

DIETANOLAMINNING KARBONIL BIRIKMALAR BILAN REAKSIYALARI

(Tahliliy sharh)

Choriyor Usmanov,

“Shurtan gaz kimyo majmuasi” MChJ Ekoanalitik laboratoriyasi boshlig'i

Sunnatillo Salimov,

O'zbekiston Milliy universiteti Organik va neft-gaz kimyo kafedrasida o'qituvchisi

Tursunali Xoliqov,

O'zbekiston Milliy universiteti Organik va neft-gaz kimyo kafedrasida mudiri, k.f.d.

(DSc), professor,

Suvonqul Nurmanov,

O'zbekiston Milliy universiteti Organik va neft-gaz kimyo kafedrasida professori,

t.f.d. (DSc)

Annotatsiya

Maqolada dietanolaminning aldegid va ketonlar bilan o'zaro ta'sir reaksiyalarining mexanizmlari hamda sintez qilish imkoniyatlari, jarayonda amin (-NH-) va gidroksil (-OH) guruhlarining karbonil markazlariga nukleofil birikishi, oksazolidin halqasi hosil bo'lish qonuniyatlari tahlil qilingan. Turli katalizatorlar ishtirokida, erituvchisiz, mikroto'liqlik sharoitlarida reaksiyalarni o'tkazish metodologiyasi keltirilgan, sintez qilingan moddalarning amaliy istiqbollari baholangan.

Аннотация

В статье проанализированы механизмы и синтетические возможности реакций взаимодействия диэтаноламина с альдегидами и кетонами. Особое внимание уделено процессам нуклеофильного присоединения амино- (-NH-) и гидроксильных (-OH) групп к карбонильным центрам с последующей

Kalit so'zlar:

dietanolamin, karbonil birikmalar, nukleofil birikish, oksazolidinlar, halqalanish, sirt faol moddalar.



циклизацией в оксазолидиновые системы. Проведен сравнительный анализ методологий проведения реакций в присутствии катализаторов, в условиях без растворителей и при микроволновом активировании, а также оценены практические перспективы полученных соединений.

Ключевые слова:

диэтаноламин, карбонильные соединения, нуклеофильное присоединение, оксазолидины, циклизация, поверхностно-активные вещества.

Abstract

This review article analyzes the mechanisms and synthetic potentials of the interaction reactions of diethanolamine with aldehydes and ketones. Particular attention is paid to the nucleophilic addition of amino (-NH-) and hydroxyl (-OH) groups to carbonyl centers, followed by cyclization into oxazolidine systems. A comparative evaluation of reaction methodologies conducted in the presence of catalysts, under solvent-free conditions, and via microwave-assisted activation is presented, and the practical perspectives of the obtained compounds are evaluated.

Key words:

diethanolamine, carbonyl compounds, nucleophilic addition, oxazolidines, cyclization, surfactants.

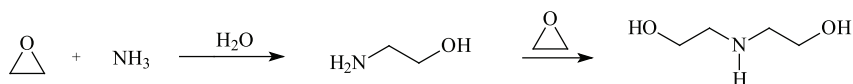
Kirish

Etanolaminlar, xususan monoetanolamin (MEA), diaetanolamin (DEA) va trietanolamin (TEA) 1940-yillardan boshlab, etilen oksidi ishlab chiqarishning sanoat miqyosida kengayishi natijasida kimyoviy oraliq mahsulotlar sifatida strategik ahamiyatga ega boʻlib kelmoqda^{1,2}. Sanoatda ushbu

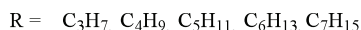
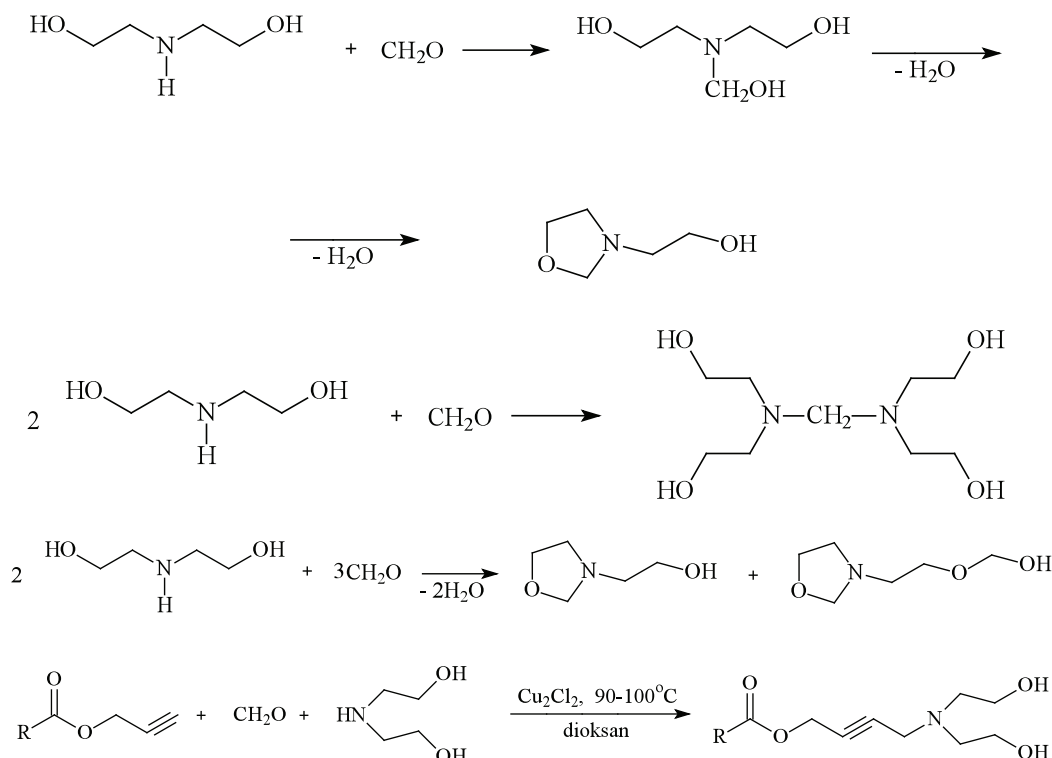
birikmalar ammiakning etilen oksidi bilan oʻzaro reaksiyasi natijasida (aminlash jarayoni) sintez qilinadi va bu texnologik jarayon odatda uchala etanolaminning aralashmasini hosil boʻlishi bilan boradi. Soʻngra ushbu komponentlar fraksiyalı distillash orqali bir-biridan 99% gacha tozalikda ajratiladi^{3,4}.

DEA molekulasi oʻzining bifunksional (polifunksional) tabiati bilan ajralib turadi, yaʼni u bir vaqtning oʻzida ham ikkilamchi amin (>NH), ham ikkita birlamchi spirt (-OH) guruhlarini saqlaydi, bu esa uni metall komplekslar hosil qilishda xelatlovchi ligand va geterosiklik birikmalar sintezi uchun universal qurilish blogi sifatida xizmat qilishini taʼminlaydi. Suvda, spirtida va benzolda yaxshi eriydigan, suv bilan har qanday nisbatda toʻliq aralashadigan ushbu moddalar asosan tabiiy gazlar tarkibidagi kislotalı aralashmalarnı (CO₂, H₂S, COS, CO) yutish va bu xom tabiiy gaz tarkibidagi kislotalı gazlarnı (asosan vodorod sulfid — H₂S va karbonat angidrid — CO₂) ajratib olish va tozalash jarayonlarida asosiy reagent sifatida qoʻllaniladi^{5,6}.

Diaetanolamin (DEA) va uning hosilalari oʻzining boy sintetik va biologik salohiyati tufayli zamonaviy kimyo va farmatsevtika sohasida katta qiziqish uygʻotib kelmoqda. DEA molekulasi morfolin, piperazin, oksazolidin, dioksazotsin, kraun efirlar va ionlı suyuqliklar kabi koʻplab muhim geterosiklik birikmalar sintezida universal «qurilish bloki» sifatida keng qoʻllaniladi. Sanoatda ushbu modda va uning hosilalari farmatsevtika, sirt-faol moddalar va kosmetika sanoatida (shampunlar, sovunlar va kremlar) pH boshqaruvchi hamda koʻpik stabilizatori sifatida ishlatiladi. DEA rezina kimyoviy moddalari sanoatida oraliq mahsulot, qishloq xoʻjaligi mahsulotlarida esa emulsifikator va disperslovchi agent sifatida strategik ahamiyatga ega⁷. Shuningdek, u yelimlar, sementlar, turli qoplamalar, galvanika (electroplating), bosma siyohlar, moylash vositalari, boʻyoqlar, qogʻoz va polimer ishlab chiqarishda hamda toʻqimachilikda ishlov berishda faol qoʻllaniladi. DEA hosilalari bakteriyalar, zamburugʻlar, tuberkulyozg va oʻsimtaga qarshi, mahalliy anesteziyani davolashda, trombotsitlar agregatsiyasiga qarshi va antioksidant sifatida keng spektrli farmakologik faollik namoyon etadi⁸. Undan tashqari



1. Haney Jr J. T. et al. Development of an inhalation reference concentration for diethanolamine //Regulatory Toxicology and Pharmacology. – 2018. – T. 92. – C. 55-66.
2. Frauenkron M. et al. Ethanolamines and propanolamines //Environmental Protection. – 2012. – T. 421. – №. 8. – C. 18-26.
3. Yar M., Mushtaq N., Afzal S. Synthesis, reactions, applications, and biological activity of diethanolamine and its derivatives //Russian Journal of Organic Chemistry. – 2013. – T. 49. – №. 7. – C. 949-967.
4. Abdl-Razzaq H. T., Al-Azzawi M. N. A. Toxicology Study the Acute effects of Diethanolamine in Mice Blood and Liver (Oral study) //Journal of International Environmental Application and Science. – 2017. – T. 12. – №. 1. – C. 14-23.
5. Saeed, I. M. Thermal degradation of diethanolamine at stripper condition for CO₂ capture; product types and reaction mechanism / I. M. Saeed, B. Si Ali, B. M. Jan [et al.] // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2018. – Vol. 26, Iss. 12. – P. 2533-2543.
6. Haney, J. T. Development of an inhalation reference concentration for diethanolamine / J. T. Haney Jr., D. McCant, M. E. Honeycutt [et al.] // Regulatory Toxicology and Pharmacology. – 2018. – Vol. 92. – P. 55-66.
7. Kang, W. Synthesis and antibacterial activity of some diethanolamine derivatives / W. Kang, W. Wang, X. Zhi [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2012. – Vol. 22. – P. 1187.
7. Chen, X. Synthesis of ionic liquids based on diethanolamine / X. Chen, J. Sun, J. Wang [et al.] // Tetrahedron Letters. – 2012. – Vol. 53. – P. 2684.
8. Shukla, J. Synthesis and biological activity of some novel diethanolamine derivatives / J. Shukla, K. Hazra, P. Rashmi [et al.] // Der Chemica



qon bosimi oshishini davolashda ishlatiladigan biofaol birikmalar tarkibida va dori ishlab chiqarishda komponent sifatida qo'llanilishi bilan muhim ilmiy tadqiqotlar obyektiga aylangan¹.

Dietanolaminning aldegid va ketonlar bilan reaksiyasi

DEAning boshqa oddiy ikkilamchi aminlardan farqi shundaki, uning molekulasida amin guruhidan tashqari ikkita gidroksil guruhlarining mavjudligi reaksiya yo'nalishini tubdan o'zgartiradi: agar oddiy ikkilamchi amin karbonil birikma bilan reaksiyaga kirishganda faqat tuz yoki enamini hosil bo'lsa, DEA holatida reaksiya odatda sikllanish bilan yakunlanadi. Bunda amino guruh tarkibidagi azot atomi karbonil guruhining uglerod atomiga birikkanidan so'ng, molekuladagi yaqin joylashgan gidroksil guruhi intramolekulyar tarzda hosil bo'lgan oraliq mahsulotga hujum qiladi, natijada besh a'zoli halqali 1,3-oksazolidin tuzilishli birikma hosil bo'ladi.

Dietanolaminning alifatik aldegidlar bilan reaksiyalari ichida formaldegid o'zining yuqori reaksiya qobiliyati va olingan mahsulotlarning amaliy ahamiyati bilan

alohida o'rin tutadi. Adabiyotlar tahlili shuni ko'rsatadiki, reagentlarning mol nisbatiga ko'ra jarayon ikki xil yo'nalishda borishi mumkin: DEA va formaldegid 1:1 mol nisbatda olinganda geterosikllanish sodir bo'lib, besh a'zoli 3-(β-gidroksietil)-1,3-oksazolidin hosil bo'ladi².

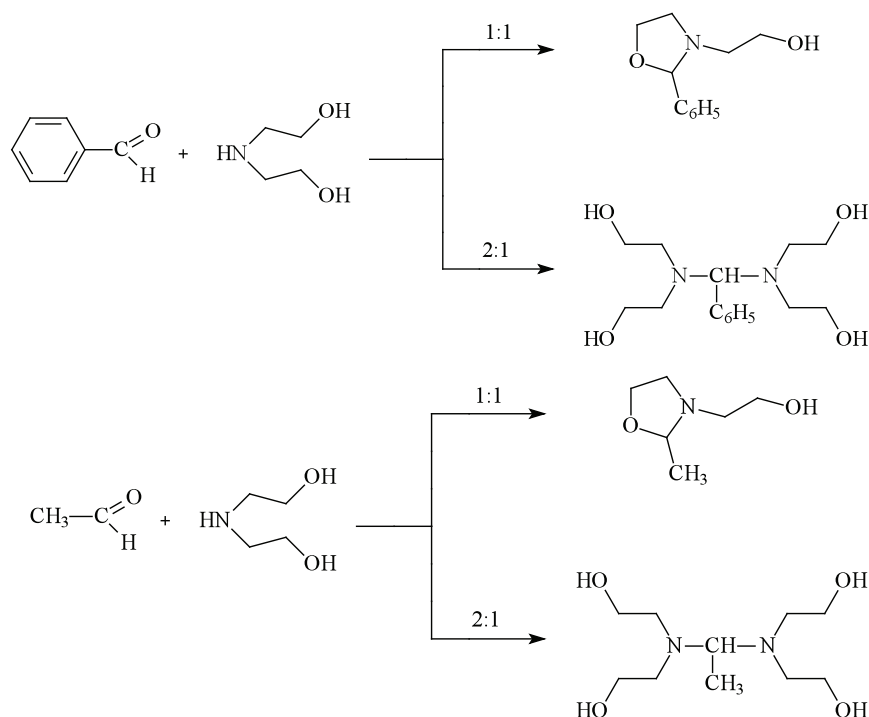
Ushbu birikma benzol yoki toluol muhitida suvni azeotrop haydash orqali 90% unum bilan olinishi yoki massada penopoliuretanlar uchun katalizator sifatida sintez qilinishi mumkin, bunda mahsulotning siklik tuzilishi IQ-spektrda 1049 cm^{-1} sohasidagi C–O–C bog'iga xos yutilish chizig'i bilan tasdiqlanadi. Agar DEA miqdori ikki barobar ko'p (2:1 nisbatda) olinganda, chiziqli kondensatsiyalanish natijasida tarkibida ikkita uchlamchi azot va to'rtta gidroksil guruhi bo'lgan metildiaminotetraetanol (diaminotetrol) sintez qilinadi.

An'anaviy usullardan farqli o'laroq, ushbu jarayonlar mikroto'lqinli nurlanish (MTN) sharoitida erituvchisiz muhitda atigi 3-4 daqiqa ichida yuqori unum bilan amalga oshirilishi mumkin. Oksazolidinlarning bunday yuqori faolligi ularning siklik shakli va ochiq zanjirli immoniy kationi o'rtasidagi dinamik muvozanat bilan tushuntirilsa, reagentlar 2:3 nisbatda olinganda asosiy mahsulot bilan

Sinica. – 2011. – Vol. 2, No. 3. – P. 4.

1. Júnior, C. O. R. Synthesis and antitubercular activity of diethanolamine derivatives / C. O. R. Júnior, M. Le Hyaric, C. F. da Costa [et al.] // Memórias do Instituto Oswaldo Cruz. – 2009. – Vol. 104, No. 5. – P. 703.

2. Икрамова Д. А. и др. Исследование продуктов реакции диэтаноламина с формальдегидом //Universum: химия и биология. – 2024. – Т. 1. – №. 1 (115). – С. 68-72.



birga uning N-oksimetilen hosilasi ham hosil bo'lishi kuzatilgan³.

Shuningdek dietanolamin aminometillash (Mannix) reaksiyalarida universal reagent sifatida namoyon bo'lib, ayniqsa to'yingan monokarbon kislotalarning propargil efirlarini va spirtlarini modifikatsiya qilishda yuqori samaradorlik ko'rsatadi. Mis tuzlari (masalan, mis atsetati) katalizatorligida amalga oshiriladigan ushbu jarayon natijasida tarkibida gidroksil va amin guruhlarini saqlovchi N,N - digidroksietilamino(butin-2-il-1) hosilalari 80–82% gacha yuqori unum bilan sintez qilinadi^{4,5}.

Kichik molekulyar massaga ega bo'lgan aldegidlarning Xususan, sirka aldegidining dietanolamin bilan 1:1 molyar nisbatdagi reaksiyasida dastlab amin guruhining nukleofil birikishi va keyin esa intramolekulyar halqalanish natijasida besh a'zoli geterotsiklik yadroga ega bo'lgan 2-metiloksazolidin hosilasi barqaror mahsulot sifatida sintez qilinadi. Biroq, reagentlarning molyar nisbati 2:1 (dietanolamin:aldegid) ko'rinishida o'zgartirilganda, halqa yopilishi sodir bo'lmaydi hamda molekulasida ikkita uchlamchi azot atomi va to'rtta terminal gidroksil guruhlarini saqlagan, polifunksional gidroksil-azot saqlovchi ochiq zanjirli birikma yuqori unum bilan hosil bo'ladi⁶.

Alifatik aldegidlar gomologik qatorining boshqa vakillari (propion, moy, izomoy va izovalerian aldegidlar) bilan dietanolaminning o'zaro ta'siri ham ikki o'rinbosarli 1,3-oksazolidinlar sinteziga olib keladi. Tarmoqlangan radikalli aldegidlar — izomoy (izobutiraldegid) va izovalerian aldegidlarining DEA bilan kondensatsiyalanishi zamonaviy mikroto'lqinli faollashtirish sharoitida (70 Vt, 10–15 daqiqa) batafsil o'rganilgan. Mazkur usul yordamida izomoy aldegididan 83% unum bilan 2-izopropil-3-(β-gidroksietil)-1,3-oksazolidin, izovalerian aldegididan esa 81% unum bilan mos ravishdagi izobutil hosilasi sintez qilingan^{7,8}.

Aromatik aldegidlar, xususan benzaldegidning dietanolamin bilan o'zaro reaksiyalari o'rganilganda ham jarayonning xemoselektivligi boshlang'ich reagentlarning mol nisbatiga qat'iy bog'liqligi aniqlangan. Reagentlar 1:1 mol nisbatda aralashtirilganda, benzaldegidning karbonil markazi dietanolaminning amin va gidroksil guruhlarini ketma-ket birikib, besh a'zoli geterotsiklik yadro saqlagan 2-feniloksazolidin hosil bo'ladi. Aksincha, mol nisbat 2:1 (dietanolamin:benzaldegid) ko'rinishida o'zgartirilganda, bitta benzaldegid molekulasining karbonil uglerodiga ikkita dietanolamin fragmenti nukleofil birikadi. Natijada aromatik fenil yadrosi hamda to'rtta terminal gidroksil

3. Farkhad Asadullayevich M. et al. Synthesis and study of the products of the interaction of diethanolamine and aldehyde //CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING. – 2019. – T. 2019. – №. 3. – C. 7.

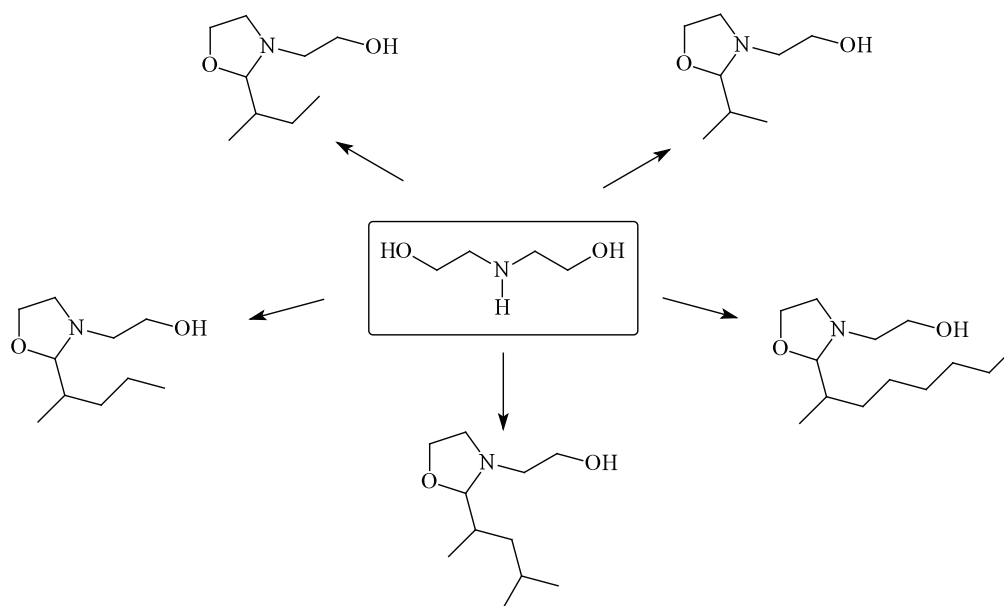
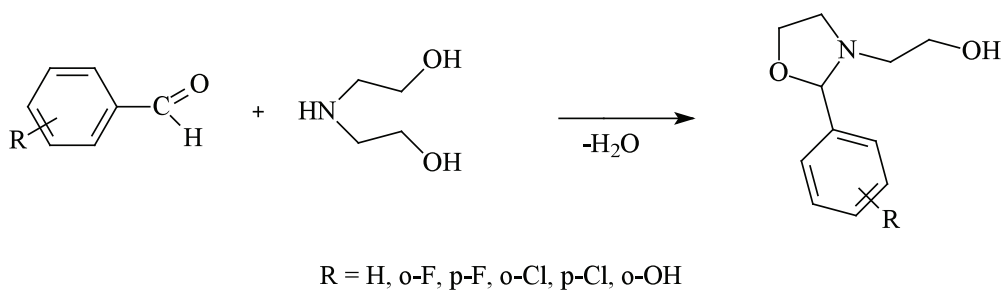
4. Juraboev F. Research of the synthesis of new acetylene aminoalcohols //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2024. – T. 486. – C. 05011.

5. Ding N. et al. A renewable agricultural waste material for the synthesis of the novel thermal stability epoxy resins //Polymer Engineering & Science. – 2014. – T. 54. – №. 12. – C. 2777-2784.

6. Farzaliev V. M. et al. Synthesis and antimicrobial properties of 3-(β-hydroxyethyl)-1, 3-oxazolidins //Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – T. 85. – №. 1. – C. 81-84.

7. Khrustalev D. P. et al. Preparation of diaminomethanes under microwave irradiation //Russian Journal of General Chemistry. – 2008. – T. 78. – №. 2. – C. 331-331.

8. Hong X. W. et al. Asymmetric synthesis of 1, 3-oxazolidine derivatives with multi-component reaction and research of kinetic resolution //Molecules. – 2015. – T. 20. – №. 9. – C. 17208-17220.



guruhlarini saqlagan, polifunksional ochiq zanjirli aminal (diamin) hosilasi yuqori unum bilan hosil bo'ladi^{1, 2}.

Benzaldegidning galogen va gidroksil tutgan hosilalari bilan DEA ning o'zaro ta'siri asosan klassik azeotrop haydash usulida (benzol yoki toluol muhitida) Din-Stark asbobi yordamida amalga oshirilgan. 2-Ftor- va 4-ftorbenzaldegid hosilalari 54,0 dan 56,9% gacha unum bilan oksazolidinlar hosil bo'ladi. Xlorli hosilalar (2-xlor- va 4-xlorbenzaldegid) bilan boradigan jarayonlarda esa unum biroz yuqori bo'lib, 61,2–66,1% oralig'ida hosil bo'lishi aniqlangan. Gidroksil guruhi tutgan salitsil aldegid (2-gidroksibenzaldegid) bilan DEA ning reaksiyasi ham muvaffaqiyatli amalga oshirilgan bo'lib, 60,6% unum bilan kutilgan siklik mahsulot olingan. Qayd etish joizki, galogenli va gidroksilli o'rinbosarlar holatida mahsulot unumi o'rinbosarning aromatik halqadagi o'rniga ham bog'liq: para-holatdagi o'rinbosarlar orto-holatdagilarga qaraganda yuqori unumni ta'minlaydi, bu esa orto-effekt natijasidagi sterik to'sqinliklar bilan bog'liq³.

Dietanolaminning alifatik ketonlar bilan o'zaro ta'sir

reaksiyalari tizimli o'rganilganda, 2,2-dialkyl-1,3-oksazolidinlar hosil bo'lish jarayoni aldegidlarga qaraganda ancha sekin borishi va mahsulot unumining keskin farqlanishi aniqlangan. Ketonlar tarkibidagi radikal zanjirining uzunligi va tarmoqlanish darajasi ortishi bilan yuzaga keladigan kuchli sterik to'sqinlik effekti hamda karbonil uglerodidagi musbat zaryad zichligining kamligi tufayli, klassik Din-Stark asbobi yordamidagi azeotrop haydash usulida metilpropilketon va metilgeksilketon unumlari mos ravishda 55,0 va 75,7% ni tashkil etsa-da, tarmoqlangan metilzobutilketon uchun jarayon borishi 13 soatdan ortiq vaqt talab etadi. Ushbu ierarxiyada zamonaviy mikroto'liqlik nurlanish sharoitidagi sintez metodologiyasi qo'llanilganda, past zanjirli ketonlarning (atseton va metiletilketon) qaynash harorati pastligi hamda yuqori uchuvchanligi sababli, kutilgan siklik mahsulotlarning unumi pastligicha qoladi va mos ravishda atigi 9 va 11% dan oshmasligi qayd etilgan. Sintez qilingan barcha geterotsiklik birikmalarning individual tuzilishi IQ va ¹H YMR spektroskopiya usullari yordamida, oksazolidin halqasining xarakterli proton va uglerod signallari orqali to'liq

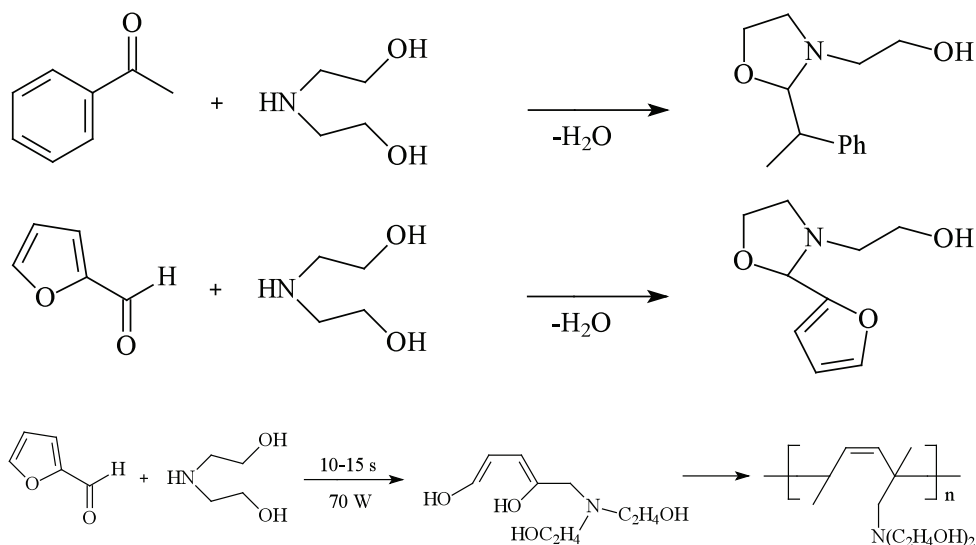
1. Губайдуллин Р. Ш., Алимухамедов М. Г., Адилев Р. И. Исследование продуктов реакции бензальдегида с диэтаноломином ИК-спектроскопией // Universum: технические науки. – 2021. – № 11 (92).

2. X

– 2002. – № 3. – С. 45.

3. Кас

во Днепропетр. ун-та. – 2012.



tasdiqlangan^{4,5}.

Aromatik ketonlar qatorining asosiy vakili bo'lgan atsetofenonning DEA bilan geterosikllanishi esa sezilarli darajada sekin boradi. Klassik sharoitlarda 5 soat qaynatish natijasida reagentlarning 50–60% qismi reaksiyaga kirishishi aniqlangan. Mikroto'liqli faollashtirish usuli qo'llanilganda ham, hatto nurlanish vaqti 60 daqiqagacha uzaytirilsa-da, mahsulot unumi 18% ni tashkil etgan. Ushbu past faollikning sababi sifatida nafaqat benzol halqasining sterik to'sqinligi, balki karbonil guruhi va fenil radikali o'rtasidagi erkin aylanish natijasida yuzaga keladigan dinamik ekranlanish effekti ko'rsatiladi. Qizig'i shundaki, atsetofenonning dipol momenti (2,79 D) benzaldegidnikidan (2,69 D) nisbatan yuqori bo'lishiga qaramay, uning MTN maydonidagi bunday past faolligi aynan radikallarning yuqori kinetik energiyasi bilan tushuntiriladi.

Geterosiklik aldegidlar qatorining spesifik vakili bo'lgan furfuralning dietanolamin bilan o'zaro reaksiyasi qo'llanilayotgan faollashtirish uslubiga ko'ra tubdan farq qiluvchi yo'nalishlari bilan ajralib turadi. An'anaviy termik sharoitda (inert organik erituvchilar muhitida suvni azeotrop haydash bilan) mazkur reagentlar ekvivalent mol nisbatda o'zaro ta'sirlashib, 65% unum bilan kutilgan

besh a'zoli siklik mahsulot — 2-furil-3-(β-gidroksietil)-1,3-oksazolidinni hosil qiladi^{6,7}.

Biroq, mikroto'liqli nurlanish (70–90 Vt) metodologiyasi qo'llanilganda jarayon kutilmagan «anomal»

xususiyat nomoyon qiladi va 10–15 soniya davom etgan nurlanish davomida shiddatli ekzotermik reaksiya natijasida oksazolidin o'rniga furan halqasining ochilishi va natijada sopolimerizatsiya (smola hosil bo'lishi) kuzatiladi. Mazkur anomal hodisa MTN muhitida oraliq karbokationlarining barqarorlashuvi hamda furan halqasining termik bo'lmagan ta'sirlarga yuqori sezuvchanligi bilan izohlanadi. Sintez qilingan jigarrang rangli ushbu mahsulotlar o'z tarkibidagi uchlamchi azot va gidroksil guruhlarini hisobiga penopoliuretanlar ishlab chiqarishda yuqori faollikka ega katalitik sistemalar sifatida katta amaliy ahamiyatga ega⁸.

Xulosa

Dietanolaminning karbonil birikmalari bilan reaksiyalari reagentlar nisbati va elektrofil markazning tabiatiga qat'iy bog'liq. Aldegidlar bilan 1:1 nisbatda besh a'zoli 1,3-oksazolidin kabi geterohalqali birikmalar hosil bo'lsa, 2:1 nisbatda tetragidroksil saqllovchi ochiq zanjirli aminoralkalar hosil bo'ladi. Alifatik ketonlar bilan boradigan jarayonlar esa kuchli sterik effekti sababli ancha qiyin boradi va Din-Stark asbobi yordamida uzoq vaqt azeotrop haydash orqali 2,2-dialmashgan oksazolidinlar olinadi. Shu bilan birga, mikroto'liqli nurlanish usulida kichik zanjirli ketonlarning yuqori uchuvchanligi sababli siklik mahsulotlar unumi nisbatan past (9–11%) bo'lib, bu holat jarayonlarni «Yashil kimyo» tamoyillari asosida olib borishda muqobil katalitik usullarini ishlab chiqishni talab etadi.

4. Хрусталёв Д.П. Синтез и модификация промышленно востребованных азотсодержащих гетероциклических соединений в условиях микроволнового облучения : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.03 / Хрусталёв Дмитрий Петрович. – Караганда, 2010.

5. Kang W. et al. A si

22. – №. 2. – С. 1187-1188.

6. Rotaru I. et al. Sy

7. Knaak, J

Contamination and Toxicology. – 1997. – Vol. 149. – P. 1.

8. Shukla, J. Synthesis and biological activity of some novel diethanolamine derivatives / J. Shukla, K. Hazra, P. Rashmi [et al.] // Der Chemica Sinica. – 2011. – Vol. 2, No. 3. – P. 4.