

Benzotiazolin-2-Onni Aromatik Kislota Xlorangidridlari Bilan Katalitik Aroillash

A. R. Shonazarov, O' K. Raximova, N. B. Nurullayeva, Y. R. Taxiroy, R. Sh. Kuryazov
Urganch Davlat universiteti, 220100, Urganch, X.Olimjon ko'chasi 14 uy

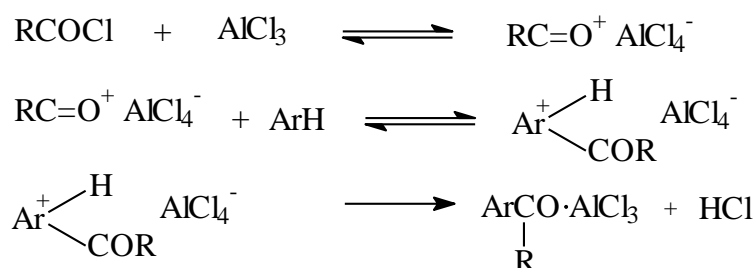
Annotatsiya: Ushbu maqolada benzotiazolin-2-onni aromatik kislota xlorangidridlari bilan kam miqdor katalizator FeCl₃·6H₂O ishtirokida atsillash reaksiyalari natijalari keltirilgan.

Kalit so'zlar: Benzotiazolin-2-on, katalizatorlar, Lysis kislotalari, atsillash, aromatik kislota xlorangidridlari, 6-aroilbenzotiazolin-2-on.

Hozirgi kunda xalq xo'jaligining turli sohalarida qo'llanilayotgan preparatlarning asosiy qismini organik moddalar tashkil etadi va ularga bo'lgan talab kun sayin ortib bormoqda. Shuning uchun organik birikmalarni olishning samarali usullarini ishlab chiqish va ularni iqtisodiy jihatdan qulay bo'lgan manbalarini topish kimyo fanining oldida turgan muhim vazifalardan biri hisoblanadi.

Keyingi yillarda aromatik, geterohalqali, aromatik halqa bilan kondensirlangan geterohalqali birikmalarni iqtisodiy jihatdan qulay va dolzarb bo'lgan katalizatorlarning oz miqdori ishtirokidagi atsillash usullari ishlab chiqilmoqda, bular amaliy jihatdan muhim ahamiyat kasb qiladi. Hozirgi davrgacha ushbu reaksiyalar aromatik birikmalar misolida keng o'rganilgan, lekin aromatik halqa bilan kondensirlangan besh a'zoli geterohalqali birikmalar benzazolin-2-onlar misolida kam o'rganilgan.

Ma'lumki, Fridel-Krafts reaksiyalari aromatik yadroda bo'ladigan elektrofil almashinish reaksiyalari hisoblanadi. Aromatik birikmalarning atsillash reaksiyalarida katalizatorlar ta'sirida atsillovchi agentlarning qutblanishi sodir bo'ladi va karbonil guruhi hisobiga karbokation yoki musbat zaryadlangan ion jufti hosil bo'ladi. Ushbu hosil bo'ladigan musbat zaryadlangan ion yoki dipol aromatik halqaga xujum qiladi va bunda avval π-, keyin esa σ-komplekslar hosil bo'lishi orqali boradigan elektrofil almashinish reaksiyasi sodir bo'ladi [1].



Odatda, yaxshi katalitik samara kuchli Lyuis kislotalarida kuzatilib, ular atsillovchi agentlar bilan ko'p hollarda ionli tuzlar (C), kuchsizroqlari esa asosan donor-akseptor komplekslar (D) hosil qiladi.

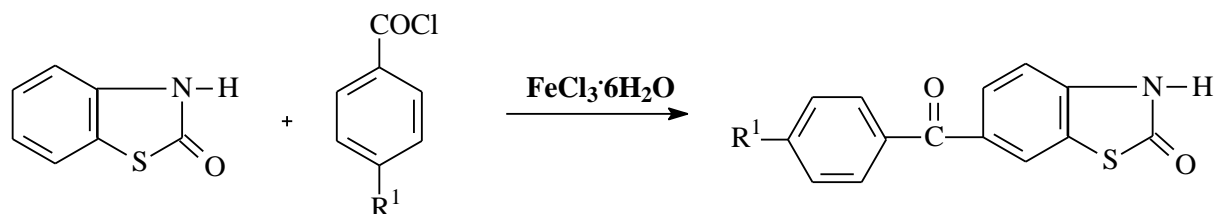


Ma'lumki, Lyuis kislotasining kuchi qancha katta bo'lsa, atsillovchi agent bilan shunchalik mustahkam donor-akseptor bog' hosil qiladi. Donor-akseptor bog'ning mustahkamligi qanchalik ortsa, karbonil guruhining qutbliligi ham oshib, karbonil guruhi uglerod atomining musbat zaryadini ko'payishiga olib keladi. Bu esa o'z navbatida aromatik halqa tomonidan bo'ladigan nukleofil hujumni osonlashtiradi [2]. Lekin adabiyotlarda ta'kidlanganidek, katalitik atsillash reaksiyalarida katalizatorlarning roli ancha murakkab bo'lib, u faqatgina atsillovchi agentni faollashtirish bilan chegaralanmasdan, reaksiya mahsuloti bilan katalizator yangi kompleks hosil qilib, atsillash reaksiyasini sekinlashtiradi. Kuchli

Lyuis kislotalari bilan hosil bo'lgan shunday komplekslar mustahkam bo'lib, kuchsizlarining komplekslari esa oson parchalanadi. Yuqori temperatura ham ushbu komplekslarning parchalanishiga sabab bo'lib, katalizatorni keyingi reaksiya uchun ajratib chiqaradi [3-8].

Adabiyotlardagi ma'lumotlar tahlili shuni ko'rsatdiki, atsillash reaksiyalarini muvaffaqiyatli amalga oshirish atsillovchi agentlar faolligiga ko'p jihatdan bog'liq bo'ladi [9,10]. Atsillovchi agent radikali tarkibida elektronoakseptor o'rinbosarning bo'lishi uning faolligini oshiradi [10].

Benzotiazolin-2-onni atsillash reaksiyalarida aromatik kislotalar xlorangidridlarining nisbiy faolligini aniqlash maqsadida, biz benzotiazolin-2-onni (**I**) aromatik kislota xlorangidridlari (**II a-d**) bilan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ishtirokida reagentlarning I:II: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1:1,5:1 \cdot 10^{-2}$ molyar nisbatlarida erituvchisiz 3 soat davomida 140-150°C da qizdirish natijasida tegishli 6-aroilbenzotiazolin-2-onlar (**IIIa-d**) sintezini amalga oshirdik. Tadqiqot natijalari 1-va 2- jadvallarda keltirilgan.

**I IIa-d****IIIa-d**

II, III a $\text{R}^1=\text{H}$, b $\text{R}^1=\text{CH}_3$, v $\text{R}^1=\text{OCH}_3$, g $\text{R}^1=\text{Br}$, d $\text{R}^1=\text{NO}_2$;

1-jadval 6-Aroilbenzotiazolin-2-onlarni (IIIa-d) suyuqlanish harorati va unumi

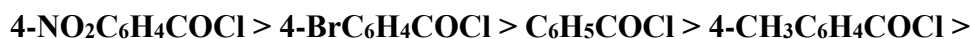
| Birikma | Brutto Formula | T.s., °C | Qayta kristallash uchun erituvchi | Unum, % | |
|---------|---|----------|-----------------------------------|-------------|--------------|
| | | | | Erituvchida | Erituvchisiz |
| III a | $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}$ | 209-211 | etanol | 65 | 75 |
| III b | $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ | 223-225 | etanol | 51 | 68 |
| III v | $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$ | 235-236 | etanol | 46 | 63 |
| III g | $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{BrNO}_2\text{S}$ | 266-268 | etanol | 75 | 79 |
| III d | $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ | 241-243 | benzol | 82 | 88 |

2-jadval 6-Aroilbenzotiazolin-2-onlarning (III a-d) unumiga reaksiya vaqtining ta'siri

| Atsillovchi agent | Reaksiya vaqti, soat | 6-Aroilbenzotiazolin-2-onlarning (IIIa-d) unumi, % |
|----------------------|----------------------|--|
| Benzoilxlorid | 0,5 | 22 |
| - - | 1 | 41 |
| - - | 1,5 | 52 |
| - - | 2 | 60 |
| - - | 2,5 | 68 |
| - - | 3 | 75 |
| 4-Metilbenzoilxlorid | 0,5 | 18 |
| - - | 1 | 34 |
| - - | 1,5 | 42 |
| - - | 2 | 52 |
| - - | 2,5 | 61 |
| - - | 3 | 68 |

| | | |
|------------------------|-----|----|
| 4-Metoksibenzoilxlorid | 0,5 | 14 |
| - - | 1 | 22 |
| - - | 1,5 | 32 |
| - - | 2 | 39 |
| - - | 2,5 | 54 |
| - - | 3 | 63 |
| 4-Brombenzoilxlorid | 0,5 | 29 |
| - - | 1 | 42 |
| - - | 1,5 | 57 |
| - - | 2 | 66 |
| - - | 2,5 | 74 |
| - - | 3 | 79 |
| 4-Nitrobenzoilxlorid | 0,5 | 32 |
| - - | 1 | 49 |
| - - | 1,5 | 62 |
| - - | 2 | 73 |
| - - | 2,5 | 81 |
| - - | 3 | 88 |

Tadqiqotlarning ko'rsatishicha, 4-almashingan benzoilxloridlar faolligi bo'yicha bir-biridan farqlanadi. Bir xil sharoitda o'tkazilgan reaksiyalardan olingan yangi 6-aroilbenzotiazolin-2-onlarning (**III a-d**) (1-jadval) unumi bo'yicha 4-almashingan benzoilxloridlar quyidagi nisbiy faollik qatoriga joylashadi:



Yuqorida keltirilgan qatordan ko'rinib turibdiki, atsillovchi agentlarning yadrosiga elektronoakseptor (NO_2 , Br) guruhlarining kiritilishi tegishli 6-aroil-benzotiazolin-2-onlarning (**III g,d**) unumini oshirdi. Atsillovchi agentlar yadrosiga elektronodonor (CH_3 , O CH_3) guruhlar kiritilishi natijasida tegishli 6-aroil-benzotiazolin-2-onlarning (**III b,v**) unumini kamayishi kuzatildi. Ushbu holni elektronoakseptor guruhlar ta'sirida atsillovchi agent karbonil guruhi uglerodining elektrofilligini ortishi va benzotiazolin-2-onlarning aromatik halqasiga bo'ladigan elektrofil hujumning osonlashishi ehtimolligi bilan tushuntirish mumkin. Elektronodonor guruhlar ta'sirida esa aksincha holat vujudga keladi.

Ushbu topilgan nisbiy faollik qatori adabiyotlardagi ma'lumotlarga to'g'ri keladi [9], ya'ni benzotiazolin-2-onlarni atsillovchi reaksiyalarida atsillovchi agentning karbonil guruhi uglerodidagi musbat zaryadning qiymati asosiy omil bo'lib hisoblanadi.

Sintez qilingan 6-aroilbenzotiazolin-2-onlarning (**III g,d**) tuzilishi IQ-, PMR-spektroskopiya, mass-spektrometriya usullari va element analiz bilan tasdiqlandi. Ularning IQ-spektrlarida 6-holat karbonil guruhining valent tebranishlariga ($1650\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$) va 1,2,4-uchalmashgan benzol halqasi CH fragmentining notekis deformasion tebranishlariga ($805\text{-}825$ va $870\text{-}885\text{ cm}^{-1}$) xos yutilish chiziqlarini kuzatish mumkin.

Moddalarning mass-spektrlarida taklif etilgan tuzilishni tasdiqlovchi molekulyar ionlar va fragmentlarning borligi aniqlandi.

Sintez qilingan 6-aroilbenzotiazolin-2-onlarning (**III g,d**) tuzilishini ularning PMR-spektrlari ham tasdiqlaydi. Benzotiazolin-2-onning aromatik qismida $J=8,35$ Gs orto-konstantali 4-holat vodorodining dubleti ($7,04\text{-}7,23$ m.u.), $J=8,40$ va $J=1,68$ Gs orto-va meta-konstantali 5-holat vodorodining dubletlar dubleti ($7,65\text{-}7,77$ m.u.) va $J=1,68$ Gs meta-konstantali 7-holat protonining dubletlari ($7,80\text{-}7,94$ m.u.) namoyon bo'ldi. Aroil qoldig'ining aromatik qismi spektrida 4 va 5 yakka protonli multipletidan ($7,26\text{-}7,76$ m.u.) tashqari, metil va metoksil guruhlarining singletlari (tegishli tarzda $2,37$ m.u. va $3,46$ m.u.) ham namoyon bo'ldi, NH-guruhining protonlari kuchsiz ($9,13\text{-}11,71$ m.u.) maydonda, 3-holat metil guruhining proton-larini singleti esa kuchli ($3,41\text{-}3,46$ m.u.) maydonda namoyon bo'ladi.

Shunday qilib, biz 6-aroilbenzotiazolin-2-onlarning (**III a-d**) sintezini $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ning $1 \cdot 10^{-2}$ mol miqdori ishtirokida amalga oshirdik.

Tajriba qismi

Reaksiyalar borishini va moddalarning tozaligini yupqa qatlamli xromotografiya (YuQX) usuli bilan nazorat qilindi (Silufol UB-254, ochuvchi (proyavitel)–yod bug‘lari yoki 1 g KMnO_4 + 4 ml kons. H_2SO_4 +96 ml H_2O).

Moddalarning IQ-spektrlari UR-20 spektrometrda KBr tabletkasida olindi.

Mass-spektrlar MS 25-RF (Kratos) spektrometri ion manbasiga namunani bevosita kiritish yo‘li bilan olindi (ionlantiruvchi elektronlarning energiyasi 70 eV, ion manbasining harorati 250°C , namunani kiritish tizimining harorati 200°C).

6-Benzoilbenzotiazolin-2-on (**III a**) sintezi

1. Erituvchi ishtirokida

Tubi dumaloq uch og‘izli kolbaga 1.51 g (0.01 mol) benzotiazolin-2-on (**I**) 20 ml nitrobenzolda eritildi, ustiga 2.1g (0.0015 mol) benzoilxlorid va 0.027 g (0.0001 mol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qo‘shildi. Reaksiyon aralashma qaytarma sovutkich yordamida $210\text{--}220^\circ\text{C}$ da 3 soat davomida qaynatildi. Sovitilgandan keyin reaksiyon aralashma 4 %li HCl, suv bilan $\text{pH}=7$ gacha, 5 %li NaHCO_3 va yana suv bilan $\text{pH}=7$ gacha yuvildi. Erituvchi suv bug‘i bilan haydaldi, hosil bo‘lgan cho‘kma ajratilib, suv bilan yuvilib, quritildi va benzol bilan qayta kristallandi. 6-Benzoilbenzotiazolin-2-on 1.66 g (65%) olindi. Suyuqlanish harorati $209\text{--}211^\circ\text{C}$.

2. Erituvchisiz sharoitda

Tubi dumaloq uch og‘izli kolbaga 1.51 g (0.01 mol) benzotiazolin-2-on (**I**) solib ustiga 2.1 g (0.015 mol) benzoilxlorid va 0.027 g (0.0001 mol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizatori qo‘shildi. So‘ngra reaksiyon aralashma $140\text{--}150^\circ\text{C}$ da HCl ajralishi susayguncha 3 soat davomida aralashtirgichda aralashitirildi. Reaksiya tugagach, reaksiyon aralashma xona haroratigacha sovitildi va suv bilan, so‘ngra NaHCO_3 bilan ishlandi. Cho‘kma filtrlab olindi, quritildi va spirtida qayta kristallantirildi. 1.91 g (75%) **IIIa** mahsulot olindi, suyuqlanish harorati $209\text{--}211^\circ\text{C}$. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}$

Mass-spektr, m/z : 253/255 (M^+), IQ-spektr, cm^{-1} : 1655 ($\nu_{\text{CO}}-6$ holat), 1710 ($\nu_{\text{CO}}-2$ holat), 3270 (ν_{NH}).

Jadvalda keltirilgan boshqa 6-aroilbenzotiazolin-2-onlar (**III b-d**) yuqorida keltirilgan usul bo‘yicha olindi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati:

1. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций: Пер. с нем. -М.: Мир. 1977. -С. 658
2. Терней А. Современная органическая химия. В 2-х т. Пер.с англ. -Москва. Мир. 1981. Т.1. - С.606.
3. R.Sh.Kuryazov, Yu.R.Takhirov, D.A.Dushamov, N.S.Mukhamedov, K.K.Turgunov, Kh.M. Shakhidoyatov, B.Tashkhodjaev. Quinazolines. 4*. Acylation of quinazoline-2, 4-diones with aromatic acids chlorides in the presence of ferric chloride hexahydrate // Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.), (2011) 46, 1380
4. Y.R.Takhirov, D.A.Dushamov, K.K.Turgunov, N.S.Mukhamedov, Kh.M.Shakhidoyatov. 3-Benzyl-6-(2-chlorobenzoyl)-1,3-benzoxazol-2(3H)-one // Crystallography Journals Online is available from journals.iucr.org. Acta Cryst. –Chester, 2010. E66, o3203
5. Ю.Р.Тахиров, Д.А.Душамов, Н.С.Мухамедов, Х.М.Шахидоятов Твердофазное ацилирование бензоксазолин-2-онов хлорангидридами алифатических кислот с использованием малых количеств $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Естественные и технические науки, Москва. 2006. №6. 111-112 с

6. Mokhira Nuraddinova, Sevara Rajabova, Yuldash Takhirov, Rustam Kuryazov. Catalytic acylation of 3-benzylbenzoxazoline-2-on with aliphatic acid chlorangrid // International journal of scientific & technology research. volume 9, issue 02, february 2020 (India). o5579-5581.
7. Takhirov Y.R., Ataulloyev Z.M., Kuryazov R.Sh., Dushamov D.A., Catalytic acylation of the benzimidazole-2-one aromatic acid chlorides // 12th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. Tashkent, Uzbekistan. 7-8 september 2017. 210 p.
8. Душамов Д.А., Тахиров Ю.Р., Курязов Р.Ш., Мухамедов Н.С. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 1337-1343. [Dushamov D.A., Takhirov Y.R., Kuryazov R.Sh., Mukhamedov N.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 1519-1524.] doi 10.1134/S1070428020090031
9. Satchell D.P.N. Acylation. Part II. Friedel–Crafts. Acylation, with Stannic Chloride as Catalyst, in Solvents of Low Dielectric Constant // *J. Chem. Soc.* 1991. P.5404-5415.
10. Вебер Н.В., Сидорова Н.Г. Ацилирование толуола 4–замещенными бензоилхлоридами в присутствии малых количеств хлорного железа // *Журн. орг. химии.* 1988. Т.7. №7. С.1417-1419.