

БЕНЗОЛИЛ ХЛОРИДНИ БАЪЗИ УЧЛАМЧИ АМИНЛАР БИЛАН ҲОСИЛ ҚИЛГАН ТУЗЛАРИНИ АЦИЛЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИДА ҚЎЛЛАШ

Хуршида Камалбаевна Тураева

Фармацевтика таълим ва тадқиқот институти, Тошкент, Ўзбекистон Республикаси
torayevah@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Бензоилхлориднинг пиридин ва учламчи аминлар- N,N-диметиланилин, N,N-диэтиланилин, триэтиламин ва трибензиламинларнинг бензоиламмоний хлорид тузлари синтез қилинди. Туз олиш реакцияларининг боришига эритувчи табиати ва аминнинг асослилиги кучининг таъсирини ўрганилди ва уларнинг тузилиши, шунингдек физик-кимёвий хоссалари ўрганилди. Олинган тўртламчи тузлар асосида метанол ҳамда этанол спиртлар билан этерификация реакциялари амалга оширилди.

Калит сўзлар: бензоилхлорид, пиридин, N,N-диметиланилин, N,N-диэтиланилин, триэтиламин, трибензиламин, ациллаш.

ABSTRACT

The chloride salts of benzoylammonium pyridine benzoyl chloride and tertiary amines N,N-dimethylaniline, N,N-diethylaniline, triethylamine and tribenzylamines have been synthesized. The effect of the nature of the solvent and the degree of basicity of the amine on the course of salt formation reactions has been studied, their structure has been studied, as well as their physicochemical properties. Reactions with methanolic and ethanolic alcohols were carried out on the basis of the obtained quaternary salts.

Keywords: benzoyl chloride, pyridine, N,N-dimethylaniline, N,N-diethylaniline, triethylamine, tribenzylamine, acylation.

КИРИШ

Ҳозирги кунда илм-фаннинг шиддат билан ривожланиши асносида, барча фанларнинг мақсад ва унинг мазмуни бутунлай янгилашиш рўй бермоқда. Ушбу ривожланиш органик кимёдаги янгиликларда ўз аксини топиб бормоқда. Бугунги кунда шу кунгача баъзи органик бирикмаларни синтез қилиб бўлмайдиган деб таъкидлаб келинган органик бирикмаларни синтез қилиш имкониятлари топилган. Шу қаторда узоқ вақт талаб этадиган реакциялар ёки маҳсулот унуми кам бўлган реакцияларда қисқа вақтда юқори унум билан маҳсулот олиш имконини берадиган



реакцияларнинг муқобил шароитлари топилган. Органик бирикмаларни синтез қилишда самарали катализаторнинг қўлланилиши бу синтезларнинг янада соддалашишига, органик бирикмаларни олишнинг қулай усуллари ишлаб чиқишга, махсулот унумининг ортишига, реакциянинг тезлашишига олиб келади. Шундай усуллардан бири, спиртларни учламчиаминлар иштирокида кислота хлорангидридлари билан ациллаш бўлиб, ўзида гидроксил гурухи тутган турли хил табиий бирикмаларнинг мураккаб эфирларини синтез қилиш, ундаги қонуниятларни аниқлаш, реакцияни олиб боришнинг оптимал шароитлари ва йўналишларини аниқлашга хизмат қилади. Бу реакциялар ёрдамида органик бирикмаларнинг янги ҳосилаларини юқори унум билан синтез қилиш мумкин. Ушбу йўналишда Х.К.Тожимухамедов, Ў.Ч.Ахмедов, М.Р.Юлдашева ва шогиртлари томонидан кўп йиллардан буён турли органик бирикмалар синфларини систематик равишда алкиллаш ва ациллаш реакциялари ўрганилиб келинмоқда [1-3]. Спиртларни учламчи аминлар иштирокида бензоилхлорид билан ациллаш реакцияларини ўрганишга бағишланган иш мураккаб эфирларни олишда самарали катализаторлар қўллашга бўлган ҳаракатдир. Спиртларни учламчи аминлар иштирокида бензоилхлорид билан ациллаш реакцияларини ўрганишга бағишланган ишлар мавжуд [4]. Муаллифлар Богодков, Головина, Черкасовлар спиртларни бензоилхлорид билан учламчи аминлар иштирокида бензоиллаш реакциясининг боришига олинган учламчи аминлар ва спирт тузилиши ва эритувчи табиатининг таъсирини ўрганишган. Аммо бу реакцияларда спирт, учламчи амин ва бензоилхлорид бир пайтнинг ўзида қолбага солинган ва реакциялар олиб борилган. Реакциялар оралиқ учламчи аминнинг бензоилхлорид билан тегишли тўртламчи аммоний типидagi тузлари ҳосил бўлиши ҳисобига содир бўлиши таъкидлаб ўтилган. Бироқ, оралиқ туз, яъни тегишли учламчи аминнинг бензоилхлорид билан ҳосил қилган тузи ажратиб олинмаган, бу тузларнинг физик-кимёвий хусусиятлари ва тузилиши ўрганилмаган. Бу эса спиртларни бензоилхлорид билан учламчи аминлар иштирокида ациллаш реакцияларининг механизмини ўрганиш заруратини кўрсатади. Реакциялар натижасида юқори унум билан олиниши мумкин бўлган мураккаб эфирларнинг турли соҳаларда кенг ишлатилиши мумкинлиги ва учламчи аминларнинг бензоилхлорид билан ҳосил қилган тузлари ёрдамида ациллаш реакцияси жуда тез ва юқори унум билан боришини ҳисобга олган ҳолда спиртларни учламчи аминларнинг бензоилхлорид билан ҳосил қилган тузлари билан ациллашнинг препаратив усулини ишлаб чиқиш мумкин бўлади.

НАТИЖАЛАР

Илмий тадқиқотлар натижасида, дастлабки тажрибалар триалкилбензоиламмоний хлорид тузини синтез қилиш билан бошланди. Бунда ҳосил бўлган тузларнинг унуми бир қанча омилларга боғлиқ. Масалан, бензоилтриэтиламмоний хлорид тузи билан реакциясини ҳароратга боғлиқлигини кўриб чиқсак. Дастлаб, реакцияни хона температурасида (ацетон ёки бензол эритувчи сифатида) олиб борилганда моддаларни аралаштириш билан идиш қизиб, оқ тутун ҳосил бўлди ва тузнинг унуми 50-55% дан ошмади. Шу реакцияни 0°C да олиб борилганда реакция унуми кескин ортди.

жадвал -1

Триэтиламиннинг бензоилхлорид билан турли ҳароратдаги реакция натижалари
(реагентларнинг моль нисбатлари: триэтиламин: бензоилхлорид 1:1)

| № | Реакция ҳарорати, °C | Маҳсулот унуми, % |
|---|----------------------|-------------------|
| 1 | 25 | 50 |
| 2 | 20 | 66 |
| 3 | 15 | 78 |
| 4 | 0 | 90-91 |

Олиб борилган тажриба натижалари асосида шуни айтиш мумкинки, ҳарорат пасайиши билан, қўшимча реакциялар камайиб, юқори унум билан бензоилтриэтиламмоний хлорид тузини олиш имконини беради.

2-Жадвалда бензоилхлориднинг тегишли учламчи аминлар билан реакцияларининг муқобил шароитлари келтирилган.

жадвал -2

Бензоилхлориднинг учламчи аминлар билан реакцияларининг муқобил шароитлари
(реагентларнинг моль нисбатлари БХ : учлами амин 1:1)

| Олинган модданинг номи | Ҳарорат, °C | Эритувчи | Реакция давомийлиги | Маҳсулот унум, % |
|--|-------------|----------|---------------------|------------------|
| ¹ Бензоилтриэтиламмоний хлорид | 0 | Ацетон | 1 сутка | 92 |
| ² Бензоилпиридиний хлорид | 0 | Ацетон | 1 сутка | 82 |
| ³ Бензоилдиэтилфениламмоний хлорид | 20 | Ацетон | 2 сутка | 75 |
| ⁴ Бензоилдиметилфениламмоний хлорид | 15 | Ацетон | 2 сутка | 70 |
| ⁵ Бензоилтрибензиламмоний хлорид | 20-25 | Ацетон | 1 сутка | 67 |

¹БТЭАХ, ²БПХ, ³БДЭФАХ, ⁴БДМФАХ, ⁵БТБАХ

Реакцияларда ишлатилган эритувчилар табиатининг маҳсулот унумига ва реакциянинг боришига қандай даражада таъсир этганлигини таққослаш мақсадида бензоилхлориднинг учламчи аминлар билан реакцияларида ишлатилган эритувчиларнинг адабиётда маълум бўлган қутблилик қийматлари солиштириб кўрилди

[5]. Солиштириш натижасига кўра нуклеофиль реакцияларда эритувчи сифатида танланган ацетон кутибланувчанлиги юқори бўлганлиги учун реакциянинг унумини кескин оширди. Бензол эса қутбсиз молекула бўлганлиги учун реакция унуми ошмади.

Бензоилхлориднинг учламчи аминлар билан реакцияларида аминларнинг асослиги кучи маҳсулот табиатига таъсирини ўрганиш мақсадида биз реакциялари ўрганилган кислоталарнинг pK_a қийматларини таққослаб кўрилди [6]. Учламчи аминларнинг pK_a қиймати ошиши билан тўртламчи тузлар ҳосил қилиш ҳоссаи ортади.

Қуйидаги 3-жадвалда реакция маҳсулотларнинг табиати келтирилган. Тўртламчи тузларнинг тозалик даражаси ЮҚХ асосида текширилди (3-жадвал).

жадвал-3

Бензоиламмоний хлорид тузларнинг R_f қийматлари ва элюентлар, физик константалари ва агрегат ҳолати

| Текширилган моддалар | R_f қийматлари | | | | Суюқланиш харорати °C | Модда агрегат ҳолати |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| | I | II | III | IV | | |
| БТЭАХ | 0,2 | 0,07 | 0,04 | 0,11 | 248-250 | Оқ кристал |
| БДЭФАХ | 0,15 | 0,06 | 0,03 | 0,07 | 114-115 | Оқ кристал |
| БДМФАХ | 0,09 | 0,07 | 0,02 | 0,04 | 95,5-96 | Оч яшил кристал |
| БПХ | 0,42 | 0,12 | 0,17 | 0,06 | 75-76 | Оч кўк кристал |
| БТБАХ | 0,07 | 0,08 | 0,05 | 0,02 | 188-190 | Оқ кристал |
| | хлороформ-бензол(1:1) | хлороформ-этанол(1:1) | ацетон-гексан-бензол(1:1:1) | хлороформ-толуол(1:1) | | |

Юпқа қатлам хроматография (ЮҚХ) (Precoated TLC sheets ALUGAM® Xtra SIL G/UV₂₅₄), очилтиргич-УФ лампа (камера).

Тегишли тўртламчиаммоний хлорид тузларининг тузилиши ИҚ-спектроскопия усули асосида ўрганилди 1-5 расмлар. Олинган бензоиламмоний хлорид тузларининг ИҚ-спектри таҳлил натижалари 5-жадвалда келтирилган.

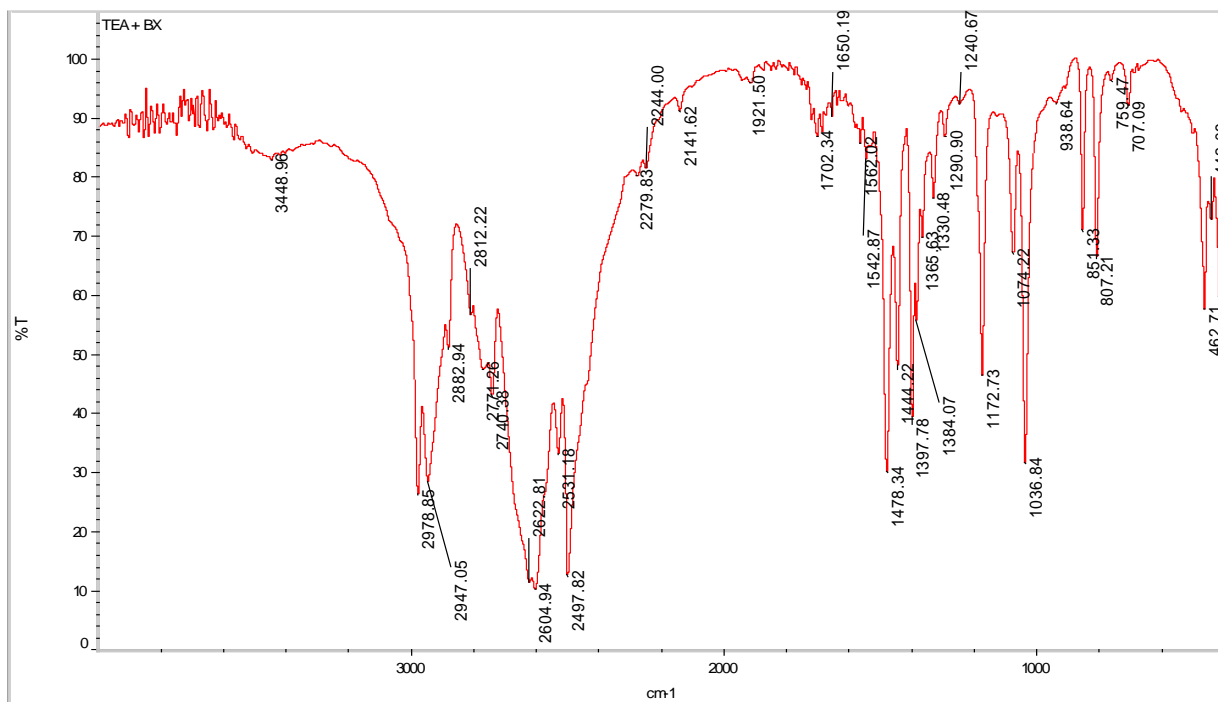
жадвал-4

Бензоилхлориднинг учламчи аминлар билан ҳосил қилган тузларнинг *ИҚ-спектридаги ўзига хос ютилиш соҳалари, cm^{-1}

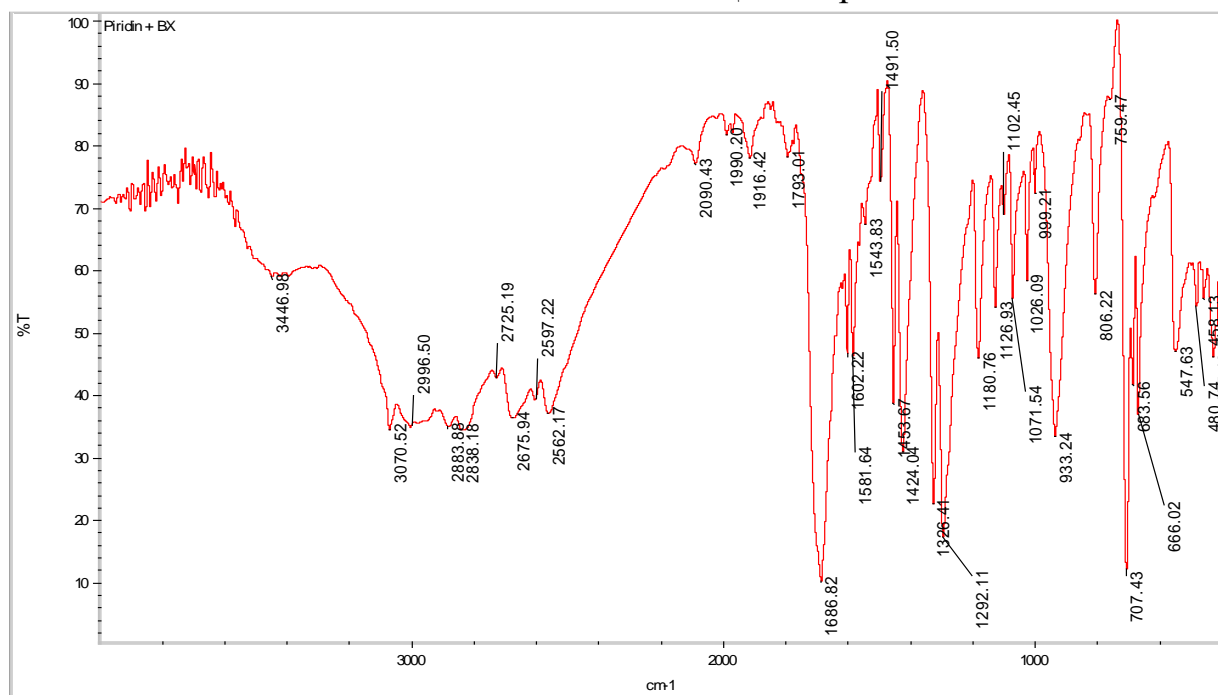
| Моддалар |  | ν (C=O) (N-CO) | Ароматик ҳалқадаги боғнинг валент тебранишлари (C=C) | ass CH ₃ | Алмашинган бензол ҳалқасининг деформацион тебранишлари | СГ |
|----------|---|--------------------------|--|------------------------|--|-----|
| БТЭАХ | 2604-2497 | 1702 | 1562 | - | $\delta_{CH}=707$ | 759 |
| БПХ | 2562-2597 | 1686 | 1581 | - | $\delta_{CH}=707$ | 666 |
| БДЭФАХ | 2494-2597 | 1720 | 1596 | - | $\delta_{CH}=704$ | 716 |
| БДМФАХ | 2497-2604 | 1703 | 1601 | 1478 | $\delta_{CH}=707$ | 666 |
| БТБАХ | 2361-2468 | 1786 | 1600 | 1451 | $\delta_{CH}=697$ | 743 |

*ИҚ-спектр: IRTracer-100 инфракизил Fur'е-спектрометри (SHIMADZU CORP, Япония, 2017)-(спектрал диапазон $4000 \div 400 \text{ cm}^{-1}$ тўлқин сониди); ўлчовлари- 4 cm^{-1} , сигнал-шовқин-сезгирлик даражаси - 60,000:1; сканерлаш тезлиги - сониясига 20 спектр).

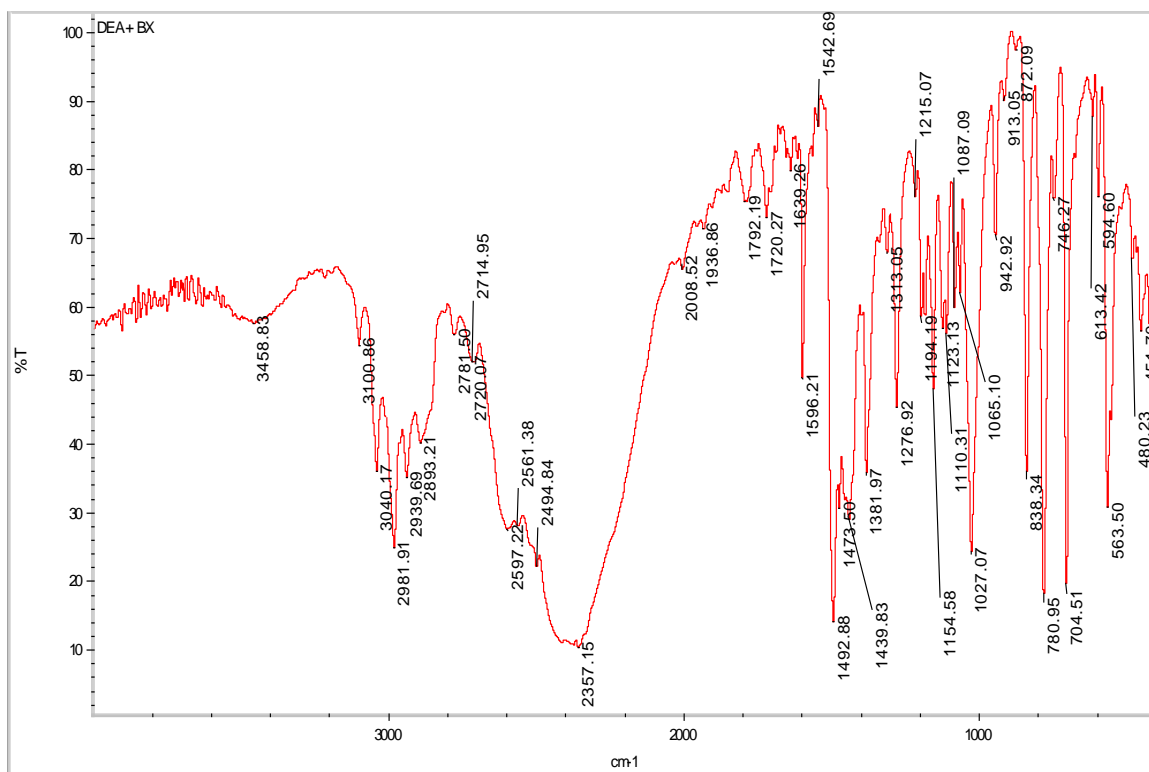
Бензоиламмоний тузларининг ИҚ-спектрида тўртламчи туз ҳосил бўлганлигини тасдиқловчи $\equiv\text{N}^+$ - азот атомига $2400\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ да валент тебранишлари, $1686\text{-}1786\text{ cm}^{-1}$ да амин азот атомига бензоил гуруҳнинг бирикканлигини тасдиқловчи $\equiv\text{N}^+\text{-CO-}$ боғига хос валент тебранишлари кузатилади.



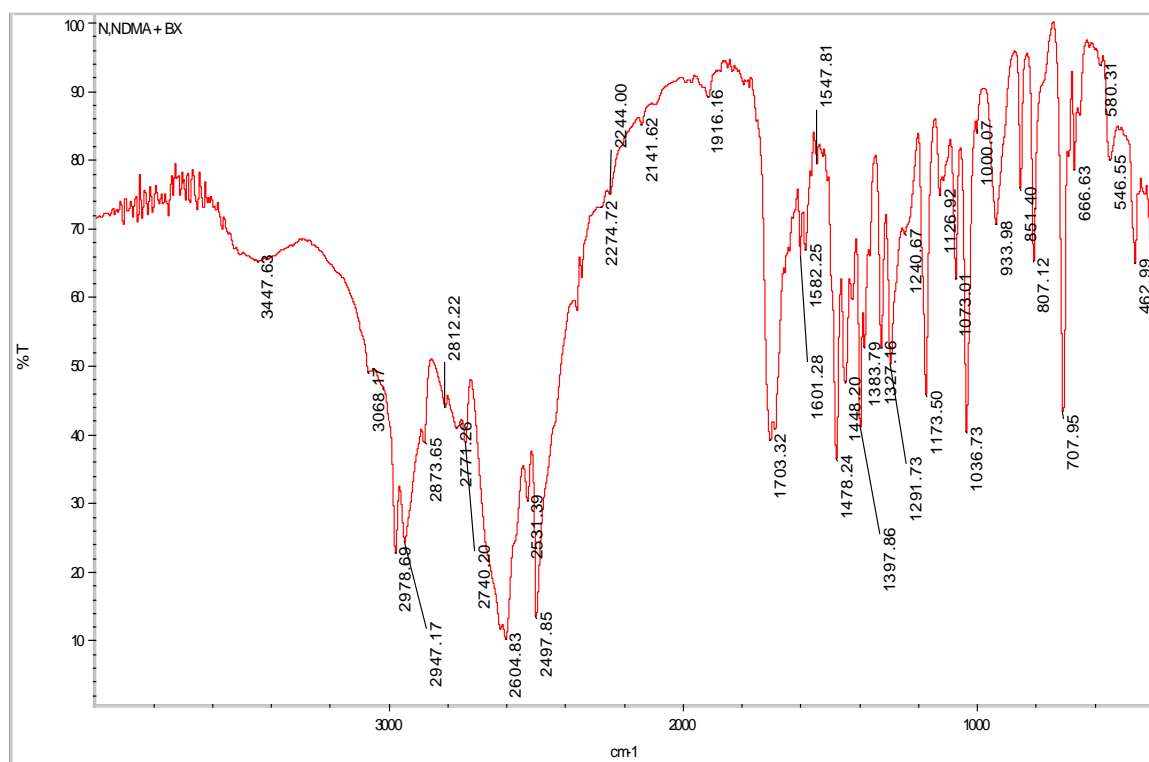
Расм 1. БТЭАХнинг ИҚ-спектри



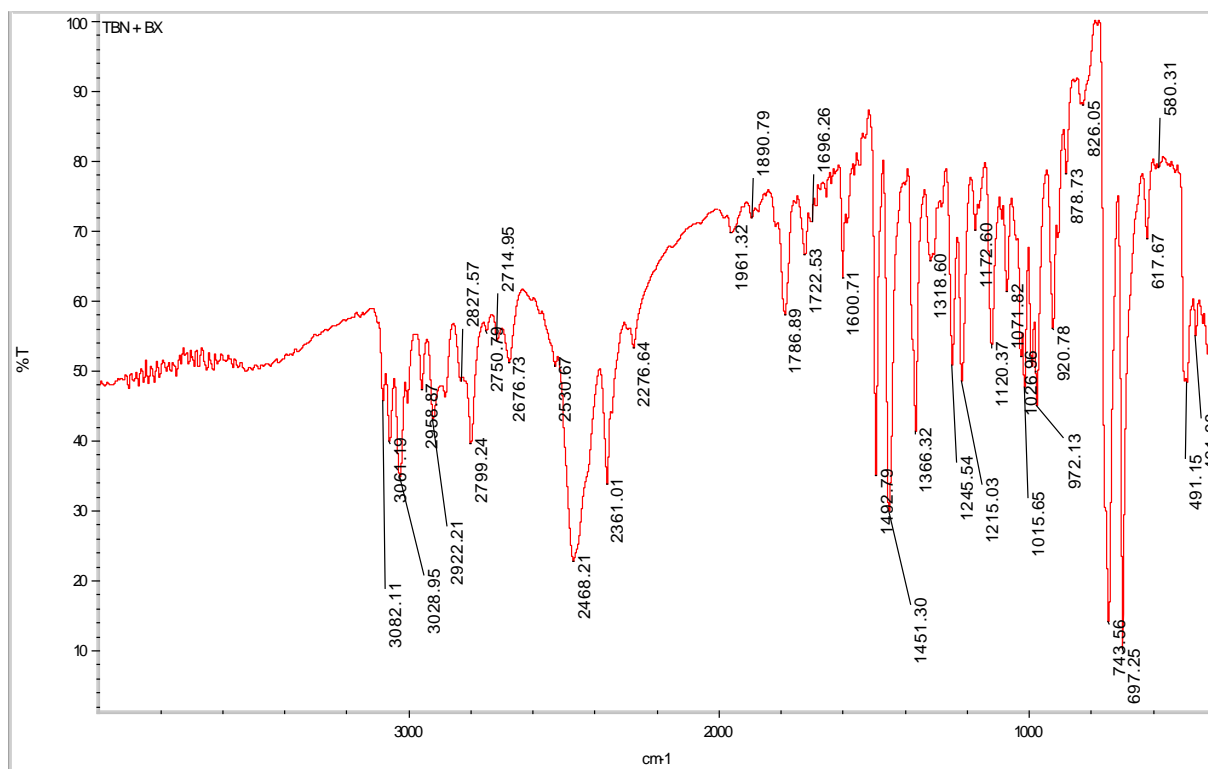
Расм 2. БПХнинг ИҚ-спектри



Расм 3. БДЭФАХнинг ИҚ-спектри



Расм 4. БДМФАнинг ИҚ-спектри



Расм 5. БТБАХнинг ИҚ-спектри

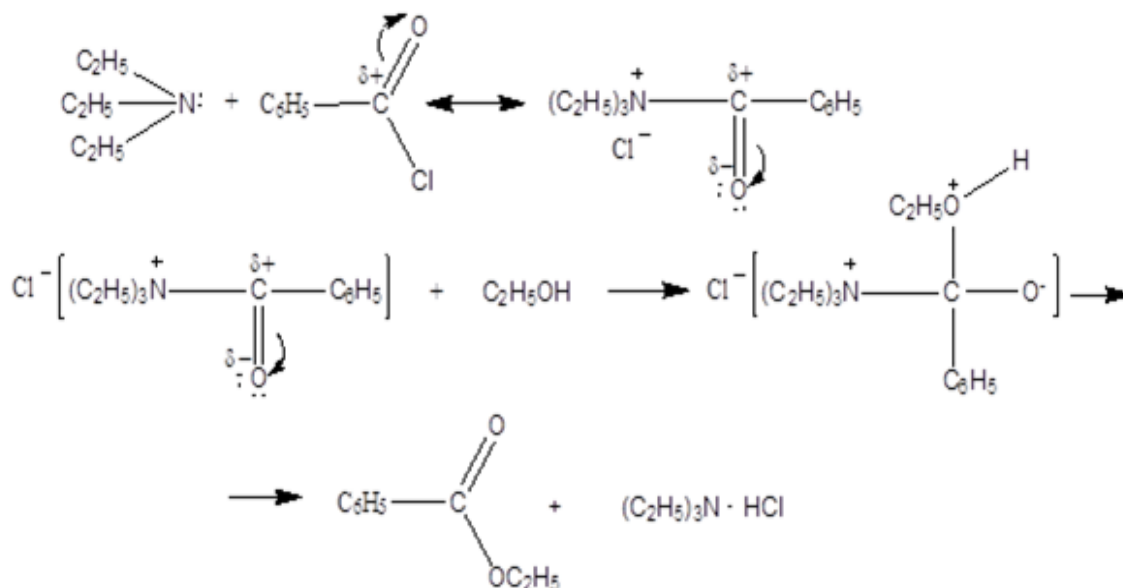
Кейинги тажрибалар олинган тўртламчи тузларни метил ва этил спиртлар билан ациллаш реакцияларини олиб боришда реакция аралашмани қайнатиш йўли билан амалга оширилди. Реакция натижалари 5-жадвалларда келтирилган. Олинган тегишли метил ва этил бензоатларни реакция аралашмадан вакуум асосида хайдаш асосида ажратиб олинди.

жадвал 5

Бензоилхлориднинг турли учламчи аминлар билан ҳосил қилган тузларини метил ва этил спиртлари билан ациллаш реакциясининг натижалари

| Тўртламчи тузнинг номи | Реакциянинг давомийлиги, соат | Эфир унуми, % | Реакциянинг давомийлиги, соат | Эфир унуми, % |
|------------------------|--|---------------|---|---------------|
| | Реагентларнинг моль нисбатлари тўртламчи туз:метил спирт 1:6 | | Реагентларнинг моль нисбатлари тўртламчи туз:этил спирт 1:6 | |
| БТЭАХ | 4 | 77 | 4 | 80 |
| БПХ | 4 | 58 | 2,5 | 68 |
| БДЭФАХ | 4 | 54 | 4 | 66 |
| БДМФАХ | 4 | 51 | 4 | 59 |
| БТБАХ | 5 | 49 | 5 | 53 |

Спиртларни бензоилхлорид билан триэтиламин иштирокида бензоиллаш реакцияси нуклеофиль алмашиниш механизмида кетади:



Демак, спиртларни бензоилхлорид билан учламчи аминлар иштирокида бензоиллаш реакцияларининг боришига реакцияга олинган учламчи амининг тузилиши, асослилиги, спирт тузилиши, эритувчининг табиати, реакциянинг ҳарорати ва вақти таъсир қилади.

МУХОКАМА

Бензоилхлорид билан спиртларни учламчи аминлар иштирокида ациллаш реакцияларида қўлланиладиган оралиқ маҳсулот бўлган бензоиламмоний тузлари, бензоил хлоридни учламчи аминлар билан ацетон эритувчисда юқори унум билан синтез қилиб олинди. Уларнинг тузилиши ва баъзи физик-кимёвий хоссалари ўрганилди. Олинган тузлар асосида метанол ва этанол мисолида спиртларни ациллаш реакциясининг лаборатория усули ишлаб чиқилди ва ЎзМУ органик кимё кафедрасида ўқув жараёнига тадбиқ этилди. Реакцияларнинг асослилиги юқори бўлган учламчи аминлар билан юқори унум билан тузларни ҳосил қилиши, метанол ва этанол билан реакциясида аксинча асослилиги нисбатан паст бўлган учламчи аминларнинг бензоилхлорид билан ҳосил қилган тузлари билан спиртларни ациллаш реакцияси нисбатан паст унум билан бориши аниқланди. Амалиётда олинган натижалар назарий маълумотларга мос келиши кўрсатилди.

ХУЛОСА

Бензоилхлориднинг триэтиламин, пиридин, N,N-диметиланилин, N,N-диэтиланилин, трибензиламин билан тегишли бензоиламмоний тузларин олинди. Бензоилхлориднинг асослилиги нисбатан юқори бўлган триэтиламин юқори унум

билан туз ҳосил қилиши ва туз ҳосил қилиш реакциялари ацетонда яхши бориши кўрсатилди. Олинган бензоиламмоний тузларининг тузилиши ИҚ-спектрида тегишли $\equiv\text{N}^+$ - ва $\equiv\text{N}^+\text{-CO-}$ боғларга хос ютилиш соҳаларининг қайд этилиши орқали тасдиқланди. Синтез қилинган бензоиламмоний тузлари орасида триэтиламин билан ҳосил қилган туз билан этанолни ациллаш реакциясининг юқори унуми билан бориши аниқланди ва бу тузлар ёрдамида ациллаш реакциясининг муқобил шароитлари кўрсатилди. Олинган бензоиламмоний тузлари ёрдамида спиртларни ациллаш реакциясининг лаборатория усули ишлаб чиқилди ва ўқув жараёнига тадбиқ этилди.

REFERENCES

1. Аҳмедов У.Ч., Тожимуҳамедов Ҳ.С., Қосимов Ш.И., Тураева Х.К., Хуррамов Э.Н. (2012). Анилиннинг 2-пиридин карбон кислота билан реакциясини ўрганиш. ЎзМУ хабарлари №3/1. 84-88.
2. Turaeva K., Yuldasheva M., Khaydarova S. (2019). Methods of synthesis of maleimidoethyl ether of acetic acid. «Austrian Journal of Technical and Natural Sciences». Austria, № 9-10. – P. 52-58.
3. Turaeva K., Yuldasheva M., Karimov A. (2022). Synthesis of isomer maleimidobenzoic acid esters. AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, – № 2432. – №. 1. – P. 050032.
4. Аҳмедов Қ.Н., Йўлдошев Ҳ.Й., Аҳмедов У.Ч. (2013). Органик кимё усуллари. Ўқув қўлланма. Т.: Университет. 80.
5. Райхардт К. (1991) Растворители и эффекты среды в органической химии Пер. с англ. под ред. д. х. н., проф. В.С. Петросяна. Москва.: Мир, 584
6. Кнунянц И. Л. (2013). Краткая химическая энциклопедия. Рипол Классик,