

GEKSAMETILENTETRAMIN p-METOKSIFENILATSETATOXLORID SINTEZI

Ruzimurod Jo'rayev Sattorovich (jurayevorganikqdu-1992@mail.ru),

Toshkent kimyo-texnologiya instituti Shahrisabz filliali,

Azimjon Choriyev Uralivich

Qarshi Davlat Universititi, Organik kimyo kafedrası dots., PhD

Eshqulov Bekzod Ravshan o'g'li

Toshkent kimyo-texnologiya instituti Shahrisabz filliali,

Kimyoviy texnologiya yunalishi 3-kurs talabasi.

Annotatsiya: 4-metoksifenilxloratsetatning turli aminlar bilan reaksiyalari nukleofil almashinish reaksiyasi bo'lib, bu reaksiyalar erituvchining suyuqash haroratida oddiy sharoitda borishi aniqlandi. Uchlamchi aminlarning reaksiyaga kirishish qobiyatini o'rganish uchun uratropin tanlab olindi va uning 4-metoksifenilxloratsetatning 1:1 nisbatda reaksiya olib borildi va mahsulotlar ajratib olindi.

Kalit so'zlar: 4-metoksifenilxloratsetat, uratropin, nukleofil almashinish reaksiyasi, IQ spektr.

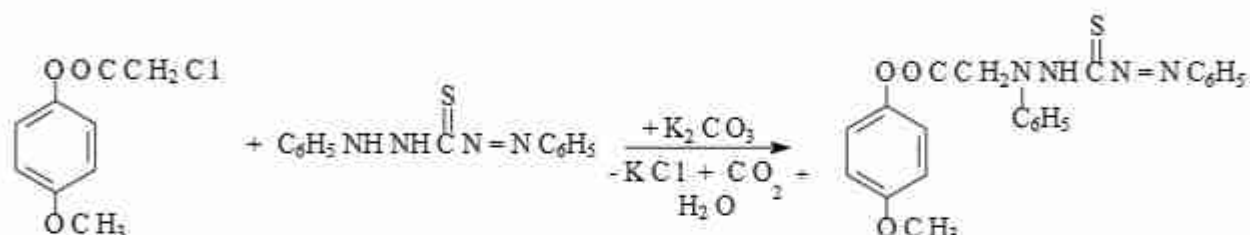
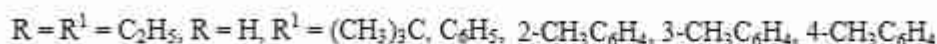
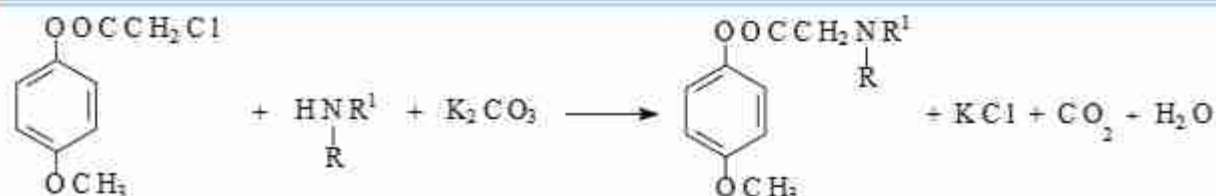
Ma'lumki, aminlar asosida olingan ko'pgina birikmalar kimyo sanoatida, tibbiyotda va qishloq xo'jaligida keng ko'lamda ishlatiladi. Shuning uchun aminlar asosida olib borilayotgan organik sintezlar ahamiyatligi jihatidan oldingi o'rinlarda turadi. Jumladan, ulardan farmasevtikada dori vositalari, polimerlar uchun stabilizatorlar, qishloq xo'jaligida ekinlarni himoya qilishda pestitsid xossasiga ega bo'lgan preparatlar, organogelatorlar va suyuq kristallar, gen transkripsiyasining yangi ingibitorlari, asimmetrik kataliz uchun ligandlar va korroziya ingibitorlari sintezi jarayonlarida asosiy reagent sifatida foydalaniladi.

Aminoguruhga ega bo'lgan barcha birikmalar pikrin kislota ta'sirida pikratlar (tuzlar) - suvda kam eriydigan rangli birikmalar hosil qiladi. Eruvchanligi yaxshi bo'lgan pikratlar hosil bo'lganda ham ular eritmasining rangi aminlarnikidan ko'ra yorqinroq bo'ladi. Misol tariqasida aminlarning asosligini aniqlash uchun 2,4-dinitrofenolning aminlar bilan ta'sirlashishi turli erituvchilar ta'sirida boradi, uchlamchi aminlar xloroform yoki benzoil xlorid ta'sirida, ikkilamchi aminlar esa uglevodorodlar yoki dioksan ta'sirida, birlamchi aminlar esa etilatsetat muhtida reaksiya sodir bo'lishi kuzatilgan. Aminlarning efirdagi eritmaları orqali HCl gazi o'tkazilganda ularning gidroxloridları kristall tuz holda cho'kmaga tushadi.

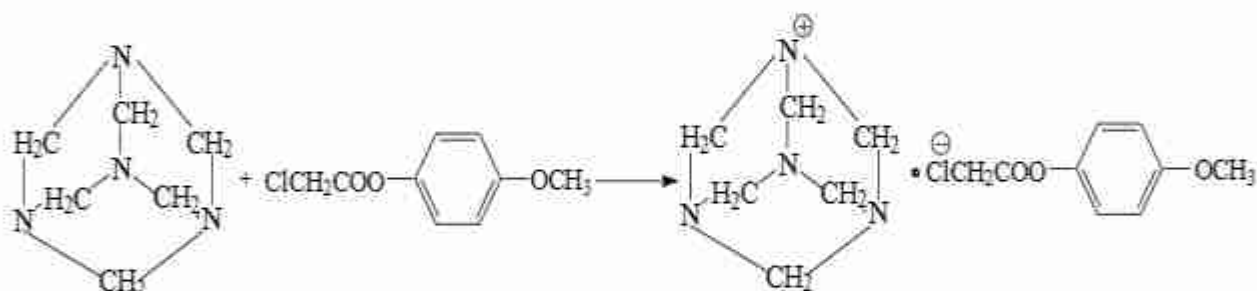
Yuqoridagi ma'lumotlarga asoslanib shuni takidlash mumkinki, aminning asosligi qancha yuqori bo'lsa, ularning azot atomida joylashdan vodorod atomi nukleofil almashinish reaksiyasiga osonroq reaksiyaga kirishadi. Aminlarning mana shu xossasidan foydalangan holda p-metoksifenilxloratsetatning turli aminlar bilan nukleofil almashinish reaksiyasi o'rganildi. Bunda ikkilamchi, uchlamchi, to'rtlamchi aminlar va etanolamin kabi yuqori faollikaga ega bo'lgan birikmalar bilan reaksiyalarning borishini va natijada xosil bo'lgan birikmalarning xossalari taxlil qilishni maqsad qilindi.

Geksametilentetramin p-metoksifenilatsetat oxlorid sintezi. Yuqoridagiga o'xshash jihozlangan tubi dumaloq kolbaga 2 g p-metoksifenilxloratsetat, 1.4 g geksametilentetramin solinib, 10 ml xloroformda eritildi. Reaksiya qizdirilganda jadal borib, reaksiyon aralashma o'z-o'zidan davom etishi kuzatildi. Bunda qizdirish to'xtatildi. Reaksiya 10 minut davom etdi va to'xtadi. Reaksiyon aralashma xona haroratigacha sovutildi va xloroform alohida idishga quyib olindi. $T_{\text{suyuq}} = 110^{\circ}\text{S}$. Mahsulot unumi 2.9 g, 86% ga teng.

p-Metoksifenilxloratsetatning aminlar bilan reaksiyalarini tadqiq etish maqsadida ularning turli birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlar bilan reaksiyalari olib borildi.



p-Metoksifenilatsetat geksametilentetramin xlorid sintezini amalga oshirishda p-metoksifenilxloratsetat, geksametilentetramin va erituvchi sifatida geptandan foydalanildi. Bunda reaksiya juda ham jadal borib 3 soat davom etdi va dastlabki moddalar 1:1 mol nisbatda olinganligi sababli reaksiya mahsuloti sifatida to'rtlamchi tuz – p-metoksifenilatsetat geksametilentetramin xlorid 86% unum bilan xosil bo'ldi. Xosil bo'lgan to'rtlamchi tuzning suyuqlanish temperaturasi 91°C bo'lib, gigroskopligi sababli ochiq havoda qoldirilganda suyuqlanib qoladi. Reaksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi:



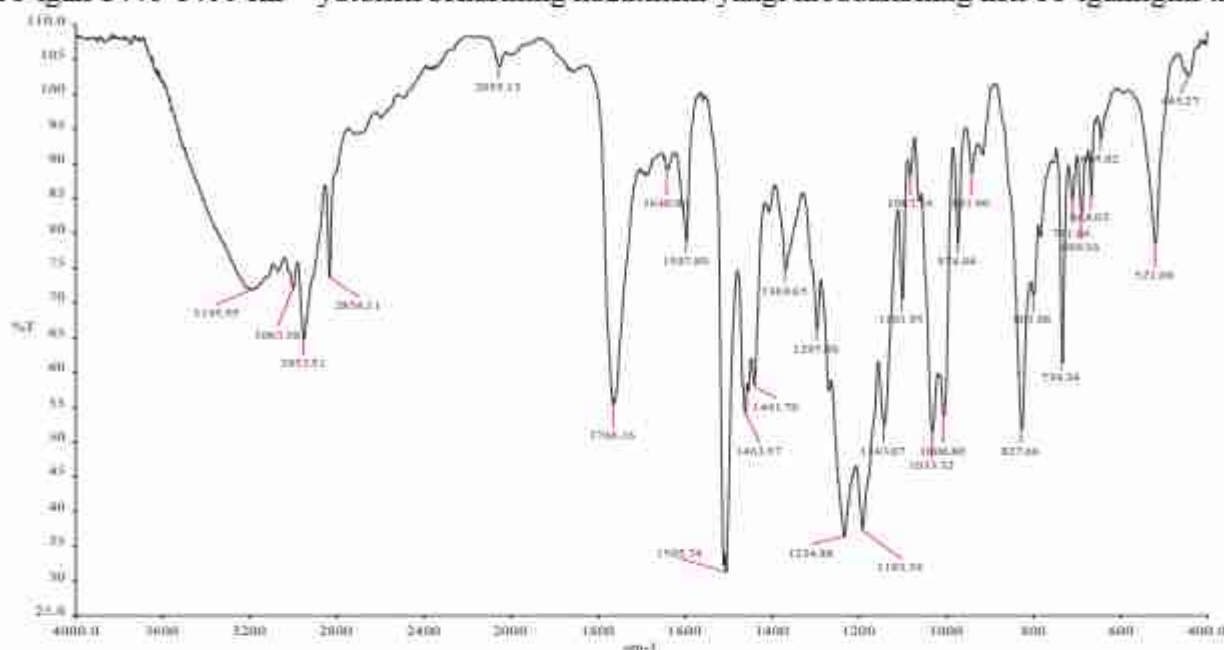
Sintez jarayonida xosil bo'lgan moddalarning, haqiqatdan ham xosil bo'lganligiga ishonch xosil qilish uchun fizik-kimyoviy usullarga murojat qilindi. Dastlabki ishchi moddaning va reaksiya natijasida olinganayrim moddalarning IQ spektrlari olindi. Spektir natijalari esa olingan moddalarning sturukturalarini tasdiqladi.

Substrat sifatida tanlab olingan p-metoksifenilxlorasetatning turli aminlar, xususan ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi aminlar bilan o'zaro nukleofil almashinish reaksiyalari natijasida xosil bo'lgan moddalarning IQ spektrida benzol halqasi bo'lganligi tufayli aromatik sestimadagi C-H bog'ining valent tebranishi ($\nu_{\text{C-H arom.}}$) 2900-3100 sm^{-1} kuchsiz sohada, aromatik halqaning C=C bog'ining valent tebranishi 1500-1600 sm^{-1} o'rta sohada va C-H bog'ining deformatsion tebranishi ($\delta_{\text{C-H arom.}}$) 900-700 sm^{-1} kuchsiz sohada nur yutilishi kuzatildi. 1500-1600 sm^{-1} o'tish sihasida esa aromatik halqa skeletining tebranishida yutulish chiziqlari paydo bo'ldi.

Sintez qilingan moddalarning karbonil guruhini valent tebranishi ($\nu_{\text{C=O}}$) 1790-1720 sm^{-1} intensivligi juda kuchli sohada nur yutulish chiziqlarini yoqqol kurish mumkin. Efir bog'ining valent tebranishlari ($\nu_{\text{C-O-C}}$) 1240-1190 sm^{-1} , intensivligi o'rta sohada yutulish chiziqlari xosil bo'ldi. Aromatik halqadagi ikkita yonma-yon joylashgan CH guruhilari (1,4-almashinishlar) 1125-1090 sm^{-1} kuchsiz sohada tebranish chiziqini beradi.

Metilen guruhidagi C-H bog'ining deformatsion tebranishi ($\delta_{\text{C-H}}$) 1480-1490 sm^{-1} intensiv sohada nur yutilishi kuzatildi. Olingan birikmalarda monoxlor almashgan alkil- va arilgalogenidlarda C-Cl bog'ining valent tebranish sohasi aniqlanmaganligi, xosil bo'lgan moddalarning barchasida 1250-

1180 cm^{-1} o'rtacha yutulish sohasida C-N guruhga xos bo'lgan valent tebranishni xosil bo'lganligi, shuningdek uchlamchi aminlar bilan xosil bo'lgan birikmaning IQ spektrida $-\text{N}^+-\text{CH}_2-$ guruhga xos bo'lgan 1440-1400 cm^{-1} yutulish sohasining kuzatilishi yangi moddalarning hosil bo'lganligini tasdiqladi.



p-Metoksifenilatsetat geksametilentetramin xloridning IQ spektri

p-Metoksifenilatsetat geksametilentetramin xloridning IQ spektri ma'lumotlari: 3195.51, 3003.38 cm^{-1} kuchsiz yutulish sohasida raomatik halqadagi C-H guruhga xos bo'lgan valent tebranish; 2953.51 cm^{-1} kuchsiz yutulish sohasida CH_2 guruhga xos bo'lgan asemetrik valent tebranishlar; 1766.16 cm^{-1} juda kuchli yutulish sohasida kislota xosilalariga xos C=O guruhning tebranishi; 1441.70 cm^{-1} yutulish sohasida CH_2-N^+ guruhga xos bo'lgan deformatsion tebranishlar; 1143.07, 1101.95 cm^{-1} o'rtacha kuchsiz yutulish sohasida asetallarning C-O guruhiga xos tebranishlar; 1183.14 cm^{-1} yutulish sohasida ArNR_2 yoki $(\text{RCH}_2)_3\text{N}$ ning C-N guruhiga xos bo'lgan valent tebranishlar kuzatildi.

Adabiyotlar

1. El Sayed H. El Ashry, El Sayed H. El Tamany, Mohy El Din Abdel Fattah, Mohamed R.E.Aly, Ahmed T.A. Boraei and Axel Duerkop "A new synthetic access to 2-N-(glycosyl)thiosemicarbazides from 3-N-(glycosyl)oxadiazolinethiones and the regioselectivity of the glycosylation of their oxadiazolinethione precursors" *Beilstein journal of organic chemistry* 2013, 9, 135-146.
2. Yunyun Liu, Yi Zhang, Xiaoji Cao and Jie-Ping Wan "Synthesis of β -arylated alkylamides via Pd-catalyzed one-pot installation of a directing group and $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ arylation" *Beilstein journal of organic chemistry* 2016, 12, 1122-1126.
3. Jaroslav Padevet, Marcus G. Schrems, Robin Scheil and Andreas Pfaltz "NeoPHOX-a Structurally tunable ligand system for asymmetric catalysis" *Beilstein journal of organic chemistry* 2016, 12, 1185-1195.
4. Eshmatova N.B., Akbarov Kh.I. Quantitive value of effectivity of nitrogen and phosphor-containing ingibitors by the results electrochemical and gravimetical investigations // *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. 2016. №3-4. -P. 132-135.
5. Abdushukurov A.K. Chloroacetylation of toluene in presence of small amomts of cataliysts // *Kafkas universitesi FENEDEBJAT Fakultesi kimya bolumu, XVIII ULUSAL kimya kongresi, bildiri ozetleri, KARS. 5-9 Temmuz -2004. -965 b.*