



Abduxad KODIROV,
Qarshi davlat universiteti dotsenti
E-mail: kodirov.aa@qarshidu.uz

O'zbekiston Milliy universiteti Organik kimyo kafedrasini mudiri, k.f.d T.Xoliqov taqrizi asosida

STUDY OF THE CYANIDATION REACTIONS OF ALIPHATIC DIAMINES

Annotation

The article presents data on the synthesis of α -aminonitriles based on aliphatic diamines. Acetone cyanohydrin, sodium, potassium and ammonium salts of cyanide acid are used as cyanating agents.

Keywords: ethylenediamine, propylenediamine, butylenediamine, acetone cyanohydrin, sodium cyanide, potassium cyanide, ammonium cyanide, product yield, IR spectra.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ЦИАНИРОВАНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Аннотация

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

Ключевые слова: этилендиамин, пропилендиамин, бутилендиамин, ацетонциангидрин, натрий цианид, калий цианид, аммоний цианид, выход продукта, ИК-спектры.

ALIFATIK DIAMINLARNING SIANLASH REAKSIYALARINI TADQIQ QILISH

Annotatsiya

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

Kalit so'zlar: etilendiamin, propilendiamin, butilendiamin, asetonciangidrin, natriy sianid, kaliy sianid, ammoniy sianid, mahsulot unumi, IQ spektrlari.

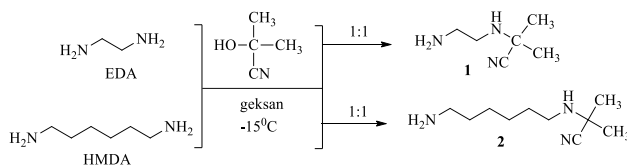
Kirish. Hozirgi kunda butun dunyoda biologik faolligi yuqori bo'lgan, tarkibida turli funksional guruhlar saqlagan, ayniqsa, farmakofor guruhlar saqlagan yangi organik molekulalarni maqsadli sintez qilish usullarini ishlab chiqish va ularni amaliyotda izchil qo'llash juda muhimdir. Organik sintezda bu tuzilishga ega molekulalar orasida aminonitrillar va ularning hosilalari alohida o'rinni egallaydi. Ushbu kimyoviy birikmalari qatorida import o'rini bosuvchi va eksport uchun yo'naltirilgan yuqori samarali turli preparatlar yaratish, ularning mavjud biologik xossalarni yanada yaxshilash muhim ahamiyatga ega. Qishloq xo'jaligi mahsulotlaridan yuqori hosil olish yo'llaridan biri sifatida o'simliklarni kimyoviy himoya qilish vositalarining hamda o'simliklarni o'stiruvchi kimyoviy birikmalarning qo'llanilishi hisoblanadi. Ushbu tadbirlarning amaliyotda 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. 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. Mamlakatimizda ushbu yo'nalish rivojiga X.M. Shahidoyatov, 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, reaksiyon qobiliyati, kimyoviy o'zgarishlarini amalga oshirish, ularning tuzilishini va biologik faolligini o'rganishda o'zlarining munosib hissalarini qo'shishgan.

Adabiyotlarda [1] N,N-bis(α -sianizopropil)etilendiaminni aseton-siangidrin va etilendiamindan sintez qilish usullari ma'lum. Ushbu α -aminonitrilni etilendiaminni suvdagi eritmasi va kaliy sianiddan, shuningdek etilendiamin bilan asetonciangidrin bilan o'zaro reaksiyasidan olish mumkin [2-4].

Diaminlar molekulasidagi amino guruhlar bir xil reaksiyon faollikka ega bo'lib, selektiv tarzda faqat mono-almashgan α -aminonitrillar olish sezilarli qiyinchilik tug'diradi. Aksariyat reaksiyalarda mono- va di-almashgan α -aminonitrillarning aralashmalari hosil bo'lishi mumkin, bu esa mono-almashgan mahsulotlarni olishda alohida sharoit tanlashni talab etadi.

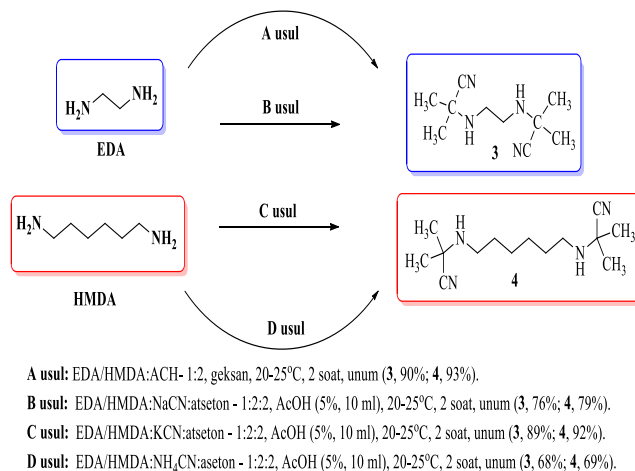
Tadqiqot metodologiyasi. Tadqiqot ishining maqsadini amalga oshirish uchun tadqiqotlarimiz davomida etilendiamin (EDA) va geksametilendiaminni (HMDA) asetonciangidrin (ACH) ishtirokida selektiv mono-sianlash reaksiyasini olib bordik:



Reaksiya reagentlarning EDA/HMDA: ACH – 1:1 nisbatdagi aralashmasini geksan erituvchisida past haroratda (-15°C) muz hammomida 2 soat davomida aralashtirish bilan olib borildi va yuqori unum bilan 2-((2-aminoetil)amino)-2-metilpropanitril (1, 89 %) va 2-((6-aminogeksil)amino)-2-metilpropanitril (2, 92 %) sintez qilindi. Haroratning yana pasaytirilishi mahsulot unumining kamayishiga, harorat oshirilganda esa mahsulotlar aralashmasi hosil bo'lishiga olib kelishi kuzatildi [5-6].

Reaksiyaning selektiv tarzda faqat bitta amino guruh ishtirokida ketganligini ularning (1,28) mass-, IQ- va ^1H YaMR-spektrlari natijalari isbotlaydi. Xususan, ularning mass-spektrida m/z 127 (1) va m/z 183 (2) molekular ionlarning borligi, IQ-spektrida bitta nitril guruhiga xos yutilish chastotasining 2230 cm^{-1} (1) va 2225 cm^{-1} (2) da namoyon bo'lishi, ^1H YaMR spektrida esa 2 ta metil guruhiga tegishli olti protonli (6N, s) singleti 1.40 m.u.da (1) va 1.35 m.u.da aniqlanishi, shuningdek, 2.74 m.u.da ikkita metilen guruhining to'rt protonli (4N, m) multiplati (1) va 2.23 m.u.da oltita metilen guruhiga tegishli o'n ikki protonli (12 H, m) multiplati (2) signallarning borligi mahsulotlar tuzilishini tasdiqlaydi.

Asetonsiangidrinning etilendiamin va geksametilendiamin bilan o'zaro reaksiyasi ikki yo'nalishda borishi mumkin: birinchi holatda mono-almashingan α -aminonitrillar (1, 2), ikkinchi holatda esa di-almashingan α -aminonitrillar (3, 4) olinishi mumkin. Monomahsulot olish uchun reaksiyalar muz hammomida olib borildi. Reaksiya diaminlarga asetonsiangidrinni 1-2 soat davomida tomchilatib qo'yish yo'li bilan olib borildi. Tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, bis-aminonitrillar (3, 4) sintezi yuqorida keltirilgan 4 xil (A, B, C, D) usulda olib borilganda reaksiyalar nisbatan yumshoq sharoitda - xona ($20-25^\circ\text{C}$) haroratida va nisbatan qisqa vaqt (2 soat) davomida yaxshi ketishi kuzatildi:



Reaksiyalarning oson ketishi diaminlarning asosligi yuqori ekanligi bilan izohlanadi. Yuqorida keltirilgan ikkilamchi geterosiklik aminlar misolida reaksiyon aralashmani erituvchining (geksan, 68°S) qaynash haroratida qizdirish bilan olib borish talab etadi. Sianlash reaksiyalari aytib o'tilganidek, to'rt xil sianlovchi agentlar (asetonsiangidrin (A), noorganik sianidlarning: NaCN+aseton (B), KCN+aseton (C), NH₄CN+aseton (D)) aseton bilan aralashmasiga 5% li sirka kislotaga qo'shish bilan olib boriladi. Ta'kidlash lozimki, keltirilgan usullar orasida A usul o'z afzalliklariga ega, xususan, reaksiyaning ikki komponentli ekanligi, qo'shimcha reagentlarning talab etilmasligi va asetonsiangidrinning nisbatan kam zaharli ekanligidir. Lekin, B, C, D usullarda ham mahsulotlar unumi yuqori bo'lsada, noorganik sianidlar ancha kuchli zaharlik namoyon etadi, sianlovchi agentning hosil bo'lishi uch komponentli reaksiyadan iborat. Bu usullarda (B, C, D) ham sianlash reaksiyalari yumshoq sharoitlarda ketishi va ijobiy natijalar berishi tufayli ularni dunyo olimlari aminonitrillarining muqobil (alternativ) sintez usuli sifatida amaliyotda keng qo'llab kelishmoqda.

Tahlil va natijalar. Tadqiqotlar ikkilamchi geterotsiklik aminlar ishtirokida davom ettirildi. Xususan, asetonsiangidrinni morfolin va piperidin bilan reaksiyalarini tadqiq qilish, olingan mahsulotlarni biologik faolligini o'rganish nuqtai nazaridan bizda katta qiziqish uyg'otdi.

Tajriba qismi.

Sintez qilingan moddalarning IQ-spektrlari Fure-spektrometrining 2000 lik modelida (Perkin Elmer) KVg tabletkalarida, mass-spektrlari esa MX-1303 uskunasi, PMR-spektrlari esa JNM-4H-100 Varian Unity 400(+) uskunasi ichki standartlar CD₃OD va GMDS kimyoviy birikmalari ishtirokida olib borildi.

Reaksiyalarni borishini va reaksiya mahsulotining tozaligini yupqa qatlamli xromatografiya 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. 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'rsatadiki, bu birikmalar qatorida turli sintezlarni amalga oshirish hamda ularning reaksiyalarini turli sharoitlarda tadqiq etish orqali qo'yilgan maqsadga erishish mumkinligi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

- Albright J.D. Reactions of acyl anion equivalents derived from cyanohydrins, protected cyanohydrins and α -

- dialkylaminonitriles // Tetrahedron. -2003. -V. 39. №20. -P. 3207-3233
2. 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.
 3. Kodirov A.A., Xakimova Z.M., Mukarramov N.I., Turg'unov K.K. Synthesis and X-Ray analyse of N.N-bis-(cyanisopropil)-ethylenediamine // Узбекиский Биологический Журнал, - 2017. -№4. С. 75-78
 4. Chuliyev J.R., Kodirov A.A., Mamaraxmonov M.X., Askarov I.R. Synthesis, crystal structure of mono- and bis α -aminonitriles and classification based on chemical composition // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, - 2020. -№9. -P. 47-52
 5. Кодиров А.А. Синтез и химические превращения α -аминонитрилов // Дисс... канд. хим. наук. -Ташкент: НУУз, - 2004. – С. -98
 6. Ataqulova D., Bobomurodov U., Oripova L., Ismatov Sh., Kurbanov M., Kodirov A. A new Highly effective inhibitor Based on 2,7-dimethyl-2,7-diciano-3,6-diazaoctan // Journal of Pharmaceutical Negative. Results. V. 14. Regular Issue 02. - 2023. - P. 883-889
 7. А. Кодиров ва бошқалар. ЎзМУ Хабарлари. 2021, 3/2. 304-307 бетлар.
 8. 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.