian, G.F., Thimann, K.V., Eds.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 1959; Volume 17, pp. 53–90.
 18. McLamore W.M., P'An S.Y., Bavley A. Hypnotics and anticonvulsants. Ii. Halogenated tertiary acetylenic carbinols. The *Journal of Organic Chemistry*. 1955, 20, 109–117. [CrossRef].
 19. Grimme W., Emde U.M., Emde H. Allophanates of alpha-ethynylcarbinols. US Patent, 2822379A, 1958.
 20. Chuanbin Li., Xiaolong Li., Xu Meng., Tiansheng Wang., Jihui Li., Baohua Chen. tBuOLi-mediated alkynylation of aldehydes. *Synthetic Communications*. 2013, 1208–1216. DOI: 10.1080/00397911.2010.481740.