

**6-XLORBENZOKSAZOLIN-2-ONNI AROMATIK KISLOTA XLORANGIDRIDLARI
BILAN KAM MIQDOR $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ISHTIROKIDA ATSILLASH**

Taxirov Yuldash

Kuryazov Rustamxon

Sadikova Sabohat

Safayev Shonazar

Shonazarov Amirxon

Urganch Davlat universiteti, 220100, Urganch, X.Olimjon ko‘chasi 14 uy,
tel.:(998-94)230-19-78, e-mail: yuldash_78@mail.ru, k.rustam80@rambler.ru

ANNOTATSIYA

Ushbu maqolada 6-xlorbenzoksazolin-2-onni aromatik kislota xlorangidridlari bilan kam miqdor katalizator $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ishtirokida atsillash reaksiyalari natijalari keltirilgan. Bundan tashqari sintez qilingan 3-benzoil-6-xlorbenzoksazolin-2-onning HyperChem programmasi yordamida kvant-kimyoviy hisoblashlari haqidagi ma’lumotlari ham berilgan.

Kalit so‘zlar: Benzaksozolin-2-on, 6-xlorbenzaksozolin-2-on, katalizatorlar, Lyis kislotalari, atsillash, aromatik kislota xlorangidridlari, 3-aroil-6-xlor-benzaksozolin-2-on.

**ACYLATION OF 6-CHLOROBENZOXAZOLINE-2-ONE WITH AROMATIC ACID
CHLORINE HYDRIDES IN THE PRESENCE OF SMALL AMOUNTS OF $FeCl_3 \cdot 6H_2O$**

ABSTRACT

This article presents the results of acylation reactions of 6-chlorobenzoxazolin-2-one with aromatic acid chlorohydrates in the presence of a small amount of catalyst $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. In addition, information on quantum-chemical calculations of the synthesized 3-benzoyl-6-chlorobenzoxazolin-2-one using the HyperChem program is also given.

Key words: Benzaksozolin-2-on, 6-chlorbenzoksazolin-on-2, catalysis, Lewis acid, acylating, the anhydrides of aromatic acids, 3-aroil-6-chloro-benzoxazole-2-on.

KIRISH

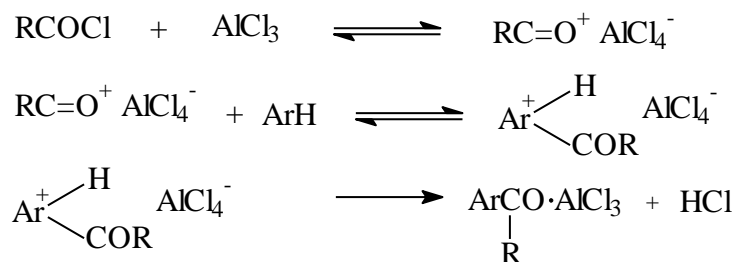
Molekulasida aromatik halqa tutgan turli xil birikmalarning aromatik yadrosini Fridel-Krafts bo‘yicha atsillash usulida organik birikmalarni sintezini amalga oshirish organik kimyoning keng qo‘llaniladigan usullaridan biri hisoblanadi.

Ma’lumki, Fridel-Krafts bo‘yicha atsillash reaksiyalarida katalizatorlar sifatida asosan alyuminiy xlorid va boshqa Lyuis kislotalari ishlatiladi. Ushbu reaksiyalarda qo‘llaniladigan Lyuis kislotalari ko‘p miqdorda bo‘lib, ularni reaksiya aralashmadan chiqarishda qiyinchiliklar tug‘diradi.

Keyingi yillarda aromatik, geterotsiklik, aromatik halqa bilan kondensirlangan geterotsiklik 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.

ADABIYOTLAR TAHLILI VA METODOLOGIYA

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 [1]. 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 [2-6].

Adabiyotlardan ma'lumki, benzoksazolin-2-onlarni karbon kislota xlorangidridlari bilan alyuminiy xloridning 3 baravar miqdorida atsillash reaksiyalari orqali 6-atsilbenzoksazolin-2-onlar sintezi amalga oshirilgan. Keyinchalik ushbu atsillash reaksiyalarini rux xloridning kam miqdori ishtirokida aromatik kislota xlorangidridlari bilan amalga oshirish mumkinligi to'g'risida ma'lumotlar keltirilgan.

Tajriba qismi. Reaksiyalar borishini va moddalarning tozaligini yupqa qatlamli xromatografiya (YuQX) usuli bilan nazorat qilindi (Silufol UB-254, ochuvchi (proyavitel)–yod bug'lari yoki 1 g KMnO₄ + 4 ml kons. H₂SO₄+96 ml H₂O).

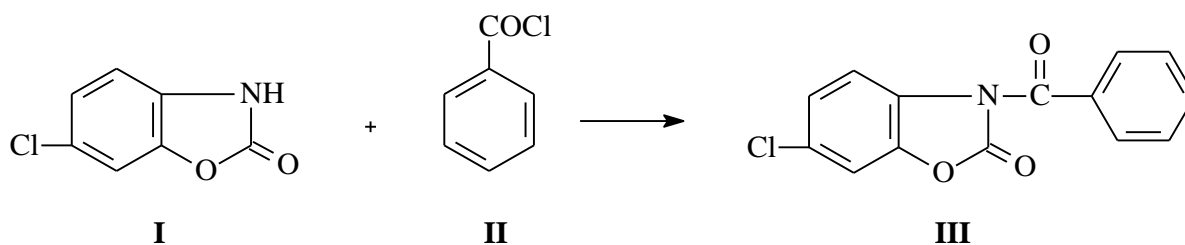
Moddalarning IQ-spektrlari UR-20 spektrometrda KBr tabletkasida olindi. Mass-spektrlar MS 25-RF (Kratos) spektrometri ion manbasiga namunani bevosita kiritish yo'li bilan olindi (ionlantiruvchi elektronlarning energiyasi 70 eV, ion manbasining harorati 250⁰C, namunani kiritish tizimining harorati 200⁰C).

3-benzoil-6-xlorbenzoksazolin-2-on (III) sintezi. Ikki og‘izli kolbada 1.695g (0.01 mol) 6-xlorbenzoksazolin-2-on 20 ml nitrobenzolda eritildi, ustiga 2.1g (0,015 mol) benzoilxlorid va 0.030g (0.000125 mol) FeCl₃·6H₂O qo‘shildi. Reaksiyon aralashma qaytarma sovutkich yordamida 210-220°C da 3 soat davomida qaynatildi. Sovitilgandan keyin reaksiyon aralashma 4 %li HCl, suv bilan pH=7 gacha, 5 %li NaHCO₃ va yana suv bilan 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. 3-Benzoil-6-xlorbenzoksazolin-2-on 2.29 g (84%) olindi. Suyuqlanish harorati 158-160 °C, R_f=0.38 (adabiyotda keltirilgan suyuqlanish harorati 159-160 °C).

Jadvalda keltirilgan boshqa 3-atsil-6-xlorbenzoksazolin-2-onlar (Va-g) yuqorida keltirilgan usul bo‘yicha olindi.

NATIJALAR

6-Xlorbenzoksazolin-2-onning (I) benzoilxlorid bilan $1,25 \cdot 10^{-2}$ mol miqdordagi ZnCl₂, FeCl₃·6H₂O, temir atsetilasetonati (TAA) ishtirokida nitrobenzol erituvchisi ishtirokida 200-210°C haroratda 3 soat davomida qizdirish natijasida benzoillash reaksiyasi natijasida 3-benzoil-6-xlorbenzoksazolin-2-on (III) sintezi amalga oshirildi (jadval №1) [7-9].



Sintez qilingan 3-benzoil-6-xlorbenzoksazolin-2-onning (III) fizik- kimyoviy konstantalari adabiyotda keltirilgan va boshqa usulda olingan moddalar konstantalari bilan bir xil (1-jadval).

1-jadval. 6-Xlorbenzoksazolin-2-onni turli xil katalizatorlar bilan nitrobenzol eritmasida benzoillash

Birikma	Katalizator	Reagentlarning miqdori I:II:katalizator	Suyuqlanish harorati, °C	Mahsulot unumi, %
III	ZnCl ₂	1:1,5:0,0125	158-160	75
III	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1:1,5:0,0125	158-160	84
III	TAA	1:1,5:0,0125	158-160	46
III	AlCl ₃	1:1,5:1	-	-
III	AlCl ₃	1:1,5:2	-	-
III	AlCl ₃	1:1,5:3	158-160	14,0

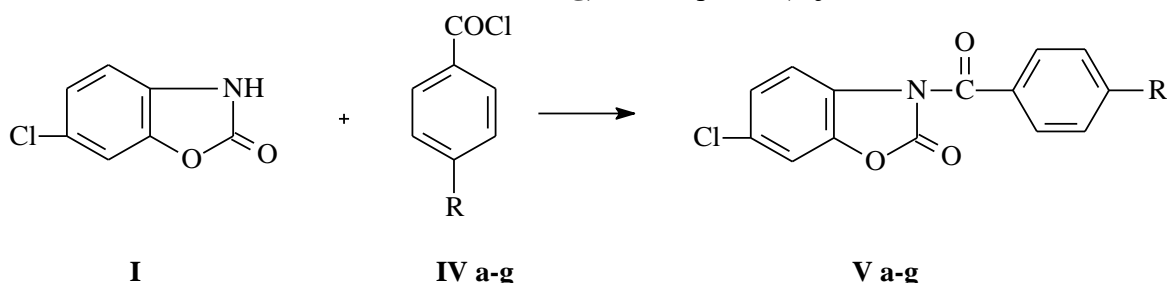
Sintez bo‘yicha olingan natijalarni solishtirish maqsadida ekvimolyar miqdordagi AlCl₃ ishtirokida ham reaksiyalari o‘rganildi va kutilgan natijaga erishilmadi. Lekin AlCl₃ miqdorini 3 molgacha oshirilganda 3-benzoil-6-xlorbenzoksazolin-2-onning (III) unumi 14 % ga yetgan (1-jadval).

Olingan natijalar asosida 3-benzoil-6-xlorbenzoksazolin-2-onlarning sintezida qo‘llanilgan katalizatorlarni quyidagicha nisbiy faollik qatoriga joylashtirish mumkin:

FeCl₃·6H₂O > ZnCl₂ > TAA > AlCl₃

Ushbu qatordan maʼlumki, 6-xlorbenzoksazolin-2-onni (I) benzoil xlorid bilan atsillash reaksiyalarining bir xil vaqtda olingan natijalariga koʻra FeCl₃·6H₂O eng yuqori faollikni, AlCl₃ esa eng past faollikni namoyon qilishi aniqlandi.

6-Xlorbenzoksazolin-2-onning (I) almashgan benzoil kislota xlorangidridlari (4-brom-, 4-nitro-, 4-metoksi-, 4-metilbenzoilxloridlar) IVa-g bilan reaksiyalarini benzoillash reaksiyasi uchun topilgan sharoitda amalga oshirildi. Biz ushbu reaksiyalarni FeCl₃·6H₂O ning 1,25·10⁻² mol miqdori ishtirokida 3 soat davomida nitrobenzol eritmasida 210-220 °C haroratda qizdirish bilan amalga oshirdik. Reaksiyalar natijasida 3-atsil-6-xlorbenzoksazolin-2-onlar (V a-g) sintez qilindi (2-jadval).



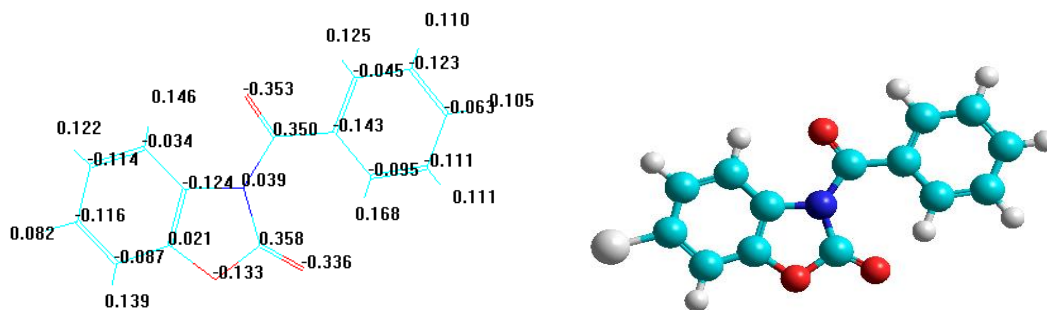
Sintez qilib olingan 3-atsil-6-xlorbenzoksazolin-2-onlarning (Va-g) tuzilishi IQ- va mass-spektrometriya usullari yordamida tasdiqlandi.

2-jadval. 3-Atsil-6-xlorbenzoksazolin-2-onlarning fizik-kimyoviy xossalari

No	R	Suyuqlanish harorati, °C	Mahsulot miqdori, %	Mass-spektr, nuqta, sm ⁻¹	3-holat nuqti, sm ⁻¹
Va	4-Br	153-155	83	354-356	1670
Vb	4-NO ₂	161-162	86	320-322	1665
Vv	4-CH ₃ O	175-177	75	305-307	1665
Vg	4-CH ₃	146-148	72	289-291	1655

Sintez qilingan 3-benzoil-6-xlorbenzoksazolin-2-onlarni tuzilishini HyperChem programmasi yordamida qilingan kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasiga koʻra molekuladagi elektron zaryadlarning taqsimlanishi va molekulaning fazoviy shakli aniqlandi.

1-rasm. 3-Benzoil-6-xlorbenzoksazolin-2-on (III)



MUHOKAMA

3-Aroil-6-xlorbenzoksazolin-2-onlarning (**Va-g**) IQ-spektrlarida 3-holat karbonil guruhining valent tebranishlariga xos yutilish chiziqlarining ($1650-1680\text{cm}^{-1}$) hamda 1,2,4-almashgan benzol halqasi CH fragmentining notekis deformasion tebranishlarining yutilish chiziqlarining ($805-825$ va $870-885\text{cm}^{-1}$) paydo bo‘lishini kuzatish mumkin.

Mass-spektrlarida esa taklif etilgan 3-aroil-6-xlorbenzoksazolin-2-onlarning (**Va-g**) tuzilishni tasdiqlovchi molekulyar ion va fragmentlarining cho‘qqilarini borligi aniqlandi (2-jadval).

2-Jadvalda keltirilgan ma’lumotlardan ko‘rinib turibdiki, atsillovchi agentning, ya’ni benzoy kislot xlorangidridlarining aromatik yadrosiga elektronoakseptor bo‘lgan o‘rinbosarlarning (Br, NO₂) kiritilishi 3-aroil-6-xlorbenzoksazolin-2-onlarning (**Va,b**) unumini oshirdi.

Bu holatni molekulaga kiritilgan elektronoakseptor bo‘lgan o‘rinbosarlar (Br, NO₂) ta’sirida karbonil guruhidagi uglerod atomi musbat zaryadining oshishi va elektrofil almashinish reaksiyasida elektrofil agent sifatida atsiliy kationining reaksiya qobiliyatining ortishi kuzatiladi. Aksincha, molekulaga elektronodonor guruhlarning (CH₃, CH₃O) kiritilishi hisobiga 3-atsil-6-xlorbenzoksazolin-2-onlarning (**Vv,g**) unumini kamayganligini kuzatish mumkin.

XULOSALAR

6-Xlorbenzoksazolin-2-onni aromatik kislot xlorangidridlari bilan boshqa katalizatorlar ishtirokida atsillash reaksiyalarining borish imkoniyatlarini o‘rganish maqsadida biz turli katalizatorlar ishtirokida benzoillash reaksiyalarini amalga oshirdik. Shuni ta’kidlash kerakki, aromatik birikmalarni atsillash katalizatorlarning oz miqdori ishtirokida amalga oshirilganda harorat nisbatan yuqori bo‘ladi. Shu sababli reaksiya natijasida metall galogenidning keton bilan hosil qiladigan kompleksi ajraladi va katalizator keyingi atsillash reaksiyasi uchun xolos bo‘ladi.

6-Xlorbenzoksazolin-2-onlarni aromatik kislot xlorangidridlari bilan atsillash reaksiyalarini katalizatorlarning oz miqdori ishtirokida o‘rganish maqsadida ularni turli katalizatorlar ishtirokida amalga oshirishdik.

Shunday qilib, biz 3-aroil-6-xlorbenzoksazolin-2-onlarning (**Va-g**) sintezini FeCl₃·6H₂O ning $1,25 \cdot 10^{-2}$ mol miqdori ishtirokida amalga oshirdik.

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. Тахиров Ю.Р., Душамов Д.А., Мухамедов Н.С., Шахидоятов Х.М. Ацилирование бензотиазолин-2-онов хлорангидридами ароматических кислот с использованием малых количеств шестиводного хлорного железа // Хим. и хим. техн. -Ташкент, 2010. №1, -С. 18-20.
4. Тахиров Ю.Р., Душамов Д.А., Мухамедов Н.С., Шахидоятов Х.М. Ацилирование бензоксазолин-2-онов в присутствии малых количеств шестиводного хлорного железа. Химия и химический технология. Ташкент. 2009, №3, С. 34-35.
5. Y.R.Takhirova, 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

6. 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

7. Mukhamedov N.S., Kristallovich E.L., Plugar V.N., Giyasov K., Aliyev N.A., Abdullayev N.D. Catalytic acylation of benzoxazolin-2-ones in the presence of zinc chloride // Chem. Heterocycl. Comp. - New-York, 1994. -V.30. -P. 982-984.

8. Ю.Р.Тахиров, Д.А.Душамов, Н.С.Мухамедов, Х.М.Шахидоятов Твердофазное ацилирование бензоксазолин-2-онов хлорангидридами алифатических кислот с использованием малых количеств $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ // Естественные и технические науки, Москва. 2006. №6. 111-112 с

9. Hartough H.D., Kosak A.I. Acylation Studies in the Thiophene and Furan Series. II. Zinc Chloride Catalyst // J. Am. Chem. Soc. 1977. V.69. №4. P.1012 –1013.