



UDK: 547.297+547.572+547.577

Zulayho ABDUSATTOROVA,
O'zMU tayanch doktranti
E-mail: abdusattorovazulayho138@gmail.com
Anvar ABDUSHUKUROV,
O'zMU professori
Nematillo MAMATKULOV,
O'zMU dotsenti

Toshkent davlat texnika universiteti Olmaliq filiali dotsenti, PhD M.Isakulova taqrizi asosida

REACTION OF O-XYLENE WITH 2-CHLOROPROPIONYL CHLORIDE IN THE PRESENCE OF $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ CATALYST Annotation

In this article, for the first time, the reaction of *o*-xylene with 2-chloropropionyl chloride in the presence of the catalyst $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ has been carried out, and the influence of reagent ratios as well as reaction conditions on the composition of the products has been scientifically substantiated. The composition of the obtained products was studied by GC, and each compound was isolated by column chromatography. The structures of the isolated compounds were determined using IR, ^1H NMR, and ^{13}C NMR spectroscopy. It was established that the highest product yield is achieved when the reaction is conducted at a 1:1 molar ratio of *o*-xylene to 2-chloropropionyl chloride.

Keywords: *o*-xylene, 2-chloropropionyl chloride, spectrum, reagent, catalyst, chromatography, synthesis, analysis, temperature, product, mixture, condenser.

РЕАКЦИЯ О-КСИЛОЛА С 2-ХЛОРПРОПИОНИЛХЛОРИДОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Аннотация

В статье впервые описана реакция о-ксилола с 2-хлорпропионилхлоридом в присутствии катализатора о-ксилола $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также научно обосновано влияние количества реагентов и условий реакции на состав продукта. Состав полученного продукта изучали методом ВЭЖХ, каждое вещество отделяли методом колонной хроматографии. Структура выделенных веществ была определена методами ИК-, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . Установлено, что выход продукта выше при соотношении реагентов о-ксилол:2-хлорпропионилхлорид – 1:1.

Ключевые слова: о-ксилол, 2-хлорпропионилхлорид, спектр, реагент, катализатор, хроматография, синтез, анализ, температура, продукт, смесь, холодильник.

O-KSILOLNI $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ KATALIZATORI ISHTIROKIDA 2-XLORPROPIONILXLORID BILAN REAKSIYASI Annotatsiya

Maqolada ilk bor o-ksilol bilan 2 xlorpropionilxlorid $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizatori ishtirokida reaksiyasi olib borilgan va mahsulot tarkibiga reagentlar miqdori hamda reaksiya olib borish sharoiti ta'sir etishi ilmiy jihatdan asoslab berilgan. Olingan mahsulot tarkibi YuQX o'rganilgan va har bir modda kalonkali xromotografiya usulida ajratib olingan. Ajratib olingan moddalarning tuzilishi IQ-, ^1H YaMR va ^{13}C YaMR orqali aniqlangan. Reagentlar nisbati o-ksilol:2-xlorpropionilxlorid 1:1 nisbatda olib borilganda mahsulot unumi yuqori bo'lishi aniqlangan.

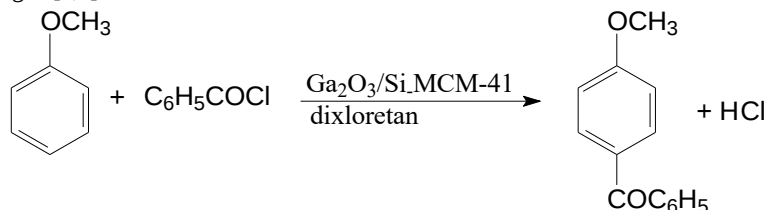
Kalit so'zlar: o-ksilol, 2-xlorpropionilxlorid, spektr, reagent, katalizator, xromotografiya, sintez, analiz, temperatura, mahsulot, aralashma, sovutgich.

Aromatik uglevodrodlarni atsillash reaksiyasidan olingan ketonlarni organik sintezda tayyorlash uchun muhim vosita hisoblanadi. Bunday ketonlar farmasevtika, agrokimyoviy modda, bo'yoqlar va atirlar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi. Hozirgi kunda aromatik birikmalarni xloratsillashda eng keng qo'llaniladigan usullardan biri alifatik kislota va ularning anhidridlari bilan AlCl_3 ishtirokida Friedel-Crafts turidagi reaksiyalardir. Ammo, AlCl_3 katalizatori ishlatilganda, bir nechta muammolar yuzaga keladi. Shuning uchun yuqori faol, lekin namlikka sezgir bo'lmagan va oson ajratiladigan qattiq katalizatorlar ishlab chiqilishi amaliy jihatdan muhim ahamiyatga egadir. An'anaviy Fridel-Krafts atsillanishi uchun ishlatiladigan L'yuis kislotalari odatda stexiometrik (ortiqcha) miqdorda ishlatiladi va suv bilan ishlov berilgandan so'ng qayta ishlatilmaydi. Shuning uchun, bu usullar ekologik jihatdan qulay emas va sanoat miqyosida qo'llash uchun yaroqsiz hisoblanadi. Shunga ko'ra, ushbu reaksiyalar uchun ekologik xavfsiz katalizatorlar va regioxemoselektiv usullar ishlab chiqish dolzarb hisoblanadi.

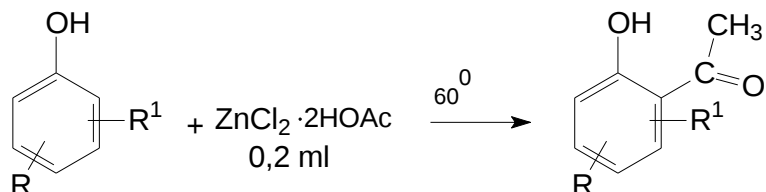
So'nggi yillarda ekologik xavfsiz katalizatorlar, ayniqsa katalitik miqdordagi temir tuzlari keng qo'llanilmoqda. Ular uchuvchan emas, termik barqaror va ularni qayta-qayta ishlatish mumkin. Bu esa "yashil katalizatorlar" sifatida katta qiziqishga sabab bo'lmoqda.

Adabiyotlar tahlili. Hindiston Olimlari tomonidan Ga_2O_3 va Si-MCM-41 (mezog'ovakli) $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Si-MCM-41}$ materialdan nanokatalizator tayyorlangan. Ushbu katalizator ishtirokida anizolni benzoilxlorid bilan reaksiyasi turli xil erituvchilarda olib

borilgan. Reaksiya dixloreten eritmasida 3 soat mobaynida o'tkazilganda 80% unum bilan metoksibenzofenon hosil bo'lgan. Reaksiya quyidagicha borgan [1,2].



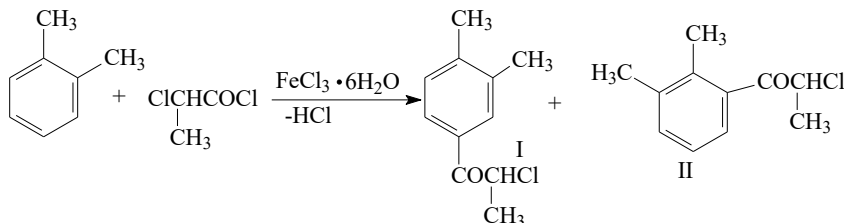
Chet el olimlari tomonidan keng foydalaniladigan yaxshi erituvchi tayyorlash maqsadida $mZnCl_2:nHOAc$ 1:1, 1:2, 1:3 va 1:4 nisbatlarda komplekslar tayyorlashgan. Ushbu kompleksda sirka kislotasi ham erituvchi ham atsillovchi agent vazifasini bajaradi. Fenol, 1,2-digidroksibenzol, 1,3-digidroksibenzol, 1,4-digidroksibenzol va 1,3,5-trigidroksibenzollarni 60 °C da 0,2 ml $mZnCl_2:nHOAc$ kompleks bilan atsillash reaksiyalari olib borilgan. Benzol xalqasida gidroksil guruhning ortishi bilan mahsulot unumi ortib borgan. Fenolda 90% bo'lsa, 1,3,5-trigidroksibenzolda esa 99% ni tashkil etadi. Reaksiya quyidagi sxema bo'yicha borgan [3,4].



O'zbekiston olimlari tomonidan fenollarni katalitik miqdordagi L'yuis kislotalari orqali xloratsetilxlorid bilan reaksiyalari olib borilgan va yuqori unumlar bilan xlorketonlar sintez qilingan [5,6,7].

Tadqiqot metodologiyasi. Ushbu tadqiqot ishida tadqiqot ob'ekti sifatida o-ksilol, 2-xlorpropionilxlorid va $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ katalizatori tanlandi. Adabiyot manbalarida aromatik uglevodorodlarni propion kislotasi va uning galogenli hosilalari bilan atsillash reaksiyalari umuman o'rganilmagan. Shu sababli o-ksilolni 2-xlorpropionilxlorid bilan reaksiyasini olib borishni maqsad qilib olindi. Shu sababli ushbu reaksiyalarni amalga oshirish yangi yo'nalish ochilishiga sabab bo'ladi.

o-Ksilolni 2-xlorpropionilxlorid bilan reaksiyasi qanday yo'nalishda borishi, hosil bo'ladigan mahsulot unumiga katalizator va reaksiya sharoiti qanday ta'sir qilishi o'rganildi. o-Ksilolni $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ katalizatori ishtirokida 2-xlorpropionilxlorid bilan reaksiyasi quyidagicha bordi:



Reaksiya mahsulotining yupqa qatlam xromatografiyasi (silufol UV 254 markali) geksan:etilatsat:xloroform sistemasida-12:0,5:0,5 nisbatda analiz qilinganda 2 ta mahsulot borligi aniqlandi. Pastki 1-mahsulotning $R_f=0,45$ va ikkinchi mahsulotning $R_f=0,77$ ekanligi aniqlandi. Reaksiyon aralashma kolonkali xromatografiya (silikagel L 100/160 markali) yordamida ajratib olindi va IQ-, 1H YaMR va ^{13}C YaMR spektrlari yordamida tuzilishi tasdiqlandi. Reaksiya natijasida 3,4-dimetilfenil-1-xloretilketon (I) $R_f=0,45$ va 2,3-dimetilfenil-1-xloretilketonlar (II) $R_f=0,77$ aralashmasi hosil bo'ldi.

Tajriba natijalari va tahlili. Sintez qilingan 3,4-dimetilfenil-1-xloretilketon (I) $R_f=0,45$, oq kristal modda. 2,3-dimetilfenil-1-xloretilketonlar (II) $R_f=0,77$ sarg'ish rangli suyuq modda.

Tajriba №1. Qaytarma sovutgich va termometr bilan jihozlangan ikki og'izli kolbaga 5.3 g (0.05 g-mol) o-ksilol 6.35 g (0.05 g-mol) 2-xlorpropionilxlorid va 0,025 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ katalizatori solindi. Qaytarma sovutgichni yuqorigi qismiga vodorod xlorid chiqishi uchun shisha nay joylashtirib suvli idishga tushirildi. Reaksiyon aralashma 100-110 °C da 2 soat davom etdi. Vodorod xloridni chiqish nazorat qilib turildi. Vodorod xlorid gazini chiqishi to'xtashi reaksiyani tugash vaqtini ko'rsatdi. Reaksiyon aralashmadan hosil bo'lgan mahsulotni vakuum sharoitida 140-150 °C/50 mm.sim.ust. da haydab olindi. Reaksiya unumi 5,8 g (60 %) ni tashkil etdi.

Xromoto-mass spektri analiziga ko'ra mahsulot tarkibida quyidagi moddalar borligi aniqlandi: 1) 3,4-dimetilfenil-1-xloretilketon 40 %, 2) 2,3-dimetilfenil-1-xloretilketon 52% 3) 1,2-bis(3,4-dimetilfenil)propan-1-on 8% ni tashkil etdi.

Tajriba №2 .

Qaytarma sovutgich va termometr bilan jihozlangan ikki og'izli kolbaga 10.6 g (0.1 g-mol) o-ksilol 6.35 g (0.05 g-mol) 2-xlorpropionilxlorid va 0,025 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ katalizatori solindi. Qaytarma sovutgichni yuqorigi qismiga vodorod xlorid chiqishi uchun shisha nay joylashtirib suvli idishga tushirildi. Reaksiyon aralashma 120-130 °C da 3 soat davom etdi. Vodorod xloridni chiqishi nazorat qilib turildi. Vodorod xloridni chiqishini to'xtashi reaksiyani tugash vaqtini ko'rsatdi. Reaksiyon aralashmadan hosil bo'lgan mahsulotni vakuum sharoitida 140-150 °C/50 mm.sim.ust. da haydab olindi. Reaksiya unumi 5,5 g (56 %) ni tashkil etdi.

Xromoto-mass spektri analiziga ko'ra mahsulot tarkibida quyidagi moddalar borligi aniqlandi: 1) 3,4-dimetilfenil-1-xloretilketon 30 %, 2) 2,3-dimetilfenil-1-xloretilketon 57% 3) 1,2-bis(3,4-dimetilfenil)propan-1-on 13% ni tashkil etdi.

Jadval.

o-Ksilolni 2-xlorpropionilxlorid (2-XPX) bilan reaksiyasi

№	Katalizat or	Reagentlar molar nisbati o-ksilol:2-XPX:kat	Harorat °C	Vaqtso at	Unum, %	dimetilfenil-1-xloretilketonlarning tarkibi, %		1,2-bis(3,4-dimetilfenil)propan-1-on %
						3,4-	2,3-	
1	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1:1:9·10 ⁻⁴	100-110	2	60	40	52	8
2	FeCl ₃ ·6H ₂ O	2:1:9·10 ⁻⁴	120-130	3	56	30	57	13

o-Ksilolni 2-xlorpropionilxlorid bilan reaksiyasi FeCl₃·6H₂O katalizatori ishtirokida olib borilganda xlorpropionillash reaksiyasi 100-110 °C da 2 soat davomida borib 60 % unum bilan reaksiya mahsuloti hosil bo'lishi aniqlandi. Ushbu reaksiyada o-ksilolni miqdori oshirish bilan reaksiya nisbatan yuqori temperaturada 120-130 °C da borishi va reaksiya vaqtining ko'proq 3 soat davom etish kuzatildi. o-Ksilol miqdoring ko'payishi mahsulot tarkibiga ham o'z ta'sirini ko'rsatdi. Bunda o-ksilolda metil guruhiga nisbatan p-izomer miqdori (3,4-dimetilfenil-1-xloretilketon) kamayish va o-izomer miqdori (2,3-dimetilfenil-1-xloretilketon) ortishiga olib keldi. Buning sababi o-ksilolning erituvchilik xossasiga ega ekanligi bilan tushuntiriladi. o-Ksilol: 2-XPX miqdori oshib 2:1 nisbatda o'tkazilgan reaksiyada 266 massali 1,2-bis(3,4-dimetilfenil)propan-1-on moddasining miqdori nisbatan ko'proq hosil bo'lishi xromoto-mass natijalaridan aniqlandi. Ushbu natijalar aromatik uglevodorodlarni boshqa atsillovchi reagentlar bilan olingan natijalarga mos keladi [8-10].

3,4-dimetilfenil-1-xloretilketonning IQ- spektri: $V_{C-H}^S=2966$; $V_{CH_2}^S=2813$; $V_{C=O}=1670, 1793$; $V_{C=C}=1569, 1607$; $\delta_{CH_3}^{as}=1422$; $\delta_{CH_3}^s=1310$; $V_{C-CH_3}=1135, 1271$; $\delta_{C-H1.2, alm}=762, 631$; $\delta_{CH1.4, alm}=836$; $\delta_{C-H}=937$; $V_{C-Cl}=631$.

3,4-dimetilfenil-1-xloretilketonning ¹HYaMR spektri: δ 1.71 (3H, d, J = 7.2 Hz), 2.34 (3H, s), 2.34 (3H, s), 5.18 (1H, q, J = 7.2 Hz), 7.21-7.75 (3H, 7.21 (tt, J = 7.6, 1.3 Hz), 7.7 (dtd, J = 8.1, 1.3, 0.5 Hz)), 7.75 (1H, dddd, J = 8.1, 7.6, 1.5, 0.5 Hz).

3,4-dimetilfenil-1-xloretilketonning ¹³CYaMR spektri: δ 20.0 (1C, s), 20.1 (1C, s), 20.3 (1C, s), 52.6 (1C, s), 126.7 (1C, s), 130.4 (1C, s), 132.5 (1C, s), 137.7 (1C, s), 137.2 (1C, s), 143.3 (1C, s), 193.7 (1C, s).

2,3-dimetilfenil-1-xloretilketonning IQ-spektri: $V_{CH}^{as}=2925, 2976$; $V_{C=O}=1684$; $V_{C=C}=1601$; $\delta_{CH_2}=1438$; $\delta_{CH_2}=1332$; $V_{C-CH_3}=1248, 1058$; $\delta_{C-H}=865, 895$; $V_{C-Cl}=752$; $V_{C=C}=621$; $\delta_{C-H}=975$.

2,3-dimetilfenil-1-xloretilketonning ¹HYaMR spektri: δ 2.205 (3H, d, J = 7.2 Hz), 2.10 (3H, s), 2.22 (3H, s), 5.08 (1H, q, J = 7.2 Hz), 7.17-7.68 (3H, 7.17 (tt, J = 7.6, 1.3 Hz), 7.42 (dtd, J = 8.1, 1.3, 0.5 Hz)), 7.68 (1H, dddd, J = 8.1, 7.6, 1.5, 0.5 Hz).

2,3-dimetilfenil-1-xloretilketonning ¹³CYaMR spektri: δ 19.8 (1C, s), 20.1 (1C, s), 25.2 (1C, s), 57.6 (1C, s), 127.6 (1C, s), 129.2 (1C, s), 130.3 (1C, s), 135.3 (1C, s), 136.4 (1C, s), 139.8 (1C, s), 190.5 (1C, s).

Xulosa. Ushbu tadqiqot ishida o-ksilolni katalitik miqdordagi FeCl₃·6H₂O katalizatori ishtirokida 2-xlorpropionilxlorid bilan reaksiyasi ilk bor olib borildi. Reaksiya turli xil sharoitda o'tkazildi va mahsulot unumiga ta'sir etuvchi omillar aniqlandi. Reaksiya mahsuloti YuQX va kolonkali xromotografiya usulida o'rganilib, hosil bo'lgan moddalar alohida ajratib olinib, ularning tuzilishi IQ-, ¹HYaMR, ¹³CYaMR va xromoto-mass spektrlari orqali aniqlandi. o-Ksilolni katalitik miqdordagi FeCl₃·6H₂O katalizatori ishtirokida 2-xlorpropionilxlorid bilan reaksiyasi natijasida 3,4-dimetilfenil-1-xloretilketon, 2,3-dimetilfenil-1-xloretilketon va 1,2-bis(3,4-dimetilfenil)propan-1-onlar aralashmasi hosil bo'lgan.

ADABIYOTLAR

1. Choudhary V. R., Jana S. K. Acylation of aromatic compounds using moisture insensitive mesoporous Si-MCM-41 supported Ga₂O₃ catalyst //Syn. com. – 2002. – T. 32. – №. 18. – C. 2843-2848.
2. Vasant R. Choudhary, Suman K. Jana. Acylation of Aromatic Compounds Using Moisture Insensitive Mesoporous Si-MCM-41 Supported Ga₂O₃ Catalyst. Div. Chem. Eng., Natl. Chem. Lab., 2010. 008, India <https://doi.org/10.1002/chin.200252096>
3. Tamaddon F., Rashidi H. ZnCl₂: 2HOAc: A deep eutectic solvent for the Friedel–Crafts acetylation of poly-phenols and chemo-selective protection of alcohols //Research on Chemical Intermediates. – 2023. – T. 49. – №. 8. – C. 3589-3603.
4. Di Carmine G., Abbott A. P., D'agostino C. Deep eutectic solvents: alternative reaction media for organic oxidation reactions //Reaction Chemistry & Engineering. – 2021. – T. 6. – №. 4. – C. 582-598.
5. Маматкулов Н.Н. Влияние соотношения реагентов и катализатора на выход реакции хлорацетилирования фенола и изомерных крезолов // UNIVERSUM: Технический науки. Научный журнал. Москва, 2021. -№2 (82). -С. 77-80.
6. Маматкулов Н.Н. Об одной задаче синтез реакции ацетилирование м-крезола // Ясауи университетінің хабаршысы. Қозғалыс, 2018. -№2. -С. 43-48.
7. Choriev A., Abdushukurov A.K., Jurayev R., Jurayeva M. Di(2-izopropil-5-metilfenilkarboksimitilen) oksalat sintezi//Kimyo va kim. texn. jurn. Toshkent, 2023, №1, B. 33-35.
8. Маматкулов Н.Н. Об одной задаче синтез реакции ацетилирование м-крезола // Ясауи университетінің хабаршысы. Қозғалыс, 2018. -№2. -С. 43-48.
9. Mamatkulov N.N., Pattaeva Z. S. Testing the biological activity of some properties of phenylchloracetate in the pass online program // International Journal of Economy and Innovation. 2023.-V. 37. -P. 74-78
10. S. Lerch., S. Fritsch., T. Strassner. Friedel–Crafts acylation of benzene derivatives in tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAILs)// Beilstein J. Org. Chem. 2023. V.19. -P. 212–216.