

## Benzotiazolin-2-Onni Aromatik Kislota Xlorangidridlari Bilan Katalitik Aroillash

A. R. Shonazarov<sup>1</sup>, O. K. Raximova<sup>2</sup>, N. B. Nurullayeva<sup>3</sup>, Y. R. Taxirov<sup>4</sup>,  
R. Sh. Kuryazov<sup>5</sup>

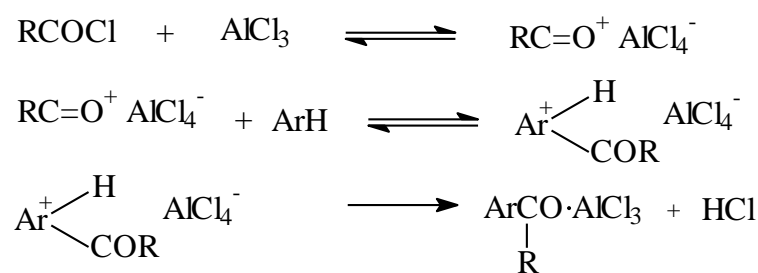
**Annotatsiya:** Ushbu maqolada benzotiazolin-2-onni aromatik kislota xlorangidridlari bilan kam miqdor katalizator FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O ishtirokida atsillash reaksiyalari natijalari keltirilgan.

**Kalit soʻzlar:** Benzotiazolin-2-on, katalizatorlar, Lyis kislotalari, atsillash, aromatik kislota xlorangidridlari, 6-aroilbenzotiazolin-2-on.

Hozirgi kunda xalq xoʻjaligining turli sohalarida qoʻllanilayotgan preparatlarning asosiy qismini organik moddalar tashkil etadi va ularga boʻlgan talab kun sayin ortib bormoqda. Shuning uchun organik birikmalarni olishning samarali usullarini ishlab chiqish va ularni iqtisodiy jihatdan qulay boʻlgan 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 boʻlgan katalizatorlarning oz miqdori ishtirokidagi atsillash usullari ishlab chiqilmoqda, bular amaliy jihatdan muhim ahamiyat kasb qiladi. Hozirgi davrgacha ushbu reaksiyalar aromatik birikmalar misolida keng oʻrganilgan, lekin aromatik halqa bilan kondensirlangan besh aʼzoli geterohalqali birikmalar benzazolin-2-onlar misolida kam oʻrganilgan.

Maʼlumki, Fridel-Krafts reaksiyalari aromatik yadroda boʻladigan elektrofil almashinish reaksiyalari hisoblanadi. Aromatik birikmalarning atsillash reaksiyalarida katalizatorlar taʼsirida atsillovchi agentlarning qutblanishi sodir boʻladi va karbonil guruhi hisobiga karbokation yoki musbat zaryadlangan ion jufti hosil boʻladi. Ushbu hosil boʻladigan musbat zaryadlangan ion yoki dipol aromatik halqaga xujum qiladi va bunda avval π-, keyin esa σ-komplekslar hosil boʻlishi orqali boradigan elektrofil almashinish reaksiyasi sodir boʻladi [1].



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



<sup>1</sup> Urganch Davlat universiteti, 220100, Urganch, X.Olimjon koʻchasi 14 uy

<sup>2</sup> Urganch Davlat universiteti, 220100, Urganch, X.Olimjon koʻchasi 14 uy

<sup>3</sup> Urganch Davlat universiteti, 220100, Urganch, X.Olimjon koʻchasi 14 uy

<sup>4</sup> Urganch Davlat universiteti, 220100, Urganch, X.Olimjon koʻchasi 14 uy

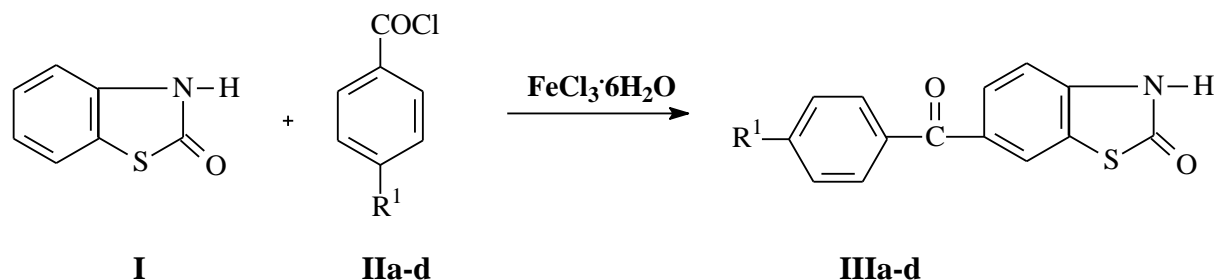
<sup>5</sup> Urganch Davlat universiteti, 220100, Urganch, X.Olimjon koʻchasi 14 uy



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.



**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

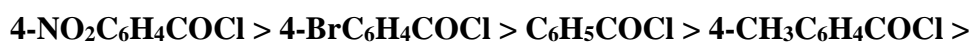
**2-jadval 6-Aroilbenzotiazolin-2-onlarning (III a-d) unumiga reaksiya vaqtining ta'siri**

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:



#### 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl

Yuqorida keltirilgan qatordan ko'rinib turibdiki, atsillovchi agentlarning yadrosiga elektronoakseptor (NO<sub>2</sub>, Br) guruhlarining kiritilishi tegishli 6-aroil-benzotiazolin-2-onlarning (**III g,d**) unumini oshirdi. Atsillovchi agentlar yadrosiga elektronodonor (CH<sub>3</sub>, O CH<sub>3</sub>) 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 (1650-1670 sm<sup>-1</sup>) va 1,2,4-uchalmashgan benzol halqasi CH fragmentining notekis deformasion tebranishlariga (805-825 va 870-885 sm<sup>-1</sup>) 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 (7,04-7,23 m.u.), J=8,40 va J=1,68 Gs orto-va meta-konstantali 5-holat vodorodining dubletlar dubleti (7,65-7,77 m.u.) va J=1,68 Gs meta-konstantali 7-holat protonining dubletlari (7,80-7,94 m.u.)



namoyon bo'ldi. Aroil qoldig'ining aromatik qismi spektrida 4 va 5 yakka protonli multipletidan (7,26-7,76 m.u.) tashqari, metil va metoksil guruhlarning singletlari (tegishli tarzda 2,37 m.u. va 3,46 m.u.) ham namoyon bo'ldi, NH-guruhining protonlari kuchsiz (9,13-11,71 m.u.) maydonda, 3-holat metil guruhining proton-larini singleti esa kuchli (3,41-3,46 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  $\text{KMnO}_4$  + 4 ml kons.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +96 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ).

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  $250^\circ\text{C}$ , namunani kiritish tizimining harorati  $200^\circ\text{C}$ ).

### 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 2.1 g (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 pH=7 gacha, 5 %li  $\text{NaHCO}_3$  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. 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  $\text{NaHCO}_3$  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 ( $\text{M}^+$ ), IQ-spektr,  $\text{cm}^{-1}$ : 1655 ( $\nu_{\text{CO}-6}$  holat), 1710 ( $\nu_{\text{CO}-2}$  holat), 3270 ( $\nu_{\text{NH}}$ ).

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 хлорангидами 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., Ataulayev Z.M., Kuryazov R.Sh., Dushamov D.A., Catalytic acylation of the benzimidazole-2-one aromatic acid chlorides // 12<sup>th</sup> 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.

