



UDK: 547.541.3.547.542.7

Zarifa YAXSHILIKOVA,
O'zMU tayanch doktoranti
Tursunali XOLIQOV,
O'zMU professori, k.f.d
Sherzod JO'RAQULOV,
O'zRFA O'MKI "Alkaloidlar kimyosi" laboratoriya mudiri kat.i.x., k.f.d

O'zbekiston Milliy universiteti professori M.Maxkamov taqrizi asosida

N-BUTIL, N-PENTIL, N-GEKSIL, N-NONIL MORFOLINLAR SINTEZI

Аннотация

Morfolini butil, pentil, geksil, nonil bromidlar bilan reaksiyalari olib borildi. Olib borilgan sintezlar natijasida tegishli N-alkilmorfolinlar olindi. Olingan mahsulotlarni vakumda xaydash usuli yordamida tozalandi. Morfolin hosilalari biologik faol moddalar hisoblanib, qishloq xo'jaligida, tibbiyotda qo'llaniladigan birikmalar hisoblanadi. Olingan birikmalar tuzilishi fizik-kimyoviy tahlillar IQ, YaMR spektrlari yordamida tahlil qilindi.

Kalit so'zlar: Morfolin, butilbromid, pentilbromid, geksilbromid, nonilbromid, etanol, aseton.

SYNTHESIS OF N-BUTYL, N-PENTYL, N-HEXYL, N-NONYL MORPHOLINES

Annotation

Reactions of morpholine with butyl, pentyl, hexyl, nonyl bromides were carried out. The corresponding N-alkylmorpholines were obtained as a result of the conducted syntheses. The obtained products were cleaned using vacuum drying method. Morpholine derivatives are considered biologically active substances and compounds used in agriculture and medicine. The structure of the obtained compounds was analyzed with the help of physico-chemical analysis IR, NMR spectra.

Key words: Morpholine, butylbromide, pentylbromide, hexylbromide, nonylbromide, ethanol, acetone.

СИНТЕЗ N-БУТИЛ, N-ПЕНТИЛ, N-ГЕКСИЛ, N-НОНИЛМОРФОЛИНОВ

Аннотация

Проведены реакции морфолина с бутил, пентил, гексил, нонил бромидами. В результате проведенных синтезов были получены соответствующие N-алкилморфолины. Полученные продукт очищали методом вакуумной сушки. Производные морфолина считаются биологически активными веществами и соединениями, используемыми в сельском хозяйстве и медицине. Строение полученных соединений анализировали с помощью физико-химического анализа ИК, ЯМР спектров.

Ключевые слова: Морфолин, бутилбромид, пентилбромид, гексилбромид, нонилбромид, этанол, ацетон.

N-butyl, N-pentyl, N-geksil, N-nonil morfolinlar sintezi.

Adabiyot ma'lumotlaridan bizga ma'lumki morfolin hosilalari fiziologik faolligni namoyon qiladi va analgetik, anestetik sifatida ishlatiladi [1]. Morfolin tarkibida ikkita geteroatom tutgan noaromatik olti a'zoli xalqaga ega. U bir vaqtning o'zida tuzilishiga ko'ra ikkilamchi amin va siklik efir xossasini namoyon qiladi. Morfolinning gidroksidorlari va N-alkilmorfolinning to'rtlamchi tuzlari antistatiklik, bakteritsidlik, korroziyaga qarshi ingibitorlik xossasini namoyon qiladi [2]. Morfolin va uning hosilalari (N-formil-morfolin, N-asetilmorfolin, N-metilmorfolin-N-oksidi v.b) erituvchilik qobiliyati yuqori bo'lganligi sababli, aromatik uglevodorodlarni ajratishda [3] va tabiiy polimerlarda erituvchi sifatida foydalaniladi [4-5]. N-metilmorfolin-N-oksidi nafaqat erituvchi sifatida balki, organik sintezda muhim reagent sifatida xam keng qo'llaniladi [6-7]. Azollar, fenollar va monoetanolaninni alkillash reaksiyalari, N-metilmorfolin-N-oksidi/suv (NMO/H₂O) sistemasida olib borilgan [8-11]. Ko'rsatilgan sistemada shuningdek ikkilamchi aminlarni formillash reaksiyalari xam olib borilgan [12]. Ikkilamchi aminlarni FAK va NMO/H₂O sistemasida allilxlorid va metallilxlorid bilan alkillash usullari xam o'rganilgan. Tajribalar natijasi shuni ko'rsatganki, propargilbromid va allilbromid bilan alkillash mahsulot unumi, FAK usuli bilan olingan mahsulot unumidan kam emas. Shu usulda morfolin, piperidin i pirroliddin galogenalkanlar bilan NMO/H₂O sistemasida alkillanganda mahsulot unumi FAK usulidan kam bo'lmagan hatto ba'zi hollarda unum yuqori bo'lgan [13]. N-alkilmorfolinlar asosiy va nozik organik sintezda muhim axamiyatga ega. Sanoatda pestitsidlar, gerbitsidlar, fungitsidlar sovtish suvi uchun ko'p qirrali qurilish buloklari sifatida, bundan tashqari moylash materiallari, sirt faol moddalar, tolaga ishlov berish vositalari va boshqalar olishda ishlatiladi [14].

Morfolinning alkil hosilalari sintezi. Umumiy metodika. Metod A. Hajmi 50 ml bo'lgan tubi yumaloq kolbaga 4.95gr (0.06 mol) morfolin solindi. Erituvchi sifatida 0.6 mol etanol solingandan so'ng, 0.06 mol kaliy karbonat (K₂CO₃) solinib so'ngra tegishli alkilgalogend (butil, pentil, geksil, nonil bromid) lar 1:1 nisbatda ya'ni 0.06 mol solindi. Reaksiyon aralashma teskari sovtgichda magnitli aralashtirgich yordamida 1-9 soat vaqt davomiyligida qizdirildi (YuQX nazorat qilindi). So'ngra erituvchi xaydash olindi. Eritmada qolgan kaliy karbonat suvda eritilib, reaksiya mahsuloti xloroformda (CHCl₃) ekstraksiya qilindi. Xloroform xaydalangan so'ng, mahsulot qayta kristallandi yoki vakumda quritib olindi.

Metod B. 4.95gr (0.06 mol) morfolinga aseton erituvchisidan 0.6 mol solingandan so'ng, 0.06 mol kaliy karbonat (K₂CO₃) solinib so'ngra tegishli alkilgalogend (butil, pentil, geksil, nonil bromid) lar 1:1 nisbatda ya'ni 0.06 mol solindi. Reaksiyon aralashma teskari sovtgichda magnitli aralashtirgich yordamida 1-9 soat vaqt davomiyligida qizdirildi (YuQX nazorat qilindi). Reaksiyon aralashmadan kaliy karbonat (K₂CO₃) filtirlab olindi, so'ngra erituvchi xaydalib, mahsulot qayta kristallandi yoki vakumda quritib olindi.

4-butil morfolin, C₈H₁₇NO

A metodi ga ko'ra sintez qilindi. 4.95 g (0.06 mol) (1), 6.44 ml (0.06 mol) butilbromid va 8.28 g (0.06 mol) K₂CO₃. Unum (70%).

B metodi ga ko'ra sintez qilindi. 4.95 g (0.06 mol) (1), 6.44 ml (0.06 mol) butilbromid va 8.28 g (0.06 mol) K₂CO₃. Unum (69%).

YaMR 1H (600 MGs, CDCl₃, δ, m.u., J/Gs): 0.88 (3H, t, J= 7.4, H-10), 1.30 (2H, dt, J= 8.1, 7.2, H-9), 1.43 (2H, m, H-8), 2.29 (2H, ddd, J= 9.1, 6.0, 1.2, H-7), 2.40 (4H, s, N-2,6), 3.68 (4H, t, J= 4.7, H-3,5).

YaMR 13C (150 MGs, CDCl₃, δ, m.u.): 14.11 (C-10), 20.77 (C-9), 28.77 (C-8), 53.88 (C-2,6), 59.00 (C-7), 67.08 (C-3,5).

IQ spektr (KBr, v_{max}, sm⁻¹): 2957, 2858, 2807, 1455, 1307, 1358, 1274, 1147, 1117, 1070, 1034-755, 975, 914, 866, 628.

4-pentil morfolin, C₉H₁₉NO

A metodi ga ko'ra sintez qilindi. 4.95 g (0.06 mol) (1), 7.50 ml (0.06 mol) pentilbromid va 8.28 g (0.06 mol) K₂CO₃. Unum (72%).

B metodi ga ko'ra sintez qilindi. 4.95 g (0.06 mol) (1), 7.50 ml (0.06 mol) pentilbromid va 8.28 g (0.06 mol) K₂CO₃. Unum (71%).
YaMR 1H (600 MGs, CDCl₃, δ , m.u., J/Gs): 0.85 (3H, t, J= 7.2, H-11), 1.26 (4H, m, H-9,10), 1.44 (2H, kd, J=7.4, 2.1, H-8), 2.27 (2H, dt, J= 7.9, 2.4, H-7), 2.39 (4H, s, H-2,6), 3.68 (4H, s, H-3,5).

YaMR 13C (150 MGs, CDCl₃, δ , m.u.): 14.09 (C-11), 22.41 (C-10), 26.31 (C-8), 29.89 (C-9), 53.62 (C-2,6), 59.29 (C-7), 66.93 (C-3,5).

IQ spektr (KBr, ν_{max} , sm⁻¹): 2957, 2931, 2856, 2807, 1708, 1454, 1358, 1271, 1118, 1071-1757, 1034, 1004, 914, 864, 796, 628.
4-geksil morfolin, C₁₀H₂₁NO

A metodi ga ko'ra sintez qilindi. 4.95 g (0.06 mol) (1), 8.34 ml (0.06 mol) geksilbromid va 8.28 g (0.06 mol) K₂CO₃. Unum (78%).

B metodi ga ko'ra sintez qilindi. 4.95 g (0.06 mol) (1), 8.34 ml (0.06 mol) geksilbromid va 8.28 g (0.06 mol) K₂CO₃. Unum (74%).

YaMR 1H (600 MGs, CDCl₃, δ , m.u., J/Gs): 0.84 (3H, m, H-12), 1.26 (6H, m, H-9,10,11), 1.43 (2H, m, H-8), 2.28 (2H, m, H-7), 2.39 (4H, s, H-2,6), 3.68 (4H, t, J= 4.7, H-3,5).

YaMR 13C (150 MGs, CDCl₃, δ , m.u.): 14.04 (C-12), 25.54 (C-11), 26.60 (C-9), 27.28 (C-8), 31.86 (C-10), 53.88 (C-2,6), 59.34 (C-7), 67.08 (C-3,5).

IQ spektr (KBr, ν_{max} , sm⁻¹): 2929, 2855, 2807, 1456, 1357, 1275, 1118, 1071, 1034-1726, 1010, 917, 866, 793, 757.

4-nonil morfolin, C₁₃H₂₇NO

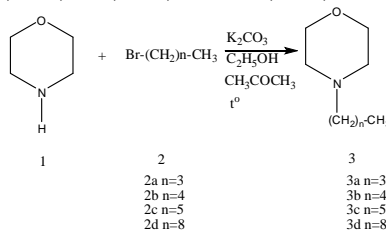
A metodi ga ko'ra sintez qilindi. 4.95 g (0.06 mol) (1), 11.5 ml (0.06 mol) nonilbromid va 8.28 g (0.06 mol) K₂CO₃. Unum (81%).

B metodi ga ko'ra sintez qilindi. 4.95 g (0.06 mol) (1), 11.5 ml (0.06 mol) nonilbromid va 8.28 g (0.06 mol) K₂CO₃. Unum (79%).

YaMR 1H (600 MGs, CDCl₃, δ , m.u., J/Gs): 0.84 (3H, t, J= 7.1, H-15), 1.26 (12H, m, H-9,10,11,12,13,14), 1.48 (2H, t, J= 7.7, H-8), 2.32 (2H, m, H-7), 2.45 (4H, s, H-2,6), 3.72 (4H, t, J= 4.7, H-3,5).

YaMR 13C (150 MGs, CDCl₃, δ , m.u.): 14.18 (C-15), 22.74 (C-14), 26.43 (C-9), 27.56 (C-8), 29.34 (C-12), 29.60 (C-10, 11), 31.94 (C-13), 53.76 (C-2,6), 59.27 (C-7), 66.87 (C-3,5).

IQ spektr (KBr, ν_{max} , sm⁻¹): 2924, 2854, 2807, 1459, 1357, 1274-1071, 1119, 1007-755, 915, 866, 629.



N-alkil morfolinlar sintezi reaksiya tenglamasi.

Reaksiya mahsulot unumi reaksiyaga kirishgan alkilgalogenidlar tabiatiga qarab turlicha bo'ldi. Bunda zanjir uzaygan sari reaksiya mahsulot unumi xam mos ravishda oshib bordi.

Natijalar va ularning tahlili. Morfolin bilan alkilgalogenidlarning reaksiyasini amalga oshirish uchun reaksiya mahsulotining unumiga erituvchilar, vaqt va modda tabiati kabi omillar ta'siri o'rganildi. Erituvchilar sifatida etanol va aseton erituvchilari tanlandi. Tajriba natijasida etanol erituvchisida unum yuqori bo'lganligini ko'rishimiz mumkin.

Reaksiyalarda mahsulot unumiga reaksiya davomiyligining ta'sirini o'rganish maqsadida reaksiyalar turli xil vaqtlarda olib borildi. Bunda tajribalar 1-9 (soat) vaqt oralig'ida olib borildi. Natijalar shuni ko'rsatdiki 5 soat davomida olib borilgan reaksiya mahsulot unumi yuqori bo'ldi.

Morfolin va galogenalkanlar reaksiyasida, mahsulot unumiga reagentlar mol nisbatlari xam o'rganildi. Olingan natijalardan ko'rinadiki reagentlarning mol miqdorlari 1:1 nisbatda olinganda samarali natijalarga erishildi.

O'tkazilgan tajribalar natijasida morfolinni alkilgalogenidlar bilan alkilash reaksiyalari o'rganildi va olingan natijalar taqqoslandi. Xulosa qilib shuni aytilish mumkinki, reagentlar miqdori 1:1 nisbatda, etanol erituvchisida, 5 soat vaqt davomida olib borish eng qulay sharoit bo'lishi mumkin ekan. Olingan natijalar umumlashtirilgan holda quyidagi jadvalda keltirilgan.

Morfolin va alkilgalogenidlar reaksiyalarining optimal sharoitlari va unumlari

No	Alkilgalogenidlar	Erituvchi	Reaksiya vaqti, soat	Reagentlarning mol nisbatlari	Reaksiya unumi
1	Butilbromid	Aseton	5	1:2	69%
		Etanol	5	1:1,1	70%
2	Pentilbromid	Aseton	5	1:1	71%
		Etanol	5	1:1	72%
3	Geksilbromid	Aseton	5	1:1	74%
		Etanol	5	1:1	78%
4	Nonilbromid	Aseton	7	1:1	79%
		Etanol	7	1:1	81%

Demak olib borgan tajribalar natijasida ushbu reaksiyalar uchun optimal sharoitlari o'rganilib yuqori unum bilan chiqadigan reaksiyalar sharoitlari belgilab olindi va olingan birikmalar fizik-kimyoviy usullar yordamida tahlil qilindi.

ADABIYOTLAR

- Алекберова И. А. Синтез N-производных пиперидина и морфолина по реакции манниха //XXIV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии».—Екатеринбург, 2014. – Издательство Уральского университета, 2014. – №. 24. – С. 322-323.
- Ю А Орликова Синтез и свойство производных. N-бутилморфолина.\\ XXIV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии».2014 — V. 50. P. 370-371 с.
- Гайле А.А., Сомов В.Е., Залищевский Г.Д. Морфолин и его производные. СПб.: Химиздат 2007. С. 3-330.
- Chanzy H., Nawrot S., Peguy A., Smith P., Chevalier J. Phase behavior of the quaternary system N -methylmorpholine-N-oxide, water, and cellulose. J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed. 1982. N 20(10). P. 1909–1924.DOI: 10.1002/pol.1982.180201014.
- Fink H.P., Weigel P., Purz H., Ganster J. Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions. Progress Polymer Sci. 2001. N 26(9). P. 1473–1524. DOI: 10.1016/s0079-6700(01)00025-9
- Rosenau T., Potthast A., Sixta H., Kosma P. Radicals derived from N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO): structure, trapping and recombination reactions. Tetrahedron. 2002. N 58(15). P. 3073–3078. DOI: 10.1016/s0040-4020(02)00163-1.
- Klobukowski E.R., Angelici R.J., Woo L.K. Bulk Gold-Catalyzed Oxidations of Amines and Benzyl Alcohol Using Amine N-Oxides as Oxidants. Catal. Lett. 2012. N 142(2). P. 161–167. DOI: 10.1007/s10562-011-0758-0.

8. Закарян Г.Б., Айоцян С.С., Айвазян А.Г., Тамазян Р.А., Паносян Г.А., Данагулян Г.Г., Аттарян О.С. Ал-килирование 3-нитро-1,2,4-триазола в водной щелочной среде в присутствии N-оксида-N-метилморфолина и до-казательство структуры продуктов реакции. ХГС. 2016. 52 (4). С. 253-256.
9. Асратян А.Г., Алексанян А.Г., Хачатрян А.Н., Закарян Г.Б., Айоцян С.С., Данагулян Г.Г., Аттарян О.С. Водный раствор N-оксида N метилморфолина как новая среда для алкилирования пиразолов. ХГС. 2018. 54 (7). С. 751-754.
10. Асратян А.Г. Алкилирование фенола галогеналка-нами в условиях межфазного катализа и в системе N-метилморфолин N-оксид/вода. Хим. Ж. Армении. 2019. Т. 72. № 3. С. 321-329.
11. Закарян Г.Б., Айоцян С.С., Аттарян О.С., Асратян Г.В. Альтернативная реакционная среда для алкилирования аминоэтанола. ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 859-862
12. Асратян А.Г., Багдасарян Г.А., Айоцян С.С., Аттарян О.С. Реакция вторичных аминов с дихлоркарбеном, ге-нерируемым в водно-щелочной среде в присутствии N-оксида N-метилморфолина. ЖОрХ. 2018. Т. 54. Вып. 6. С. 951-952
13. А.Г. Асратян, А.Г. Алексанян, Г.Г. Данагулян, О.С. Аттарян Водный раствор N-метилморфолин- N-оксида как новая среда для алкилирования гетероциклических соединений. Химия и хим. технология. 2022 Т 65 ВЫП 1
14. Xinzhi Chen• Hu Luo• Chao Qian• Chaohong He Research on theN-alkylation of morpholine with alcohols catalyzed by CuO–NiO/c–Al2O3 Reac Kinet Mech Cat (2011) 104:163–171 DOI 10.1007/s11144-011-0325-0