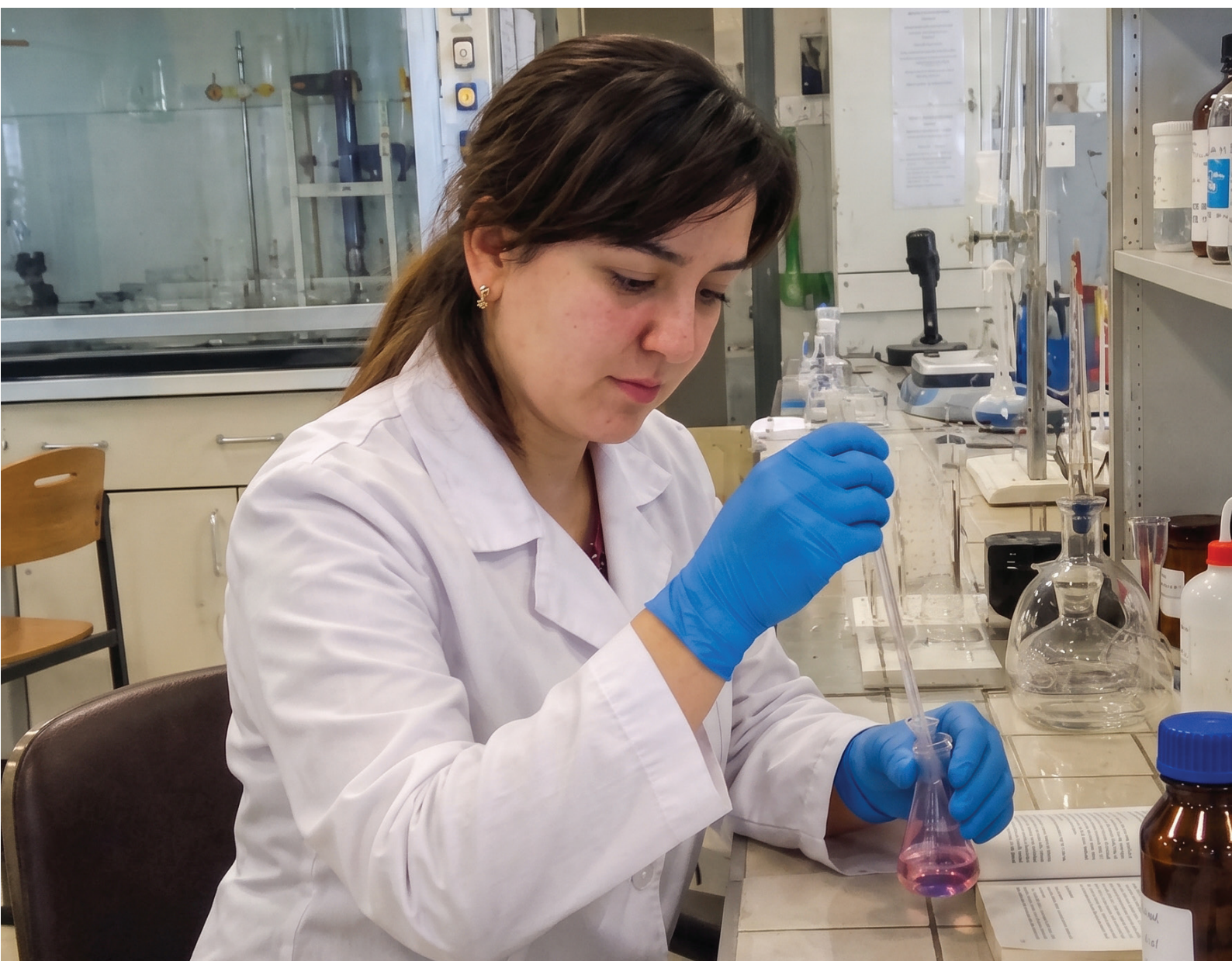


TOLUIDIN HOSILALARI ASOSIDA
AZOT SAQLOVCHI BIRIKMALAR SINTEZI
VA ULARNING

FTIR HAMDA GC-MS USULLARIDA IDENTIFIKATSIYASI

Komila Xamrayeva, tayanch doktorant,
Gulnoza Xoliqova, tayanch doktorant,
Abduaxad Kodirov, DSc, dotsent, Qarshi davlat universiteti



Annotatsiya.

Ushbu tadqiqotda m-toluidin va benzaldegid asosidagi ko'p komponentli reaksiya mahsulotlari sintez qilindi va spektral usullar yordamida tavsiflandi. Reaksiya sirka kislotali, kaliy sianid va etanol muhitida olib borildi. Olingan mahsulot xloroform yordamida ekstraksiya qilinib, sariq kristall modda holida ajratib olindi. Mahsulotning tuzilishi FTIR va GC-MS usullari yordamida o'rganildi. Spektral tahlillar natijasida kutilgan aminonitril o'rniga Schiff bazasi tipidagi imin hosil bo'lgani aniqlandi. Moddaning suyuqlanish harorati 89,8–91,4 °C ni tashkil etdi. Olingan natijalar reaksiya muhitining mahsulot hosil bo'lish jarayoniga sezilarli ta'sir ko'rsatishini tasdiqladi.

Kalit so'zlar:

m-toluidin, benzaldegid, Schiff bazasi, imin, FTIR, GC-MS, azot

Krish.

Azot saqlovchi organik birikmalar organik sintez, farmatsevtik kimyo va biologik faol moddalar yaratish soha-larida muhim ahamiyatga ega. Ayniqsa, aromatik aminlar va aromatik aldegidlar asosida hosil bo'ladigan Schiff bazalari hamda aminonitrillar turli biologik faol birikmalar, dori vositalari va geterotsiklik tizimlar sintezi uchun qimmatli substratlar hisoblanadi. Shu sababli bunday birikmalarni olishning samarali usullarini ishlab chiqish va reaksiya mexanizmlarini chuqur o'rganish zamonaviy organik kimyoning dolzarb masalalaridan biri bo'lib qolmoqda.

So'nggi yillarda Strecker reaksiyasi asosida aminonitrillar olish bo'yicha ko'plab tadqiqotlar olib borilgan bo'lsa-da, reaksiya sharoitlarining mahsulot tarkibiga ta'siri to'liq o'rganilmagan. Xususan, aromatik aminlar, aldegidlar va sianid manbalari ishtirokidagi reaksiyalarda kutilgan aminonitril mahsulotlari o'rniga ayrim hollarda oraliq Schiff bazalari hosil bo'lishi kuzatiladi. Bunday holatlar reaksiya muhitining tabiati, erituvchi, katalizator va reagentlar nisbatiga bog'liq bo'lib, mahsulot hosil bo'lish mexanizmini aniqlash ilmiy jihatdan muhim hisoblanadi.

Mazkur tadqiqotning muammosi m-toluidin, benzaldegid va kaliy sianid ishtirokida olib borilgan reaksiyada kutilgan aminonitril hosilasining hosil bo'lmashligi hamda reaksiya mahsulotining haqiqiy tarkibini aniqlash zarurati bilan bog'liqdir. Reaksiya natijasida olingan mahsulotning tuzilishini aniqlash va uning hosil bo'lishiga ta'sir etuvchi omillarni baholash tadqiqotning asosiy ilmiy masalasini tashkil etadi. Tadqiqotning maqsadi m-toluidin va benzaldegid asosidagi ko'p komponentli reaksiyada hosil bo'lgan mahsulotni sintez qilish, uning fizik-kimyoviy xossalarini

aniqlash hamda FTIR va GC-MS usullari yordamida tuzilishini tavsiflashdan iborat.

Ushbu maqsadga erishish uchun quyidagi vazifalar belgilandi:

- m-toluidin va benzaldegid asosida ko'p komponentli reaksiyani amalga oshirish;
- reaksiya mahsulotini ekstraksiya va kristallash usullari yordamida ajratib olish;
- olingan moddaning suyuqlanish haroratini aniqlash;
- mahsulotning FTIR spektrini tahlil qilish va funksional guruhlarni aniqlash;
- GC-MS usuli yordamida mahsulotning molekulyar tarkibini o'rganish;
- olingan natijalarni adabiyot ma'lumotlari bilan solishtirish;
- reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotning ehtimoliy hosil bo'lish mexanizmini izohlash.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi shundan iboratki, m-toluidin, benzaldegid va kaliy sianid ishtirokidagi reaksiyada kutilgan aminonitril hosilasi o'rniga Schiff bazasi tipidagi mahsulot hosil bo'lishi FTIR va GC-MS usullari yordamida aniqlanib, reaksiya muhitining mahsulot hosil bo'lishi jarayoniga ta'siri baholanadi.

Adabiyotlar tahlili.

So'nggi yillarda aromatik aminlar asosida azot saqlovchi organik birikmalar sintezi organik kimyo, farmatsevtik kimyo va biologik faol moddalar texnologiyasining jadal rivojlanayotgan yo'nalishlaridan biri sifatida e'tirof etilmoqda¹. Ayniqsa, aromatik aminlarning karbonil birikmalar bilan kondensatsiyalanishi natijasida hosil bo'ladigan iminlar (Schiff bazalari) hamda ularning keyingi transformatsiyalari natijasida olinadigan aminonitrillar ko'plab ilmiy tadqiqotlarning markazida bo'lib kelmoqda². Bunga sabab ushbu birikmalarning biologik faolligi, koordinatsion qobiliyati va murakkab geterotsiklik tizimlar sintezidagi ahamiyatidir.

2020-2025 yillarda chop etilgan ilmiy ishlarda aromatik aminlar va aromatik aldegidlar asosida hosil bo'ladigan azometin hosilalarining elektron tuzilishi, reaktivligi hamda fizik-kimyoviy xossalariga alohida e'tibor qaratilgan³. Tadqiqotchilar tomonidan aniqlanishicha, aromatik halqadagi elektron donor va elektron akseptor guruhlar hosil bo'layotgan C=N bog'ining barqarorligi hamda reaksiya yo'nalishiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi⁴. Metil guruhi

1 Abdel-Rahman L.H., Abu-Dief A.M. New trends in Schiff base chemistry and their applications // Journal of Molecular Structure. – 2021. – Vol. 1224. – P. 129145.

2 Yadav P., Singh A., Kumar S. Recent advances in the synthesis and applications of Schiff bases // Current Organic Synthesis. – 2021. – Vol. 18(4). – P. 456–472.

3 Kaur H., Singh G. Recent developments in Strecker reaction and aminonitrile synthesis // Organic Preparations and Procedures International. – 2022. – Vol. 54(3). – P. 211–230.

saqlovchi toluidin izomerlari esa elektron donor xususiyatga ega bo'lgani sababli kondensatsiya reaksiyalarining kinetikasi va hosil bo'layotgan mahsulotlarning spektral tavsifiga bevosita ta'sir etadi. Zamonaviy adabiyotlarda Strecker reaksiyasi asosida α -aminonitrillar olish masalasi ham keng yoritilgan⁴. Ushbu reaksiyada amin, karbonil birikma va sianid manbai ishtirokida yangi C–C bog'i hosil bo'lib, aminonitril strukturalari shakllanadi. So'nggi yillarda reaksiya unumdorligini oshirish maqsadida organokatalizatorlar, ion suyuqliklar, mikroto'liqlik nurlanish va ultratovush texnologiyalaridan foydalanishga oid tadqiqotlar olib borilgan⁵. Biroq ko'plab mualliflar ayrim hollarda reaksiya aminonitril hosil bo'lish bosqichiga o'tmasdan, oraliq imin hosilalari hosil bo'lish bosqichida to'xtab qolishini qayd etganlar.

2021–2024 yillarda olib borilgan tadqiqotlar natijalariga ko'ra, reaksiya muhiti, erituvchi tabiati, proton donor komponentlar va reaksiyon aralashmadagi namlik miqdori Strecker jarayonining selektivligiga sezilarli darajada ta'sir qilishi aniqlangan. Xususan, etanol muhitida olib borilgan ayrim reaksiyalarda oraliq Schiff bazalarining nisbatan yuqori barqarorlikka ega bo'lishi kuzatilgan⁶. Natijada sianid ionining imin uglerod atomiga nukleofil hujumi sekinlashib, yakuniy aminonitril hosil bo'lish darajasi kamayishi mumkinligi ta'kidlangan.

So'nggi yillarda FTIR va GC-MS usullaridan foydalanib aromatik iminlarning tuzilishini aniqlash bo'yicha ko'plab ilmiy ishlar bajarilgan⁶ FTIR spektrlarida 1580–1650 cm^{-1} oralig'idagi C=N bog'iga mos yutilish chiziqlari, aromatik halqalarga tegishli 1450–1600 cm^{-1} diapazonidagi tebranishlar hamda C–N bog'lariga xos 1200–1350 cm^{-1} oralig'idagi signallar ushbu sinf birikmalari uchun asosiy diagnostik belgilar sifatida ko'rsatib o'tilgan⁷. Shu bilan birga, aminonitril hosilalarida 2200–2260 cm^{-1} diapazonida nitril guruhiga tegishli kuchli yutilish chizig'ining mavjudligi asosiy identifikatsiya mezonlaridan biri sifatida qayd etilgan. GC-MS usuli yordamida olib borilgan tadqiqotlar aromatik iminlarning molekulyar ionlari hamda ularning fragmentatsiya qonuniyatlarini aniqlash imkonini bergan.⁸

Mualliflar tomonidan benzil fragmentlari hosil

bo'lishi va aromatik halqa fragmentatsiyasi imin strukturalarini tasdiqlovchi asosiy mass-spektral belgilar sifatida tavsiflangan.⁹ Shu sababli FTIR va GC-MS ma'lumotlarining birgalikdagi tahlili azot saqlovchi aromatik birikmalar tuzilishini ishonchli aniqlash imkonini beradi. Mualliflarning avvalgi tadqiqotlarida orto-toluidin va benzaldegid asosida solventsiz sharoitda aminonitril hosilalarini sintez qilish imkoniyati o'rganilgan. Tadqiqot natijalariga ko'ra, reaksiya ikki bosqichda – dastlab Schiff bazasi hosil bo'lishi va keyinchalik sianid ionining nukleofil qo'shilishi orqali amalga oshishi aniqlangan.¹⁰ Infraqizil spektroskopiya natijalarida 2230 cm^{-1} atrofidagi yutilish chizig'i nitril guruhining mavjudligini tasdiqlagan va maqsadli aminonitril hosilasi olinganligi ko'rsatilgan. Respublikamiz olimlari tomonidan ham azot saqlovchi organik birikmalar sintezi va ularning spektral tadqiqotlariga bag'ishlangan izlanishlar olib borilmoqda. Adabiyotlar tahlili shuni ko'rsatadiki, toluidin hosilalari ishtirokidagi ko'p komponentli reaksiyalar bo'yicha sezilarli hajmdagi tadqiqotlar mavjud bo'lishiga qaramay, m-toluidin, benzaldegid va sianid manbai ishtirokidagi reaksiyalarda mahsulot hosil bo'lish mexanizmi hamda reaksiya muhitining ta'siri yetarli darajada o'rganilmagan.

Tadqiqot metodologiyasi.

Tadqiqot ishida m-toluidin va benzaldegid asosida azot saqlovchi organik birikma sintezi amalga oshirildi hamda hosil bo'lgan mahsulotning tuzilishi zamonaviy fizik-kimyoviy tahlil usullari yordamida o'rganildi. Tadqiqot eksperimental yondashuv asosida olib borilib, sintez, ajratish, tozalash va spektral identifikatsiya bosqichlarini o'z ichiga oldi. Dastlab 0,0061 mol m-toluidin va ekvimolyar miqdordagi benzaldegid reaksiyon idishga joylashtirildi. Reaksiyon aralashmaga katalitik miqdorda sirka kislotasi tomchilatib qo'shildi va aralashtirish davom ettirildi. Shundan so'ng kaliy sianid hamda 5 ml etanol erituvchi sifatida qo'shib, reaksiya ma'lum vaqt davomida olib borildi. Reaksiya yakunlangach, hosil bo'lgan aralashma xloroform yordamida ekstraksiya qilindi. Organik qatlam ajratilib, erituvchi bug'latildi va sariq rangli kristall modda ajratib olindi.

4 Ali M., Khan R., Ahmad S. Spectroscopic characterization of aromatic imines derived from substituted anilines and benzaldehydes // Journal of Molecular Structure. – 2022. – Vol. 1258. – P. 132641.

5 Abdel-Rahman L.H., Abu-Dief A.M. New trends in Schiff base chemistry and their applications // Journal of Molecular Structure. – 2021. – Vol. 1224. – P. 129145.

6 Yadav P., Singh A., Kumar S. Recent advances in the synthesis and applications of Schiff bases // Current Organic Synthesis. – 2021. – Vol. 18(4). – P. 456–472.

7 Kaur H., Singh G. Recent developments in Strecker reaction and aminonitrile synthesis // Organic Preparations and Procedures International. – 2022. – Vol. 54(3). – P. 211–230.

8 Ali M., Khan R., Ahmad S. Spectroscopic characterization of aromatic imines derived from substituted anilines and benzaldehydes // Journal of Molecular Structure. – 2022. – Vol. 1258. – P. 132641.

9 Alharbi Vol. 28(7). – P. 3158.

10 Kumar R., Verma S. Structural elucidation of imine compounds using FTIR and mass spectrometry // Journal of Molecular Liquids. – 2023. – Vol. 372. – P. 121127.

Olingan mahsulotning fizik xossalarini aniqlash maqsadida suyuqlanish harorati avtomatik suyuqlanish haroratini aniqlash qurilmasida o'lcandi. Tajriba natijasida moddaning suyuqlanish harorati 89,8–91,4 °C oralig'ida ekanligi aniqlandi. Ushbu ko'rsatkich mahsulotning nisbatan individual modda ekanligini tasdiqladi.

Mahsulot tarkibidagi funksional guruhlarini aniqlash uchun Fyurje-transformatsion infraqizil spektroskopiya (FTIR) usulidan foydalanildi. FTIR spektrlari asosida modda tarkibidagi aromatik halqa, C–N va azometin (C=N) fragmentlariga mos keluvchi yutilish chiziqlari tahlil qilindi. Olingan natijalar adabiyot ma'lumotlari bilan taqqoslandi va mahsulotning ehtimoliy tuzilishi baholandi. Mahsulotning molekulyar tarkibini aniqlashtirish maqsadida gaz xromatografiyasi–massa spektrometriya (GC-MS) usuli qo'llanildi. GC-MS tahlili natijasida mahsulotning ushlanish vaqti (retention time), molekulyar ion piki hamda asosiy fragmentatsiya ionlari aniqlanib, kutubxona ma'lumotlari bilan solishtirildi. Olingan mass-spektral natijalar moddaning Schiff bazasi tipidagi birikma ekanligini ko'rsatdi.

Tadqiqot davomida olingan FTIR, GC-MS va suyuqlanish harorati natijalari o'zaro solishtirildi hamda reaksiya mahsulotining tuzilishini aniqlash uchun kompleks tahlil qilindi. Natijalarning ishonchligini oshirish maqsadida spektral ma'lumotlar zamonaviy ilmiy adabiyotlarda keltirilgan ma'lumotlar bilan qiyosiy baholandi. Shu asosda reaksiya jarayonida kutilgan aminonitril hosil bo'lishi o'rniga Schiff bazasi hosil bo'lishi ehtimoliy jihatdan asoslandi.

Tahlil va natijalar

m-Toluidin, benzaldegid va kaliy sianid ishtirokidagi reaksiya natijasida sariq rangli kristall modda olindi. Reaksiya etanol muhitida sirka kislotasi katalizatorligida olib borildi. Mahsulot xloroform yordamida ekstraksiya qilinib, erituvchi bug'latilgandan so'ng kristall holatda ajratib olindi. Olingan moddaning fizik holati va spektral tavsifi uning tuzilishini aniqlash imkonini berdi.

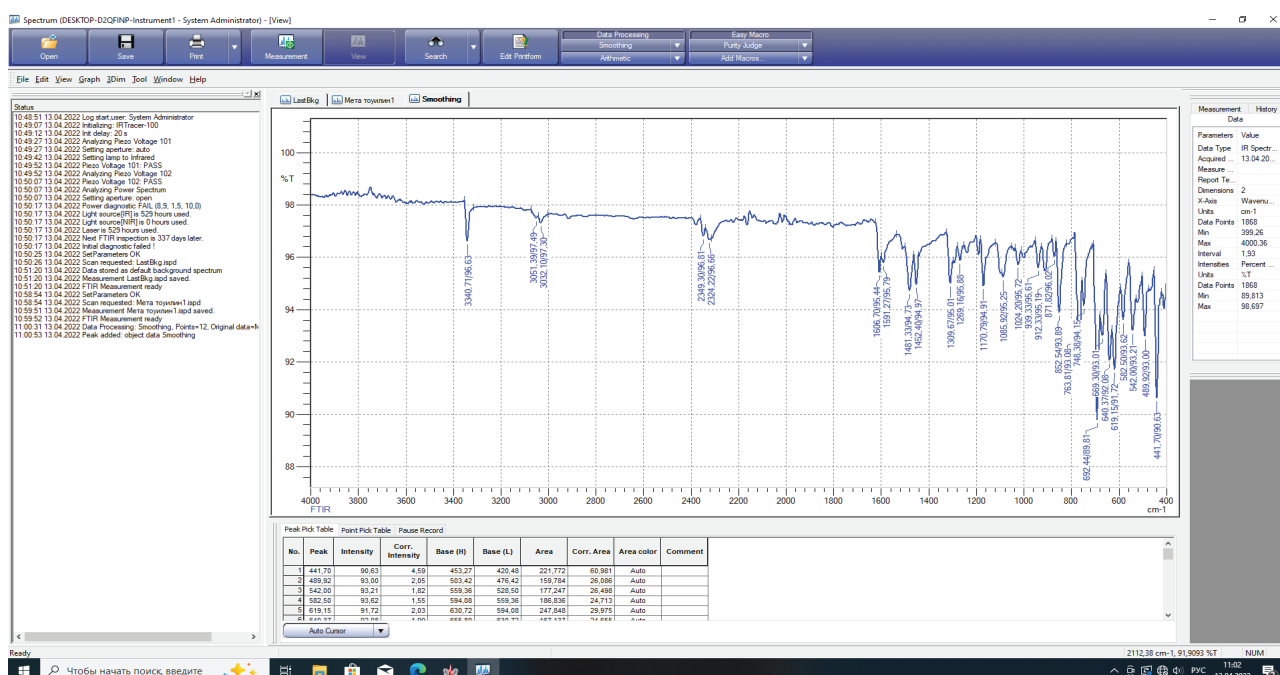
Sintez qilingan mahsulotning suyuqlanish harorati 89,8–91,4 °C oralig'ida ekanligi aniqlandi. Suyuqlanish intervalining nisbatan tor bo'lishi olingan moddaning ma'lum darajada tozaligini va individual birikma ekanligini ko'rsatadi. Mahsulotning FTIR spektri tahlil qilinganda 3340 cm^{-1} sohada N–H guruhi uchun xarakterli yutilish chizig'i kuzatildi. 3032–3051 cm^{-1} diapazonida aromatik C–H bog'lariga tegishli signallar qayd etildi. 1606 va 1591 cm^{-1} sohalardagi intensiv yutilishlar aromatik halqa tebranishlari hamda azometin fragmentining mavjudligini ko'rsatadi.

1481 va 1452 cm^{-1} diapazonidagi signallar aromatik skelet tebranishlariga mos keladi. 1309–1170 cm^{-1} oralig'idagi yutilishlar esa C–N bog'larining mavjudligini tasdiqlaydi. 763 va 748 cm^{-1} da kuzatilgan signallar metasubstitutsiyalangan benzol halqasiga xos tebranishlar sifatida baholandi.

FTIR spektrida aminonitrillar uchun xarakterli bo'lgan 2200–2260 cm^{-1} diapazonidagi C≡N guruhi yutilish chizig'i kuzatilmadi. Mazkur holat reaksiya natijasida kutilgan aminonitril hosilasining hosil bo'lmaganligini ko'rsatadi. Spektral ma'lumotlar mahsulot tarkibida azometin (C=N)

1-rasm.

Sintez qilingan birikmaning FTIR spektri



Sintez qilingan mahsulotning GC-MS tahlili natijalari.

Pik №	Ushlanish vaqti, min	m/z (asosiy ionlar)	Molekulyar massa	Aniqlangan birikma
1	9,559	195, 91, 77, 65	195	Benzenamin, 4-metil-N-(fenilmetilen)-
2	9,559	91	-	Benzil fragmenti
3	9,559	77	-	Fenil fragmenti
4	9,559	65	-	Aromatik fragment

fragmenti saqlovchi birikma hosil bo'lganligini taxmin qilish imkonini berdi.

Mahsulotning molekulyar tarkibini aniqlashtirish maqsadida GC-MS tahlili amalga oshirildi. Xromatogrammada asosiy pik 9,559 minut ushlanish vaqtida kuzatildi. Massa-spektral tahlil natijasida molekulyar ion piki $m/z = 195$ qiymatida qayd etildi. Kutubxona ma'lumotlari bilan solishtirish natijasida ushbu signal Benzenamin, 4-metil-N-(fenilmetilen)- tarkibli birikmaga mos kelishi aniqlandi. Shuningdek, $m/z = 91, 77$ va 65 qiymatlaridagi fragment ionlari aromatik tizimning parchalanish mahsulotlari sifatida identifikatsiya qilindi.

GC-MS natijalari FTIR ma'lumotlari bilan to'liq mos kelib, reaksiya natijasida Schiff bazasi tipidagi imin hosil bo'lganligini tasdiqladi. Reaksiya uchun kaliy sianid qo'llangan bo'lishiga qaramasdan, aminonitril hosil bo'lishi kuzatilmadi. Buni reaksiya muhitida hosil bo'lgan iminning nisbatan yuqori barqarorligi, sianid ionining nukleofil qo'shilish bosqichining sekin kechishi yoki reaksiya sharoitlarining aminonitril hosil bo'lishi uchun yetarli darajada qulay bo'lmaganligi bilan izohlash mumkin. Olingan natijalar shuni ko'rsatdiki, m-toluidin va benzaldegid asosidagi reaksiyalarda mahsulot hosil bo'lish yo'nalishi reaksiya muhiti va sharoitlariga sezilarli darajada bog'liq bo'ladi. FTIR va GC-MS ma'lumotlarining kompleks tahlili natijasida sintez qilingan moddaning Schiff bazasi tabiatiga ega ekanligi aniqlandi hamda aminonitril hosil bo'lishining amalga oshmaganligi ilmiy jihatdan asoslab berildi.

Xulosa va takliflar.

Ushbu tadqiqotda m-toluidin va benzaldegid asosida kaliy sianid ishtirokida ko'p komponentli reaksiya amalga oshirildi. Reaksiya etanol muhitida sirka kislotasi katalizatorligida olib borilib, mahsulot xloroform yordamida ekstraksiya qilindi va sariq rangli kristall modda holida ajratib olindi.

Olingan mahsulotning fizik-kimyoviy xossalari FTIR va GC-MS usullari yordamida o'rganildi. FTIR spektrida aromatik halqa, N-H va C-N bog'lariga xos yutilish chiziqlari kuzatildi, biroq aminonitril hosilalari uchun xarakterli bo'lgan $C\equiv N$ guruhining yutilish sohasi aniqlanmadi. GC-MS tahlili natijasida asosiy pikning molekulyar massasi 195 g/mol ekanligi va mahsulot

Benzenamin, 4-metil-N-(fenilmetilen)- tarkibli Schiff bazasi tipidagi birikmaga mos kelishi aniqlandi.

Tadqiqot natijalari shuni ko'rsatdiki, tanlangan reaksiya sharoitlarida kutilgan aminonitril hosilasi emas, balki imin tabiatiga ega bo'lgan mahsulot hosil bo'lgan. Bu holat reaksiya yo'nalishining erituvchi muhiti, reagentlar nisbati va reaksiya sharoitlarga sezilarli darajada bog'liqligini ko'rsatadi.

Olingan natijalar asosida quyidagi takliflar beriladi:

- aminonitril hosil bo'lish mexanizmini chuqurroq o'rganish maqsadida reaksiya turli erituvchilar muhitida takroran olib borilishi;
- kaliy sianid miqdori va reaksiya haroratining mahsulot tarkibiga ta'siri alohida tadqiq qilinishi;
- hosil bo'lgan mahsulot tuzilishini yanada aniqroq tasdiqlash uchun 1H NMR va ^{13}C NMR tahlillari o'tkazilishi;
- m-toluidin asosidagi boshqa aromatik aldegidlar bilan reaksiyalarni o'rganish orqali yangi azot saqlovchi birikmalar olish imkoniyatlarini baholash;
- sintez qilingan Schiff bazasi hosilasining biologik va kompleks hosil qiluvchi xossalarini tadqiq etish.