AMINLARNI SIANLASH REAKSIYALARINI O'RGANISH

Otamurodov Muxriddin Rizomat o'g'li
Magistr, Qarshi Davlar Universiteti
Po'latov Elbek To'lqin o'g'li
Talaba, Qarshi Davlar Universiteti
Elmurodov Chori Juraeyvich
O'qituvchi, Qarshi Davlar Universiteti
Kodirov Abduaxad Abduraximovich,
kodirov.aa@qarshidu.uz
k.f.d., dotsent, Qarshi Davlar Universiteti

Annotatsiay: Maqolada α-aminonitrillarning alifatik aminlar bilan turli sianlovchi agentlar ishtirokidagi sintezlari haqidagi ma'lumotlar keltirilgan. Sianlovchi agentlar sifatida atsetonsiangidrin, hamda sianid kislotasining natriyli, kaliyli va ammoniyli tuzlaridan foydalanilgan.

Kalit so'zlar: metilamin, etilamin, dimetilamin, dietilamin, morfolin, piperidin, atsetonsiangidrin, natriy sianid, kaliy sianid, ammoniy sianid, mahsulot unumi, IQ spektrlari.

Аннотация: В статье приведены данные по синтезу α-аминонитрилов на основы алифатическими аминами. В роли цианирующего агента использованы ацетонциангидрин, натриевое, калиевое и аммониевое соли цианистой кислоты.

Ключевые слова: метиламин, этиламин, диметиламин, диэтиламин, морфолин, пиперидин, ацетонциангидрин, натрий цианид, калий цианид, аммоний цианид, выход продукта, ИК-спектры.

Abstract: The article presents data on the synthesis of α-aminonitriles on the basis of ethylenediamine and a number of other secondary and primary aromatic amines. Acetone cyanohydrin, sodium, potassium and ammonium salts of cyanic acid were used as the cyaniding agent.

Keywords: methylamine, ethylamine, dimethylamine, diethylamine, morpholine, piperidine, acetone cyanohydrin, sodium cyanide, potassium cyanide, ammonium cyanide, product yield, IR spectra.

Kirish. Bugungi kunda dunyoda biologik faolligi yuqori bo'lgan, tarkibida turli funksional guruhlar saqlagan yangi organik molekulalarni maqsadli sintez qilish usullarini ishlab chiqish va ularni amaliyotda qo'llash juda muhimdir.

ISSN 3030-3907

Bunday molekulalar orasida aminonitrillar va ularning modifikatsiya mahsulotlari muhim o‘rin tutadi. Bu yo‘nalishda import o‘rnini bosuvchi va eksport uchun yo‘naltirilgan yuqori samarali preparatlar yaratish, ularning biologik xossalarini yanada yaxshilash muhim ahamiyat kasb etadi. O‘simliklarni kimyoviy himoya qilish vositalarining hamda o‘simliklarni o‘stiruvchi kimyoviy birikmalarning qo‘llanilishi o‘simliklarni har xil kasalliklarga chidamliligini oshiradi, hosilning erta yetilishini ta’minlaydi, hosildorlikni oshirishga va yuqori sifatli mahsulot olishga zamin yaratadi. O‘simliklarni o‘stiruvchi moddalar qatoriga α-aminonitrillarni, tirik organizmlarning hayot faoliyati uchun juda zarur bo‘lgan α-aminokislotalarning nitrilli hosilalarini kiritishimiz mumkin. Shuningdek, α-aminonitril fragmenti turli alkaloidlar tarkibida topilgan va α-amidoatsetonitril guruhi esa yangi gipoglikemik dorilar va istiqbolli farmakologik va agrokimyoviy vositalarning muhim fragmenti hisoblanadi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili (Literature review).

Aminonitrillar kimyosi va biologiyasi sohasidagi izlanishlar XIX asrning o‘rtalarida boshlangan. Dunyoning qator davlatlarida bu sinf birikmalari bilan tadqiqotlar jadal olib borilmoqda. Xususan, xorijlik olimlar – A. Strecker, T. Opatz, J.P. Hurvois, P. Galletti, D. Giacomini, A.M. Nauth, X. Feng, T. Kawasaki, N. Takamatsu, S.I. Murahashi, V.V. Zhdankin, H. Shen, C. Yan, M. Rueping, E.N. Jacobsen, C. Kunick, F. Fleming aminonitrillarning sintezi, modifikatsiyasi va qo‘llanilishini o‘rganish bilan shug‘ullanishgan. Mamalakatimizda ushbu yo‘nalish rivojiga X.M. Shaxidoyatov, N.D. Abdullayev, M.G. Levkovich, B. Tashxodjayev, B.J. Elmuradov, V.A. Saprikina, T.F. Ibragimov va boshqalar o‘z izlanishlari bilan aminonitrillar sintezi, reaksion qobiliyati, kimyoviy o‘zgarishlarini amalga oshirish, ularning tuzilishini va biologik faolligini o‘rganishda o‘zlarining munosib hissalarini qo‘shishgan.

Ilmiy adabiyotlarda [1,2] aminonitrillar bilan tadqiqotlar olib borilgan, lekin, bu yo‘nalishda gomologik qator alifatik, aromatik va geterotsiklik *mono-* va *bis*-aminonitrillarning multikomponentli bir reaktorli sintez (One-pot synthesis) usullarini ishlab chiqish, ularning turli xil almashinish hamda birikish reaksiyalarini shuningdek, ular qatoridan biologik faol birikmalar sintezlari to‘g‘risida ma’lumotlar kam uchraydi.

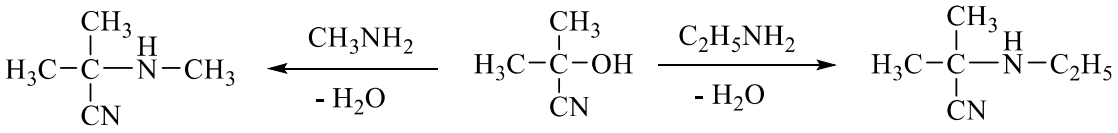
Tadqiqot metodologiyasi (Research Methodology). Vodorod sianidi (HC≡N) aldegidlar va ketonlarga qo‘shilganda odatda siangidrinlar deb ataladigan gidroksialkannitrillarni hosil qiladi.

ISSN 3030-3907

Reaksiya mexanizmini taxminiy quyidagicha tasvirlash mumkin: reaksiya ikki bosqichdan iborat bo‘lib, birinchi bosqich – natriy sianid kislotali muhitda hosil bo‘ladigan sianid anionining karbonil guruhga nukleofil hujumi sodir bo‘ladi va yangi C-C bog‘ saqlagan alkoksid anioni hosil bo‘ladi.

Reaksiyaning ikkinchi bosqichi – protonlanishdan, ya’ni alkoksid anioni HCN ta’sirida protonlanadi, sianid anioni qayta hosil bo‘ladi va jarayon davom etadi.

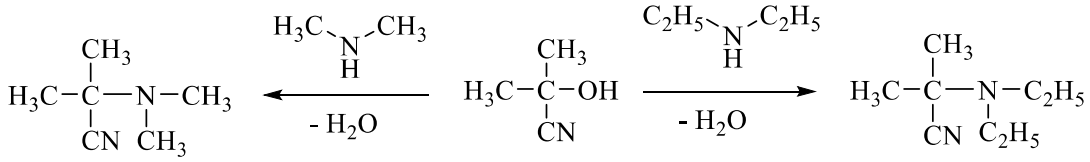
Atsetonsiangidrinni (**ACH**) metilamin va etilamin bilan reaksiyasi geksan erituvchisida reagentlarning: ACH:Amin - 1:1 nisbatdagi aralashmasi 2-2.5 soat xona haroratida aralashtirib olib borildi. Aniqlandiki, nitrillash reaksiyasi ekzotermik ravishda borib reaksiya nisbatan qisqa vaqtda tugaydi va yuqori unumlar bilan 2-metil-2-(metilamino)propannitril (**1**) va 2-(etilamino)-2-metilpropannitril (**2**) sintez qilindi:



1 (83%) **ACH** **2** (86%)

Reaksiyani ekzotermik ravishda borishiga reaksiya uchun olingan aminlarning asosliligi hamda atsetonsiangidrinning kislotalik xossasi yuqoriligi bilan ifodalanadi.

Tadqiqotlar davomida reaksiyalar ikkilamchi aminlar (dimetilamin va dietilamin) bilan yuqorida keltirilgan sharoitlarda olib borildi va tegishli 2-(dimetilamino)-2-metilpropannitril (**3**) hamda 2-(dietilamino)-2-metilpropannitril (**4**) olindi:



3 (88%) **ACH** **4** (94%)

Ta’kidlash kerakki, reaksiyalar juda oson ketib yuqori unumlar bilan kerakli mahsulotlar (**3**, **4**) sintez qilindi. 2.1-Jadvalda turli sinfga kiruvchi aminlarning asoslilik va kislotalilik konstantalari keltirilgan. Alkil guruhlarning elektronodonor ta’siri tufayli aminlar ammiakdan kuchliroq asoslardir. Biroq, bu qonuniyat suvli eritmalarda buziladi: uchinchi o‘rinbosarning mavjudligi proton qo‘shilishi uchun ham, hosil bo‘lgan kationning erituvchi molekulalari tomonidan solvatlanishi uchun

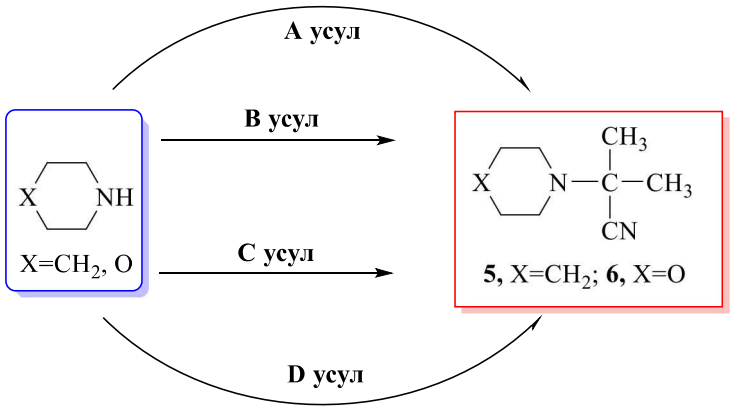
ISSN 3030-3907

ham fazoviy (sterik) to‘siq yaratadi. Aromatik aminlar kuchsizroq asoslar bo‘lib, bu aromatik yadro bo‘ylab azot atomining umumlashmagan elektron juftining delokalizatsiyasi bilan bog‘liq.

Tahlil va natijalar (Analysis and rezults). Tadqiqotlar ikkilamchi geterotsiklik aminlar ishtirokida davom ettirildi. Xususan, atsetonsiangidrinni morfolin va piperidin bilan reaksiyalarini tadqiq qilish, olingan mahsulotlarni biologik faolligini o‘rganish nuqtai nazaridan bizda katta qiziqish uyg‘otdi.

α-Aminonitrillarning turli sintez usullari bo‘yicha ham tadqiqotlar olib borilgan [3,4,5].

Olingan natijalar shuni ko‘rsatdiki, reaksiyani xona haroratida olib borilganda sintez qilingan α-aminonitrillarni unumi yuqori bo‘lmadi, shuning uchun, reaksiyalar qizdirib olib borildi va yuqori unumlar bilan kerakli α-aminonitrillar (**5**, **6**) sintez qilindi.



A усул: Пиперидин/Морфолин:АСН- 1:1, гексан, кайнатиш (68^0C), 2 соат, унум (**5**, 88.3%; **6**, 83%).
B усул: Пиперидин/Морфолин:NaCN:ацетон - 1:1:1, гексан, кайнатиш (68^0C), 2 соат, AcOH (5%, 10 мл), 0.5 соат, унум (**5**, 87%; **6**, 84.4%).
C усул: Пиперидин/Морфолин:KCN:ацетон - 1:1:1, гексан, кайнатиш (68^0C), 2 соат, AcOH (5%, 10 мл), 0.5 соат, унум (**5**, 91.3%; **6**, 86%).
D усул: Пиперидин/Морфолин:NH_4CN:ацетон - 1:1:1, гексан, кайнатиш (68^0C), 2 соат, AcOH (5%, 10 мл), 0.5 соат, унум (**5**, 80%; **6**, 75.4%).

E’tiborli tomoni shundaki, reaksiyalar Din-Stark nasadkasi ishtirokida olib borilganda yaxshi natijalar bilan reaksiya mahsulotlari olindi. Geterotsiklik ikkilamchi amin - morfolinni ham xuddi shu reagentlar bilan reaksiyalari olib borilganda ham mahsulotning unumlari yuqori bo‘lganligi kuzatildi. Shuning uchun, ushbu reaksiyalar erituvchining (geksan) qaynash haroratida (68 ºC) olib borilganda ajralib chiqayotgan suvni haydash yo‘li bilan olib borilganda mahsulotlar unumi: piperidin misolida 80-91 % ni, morfolin misolida esa 75.4-86 % ni tashkil etdi.

ISSN 3030-3907

Piperidin ishtirokida C usulda boradigan aminonitrillar sintezining taxminiy mexanizmini quyidagicha tasvirlash mumkin. Reaksiya 4 bosqichdan iborat bo‘lishi mumkin: birinchi bosqichda kaliy sianid va suvli sirka kislotadan molekulaga nitril guruhi kiritish uchun kerakli sianid kislota hosil bo‘lishi mumkin, reaksiyaning ikkinchi bosqichida sianid anionining atsetonga nukleofil hujumi natijasida alkoksid anioniga aylanishi mumkin.

Uchinchi bosqichda esa bu anionning sirka kislota ta’sirida protonlanishi natijasida sianlovchi agent – atsetonsiangidrin (ACH) hosil bo‘ladi, to‘rtinchi bosqichda esa ACH va piperidin o‘rtasida nukleofil almashinish reaksiyasi tufayli, degidratatsiya natijasida 91 % unum bilan 2-metil-2-(piperidin-1-il)propannitril (**5**) hosil bo‘ladi.

Tajriba qismi

Sintez qilingan moddalarning IQ-spektrlari Furye-spektrometrining 2000 lik modelida (Perkin Elmer) KVg tabletkalarida, mass-spektrlari esa MX-1303 uskunasida, PMR-spektrlari esa JNM-4H-100 Varian Unity 400(+) uskunasida ichki standartlar CD_3OD va GMDS kimyoviy birikmalari ishtirokida olib borildi.

Reaksiyalarni borishini va reaksiya mahsulotining tozaligini yupqa qatlamli xromotografiya orqali Silufol UV-254 maxsus plastinkalarida turli xil erituvchi sistemalarida tekshirib borildi va ilmiy adabiyotlardagi ma’lumotlardan foydalanildi [6, 7].

Ko‘rsatuvchi kimyoviy birikmalar va jihozlar: yod parlari, UF-nurlari. Olingan moddalarning suyuqlanish harorati Bouets mikroskopida aniqlandi.

Xulosa va takliflar (Conclusion/Recommendations). Ilmiy adabiyotlarda keltirilgan ma’lumotlarni o‘rganish davomida shu holat aniqlandiki, aminobirikmalarni sianlash reaksiyalarini olib borish va tegishli mahsulotlarni olish ancha yillardan buyon kimyogar olimlarni o‘ziga jalb etib kelgan. Olingan natijalar va ushbu birikmalarning biologik faolligini o‘rganish shuni ko‘rsatdiki, bu birikmalar qatorida turli sintezlarni amalga oshirish hamda ularning reaksiyalarini turli sharoitlarda tadqiq etish orqali qo‘yilgan maqsadga erishish mumkinligi aniqlandi.

Foydananilgan adabiyotlar

1. Vargas Méndez L.Y., Kouznetsov V.V. First Girgensohnine Analogs Prepared Through InCl3-catalyzed Strecker Reaction and their Bioprospection. Curr. // Org. Synth. -2013; -№10. -P. 969–973.

2. Kushwaha R.N., Haq W., Katti S.B. Discovery of 17 Gliptins in 17-Years

ISSN 3030-3907

of Research for the Treatment of Type 2 Diabetes: A Synthetic Overview. // Chem Biol Interface. -2014; -№4. –P. 137–162.

3. Kodirov A.A., Boymurodov B., Eshtemirov E., Primov A. Aromatik aminlarning sianlash reaksiyalarini o‘rganish // O‘zMU xabarlari - 2022, - №3/2/1, - 370-372 betlar.

4. Кодиров А.А. Изучение реакции цианировония аминов // Universum: Химия и биология: - 2022. Часть 3. - № 12 (102), с. 27-30.

5. Chuliyev J.R., Yusupova F.Z., Kodirov A.A., Berdimurodov E.T., Turg‘unov K.K. Synthesis, X-Ray Characterization, IR Vibrational Frequencies, NMR Chemical Shiftsand DFT Propertiesof 2, 7-Dimethyl-2, 7-Dicyanide-3, 6-Diazaoctane // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE) Volume-9 Issue-3, January -2020. -P. 396-404.

6. А. Кодиров ва бошқалар. ЎзМУ Хабарлари. 2021, 3/2. 304-307 бетлар.

7. Беккер Г., Бергер В., Домшке Г. Органикум // Практикум по органической химии. Пер с нем. Под. ред. Попова В.М., Пономарева СВ. - М.: Мир., 1979. Т.2. Стр. 353-380.

ISSN 3030-3907