



UDK:547-31/-39; 547.36; 547.37

Aziza TEMIROVA,
O'zbekiston Milliy universiteti talabasi
E-mail: temirovaaziza42@gmail.com
Gulmira AZIMOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti, PhD
Muhabbat YULDASHEVA,
O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d
Habibulla TOJIUHAMEDOV,
O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti, k.f.n

Farmatsevtika ta'lim va tadqiqot instituti katta o'qituvchisi, PhD X.To'rayeva taqrizi asosida

ALLYLATION REACTIONS OF CRESOLS WITH ALLYL ALCOHOL IN THE PRESENCE OF NANOCATALYSTS

Annotation

The allylation reactions of isomeric cresols with an allylating agent, allyl alcohol, and the influence of the catalyst nature on the reaction progress and yield were studied. The physical constants of allylcresols were determined. The structure was confirmed by IR and NMR spectroscopy data. The influence of solvents and temperature on the reaction progress was studied.

Key words: Isomeric cresols, allyl alcohol, benzene, heterogeneous catalysts, hydroquinone, nanocatalysts, Lewis acids, O- and C-allyl products.

РЕАКЦИИ АЛЛИЛИРОВАНИЯ КРЕЗОЛОВ АЛЛИЛОВЫМ СПИРТОМ В ПРИСУТСТВИИ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ

Аннотация

Изучены реакции аллилирования изомерных крезолов с аллилирующим агентом – аллиловым спиртом, а также влияние природы катализаторов на ход и выход реакции. Определены физические константы аллилкрезолов. Структура подтверждена данными ИК- и ЯМР-спектроскопии. Изучено влияние растворителей и температуры на ход реакции.

Ключевые слова: Изомерные крезолы, аллиловый спирт, бензол, гетерогенные катализаторы, гидрохинон, нанокатализаторы, кислоты Льюиса, O- и C-аллильные продукты.

KREZOLLARNI ALLIL SPIRTI BILAN NANOKATALIZATORLAR ISHTIROKIDA ALLILLASH REAKSIYALARI

Annotatsiya

Izomer krezollarni allillovchi agent - allil spirt bilan allillash reaksiyalari, reaksiyaning borishiga va unumiga katalizatorlar tabiatining ta'sirini o'rganildi. Allilkrezoollarning fizik konstantalari aniqlandi. Tuzilishi IQ va YaMR spektroskopiya usulida tasdiqlandi. Reaksiyaning borishiga erituvchilar va harorat ta'siri o'rganildi.

Kalit so'zlar: Izomer krezollar, allil spirti, benzol, katalizatorlar, gidroksinon, nanokatalizatorlar, Lyus kislotalari, O- va C-allil mahsulotlar.

Kirish. Propenilfenil efirlar, propenilfenollar (odatda allilfenollar) tabiatda o'simliklarning turli organlarida uchraydigan, keng tarqalgan tabiiy fitokimyoviy moddalar bo'lib, ular fungitsid, bakteritsid, insektitsid, o'stiruvchanlik, repellentlik xususiyatlariga ega. Masalan, qalampirmunchoq pashsha, chivinlarni haydashda, gvozdika daraxti gullari esa og'izdagi mikroblarni tozalashda, turli hashoratlarga qarshi insektitsid, qishloq xo'jaligida gerbitsid, oziq-ovqat sanoatida antioksidant, atraktantlar (xushbo'y moddalar), bug'doy boshloqlarida uchraydigan qorakuya kasalligiga qarshi fungitsid, shuningdek bakteritsid sifatida keng qo'llaniladi [1]. Almashingan bir va ikki atomli fenollar, naftollar va ularning mono- va dialkil efirlarining propenil hosilalari bo'lgan bir qator preparatlar, xususan gumulon, lupulon, tibbiyotda psixotomimetik vosita kannabigerol kislotasi, tanadagi qand va lipidlar miqdorini pasaytiruvchi agonist PPAR, vitamin K2 tarkibida menaxinon, oziq-ovqat antioksidanti – 4-allilpirokatexin, psoralen dori vositasini olishda xomashyo – 4-allilrezorsin, keng qo'llaniladigan pestitsid (atraktant) – 4-allilveratrol fiziologik faol moddalar hisoblanadi [2].

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Yuqori samarali allillangan fenollar va ularning hosilalari haqida ilmiy adabiyotlarda berilgan ma'lumotlar, ushbu birikmalarning keng kimyoviy va biologik faoliyatga ega ekanligini ko'rsatadi. Ular fungitsid, bakteritsid, antioksidant, insektitsid, repellent kabi ko'plab xossalarga ega bo'lib, tibbiyot, qishloq xo'jaligi, oziq-ovqat sanoatida keng qo'llaniladi. Shu sababli, krezollarni allillash reaksiyalarini chuqur o'rganish nazariy va amaliy jihatdan dolzarb hisoblanadi. Ko'pgina tadqiqotlar allil guruhlarini fenol molekulariga kiritishning selektiv va samarali usullarini ishlab chiqishga qaratilgan bo'lib, bu jarayonlarda turli katalizatorlar, ayniqsa metallokomplekslari va zeolitlar qo'llanilgan. Masalan, Mo(II) va Cu(II) komplekslarining fenollarni orto- yoki para-holatda selektiv allillash qobiliyati qayd etilgan. Shuningdek, FeCl₃ kabi Lyuis kislotasi xossasiga ega katalizatorlar past konsentratsiyada ham samarali allillash reaksiyalarini amalga oshira olishi aniqlangan. Zamonaviy yondashuvlar orasida zeolitlar asosida modifikatsiyalangan katalitik tizimlar, xususan H β -30 va ZSM-5 kabi kislota markazlariga ega materiallar yuqori selektivlik va unumdorlik bilan ajralib turadi [3-7]. Bundan tashqari, palladiy, rodiiy va nikelli komplekslar asosida olib borilgan tadqiqotlar allillash reaksiyalarining regioselektivligini oshirishda muhim o'rin egallagan. Ayniqsa, rodiiy

katalizli reaksiyalar orto-almashingan fenollar uchun yuqori selektivlikni ta'minlagan[8]. Nanog'ovakli $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ va $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2$ asosida tayyorlangan heterogen katalizatorlar, o'zining katta sirt maydoni va faol markazlar tufayli, fenollarning allillanishida yuqori faollik va samaradorlikni namoyon qilgan [9-10]. Fenollarni allillash jarayonida orto- va para-holatlar o'rtasida selektivlik muammosi keng o'rganilgan. Klayzen qayta guruhlanish reaksiyasi orqali orto-allilfenollar sinteziga erishish mumkinligi ko'rsatilgan. Boshqa yondashuvlarda esa kuchli yoki zaif asosiy/kislotali markazlar mavjudligida reaksiya yo'nalishi moslashtirilgan [11-13]. Ko'plab tadqiqotlar ekologik xavfsizlikka ham e'tibor qaratgan. Masalan, mexanokimyoviy usullardan foydalanish, erituvchilardan voz kechish va katalizatorlarni qayta ishlatish orqali "yashil kimyo" tamoyillariga amal qilingan. Bu esa, ilmiy izlanishlarni nafaqat samarali, balki barqaror va iqtisodiy jihatdan foydali qilishga xizmat qilgan.

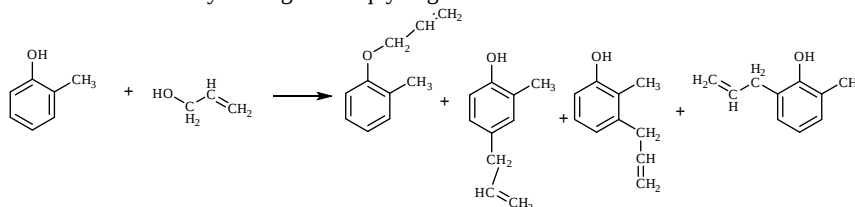
Tadqiqot metodologiyasi. Ushbu ilmiy tadqiqotlarni davom ettirgan holda, tajribalarga asosanib isomer krezollarni allillovchi agent-allil spirt bilan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nanog'ovakli kristall $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ va $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2$ shimdirilgan FeCl_3 katalizatorlari ishtirokida allillash reaksiyalari olib borildi. Krezollar:allil spirti:katalizatorlar ishtirokidagi reaksiyalari o'rganildi. Bunda krezol 0,01mol:allillovchi agent -allil spirti 0,01mol:katalizator 0,001mol, erituvchi sifatida benzol va oz miqdorda gidroksinon solib magnitli aralashgichda 3 soat davomida 70-80°C da reaksiyalar olib borildi. Reaksiyalar dastlab 15 min, 30 min, 1 soat, 2 soat, 3 soat davomida YuQX qilindi (YuQX uchun muqobil sistema geksan:etilasetat:metanol 3:3:1,5) va R_f qiymatlari o'lchandi. So'ngra reaksiya aralashma vakuumda haydab ajratildi. Bunda dastlabki fraksiya 50-80°S da, undan keyin maxsulot haydab olindi. Reaksiya unumi aniqlandi.

1-jadval

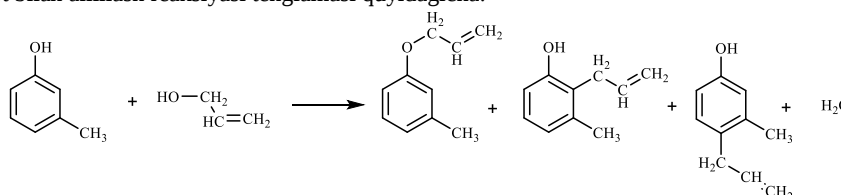
Krezollarni allil spirti bilan reagentlar nisbati krezol:allil spirt: katalizator 0.01:0.01:0.001 nisbatda benzolda olib borilgan reaksiyalari natijalari

T/r	Krezol izomerlari	Reaksiya unumi, %			Rf qiymati	T qayn, °C (vakuumda)
		$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$	$\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2 / \text{FeCl}_3$		
1.	o-krezol	80	85	87	0.2 0.6	175
2.	m-krezol	63	65	68	0.3 0.5	135-140
3.	p-krezol	73	75	76	0.4 0.6	145-150

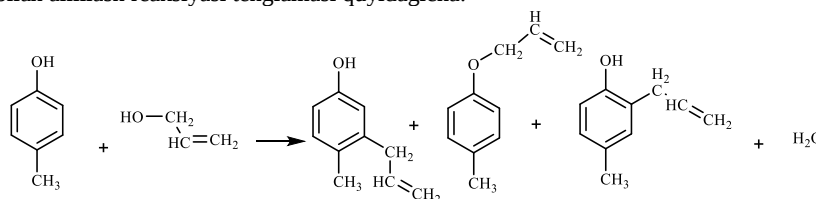
o-Krezolni allil spirt bilan allillash reaksiyasi tenglamasi quyidagicha:



m-Krezolni allil spirt bilan allillash reaksiyasi tenglamasi quyidagicha:



p-Krezolni allil spirt bilan allillash reaksiyasi tenglamasi quyidagicha:

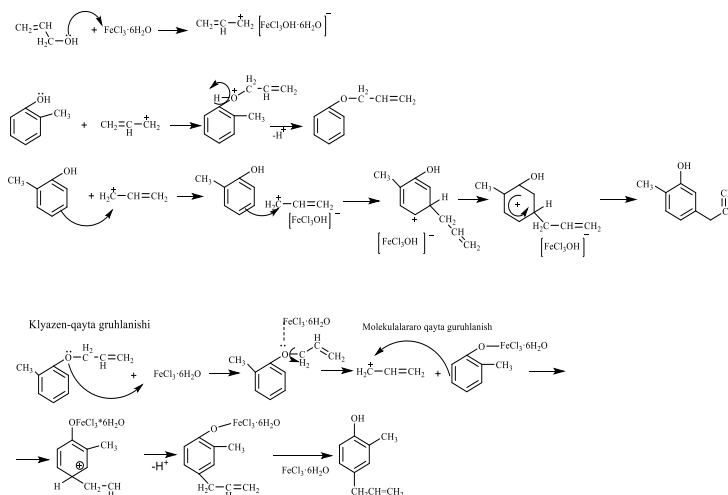


Tahlil va natijalar. Krezol molekulasida ikkita reaksiya markaz bo'lib, allillash reaksiyalarida O-allil va C-allil mahsulotlar hosil bo'ladi. Bunda dastlab aromatik halqaga bog'langan gidroksil guruhdagi reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan kislorod atomiga allil guruhining hujumi bilan reaksiya boradi va O-allil mahsulotni hosil qiladi. Keyin aromatik halqada elektrofil almashinish natijasida C-allil mahsulotlar hosil bo'ladi. Gidroksil kuchli elektronodonor o'rinbosar bo'lganligi uchun o'ziga nisbatan orto- va para- holatlarda elektron zichlikni oshiradi va elektrofil hujumini shu holatlarga yo'naltiradi. Metil guruh esa kuchsiz elektronodonor o'rinbosar bo'lganligi uchun u ham elektrofilning hujumini o'ziga nisbatan orto- va para- holatlarga yo'naltiradi.

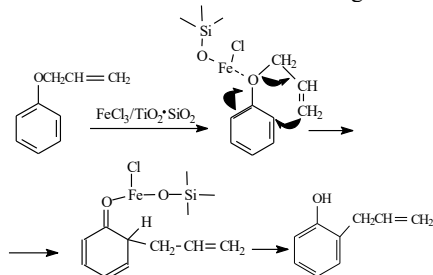
Aromatik halqadagi gidroksil guruh kuchli elektronodonor o'rinbosar bo'lganligi uning aromatik halqaga ta'siri kuchli bo'ladi va gidroksilga nisbatan orto- va para- holatlarda allil mahsulotlarning unumi yuqori bo'ladi. Reaksiyalar 3 xil katalizatorlar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ va $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$, $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2 / \text{FeCl}_3$ ishtirokida o'rganilganda, reaksiya unumining oshishi va isomer mahsulotlarning nisbatining turlicha bo'lishi kuzatildi. Ma'lumki, fenollarni alkylash reaksiyasi elektrofil almashinish mexanizmidan boradi va bunda elektron zichlik yuqori bo'lgan kislorod atomiga reaksiya borishi yuqorida ta'kidlab o'tgandik. Vaqt o'tishi bilan hosil bo'lgan O-allil mahsulotning katalizator ta'sida Klayzen qayta guruhlanishi natijasida C-allil mahsulotni hosil qiladi [14].

Bunda katalizator sifatida $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ishlatilganda, molekulararo qayta guruhlanishning bo'lishi va para-C-allil mahsulotning hosil bo'lishiga erishiladi.

Reaksiya mexanizmi quyidagicha:



Agar $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$, $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2 / \text{FeCl}_3$ katalizator sifatida qo'llanilsa, bunda temir atomi $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ yoki $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2$ nanog'ovakli kristalning g'ovaklarida metal oksidlar tarkibidagi kislorod atomlari bilan donor-akseptor bog' orqali bog'lanib joylashishi natijasida sirt yuzasi va hajmi kattaroq bo'lishi hisobiga $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$, $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2 / \text{FeCl}_3$ katalizatorlar ishtirokida ichkimolekulyar qayta guruhlanish sodir bo'ladi va orto-C-allil mahsulotlarning hosil bo'lishi yuqori bo'ladi [62]

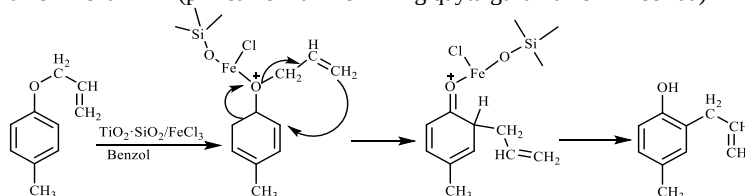


Katalizator sifatida $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ va $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2 / \text{FeCl}_3$ qo'llanilganda unumlarining nisbatan farq qilishini nanog'ovaklarning kremniy tutganga qaraganda nikel atomi tutganining kengligi hisobiga temir ionining ko'proq joylasha olishi va ikki xil metal atomlari bo'lganda metal atomi bilan bog'langan kislorod atomlarining elektronodonor xossasi yuqori bo'lishi, temir ionlarini kuchliroq va ko'proq bog'lashi bilan asoslash mumkin.

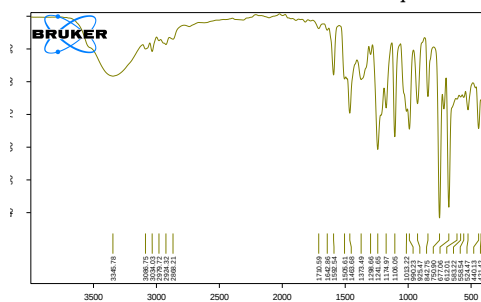
Solishtirish maqsadida reaksiyalar allilovchi agent allil bromid bilan ham olib borildi. Bunda unumning allil spirt bilan olinganga nisbatan kam bo'lishini reaksiya natijasida ajralib chiqqan vodorod bromid reaksiya aralashmadan ajratilmasdan, mahsulotlarni haydash usuli bilan ajratib olish qo'llanilganda uning kislotali katalizator sifatida qo'shbo'g'ning qisman polimerlanishi hisobiga smolalanish bo'lganligi bilan izohlash mumkin

Izomer krezollarni allillash reaksiyalarida nanog'ovakli kristallarga shimdirilgan Lyus kislotasining qo'llanilishi avvalo katalizatorni reaksiya muhitidan ajratishda qulayligi va 2-almashingan izomerlarni yuqori unum bilan sintez qilish imkoniyatini beradi.

Ichki qayta guruhlanish mexanizmi (p-metilfenilallil efirining qayta guruhlanishi misolida)

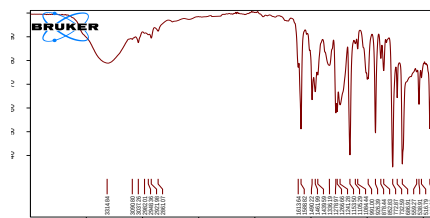


Sintez qilingan birikmalarni tuzulishini o'rganish. Sintez qilingan birikmalarning tuzulishi IQ spektroskopiya usuli yordamida tahlil qilindi.



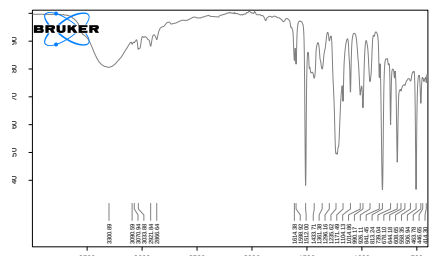
1-rasm. 1-Allil-o-krezolning IQ spektri

677-750 cm^{-1} sohada $=\text{C}-\text{H}$ deformatsion tebranishlari, 1592 cm^{-1} sohada $\text{C}=\text{C}$ valent tebranishlari, 3034 cm^{-1} sohada $\text{C}=\text{H}$ valent tebranishlari, 3345 cm^{-1} sohada $\text{O}-\text{H}$ valent tebranishlari, 750,90 cm^{-1} sohada 1,2,3- almashinish kuzatildi.



2-rasm:2-Allil-m-krezolning IQ spektri

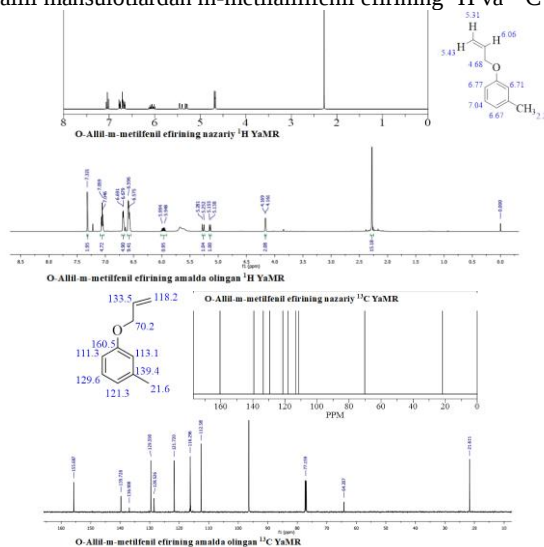
675-773 cm^{-1} sohada $=\text{C-H}$ deformatsion tebranishlari, 1589 cm^{-1} sohada $\text{C}=\text{C}$ valent tebranishlari, 2922 cm^{-1} sohada $-\text{C-H}$ valent tebranishlari, 3329 cm^{-1} sohada O-H valent tebranishlari, 773,41 cm^{-1} sohada 1,2,3-almashgan kuzatildi.



Allil guruhining $=\text{C-H}$ deformatsion tebraishlari 678-813,24 cm^{-1} sohada, 1598 cm^{-1} sohada $\text{C}=\text{C}$ valent tebranishlari, 3033 cm^{-1} sohada $=\text{C-H}$ valent tebranishlari, 3300 cm^{-1} sohada O-H valent tebranishlari, 813 cm^{-1} sohada 1,2,4-almashgan kuzatildi.

3-rasm.2-Allil-p-krezolning IQ spektri

Reaksiya natijasida hosil bo'lgan O-allil mahsulotlardan m-metilallilfenil efirining ^1H va ^{13}C YaMR spektrlari o'rganildi.



Xulosa. Ilmiy tadqiqot ishida nanog'ovakli kristal ($\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ va $\text{TiO}_2\cdot\text{NiO}_2$) ga FeCl_3 shimdirildi va olingan moddaning katalitik xossalari isomer krezollarni allillash reaksiyalarida o'rganildi va shu sharoitda reaksiya borishi aniqlandi.

Isomer krezollarni allillash reaksiyalari 3 xil katalizator ishtirokida o'rganildi va nanog'ovakli kristal ($\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ va $\text{TiO}_2\cdot\text{NiO}_2$) ga shimdirilgan FeCl_3 katalitik sistemasi allillash reaksiyalari uchun qulay katalizator ekanligi, katalizatorlarning katalitik xususiyati $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O} < \text{TiO}_2\text{SiO}_2/\text{FeCl}_3 < \text{TiO}_2\cdot\text{NiO}_2/\text{FeCl}_3$ qatorida mos ravishda mahsulot unumlarining ortib borishi aniqlandi.

Isomer krezollarni allillovchi agentlar bilan allillash reaksiyalarida reagentlar krezol:allillovchi agent (allil spirti, allil bromid): nanokatalizator 0,01:0,01:0,001 mol nisbatda olib borish maqbul sharoit deb topildi. Olingan moddaning tuzilishi fizik tadqiqot usullari yordamida o'rganildi.

ADABIYOTLAR

1. Natori, S. Nakanishi, K., Goto, T., Ito, S., Natori, S., Nozoe, S. In Natural Products Chemistry // Eds. Kodansha Scientific: Tokyo. -1975. -Vol. 2. -P.131.
2. Jacobs A. M., Winters A. C., Albiniak P. A. Reactivity insights from the allylation of substituted phenols with 2-allyloxy-1-methylpyridinium triflate //Tetrahedron Letters. – 2023. – T. 114. – C. 154293.2. PPOR, Vol. 22, No. 3, 2021, pp. 371-374
3. Aghayev A. A. et al. Alkylation of cresols with methanol on the modified zinc-ferrite catalyst //Processes of Petrochemistry and Oil Refining. –2021. – T. 22. – №. 3
4. Teodorescu F., Enache A., Sandulescu M. Selective alkylation of m-cresol with isopropyl alcohol under solvent-free conditions //Arkivoc. – 2017. – T. 5. – C. 58-66.
5. Anitha M., Kotikalapudi R., Swamy K. C. K. FeCl_3 catalysed regioselective allylation of phenolic substrates with (α -hydroxy) allylphosphonates //Journal of Chemical Sciences. – 2015. – T. 127. – C. 1465-1475.
6. Wang K. et al. Highly selective synthesis of para-cresol by conversion of anisole on ZSM-5 zeolites //Microporous and mesoporous materials.–2014. –T. 185. – C. 61-65.
7. Breilly D. et al. Sustainability and efficiency assessment of lignin derived phenolic synthons' allylation: in solution versus ball-milling. – 2022.
8. Mordacque O. M. A. Selective alkylation of phenols using solid catalysts : дис. – University of York, 2003.

9. Azimova G.Z., Yuldasheva M.R., Tadjimuhamedov Kh.S. Influence of a nanostructural catalyst in the synthesis of allylnaphthols // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. –2020. –№.5-6. –P. 32-36
10. Gulmira Azimova, Mukhabbat Yuldasheva, Khabibullo Tadjimuhamedov Influence of a nanostructural catalyst in the allylation reactions of anisole and nerolin. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences 2024, №9-10, 3-7
11. Sanford E. M., Lis C. C., McPherson N. R. The preparation of allyl phenyl ether and 2-allylphenol using the Williamson ether synthesis and Claisen rearrangement //Journal of chemical education. – 2009. – T. 86. – №. 12. – C. 1422.
12. Martín Castro A. M. Claisen rearrangement over the past nine decades //Chemical reviews. – 2004. – T. 104. – №. 6. – C. 2939-3002.
13. Berski S., Durlak P. The mechanism of Claisen rearrangement of allyl phenyl ether from the perspective of topological analysis of the ELF //New Journal of Chemistry. – 2016. – T. 40. – №. 10. – C. 8717-8726.
14. G.Z. Azimova. Fenollar va naftollarni allillash, allil mahsulotlarining xossalari Avtoreferat. PhD DISS. 2020