

SIKLIK SPIRTLARNING ALMASHTIRILGAN HOSILALARINING DIIZOTSINAT BILAN O‘ZARO TA‘SIRINING EHTIMOLIY MEXANIZMI

S. J. Samadov

A. G Maxsumov

M. M. Murodov

ARTICLE INFO.


Keywords: Siklik Spirtlarning.

Annotation

So‘nggi yillarda xorijiy va mahalliy olimlar, texnologlar va kimyogarlar karbamat hosilalariga tobora ko‘proq jalb qilinmoqda, chunki izotsianatlar kimyosi juda tez rivojlanmoqda, izotsianatlar va birikmalar tarkibidagi boshqa ko‘plab guruhlar bilan reaksiyalari ancha oson va ko‘p hollarda. reaksiya mahsuloti yuqori rentabellik bilan sintezlanadi va yuqori, samarali biologik faolligni namoyon etadi.

<http://www.gospodarkainnowacje.pl/> © 2023 LWAB.

Bis-siklo-karbamatlarning hosil bo‘lgan hosilalari, ko‘rinishidan,

konjugatsiyalangan ($\text{O}=\text{C}=\text{N}-$  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) guruh elektron bulutining yuqori zichligi va oson harakatchanligi tufayli, izotsianat guruhining uglerod atomida musbat zaryadning oshishiga olib keladi. nukleofil agentning bu atomga hujumi, shuningdek, sterik to‘siqning yo‘qligi bundan mustasno. Bundan tashqari, biz guruhning tuzilishi - $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ va va elektron zichligi taqsimoti. va elektron zichligi taqsimoti haqida to‘xtalib o‘tishni zarur deb hisobladik.

Izotsianatlar va diizotsianatlar molekullarda ham statik, ham dinamik holatda bo‘ladi, chunki diizotsianatlar ishtirok etadigan reaksiyalarning tabiati asosan shu omillar bilan belgilanadi. Reaktivlik - $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ guruhi elektron strukturasi bilan aniqlanadi. Shuningdek, bizni bog‘lanishlarning nisbiy reaktivligi masalasi ko‘proq qiziqtiradi - $\text{N}=\text{C}$ va $>\text{C}=\text{O}$, reaktivlik ko‘rsatkichlari sifatida $\text{N}=\text{C}$ va $\text{C}=\text{O}$ bog‘lari va jami buyurtmalardan foydalanish maqsadga muvofiqdir N , C va O π - atomlarining elektron zaryadi. Bu nukleofil qo‘shilish (AN) reaksiyasida bog‘larning reaktivligini aniqlaydigan omillar.

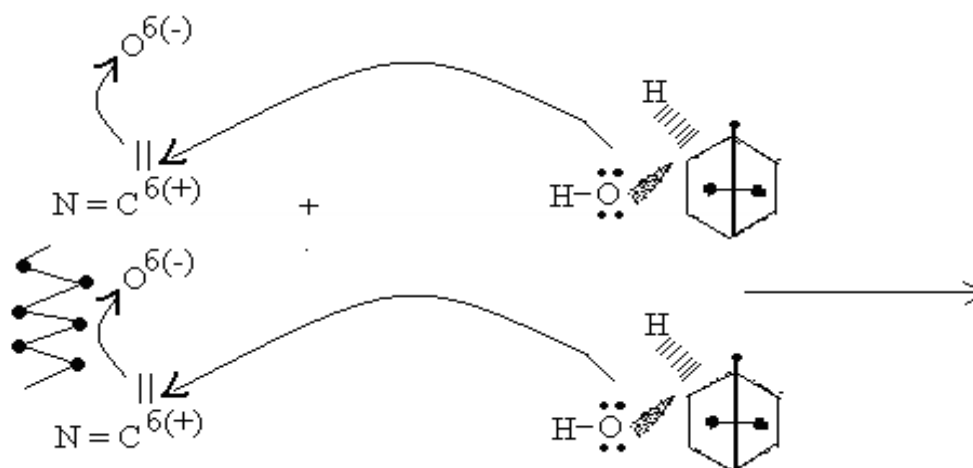
Kvant hisoblari shuni ko‘rsatadiki, reaksiya jarayonida $\text{N}=\text{C}$ bog‘lanish $>\text{C}=\text{O}$ bog‘lanishdan ko‘ra ko‘proq zaiflashadi. reaksiyaga kirishuvchi zarralar bir-biriga yaqinlashganda, $\text{N}=\text{C}$ bog‘lanish elektron populyatsiyasida $\text{C}=\text{O}$ ga qaraganda yuqori o‘zgarishlar yuz berdi. Azot atomidagi manfiy zaryad $>\text{C}=\text{O}$ ga nisbatan $\text{N}=\text{C}$ bog‘lanish kislorod atomiga nisbatan keskin ortadi va bu $\text{N}=\text{C}$ ekanligini ko‘rsatadi, bu esa $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ guruhi bo‘lganda osonroq parchalanishi kerak. nukleofil reagentlar tomonidan hujumga uchragan.

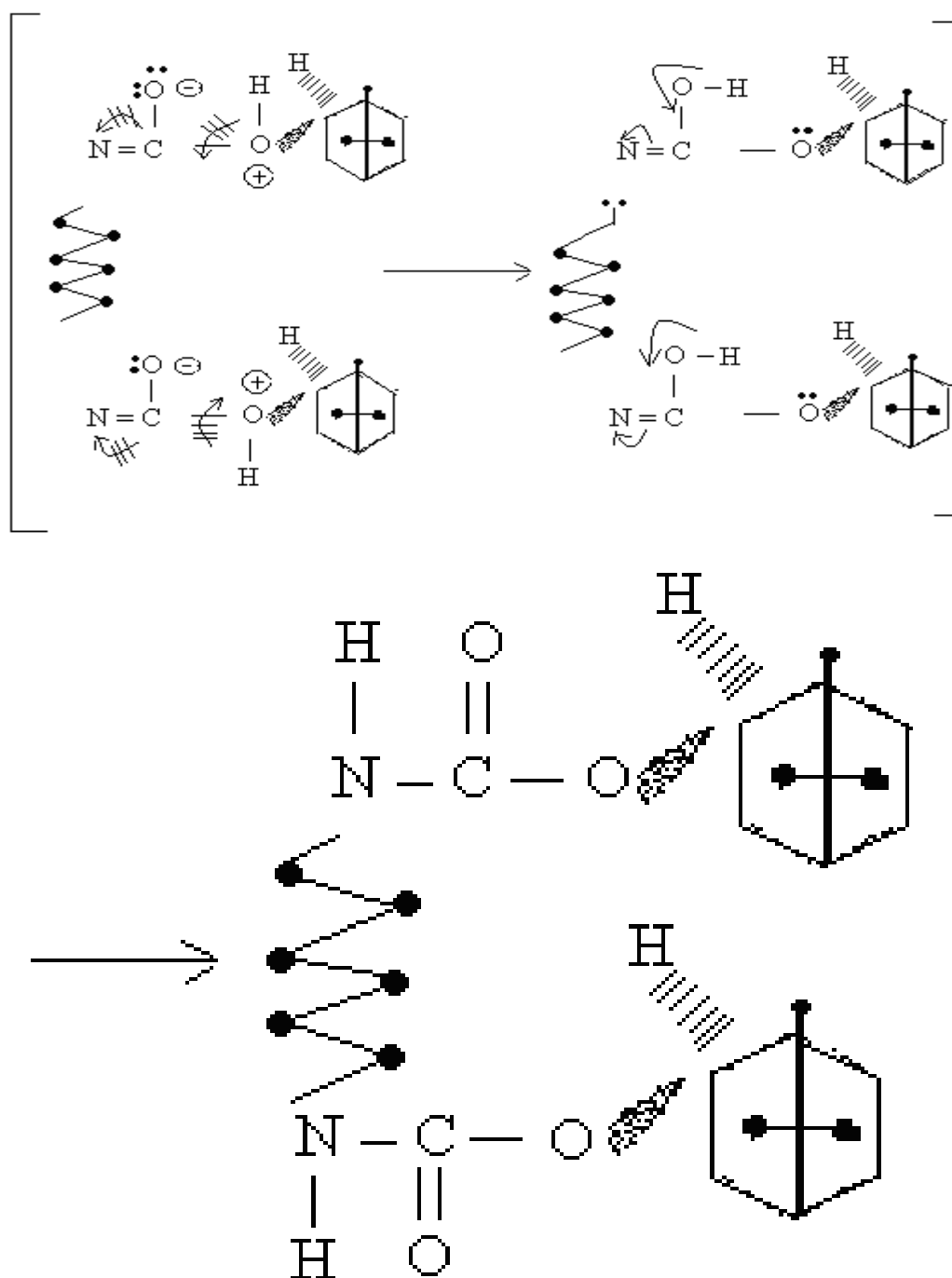
Shunday qilib, kvant kimyoviy hisob-kitoblaridan ko‘rinib turibdiki, izotsianat guruhi murakkab elektrofil-nukleofil tuzilishga ega bo‘lib, uglerod $-\text{N}=\text{C}^{\delta+}=\text{O}$ $-\text{N}$ guruhlarida katta musbat zaryad tufayli elektrofil ustunlik qiladi va shuning uchun izotsianatlar uchun, eng xarakterli nukleofil reagentlarga qo‘shilish reaksiyalari bo‘lishi kerak. Ammo ba‘zi hollarda izotsianat guruhi o‘zini

psevdogalogen kabi tutadi va boshqa atom yoki atomlar guruhiga aralashishi mumkin. Bundan tashqari $N=C=O$ molekullardagi “R” radikalining tuzilishi izotsianatlar guruhining faolligiga sezilarli ta’sir ko’rsatadi. Ko’rib turganingizdek, adabiyot va eksperimental ma’lumotlarga asoslanib, biz izotsianatlarning nukleofil reagentga qo’shimcha reaksiyalarini, elektron donorlarni kamaytiradi degan xulosaga kelishimiz mumkin.

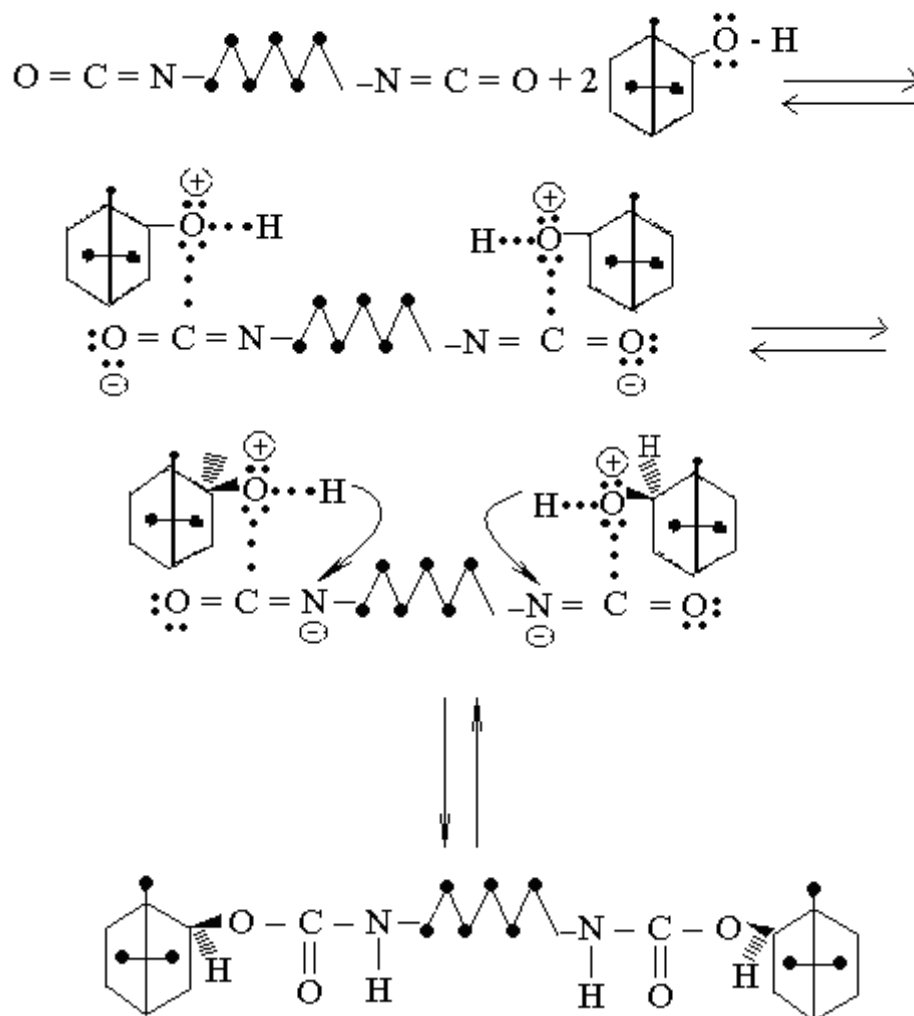
Bir qator mualliflar, Rossiya va xorijiy mamlakatlardan kelgan mutaxassislar bu naqsh mos ravishda uglerod $O=S^{\delta+}=N-R-N=C^{\delta+}=O$ guruhidagi musbat zaryadning ortishi va kamayishi bilan izohlanadi, deb hisoblashadi. Masalan, Entelis va boshqalar aril izotsianatlarni almashtirishda uglerod atomidagi zaryad zichligi (S^{bs}) o’rnini bosuvchining d-konstantalari bilan korrelyatsiya qilishini ko’rsatdi. EA yadrosiga o’rinbosarlarni kiritishda ushbu atomdagi musbat zaryad δ^+ ortishi, o’rinbosarning o’zgarishi bilan fenilzotsianatlarning reaktivligidagi o’zgarishlarga mos keladi. Guruhning uglerod atomida elektron zichlik taqchilligining oshishi - $N=C=O$ izotsianatlarga nukleofil reaktiv ($R-OH$) qo’shilish tezligi konstantasining oshishiga olib keladi. Biroq, bir qator ishlarda statik holatdagi izosiyanat guruhi uchun qattiq struktura ham qo’llaniladi. Kvant kimyoviy hisob-kitoblarga asoslanib, $R-N=C=O$ molekulasida o’rinbosar almashtirilganda - $N=C=O$ guruhi atomlaridagi zaryad zichligi o’zgarmaydi, deb faraz qilinadi. O’rinbosarlarning izotsianatlarning reaktivligiga ta’siri izotsianatlar guruhidagi bog’lanishlarning o’zgarishi yoki izotsianatlarga nukleofil qo’shilish (A_N) reaksiyalarida o’tish holatining turli xil barqarorlashuvi bilan izohlanadi.

Mavjud adabiyot ma’lumotlariga asoslanib, har qanday fikrga ustunlik berish juda qiyin, shuning uchun kelajakda biz akseptor o’rnini bosuvchi moddalar nukleofil birikmalar bilan reaksiyalarda izotsianatlarning reaktivligini oshirishi va ED ning kamayishi haqiqatini aniq qabul qilamiz. Bu uglerod atomidagi musbat zaryadni oshirish yoki o’tish holatini barqarorlashtirish orqali sodir bo’ladimi, degan savolga to’xtalib o’tamiz. Biroq, bizning holatlarimizda, $H\ddot{O}$ guruhi L- barneol bo’lib, mahsulotning (C) oraliq o’tish holatini shakllantirish bilan diizotsianat molekulasida erkin elektron markazga ega bo’lib, keyinchalik yakuniy reaksiya mahsulotiga aylanadi. Bizning taxminlarimiz va adabiy va eksperimental ma’lumotlarga asoslanib, L-barneol $H\ddot{O}$ - guruhlari va diizotsianat o’rtasidagi o’zaro ta’sirning ehtimoliy mexanizmi quyidagi sxema bilan ifodalaniishi mumkin:





Nukleofilik $H\ddot{O}^-$ - guruhlarining ortishi bilan (TEA yoki R_u mavjud bo'lganda) yakuniy mahsulotlarning qo'shilish tezligi va hosildorligi ortadi, asoslilikning pasayishi va radikallarning sterik omillarining ko'payishi bilan yakuniy mahsulotning hosildorlik darajasi biroz oshadi. pasayish. " $H\ddot{O}^-$ " L - barneolning diizotsianat bilan reaksiyasining boshqa taklif qilingan sxemasida nol qo'shilish reaksiyasi (A_N) L - barneol – diizotsianatning reaksiya yo'lini tasavvur qilish mumkin: diizosiyanat " $H\ddot{O}^-$ " L - barneol hosil bo'lishi bilan dastlabki qaytariladigan qo'shilishi. ionli strukturaning oraliq kompleksi (C) protonni qayta tashkil etish orqali uni bis-karbamatga keyingi monomolekulyar aylantiradi:

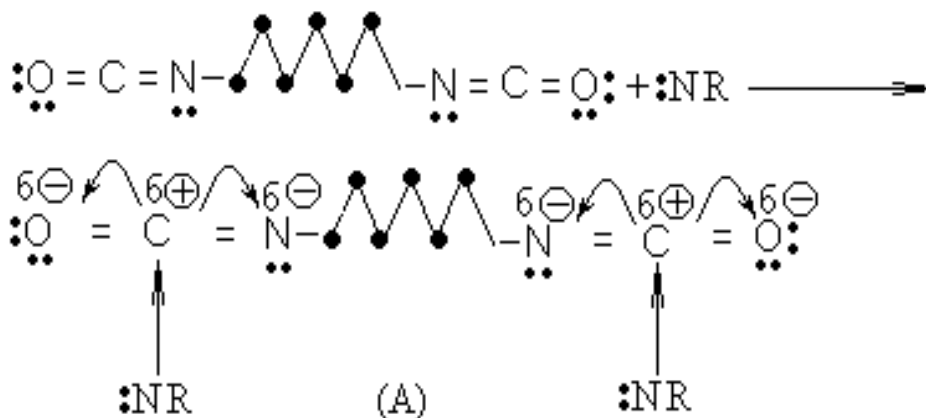


Bizning holatlarimizda diizotsianat va gidroksilam L-barneol o'rtasidagi reaksiya erituvchi ishtirokida, xususan, dimetilformamid muhitida kechganligi sababli, aftidan, bu erda qutblanishdan tashqari, erituvchi molekulalarining o'ziga xos o'zaro ta'siri ham muhim rol o'ynaydi. erituvchining gidroksilning diizotsianat bilan reaksiya tezligiga ta'siri molekulari L- barneol va diizosiyanat bilan.

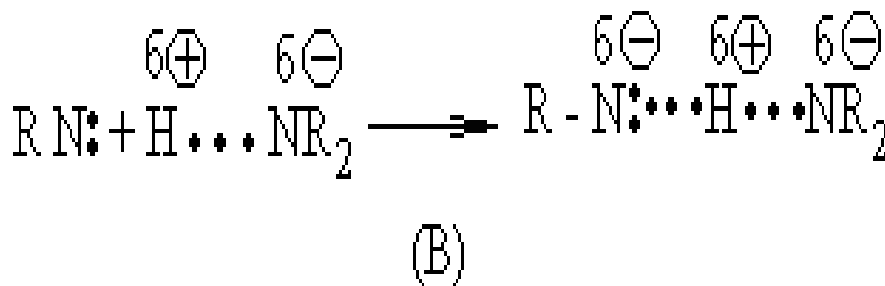
Qoida tariqasida, bu o'zaro ta'sirning mavjudligi reaktiv molekulalarning faollashishiga olib keladi, chunki DMFA nafaqat erituvchi, balki katalizator rolini ham o'ynaydi. Ko'pgina mualliflar katalizatorning ta'sirini murakkab hosil bo'lishi bilan izohlaydilar, ammo katalizator bitta reaktiv bilan kompleks beradi deb hisoblashning o'zi yetarli emas. Kompleksning shakllanishi faktini aniqlashning o'zi etarli emas. Ma'lumki, aniqlangan komplekslar reaksiyada ishtirok etmaydigan holatlar ko'p. Katalizator ta'sirini tushunish uchun u yoki bu kompleksning hosil bo'lishi nima uchun reaktiv molekulalarining reaktivligini oshirishga olib kelishini aniqlash juda muhimdir.

Bunday holda, bis-siklo-karbamatlarning hosil bo'lishining reaksiya mexanizmi bizga quyidagicha ko'rinadi. L gidroksil diizotsianat - barneol va dimetilformamidning o'zaro ta'siri bir vaqtning o'zida va sinxron ravishda sodir bo'ladi:

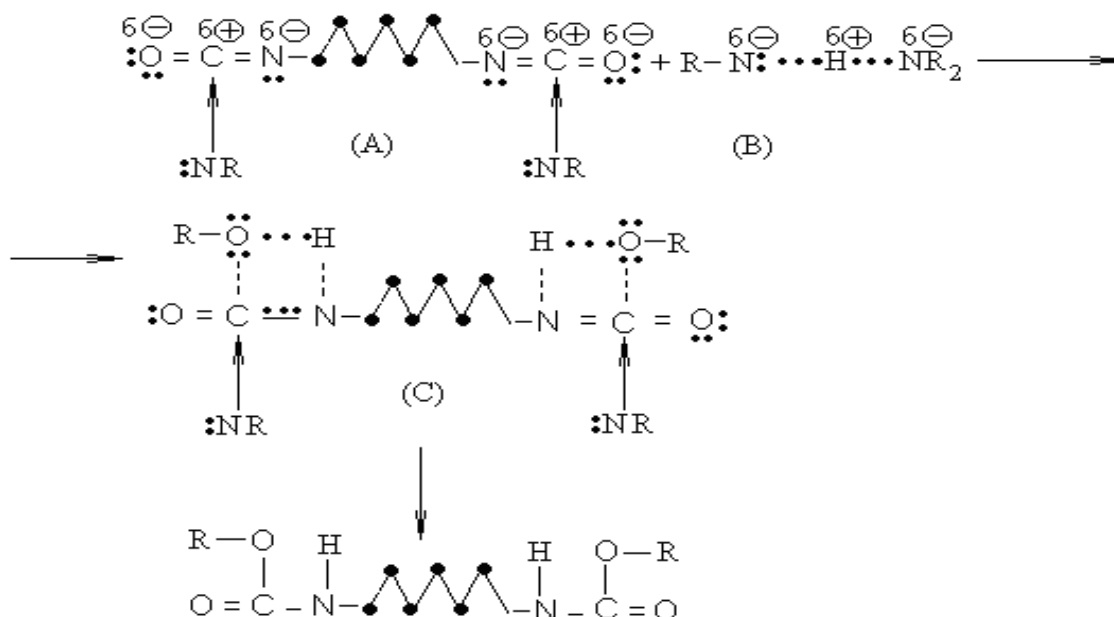
1. Diizotsianat va dimetilformamidlar (:NR) o'rtasida donor-akseptor kompleksi (A) hosil bo'ladi:



2. Hidroksil L - barneol va dimetilformamid o'rtasida donor-akseptor bog'ini tufayli kompleks (V) hosil bo'ladi:



3.(A) va (B) komplekslarining o'zaro ta'siri to'rt a'zoli faollashgan kompleks (C) hosil bo'lishiga olib keladi, u bis-siklo-karbamatlar hosilasiga aylanadi:



bu erda: R N - dimetilformamid; R - L - barneol.

Ushbu tavsiya etilgan mexanizm bilan L-barneolning dimetilformamid bilan reaksiyaga tezlashtiruvchi ta'sir ko'rsatadigan o'zaro ta'sirining asosiy natijasi, aftidan, L- barneolning $H\ddot{O}\ddot{O}$ -guruhini faollashtirishdir. Birinchidan, dimetilformamid azot va vodorod atomi o'rtasida donor $H\ddot{O}\ddot{O}$ -qabul qiluvchi turi bog'lanish shakllanishi paytida elektron zichligi qayta taqsimlash tufayli rishtalari dipol moment ortadi -; ikkinchidan, valentlik elektronlar buluti zichligi kamayishi tufayli cho'zilish - bog'lanishlar mavjud. Katalitik bo'lmagan reaksiyadan farqli o'laroq, (A) va (B) komplekslarining o'zaro ta'siri natijasida to'rt a'zoli faollashtirilgan kompleks (C) hosil bo'ladi, bu erda birinchi bosqichda izosiyanat azotining elektrofil hujumi sodir bo'ladi. - vodorod bog'ining dastlabki shakllanishi bilan barneol-katalizator L kompleksining kislotali vodorodi paydo bo'ladi.

Ikkinchi bosqichda kislorod L- barneol uglerod izotsianatning raqobatbardosh nukleofil hujumi tufayli kislorod o'rtasida vaqtinchalik bog'lanish hosil bo'ladi. Kompleks (C) ning barqaror holatga o'tishi jarayonida L- barneol-katalizator, diizotsianat-katalizator komplekslarida donor-akseptor bog'lari uziladi va azot va vodorod o'rtasidagi vodorod bog'i kovalent N- H bog'iga o'tadi, keyinchalik bu o'tish C-N kovalent bog'lanish hosil bo'lishi bilan tugaydi. - N=C=O guruhlar gidroksil L - barneolga nisbatan reaksiyada elektrofil (uglerod atomi) - nukleofil (kislorod atomi) reaktivi sifatida ta'sir ko'rsatganligi sababli, izotsianatga gidroksil qo'shilishining nukleofil xususiyatiga bog'liqligi kelib chiqadi. reaksiya sharoitlari bo'yicha, ko'proq yoki kamroq darajada ifodalanishi mumkin. Bu, shubhasiz, izotsianat reaksiya markazining ikki tomonlama tabiatining natijasidir, u ham elektron beruvchi atomni uglerodga, ham elektronni tortib oluvchi atomni azotga, N=C=O guruhiga biriktira oladi.

Biroq, diizosiyanatga OH o'z ichiga olgan L-barneollarni qo'shish mexanizmi (A_N) masalasini nihoyat hal qilish uchun reaksiya kinetikasini qo'shimcha tadqiqotlar talab qilinadi.

FOYDALANILGAN ADABIYTLAR

1. Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Синтез и свойства урстанов на основе титансодержащих олигоспиртов.// «Вопр.химии и хим.технологии», 2006, №6, с.114-117.
2. Хатамова М.С., Махсумов А.Г. Безотходная технология получения растостимулятора растений бис-карбамата.// Химическая технология, тезисы докладов МК по химической технологии ХТ 07, Москва – 2007, с.192-193.
3. Махсумов А.Г., Хатамова М.С., Атаходжаева М.А. Технология производства гексаметилен бис [(метилоило) карбамата] и его химические свойства// Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув, Т., 2007-№2, б.22-28.
4. Хатамова М.С., Махсумов А.Г. Современные достижения в синтезе производных бис [(алкил)-карбаматов] и их свойства. //Химический журнал Казахстана, спец.вып., - Алматы, 2007, с.120-124.
5. Хатамова М.С., Махсумов А.Г., Бабаев И.Д., Убайдуллаева М.У. Синтез симметрично производных диалкил бис-карбаматов. // “Kimyo va kimyo texnologiyasi”. – Ташкент, 2007, №3 (а), с.38-40.
6. Махсумов А.Г., Хатамова М.С., Балтабаев У.А. Полиметилен бис [(алкил) карбаматы] и нитрозирование на его основе // Аналитик Киме фанининг долзарб муаммолари: Республика илмий-амалий мақолалари тўплами. – Термиз, 2005, с.32-34.
7. Igarashi Yasushi, Yanagisawa Erika и др. Синтез и оценка карбамата фенильного соединения как про лекарства // Chem. and Pharm/ Bull., 2007, 55, №2, с.328-333.

8. Popp Alfred, Winkler Rainer. Экономически и экологически благоприятный способ получения кремний/органических соединений с блокированными карбаматными группами // заяв. 102005032948 Германия МПЛ с 07 F 7/18. заявл. 14.07.2005, опубл.18.01.2007.