

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС  
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**АЛ ХОРАЗМИЙ НОМИДАГИ УРГАНЧ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ  
ТАБИАТШУНОСЛИК ВА ГЕОГРАФИЯ ФАКУЛЬТЕТИ  
«УМУМИЙ КИМЁ» КАФЕДРАСИ**

**НАЗАРОВА ШАХНОЗА**

**БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШ**

**МАВЗУ: ХИНАЗОЛИН-2,4-ДИОНЛАРНИ КАМ МИҚДОРДАГИ  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$   
ИШТИРОКИДА АРОМАТИК КИСЛОТА ХЛОРАНГИДРИДЛАРИ БИЛАН  
АЦИЛЛАШ**

**Илмий раҳбар:**

**к.ф.н. Курязов Р.Ш.**

**Кафедра мудири:**

**к.ф.н., доц. Полвонов Х.Қ.**

**Урганч-2012**

## *Мундарижа*

Кириш

1-боб. Адабиётлар шарҳи.....

АРОМАТИК ВА ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАРНИНГ ЭЛЕКТРОФИЛ  
АЛМАШИНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ .....

1.1. Азотли гетероциклик бирикмаларни Фридель-Крафтс бўйича  
ациллаш.....

1.2. Гетероҳалқали бирикмаларни ациллаш реакциялари .....

2-боб. Олинган натижалар муҳокамаси

**Хиназолин-2,4-дионларни ароматик кислота хлорангидридлари билан  
ациллаш**

2.1. Хиназолин-2,4-дионни олиниш усули

2.2. 1-Метилхиназолин-2,4-дионни олиниш усули

2.3. 1,3-Диметилхиназолин-2,4-дионни олиниш усули

2.4. Хиназолин-2,4-дионни ароматик кислота хлорангидридлари  
билан ациллаш

3-боб. Тажрибалар қисми

Хулоса.....

Фойдаланилган адабиётлар рўйхати.....

Иловалар

## К И Р И Ш

**Ишнинг долзарблиги.** Халқ хўжалигининг турли соҳаларида қўлланилаётган моддаларнинг асосий қисмини органик бирикмалар ташкил этади ва уларга бўлган талаб кун сайин ортиб бормоқда. Шунинг учун органик бирикмаларни олишнинг содда, қулай усулларини ишлаб чиқиш ва уларни иқтисодий жиҳатдан қулай бўлган манбаларини топиш кимёгарларнинг олдида турган долзарб вазифалардан биридир.

Органик моддалар қаторидаги электрофил алмашилиш реакциялари ушбу вазифаларни амалга оширишнинг асосий усулларидан бири ҳисобланади.

Шу вақтгача электрофил алмашилиш реакциялари ароматик бирикмалар мисолида кенг ўрганилган. Ароматик ҳалқа билан туташган олти аъзоли гетероҳалқали бирикмалар – хиназолин-2,4-дионлар қаторидаги электрофил алмашилиш реакциялари аксинча, кам ўрганилган.

Шу билан бирга хиназалон қаторидаги бирикмалар назарий жиҳатдан ҳам муҳим аҳамиятга эга. Чунки улар молекуласида бир неча реакцион марказ мавжуд: биринчи ва учинчи ҳолатлардаги азот атомлари, иккинчи ва тўртинчи ҳолатлардаги карбонил гуруҳлари ҳамда ароматик ҳалқа бор. Шунинг учун бу синф моддалар электрофил реагентлар билан ҳар-хил йўналишда реакцияга киришиши мумкин. Шунинг учун хиназолин-2,4-дионлар қаторида электрофил алмашилиш реакцияларини систематик ўрганиш долзарб муаммо ҳисобланади.

Хиназолин қатори бирикмалар амалий нуқтаи-назардан катта аҳамиятга эгадир. Бу моддалар орасида кўпгина биологик фаол моддалар гербицидлар, фунгицидлар, бактерицидлар ва фармакологик фаоллик намоён қилувчи препаратлар топилган. Шунинг учун бу синф моддалари орасида биологик фаол моддалар излаш ҳам долзарб масалалардан ҳисобланади.

Ушбу битирув малакавий иши бензол ҳалқаси билан конденсирланган олти аъзоли гетероҳалқали бирикмалар хиназолонлар синфига кирувчи 1,3-диметилхиназолин-2,4-дионни ароматик кислота хлорангидридлари (бензоилхлорид, п-бромбензоилхлорид, п-нитробензоилхлорид п-метилбензоилхлорид ва п-метоксибензоилхлорид) билан кам миқдор катализатор  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  иштирокида каталитик ациллаш реакцияларини ўрганишга бағишланган.

### **Ишнинг мақсади:**

Хиназолин-2,4-дионларни ароматик кислота хлорангидридлари билан катализаторларнинг кам миқдори иштирокида ациллаш реакциялар боришининг асосий қонуниятларини аниқлаш.

### **Ишнинг вазифалари:**

- хиназолин-2,4-дионни синтезини амалга ошириш;
- 1-метил хиназолин-2,4-дионни синтезини амалга ошириш;
- 1,3-диметилхиназолин-2,4-дионни синтезини амалга ошириш;
- Хиназолин-2,4-дионларни ароматик кислота хлорангидридлари билан Льюис кислоталарнинг оз миқдори иштирокида ациллаш реакцияларини

олиб бориш;

- хиназолин-2,4-дионларни ароиллаш реакцияларида синтез қилинган моддаларнинг тузилишини физик тадқиқот усуллари ёрдамида тасдиқлаш ва молекула тузилишини квант-кимёвий ҳисоблашлар қилиш.

**Ишнинг янгилиги:** хиназолин-2,4-дион қаторидаги электрофил алмашилиш реакциялари систематик равишда ўрганилди. Хиназолин-2,4-дион, 1-метилхиназолин-2,4-дион, 1,3-диметилхиназолин-2,4-дионларни ароматик кислота хлорангидридлари билан катализаторларнинг оз миқдори иштирокида ациллаш реакциялари амалга оширилиб тегишли 6-ароилхиназолин-2,4-дионлар ҳосил бўлиши кўрсатилди.

Хиназолин-2,4-дионларни ароматик кислота хлорангидридлари билан реакциялари хиназолин-2,4-дионларни молекуласининг ароматик ядросига бориши ва 6-ҳолатга ароил гуруҳларининг кириши аниқланган.

Синтез қилинган маҳсулотларнинг тузилиши ИҚ-, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопия усуллари, масс-спектрометрия, ЮҚХ, усуллар билан тасдиқланди

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** хиназолин-2,4-дион қаторида ациллаш реакциялари мунтазам равишда ўрганилган.

Хиназолин-2,4-дионларни ароматик кислота хлорангидридлари билан Льюис кислоталари оз миқдори иштирокида ациллаш реакциялари амалга оширилиб тегишли 6-ароилхиназолин-2,4-дионлар ҳосил бўлиши кўрсатилган. 6-Ароилхиназолин-2,4-дионларнинг ароматик кислота хлорангидридлари билан реакцияларида ароматик кислота ҳалқасига электроноакцептор гуруҳлар ( $\text{Br}$ ,  $\text{NO}_2$ ) киритилганда маҳсулотнинг унуми ортиши ва электронодонор гуруҳлар ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ) сақловчи хлорангидридлар билан эса 6-ароил-1,3-диметилхиназолин-2,4-дионларни унуми камайиши кузатилган.

**Ҳимоя ишига киритилди:**

- антранил кислотани мочевина билан ўзаро таъсири натижасида хиназолин-2,4-дионни синтези;

- N-метил антранил кислотани натрий цианат билан ишқорий муҳитда ҳалқаланишидан 1-метилхиназолин-2,4-дион синтези;

- хиназолин-2,4-дионни диметилсульфат билан алкиллаб 1,3-диметилхиназолин-2,4-дионни синтези;

- хиназолин-2,4-дионларни ароматик кислота хлорангидридлари билан реакциялари натижасида 6-ароилхиназолин-2,4-дионларнинг ҳосил бўлиши натижалари;

**Битирув малакавий ишнинг тузилиши ва ҳажми.**

Битирув малакавий иш ..... қўлёзма варақдан иборат. Кириш, адабиётлар шарҳи, олинган натижалар муҳокамаси, тажриба қисми, хулосалар иборат бўлиб, ... та жадвал, ... иловалар ва ... та номдаги фойдаланилган адабиётлар рўйхатини ўз ичига олади.

## 1-БОБ. АДАБИЁТЛАР ШАРҲИ

### АРОМАТИК ВА ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАРНИНГ ЭЛЕКТРОФИЛ АЛМАШИНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Ароматик бирикмаларни галогенлаш, сульфолаш, нитролаш, алкиллаш, ациллаш, хлорметиллаш реакциялари электрофил алмашиниш механизми бўйича боради. Бу реакциялар чет эл олимлари, шу жумладан Ўзбекистон олимлари И.П.Цукерваник, А.Р.Абдурасулова, Қ.Н.Аҳмедов, Х.Юлдашев ва бошқалар томонидан атрофлича ўрганилган бўлиб, адабиётларда кенг ёритилган [1-5]. Шу сабабли ароматик бирикмаларнинг галогенлаш, сульфолаш, нитролаш, алкиллаш, хлорметиллаш реакцияларига тўхталиб ўтирмадик.

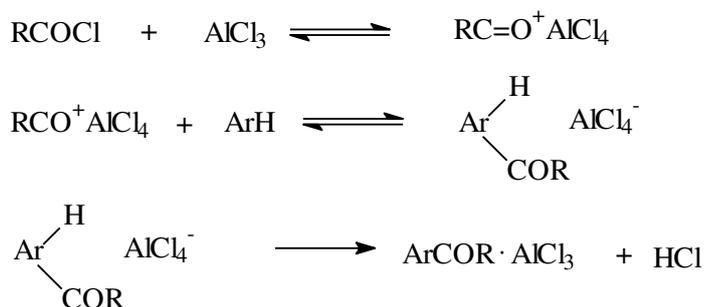
Биз куйида ароматик ва гетероциклик бирикмаларнинг электрофил агентлар билан олиб борилган реакциялари, субстратларнинг фаоллиги ва электрофил алмашиниш реакцияларда ишлатиладиган катализаторларнинг кам миқдори тўғрисидаги маълумотлар ва бошқа хусусиятларини келтириб ўтамыз. Шунингдек, гетероҳалқали бирикмаларни катализаторларнинг кам миқдори иштирокида ациллаш реакцияларига катта аҳамият бердик, чунки ушбу битирув малакавий иш ҳам катализаторларнинг оз миқдори иштирокидаги реакцияларга бағишланган. Ушбу реакцияларнинг бориши ва йўналишини аниқлаш, ҳосил бўладиган маҳсулотлар тузилишига гетероатомларнинг бевосита таъсирини ўрганиш алоҳида қизиқиш уйғотади.

#### 1.1. АРОМАТИК БИРИКМАЛАРНИ КАТАЛИЗАТОРЛАРНИНГ КАМ МИҚДОРИ ИШТИРОКИДА АЦИЛЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Ароматик ва гетероциклик бирикмаларни Фридел-Крафтс бўйича ациллаш орқали турли хил органик бирикмалар синтез қилиш органик кимёнинг фундаментал йуналишларидан бири ҳисобланади. Кўпчилик ҳолларда ушбу йўналишда органик моддалар синтез қилиш ароматик бирикмаларни карбон кислота хлорангидридлари билан алюминий хлорид ва бошқа Льюис кислоталари иштирокида амалга оширилади. Шунини таъкидлаш керакки, ушбу реакцияларни амалга ошириш субстрат, ацилловчи агент ва катализаторларнинг фаоллигига боғлиқ.

Адабиётлардан маълумки, хлорангидридларнинг реакция қобилияти уларнинг Льюис кислоталари билан донор-акцептор боғланиш ҳосил қилишига ва бу таъсирлар натижасида ҳосил бўладиган комплексларнинг ароматик бирикмалар билан электрофил алмашиниш реакцияларига киришиш қобилиятига боғлиқ.

Ҳозирги даврда катализаторлар билан ациллаш реакцияларининг асосий усулларида бири Фридель-Крафтс бўйича амалга ошириладиган жараёнларни мисол қилиб келтириш мумкин. Ароматик бирикмаларни Фридель-Крафтс бўйича ациллаш жараёни уч босқичда тасаввур қилиш мумкин [6-8]:



Бундай Фридель-Крафтс бўйича ароматик бирикмаларни ациллаш реакциялари Ч.Томаснинг монографиясида [6] ва Н.Н.Лебедевнинг шарҳида [8] атрофлича ёритилган.

Кейинги йилларда ароматик ва гетероҳалқали бирикмаларни иқтисодий жиҳатдан қулай ва долзарб бўлган катализаторларнинг оз миқдори иштирокидаги ациллаш усуллари ишлаб чиқилмоқда [9]. Шунинг учун биз бу бўлимда ароматик бирикмаларни оз миқдордаги катализаторлар иштирокида ациллаш реакцияларига тўхталдик.

Адабиётлардаги маълумотлардан маълумки, ациллаш реакцияларида катализатор сифатида энг яхши фаолликка кучли ( $\text{AlCl}_3$ ) ва ўртача кучга эга бўлган ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$  ва бошқалар) Льюис кислоталари эгадирлар [10-12]. Улар ацилловчи агентлар билан кучли донор-акцептор боғ ҳосил қиладилар. Ушбу боғ мустаҳкамлигининг ортиши билан ацилловчи агент карбонил гуруҳининг кутблилиги ортади ва бу ўз навбатида карбонил углеродининг мусбат зарядини оширади. Бунинг натижасида ароматик ва гетероҳалқали бирикмаларга ацилловчи агент томонидан бўладиган электрофил ҳужум осонлашади.

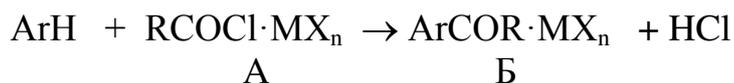
Фридель-Крафтс реакцияларида эквимольяр ёки ортикча миқдорда олинган катализаторлар кислоталар хлорангидридларини фаоллаштиради ва ушбу ҳол жараёни боришини белгилайди. Лекин катализаторлар оз миқдорда қўлланилганда Льюис кислоталарининг иштироки фақат хлорангидридларни фаоллаштириш билан чегараланибгина қолмасдан, реакция маҳсулотлари билан мустаҳкам комплекс ҳосил қилишига олиб келади [10-12]. Биринчи босқичда катализатор ацилловчи агент билан А комплекси ҳосил қилади:



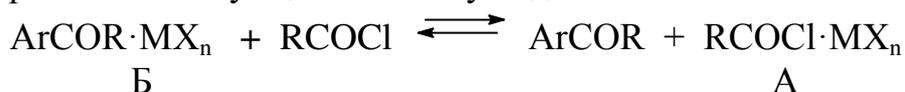
А

Ушбу комплекснинг ҳосил бўлиш тезлиги катализаторнинг фаоллигига боғлиқ, яъни унинг акцепторлик хусусияти қанчалик кучли бўлса хлорангидрид билан шунчалик осон таъсирлашади.

Реакциянинг иккинчи босқичида бу комплекс ароматик ҳалқага ҳужум қилиши натижасида реакция маҳсулотининг катализатор билан комплекси (Б) ҳосил бўлади:



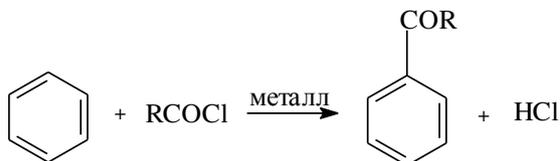
Ушбу комплекснинг ҳосил бўлиши ациллаш жараёнига секинлаштирувчи таъсир кўрсатади. Реакция маҳсулотларининг кучли Льюис кислоталари билан ҳосил қилган комплекслари парчаланмайди ва бу ҳол жараёни секинлашишига олиб келади [10-12]. Реакция маҳсулотларининг кучсизроқ Льюис кислоталари билан ҳосил қилган комплекслари осон парчаланади ва бу ҳол ациллаш жараёнини амалга ошириш имкониятини беради. Аммо шуни ҳам назарда тутиш керакки, реакция аралашмадаги эркин ҳолдаги хлорангидрид ҳам Б комплексни парчаланишига ўз ҳиссасини қўшади:



Одатда, Льюис кислоталарининг оз миқдори иштирокида ациллаш реакциялари нисбатан юқори ҳароратларда олиб борилади. Бу ҳам Б комплексни парчаланишига олиб келиб, озод бўлган катализатор ўз функциясини бажаришда давом этади. Юқорида санаб ўтилган омиллар сабабли ароматик ва гетероҳалқали бирикмаларни катализаторларнинг оз миқдори иштирокида ациллаш имконияти туғилади.

Ароматик бирикмаларнинг ациллаш реакцияларида оз миқдорда олинган металл кукунлари ҳам ишлатилиши мумкин.

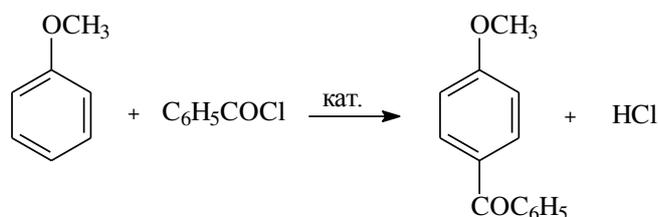
Хинд олимлари томонидан ароматик бирикмаларни ациллаш реакцияларида катализаторлар сифатида металл кукунларини қўллаш тавсия этилган. Уларни тақлифига кўра бензолни ациллаш реакциялари ацилловчи агентнинг 1 молига нисбатан 0,1-0,3 моль миқдорда олинган алюминий [13], хром [14] ва уранларнинг [15] сиртида боради.



И.П.Цукерваник ва унинг ҳамкасблари томонидан бензол, о- ва п-ксилоллар, дифенил, нафталин, 2-метил- ва 2-метокси нафталинларнинг ациллаш реакциялари темир, мис, вольфрам ҳамда молибден металлларининг оз миқдори иштирокида амалга оширилган [16-21].



И.П.Цукерваник и Н.В.Вебер [22] анизолни вольфрам ва вольфрам(VI)-хлоридларнинг оз миқдори иштирокида бензоиллаб, вольфрамга нисбатан вольфрам(VI)-хлорид ҳолида ароматик бирикмалар осон бензоилланишини аниқлашган. Ундан ташқари, улар бензоиллашда қўлланилган вольфрамнинг таркибида реакция натижасида ҳосил бўлувчи вольфрам(VI)-хлорид борлигини ҳам исботлашган.

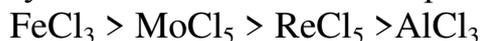


Натижада, улар [16-22] ациллаш реакцияларининг ҳақиқий катализаторлари бўлиб металллар эмас, балки реакция жараёнида ҳосил бўлувчи тегишли хлоридлар ҳисобланади, деган хулосага келишган. Металлларнинг хлоридлари қўлланилганда ациллаш реакцияларининг нисбатан осон кетиши ушбу хулосанинг тасдиғи ҳисобланади [23-26].

Ациллаш реакцияларида ҳақиқий катализатор бўлиб металл кукунлари эмас, балки ҳосил бўлувчи галогенидлар ҳисобланишини реакцияни индукцион даврга эга эканлиги ҳам тасдиқлайди. Реакциялар бирданига бошланмайди, яъни водород галогенид ажралиб чиқа бошлагунча маълум вақт ўтади [16-22].

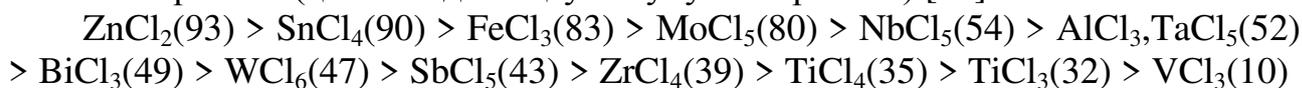
Юқорида таъкидлаб ўтилганидек, ациллаш реакцияларида катализаторлар оз миқдорда ишлатилганда уларнинг фаоллиги эквимоляр миқдорда ишлатилгандагидан фарқ қилади [10-12]. Энг кучли Льюис кислоталари ( $\text{AlCl}_3$ ) реакция маҳсулотлари билан мустаҳкам комплекс ҳосил қилганлиги учун ациллаш реакция-ларида фаол ҳисобланмайди. Демак, ушбу реакцияларда ацилловчи агентлар билан етарлича фаол (А) ва реакция маҳсулотлари билан осон парчаланувчи (Б) комплекслар ҳосил қилувчи кучсизроқ Льюис кислоталари юқори фаолликка эга бўлиши керак.

Бу ҳолат япон олимлари томонидан қилинган ишларда исботланди, яъни толуолни  $125-130^\circ\text{C}$  да бир нечта металл хлоридларининг оз миқдори иштирокида бензоиллашда қуйидагича активлик қатори аниқланган [25]:



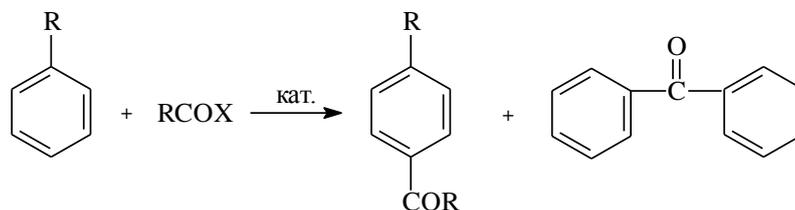
Х.Браун ва муаллифдошлари [26], алкилбензолларни турли хил галогенидлар иштирокида ортиқча миқдордаги бензоилхлорид билан ациллаш реакцияларидан кетонларни ҳосил бўлиш тезликларини аниқлашган. Улар томонидан келтирилган катализаторларнинг нисбий фаоллик қатори:  $\text{SbCl}_5 > \text{FeCl}_3 > \text{GaCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{BCl}_3 \geq \text{SbCl}_3$  Льюис кислоталарининг нисбий фаоллик қаторига мос келмаслиги аниқланган.

И.П.Цукерваник ва Н.В.Вебер [23] анизолни бензоиллаш реакцияларини (реагентларнинг моль нисбатлари анизол : бензоилхлорид : катализатор =  $5:1:1,2 \cdot 10^{-2}$ ) 2 соат  $144,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$  ҳароратда қиздириш натижасида 14 та сувсиз металл хлоридларининг активлик қатори аниқланган. Металл галогенидлари маҳсулот унумининг камайиб бориши бўйича қуйидагича тартибда жойлаштирилган (қавс ичида маҳсулот унуми берилган) [23]:

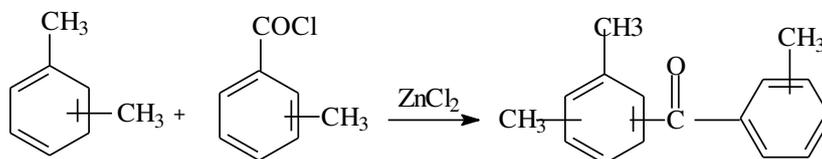


Бу қатордан кўриниб турибдики, каталитик ациллаш реакцияларида нисбатан кучсиз Льюис кислоталари ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) ацилловчи агентлар билан фаол Б комплексни ҳосил қилиб, юқори фаолликни намоён қилади.

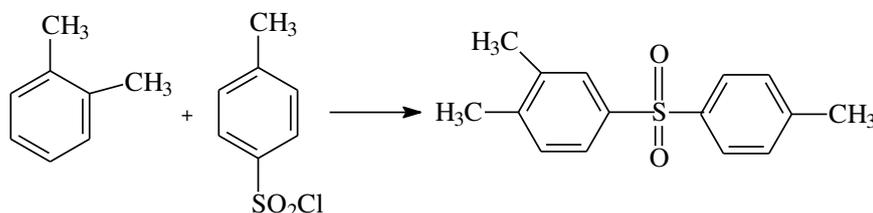
Толуол, этилбензол [27], анизол ва фенетолни [28] карбон кислоталарнинг хлорангидрид, ангидридлари билан Fe, FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O катализаторларининг оз миқдори иштирокида ациллаш натижасида мос равишда п-ацето- ва – бензофенонлар юқори унум билан олинган.



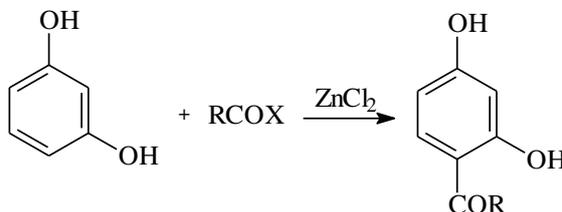
Маълумотларнинг келтирилишича, катализаторларнинг оз миқдори иштирокидаги ациллаш реакцияларига диалкилбензоллар янада осон киришар экан. о-, м-, п-ксилолларни о-, м- ва п-толуилхлоридлар билан 0,1-0,5 моль рух хлорид иштирокида ациллаш натижасида мос равишда триметилбензофенонлар синтез қилинган [29].



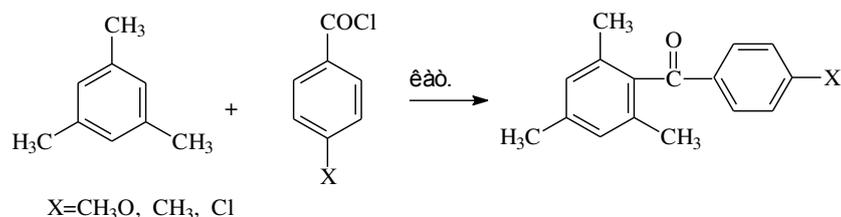
Адабиётларда о-ксилолни п-хлорбензоилхлорид, п-толуилхлорид ва п-толуолсульфохлорид билан FeCl<sub>3</sub> нинг кам миқдори иштирокидаги бензоиллаш ҳамда сульфонилаш мумкинлиги туғрисида маълумотлар келтирилган [30].



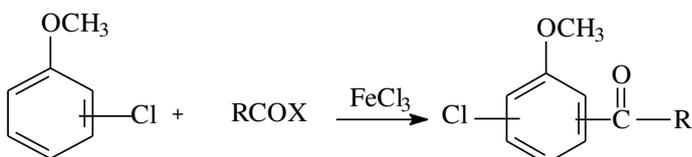
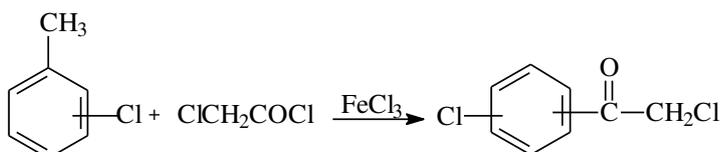
Шунингдек, резорцинни карбон кислота хлорангидридлари ва ангидридлари билан  $1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-3}$  моль миқдордаги ZnCl<sub>2</sub> иштирокидаги ациллаш реакциялари [31] янада осон кетиши ва ацил ҳосилаларнинг ҳосил бўлиши туғрисидаги маълумотлар келтирилган.



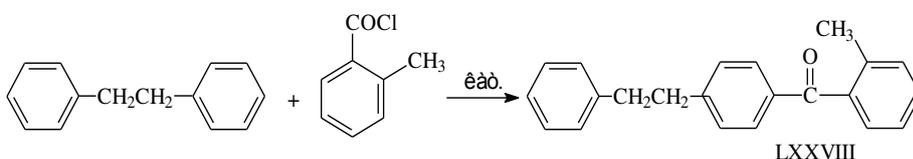
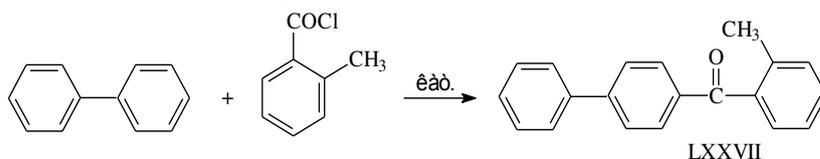
Уч алмашинган бензол - мезитиленни п-алмашинган бензой кислотанинг хлорангидридлари билан FeCl<sub>3</sub> ва FeCl<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O ларнинг оз миқдори иштирокида ациллаш реакцияларининг бориши ароматик ядрогаги ўринбосарнинг электронодонорлигига боғлиқлиги аниқланган. Реакциялар натижасида мос бензофенонлар ажратилган ва идентификация қилинган [32].



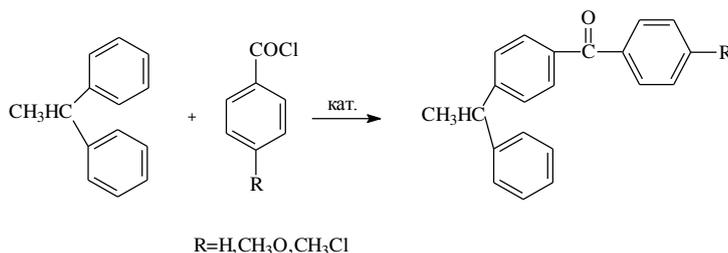
Маълумки, ароматик ядрога электроноакцептор ўринбосарларнинг киритилиши ациллаш реакцияларининг фаоллигига салбий таъсир қилади. Ҳақиқатдан ҳам, FeCl<sub>3</sub> нинг кам миқдори иштирокида хлортолуол изомерларини хлорацетиллаш [33] ва хлоранизол изомерларини ациллаш [34] натижасида кам унум билан фенацилхлоридлар (28-55%) [33] ҳамда хлорметоксибензофенонлар (35-80%) [34] синтез қилинган.



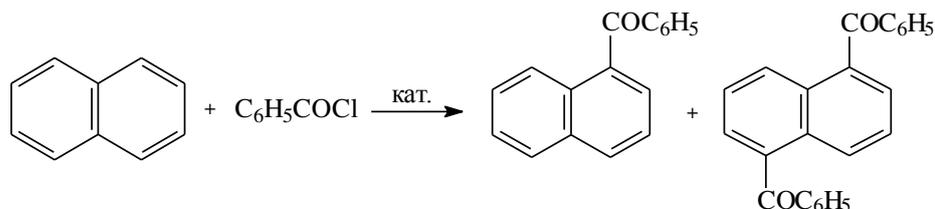
Каталитик ациллаш реакцияларига дифенилалканлар ҳам осон киришади. Дифенил ва дибензилларни [35] Fe, FeCH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, темир ацетилацетонати (ТАА) катализаторларининг кам миқдори иштирокида о-толуилланганда асосий маҳсулот 4-(2<sup>1</sup>-метилфенил)-дифенил ва 4-(2<sup>1</sup>-метилфенил)-дибензил бўлиши кўрсатилган.



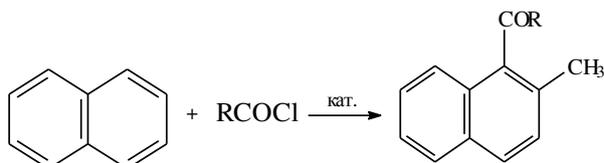
Адабиётларда келтирилишича, 1,1-дифенилэтанни *n*-алмашинган бензоилхлоридлар билан FeCl<sub>3</sub> ва унинг нитрометан билан комплексини каталитик миқдори иштирокидаги ациллаш реакциялари ҳам ўрганилган [36].



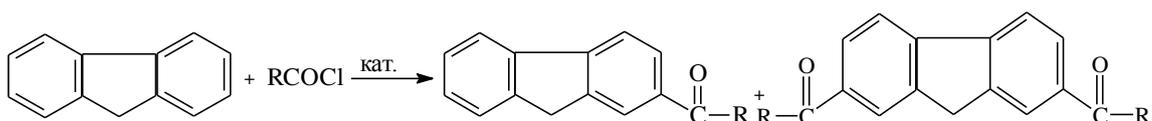
Конденсирланган ароматик бирикмалар - нафталин ва уларнинг ҳосилаларини каталитик ациллаш реакциялари кенг ўрганилган. [19,20,31]. Нафталинни Cu, CuCl<sub>2</sub>, Fe ва H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [19] иштирокида бензоиллаш натижасида α-бензоилнафталин синтез қилинган. Реакцияга киришувчи моддаларнинг нафталин :бензоилхлорид:катализатор=3:1:0,05 моль нисбатларида фақат α-бензоилнафталин, 1:3:0,1 нисбатларида эса α-бензоилнафталин билан биргаликда 1,5-дибензоилнафталинни ҳосил бўлиши ҳам кузатишган. Ушбу реакцияда ишлатилган катализаторлар орасидан энг фаоли темир кукуни эканлиги аниқланган [19].



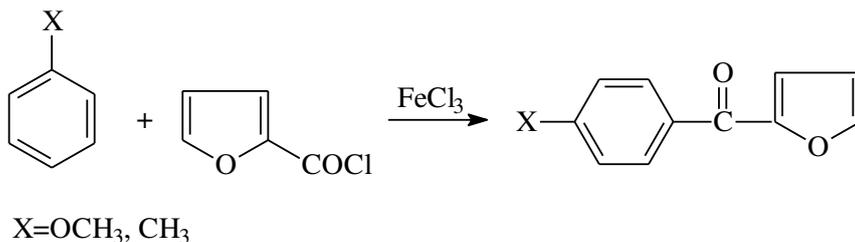
2-Метилнафталинни Fe, FeCl<sub>3</sub> иштирокида ацетилхлорид ва бензоилхлорид билан каталитик ациллаш натижасида 1-ацил-2-метилнафталинлар ҳосил бўлиши аниқланган [20].

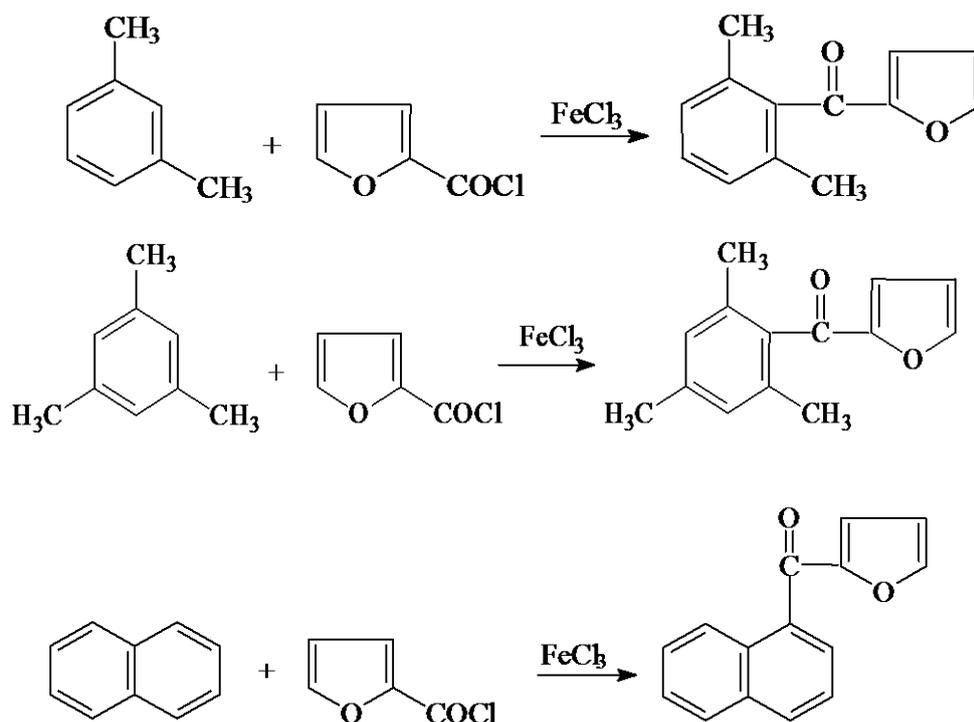


Флуаренни [37] бензоиллаш ва п-нитробензоиллаш реакциялари Fe, ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> ларнинг каталитик миқдори иштирокида, шунингдек катализаторсиз ациллаш мумкинлиги туғрисидаги маълумотлар келтирилган. Катализаторсиз реакциялар 190-210<sup>0</sup>С ҳароратда бориши кўрсатилган. Реакциялар натижасида 2-ацил- ва 2,7-диацилфлуаренлар ҳосил бўлиши аниқланган .



Шуни таъкидлаш керакки, арилфурилкетонларни синтез қилишда турли хил ароматик бирикмаларни (толуол, анизол, м-ксилол, мезитилен ва нафталин) фурилхлорид билан FeCl<sub>3</sub> нинг кам миқдори иштирокида ациллаш реакцияларидан ҳам фойдаланиш мумкинлиги туғрисидаги маълумотлар келтирилган [38].



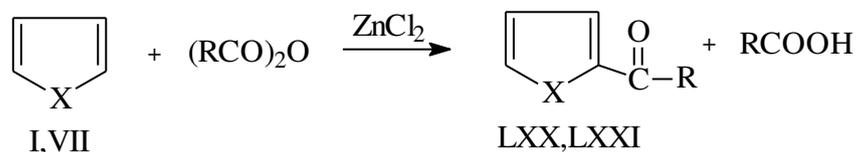


Адабиётлардаги маълумотлар таҳлили шуни кўрсатдики, ароматик бирикмаларни катализаторларнинг кам миқдори иштирокидаги реакциялари кенг ўрганилган. Ациллаш реакцияларида ишлатиладиган катализаторларнинг фаоллик қатори топилган. Гетероҳалқали бирикмалар қаторида катализаторларнинг кам миқдори иштирокидаги ациллаш реакциялар билан танишиш муҳим аҳамият касб қилади.

## 1.2. Гетероҳалқали бирикмаларни ациллаш реакциялари

Бу билимда биз гетероҳалқали бирикмаларни катализаторлар иштирокида ациллаш реакцияларига баъишланган маълумотларни келтириб ўтаимиз.

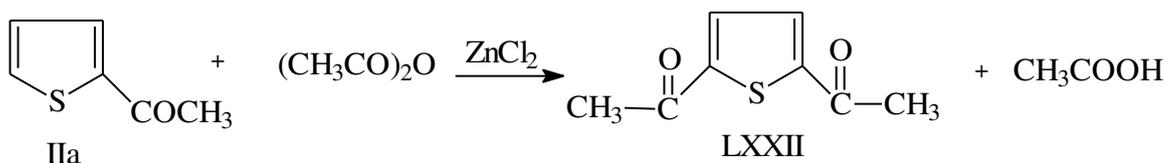
Америкалик олимлар фуран ва тиофенни  $ZnCl_2$  нинг оз миқдори иштирокида сирка ва бензой кислоталарининг ангидридлари билан реакцияларини ырганишиб, тегишли 2-ацилфуранлар (1) ва 2-ацилтиофенларни (2) юзори унум билан олишган [39].



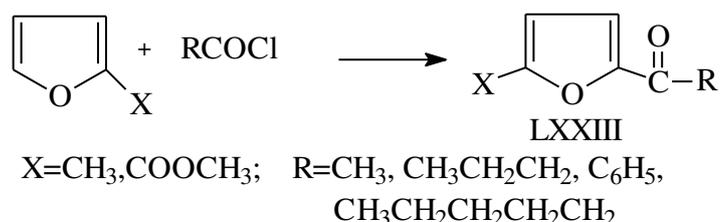
LXX X=O, R=CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

LXXI X=S, R=CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

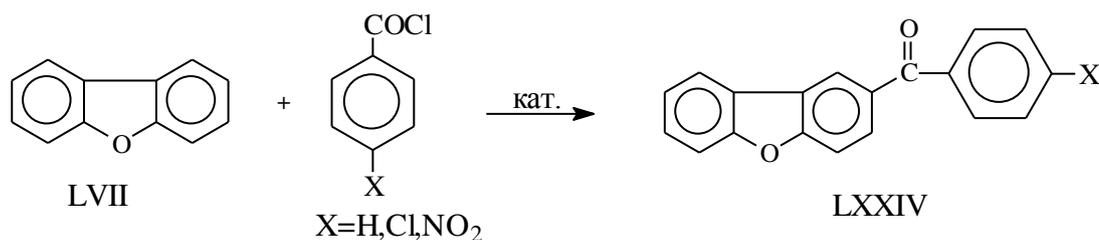
Кейинги ацетиллаш реакциясига фақат 2-ацетилтиофен (LXXI) киришган ва паст унум билан (9%) 2,5-диацетилтиофен (LXXII) шосилтилинган [39].



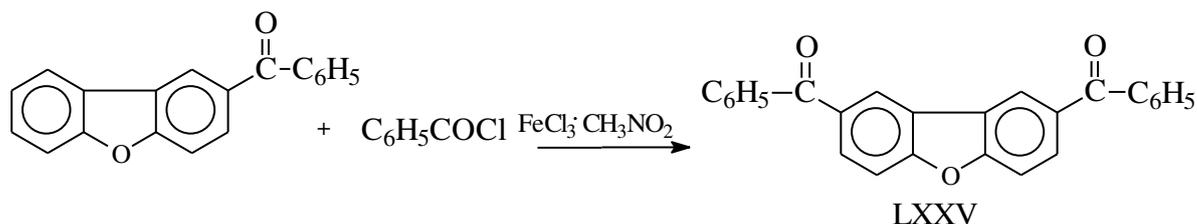
2-Метилфуран ва 2-фуранкарбон кислотасининг метил эфирини Fe, FeCl<sub>3</sub> нинг оз ми=дори иштирокида сирка, ёл, каприл [40] ва бензой [41] кислоталарнинг хлорангидридлари билан реакциялари ырганилиб, тегишли 5-ацилшосилалар (LXXIII) яхши унум билан (28-73 %) олинган.



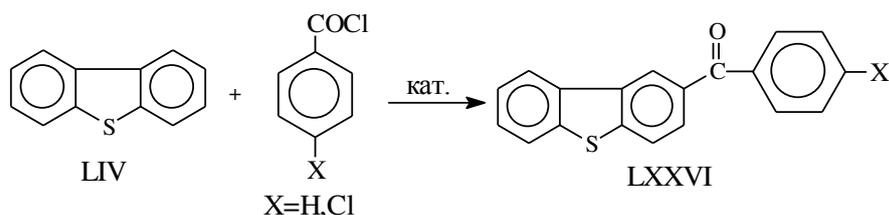
Фуран ва тиофеннинг дибензошосилалари – дибензофуран ва дибензотиофен шам каталик ациллаш реакцияларига киришади. Масалан, дибензофуран бензой кислота хлорангидридлари билан катализаторларнинг оз ми=дори иштирокида реакцияга киришиб, тегишли 3-ацилдибензофуранлар (LXXIV) шосил =илган [42].

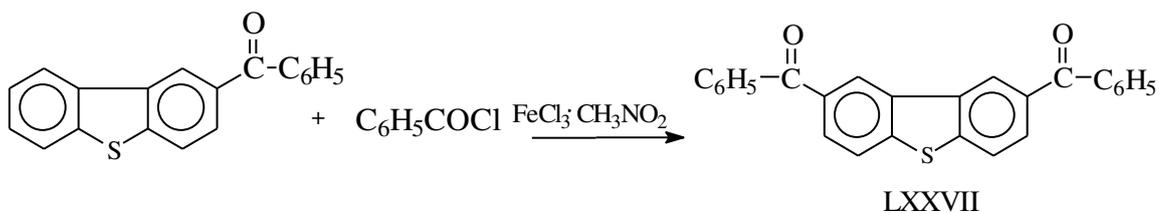


Навбатдаги бензоиллаш реакциясига фа=ат 3-бензоилдибензофуран FeCl<sub>3</sub> нинг нитрометан билан комплекси иштирокидагина киришиб, 1,6-дибензоилдибензофуран (LXXV) шосил =илган [42].

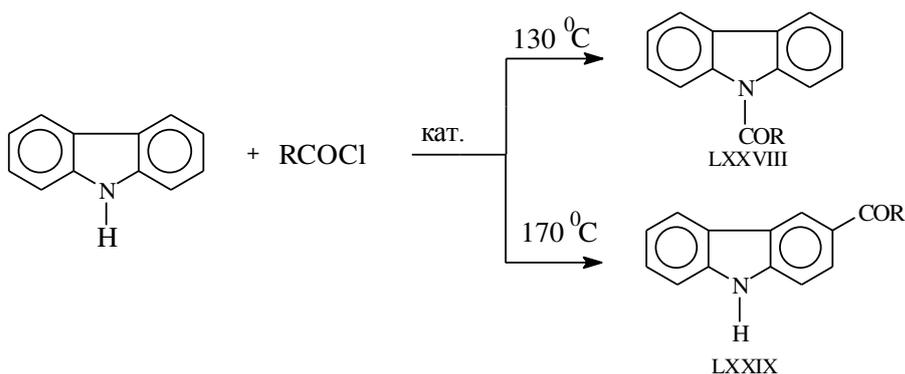


Дибензотиофенни FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, темир ацетил-ацетонати (ТАА) иштирокида бензоиллаш ва *n*-хлорбензоиллаш натижасида шам худди шундай натижалар олинган [43].

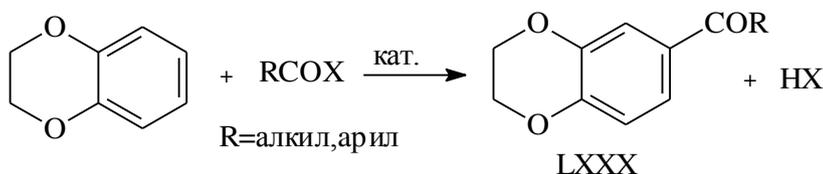




Дибензофуран ва дибензотиофеннинг азотли аналоглари—карбазолни ациллаш реакциялари натижасида ызгача натижа олинган. Дибензофуран ва дибензотиофенни ациллаш шароитида [42,43], яъни 130<sup>0</sup>С да у 9-ацилщосилаларни (LXXVIII) [44,45], шарорат 170<sup>0</sup>С га кытарилганда [45] эса яхши унум билан тегишли 3-ацил-карбазолларни (LXXIX) щосил иланган.

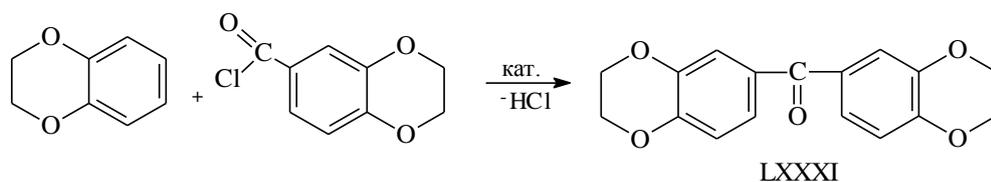


+Н.Ащмедов ва А.Х.Бердиуловлар томонидан [46] бензо-1,4-диоксанни алифатик ва ароматик карбон кислоталар хлор-ангидридлари билан FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O щамда ZnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O катализатор-ларининг оз ми=дори иштирокидаги реакциялари ырганилган ва ю=ори унум билан 6-ацилщосилалар (LXXX) синтез иланган.

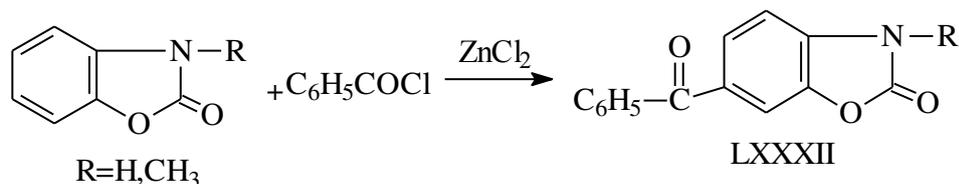


Муаллифлар [47] бензо-1,4-диоксанни ра=обатли ароиллаш реакцияларини 4,7·10<sup>-3</sup> мол ZnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O иштирокида ырганиб, турлича алмашган бензоилхлоридларнинг =уйидаги нисбий реак-цион фаоллиги =аторини ани=лашган: 3-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl > 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl > 2-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl > 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl > 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl > 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl > 2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl > 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl.

Улар бензо-1,4-диоксаннинг фенил щал=асини 6-бензо-1,4-диоксанилкарбон кислота хлорангидриди билан ациллаб, 6,6`-ди(бензо-1,4-диоксанил)кетон (LXXXI) олиш усулини кырсатиш-ган [48]:



Бензазолин-2-онларнинг вакили былмиш бензоксазолин-2-онларни  $2,5 \cdot 10^{-2}$  мол  $ZnCl_2$  иштирокида бензоиллаш  $200-210^{\circ}C$  да ырганилиб, тегишли 6-бензоилбензоксазолин-2-онлар (LXXXII) ю=ори унум билан олинган [49].



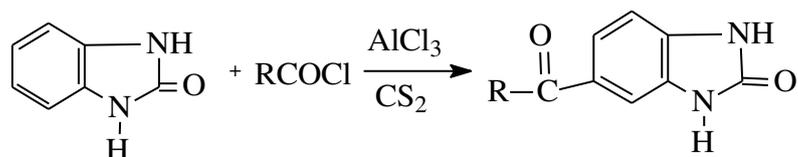
Бензоксазолин-2-онларни алмашинган бензоилхлоридлар билан  $1 \cdot 10^{-2}$  мол  $ZnCl_2$  иштирокидаги реакциялари натижасида эса тегишли 6-ароилбензоксазолин-2-онлар (LXXXIII) синтези амалга оширилган [50].



Адабиётлардаги маълумотлар таҳлили шуни кўрсатдики, бензимидазолин-2-онлар Фридел-Крафтс реакцияси шароитларида кислоталар хлорангидридлари билан таъсирлашиш хоссасига эга.

Бензимидазолин-2-онни ацетилхлорид ва н-бутироилхлорид билан  $AlCl_3$  иштирокидаги таъсири натижасида 5-ацетил- ва 5-бутироилбензимидазолин-2-онлар юкори унум билан олинган [51].

Кларк ва Пессолано томонидан юкорида қайд қилинган усулда бензимидазолин-2-онни бошқа алифатик карбон кислоталарнинг хлорангидридлари билан реакциялари ўрганилиб, тегишли 6-ацилбензимидазолин-2-онлар олинган [52].

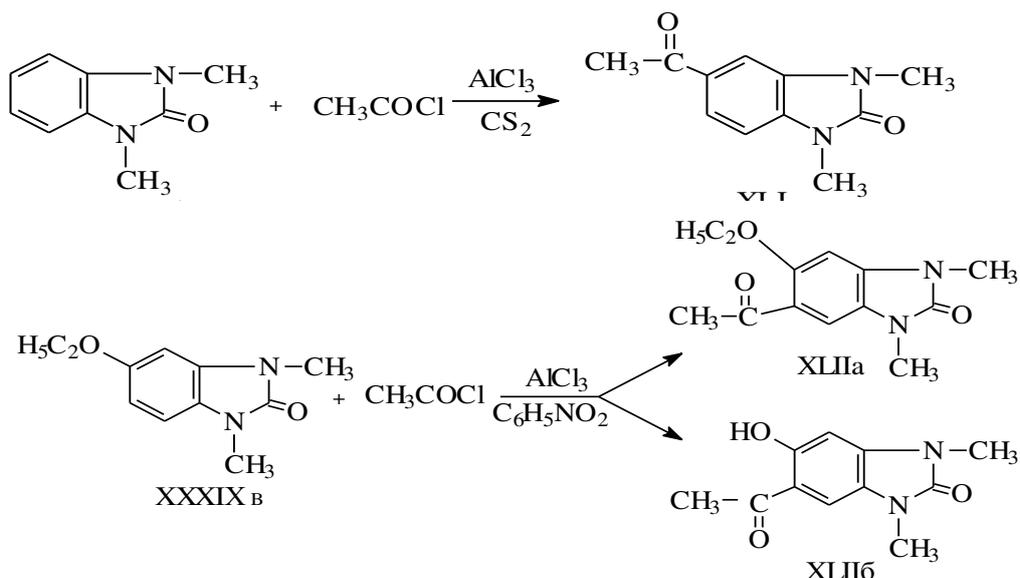


R=CH<sub>3</sub>(а), н-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>(б), н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>(в), изо-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>(г),  
н-С<sub>7</sub>Н<sub>15</sub>(д), н-С<sub>13</sub>Н<sub>27</sub>(е)

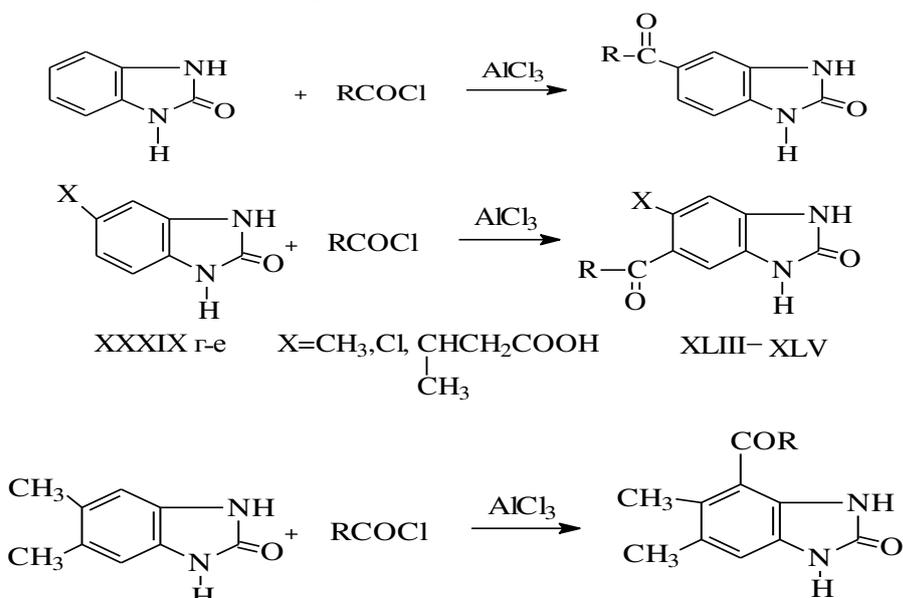
1,3-Диметилбензимидазолин-2-он ва 1,3-диметил-5-этоксibenзимидазолин-2-онларни ацетиллаш реакцияси А.В.Елцов ва И.М.Гинзбург томонидан 3 мол  $AlCl_3$  иштирокида ўрганилган [53]. Улар 1,3-диметилбензимидазолин-2-онни ацетиллашни [51,52] ишлар шароитида олиб боришди ва 61% унум билан 5-ацетил-1,3-диметилбензимидазолин-2-он олишга муваффақ бўлишган.

1,3-Диметил-5-этоксibenзимидазолин-2-оннинг ацетиллаш реакцияси нитробензолда олиб борилган ва реакция маҳсулотлари ҳароратга қараб ўзгариши аниқланган. Реакция  $0^{\circ}C$  да олиб борилса, 5-этоксiben-6-ацетил-1,3-дими-тилбензимидазолин-2-он,  $90^{\circ}C$  да эса 5-гидрокси-6-ацетил-1,3-диметилбензимидазолин-2-он ҳосил бўлиши кўрсатилган, бунда юкори

хароратда  $\text{AlCl}_3$  таъсирида 5-этокси-6-ацетил-1,3-диметилбензимидазолин-2-ондан этил гуруҳ ажралиб кетган [53].

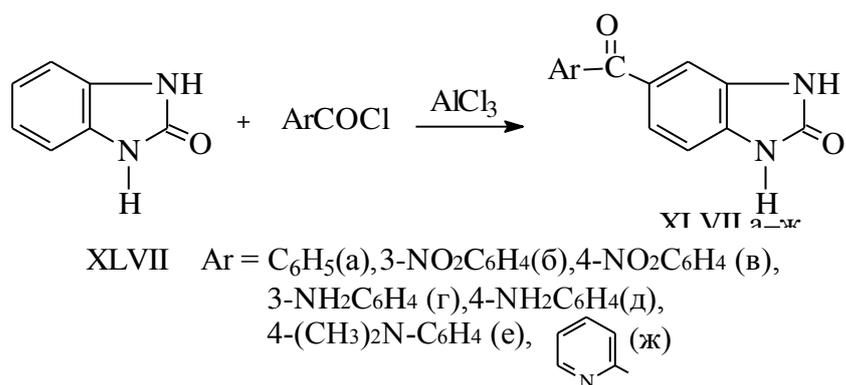


Бензимидазолин-2-он қаторида янги биологик фаол моддалар топиш мақсадида Ч.Ш.Қодиров ва С.С.Халиков томонидан 5-метилбензимидазолин-2-он, 5-хлорбензимидазолин-2-он, 5-[1-метил-2-карбокси(этил)] бензимидазолин-2-он ва 5,6-диметилбензимидазолин-2-онларни сирка, хлорсирка, пропион, н-ёғ ва н-валериан кислоталарининг хлорангидридлари билан  $\text{AlCl}_3$  иштирокидаги реакциялари (дастлабки моддаларнинг моляр миқдори 1:2:4 нисбатда, реакция вақти 1 соат) тетрахлорэтиленда ўрганилган [54]. Муаллифларнинг таъкидлашича, 5-алмашинган бензимидазолин-2-онларда ацил гуруҳ бензимидазолин-2-оннинг 6-ҳолатига, 5,6-диалмашинган бензимидазолин-2-онларда эса унинг 4-ҳолатига кирган.



Фармокологик фаол моддалар топиш мақсадида Ю.А.Розин ва ҳаммуаллифлари [55] томонидан бензимидазолин-2-онни ароматик ва гетероҳалқали кислоталар хлорангидридлари билан  $\text{AlCl}_3$  ва ҳамкатализаторлар

иштирокидаги реакциялари ўрганилиб, тегишли 5-ароилбензимидазолин-2-онлар синтез қилинган.



Ҳосил бўлган моддалар 2 моль AlCl<sub>3</sub> иштирокида нитробензолда 70-100<sup>0</sup>С да тегишли равишда 47, 73 ва 80% унум билан олинган бўлса, 5-(3`-аминобензоил) бензимидазолин-2-он учун 7 моль AlCl<sub>3</sub> сарфланган.

Адабиётлар шарҳидан кыриниб турибдики, ароматик бирик-маларни металлар, металларнинг галогенидлари ҳамда уларнинг органик бирикмалар билан комплексларининг оз ми=дори ишти-рокида ациллаш реакциялари жуда кенг ырганилган. Лекин ушбу реакциялар шозирги кунгача гетерошал=али бирикмалар мисолида кам ырганилганлигича =олиб келмо=да.

### 3-БОБ. ТАЖРИБАЛАР ҚИСМИ

Моддаларнинг ИҚ - спектрлари «Перкин-Элмер» фирмасининг Spectrum GX Фурье спектрометрида КВг таблеткасида олинган.

Масс-спектрлар MS-30 (Kratos) спектрометрида ион манбасига намуна бевосита киритиш йўли билан олинди (ионлантирувчи электронларнинг энергияси 70 эВ, ион манбасининг ҳарорати 250<sup>0</sup>С, намуна киритиш тизимининг ҳарорати 200<sup>0</sup>С).

ЯМР <sup>1</sup>Н-спектрлари UNITY 400<sup>+</sup> plus (Varian) спектрометрида DMSO, CD<sub>3</sub>OD, D<sub>2</sub>O эритувчиларида олинди, ички стандарт тераметилсилан (ТМС).

Реакциялар боришини ва моддаларни тозалигини юпқа қатламли хроматография усули ёрдамида назорат қилинди. R<sub>f</sub> қийматлари «Sorbfil» (Россия) ва «Whatman<sup>®</sup> UV-254» (Германия) пластинкалари ёрдамида аниқланди. Элюент – бензол : ацетон 5:1, очувчи–йод буғлари ёки 1 г KMnO<sub>4</sub>+4 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 96 мл дистилланган сув.

Синтез қилинган моддаларнинг суяқланиш ҳарорати «Boetius» (Германия) ва «MEL-TEMP» (США) асбобларида аниқланди. Барча фойдаланилган моддаларнинг тавсифлари адабиётда келтирилганларига мос келади.

#### Хиназолин-2,4-дионни синтези

**Хиназолин-2,4-дион (1).** Юмалоқ тубли колбага 20,55 г (0,15 моль) антранил кислота ва 11,2 г (0,2 моль) мочевино ховвончада эзилган аралашмаси солиниб 200-210 °С да мой ҳаммомида 4 соат мобайнида қиздирилди. Сўнгра аралашма совитилиб унга 10 % ли NaHCO<sub>3</sub> эритмаси солинди. Тушган чуқма филтрланиб 5% ли NaOH да эритилди 30 г активланган кумир солиб қайнатилди ва филтрланди. Совутилган филтратга рН 3-4 оралигига келгунча 10% ли HCl кислота эритмаси куйилди, тушган чуқма филтрланди ва нейтрал мухитгача сув билан ювилди, қуритилди, 75% ли сирка кислота билан қайта кристалланди ва 20,65 г (85 %) хиназолин-2,4-дион (1) олинди, суяқланиш ҳарорати 350-352 °С. R<sub>f</sub>= 0.40. C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Адабиётда келтирилган суяқланиш ҳарорати 360°С [ ].

#### 1-Метилхиназолин-2,4-дионни синтези

**1-Метилхиназолин-2,4-дион (2).** Юмалоқ тубли колбага 15,1 г (0,1 моль) N-метилантранил кислота ва 40 мл 50% ли сирка кислота эритмасидан куйилди ва аралаштириб турган холда 9,1 г (0,14 моль) натрий цианат кристаллари солинди. Реакцион аралашманинг ҳарорати 40 °С ушлаб турилган холда 60 г (1,5 моль) NaOH кристаллари солиниб, 75 °С да 4 соат мобайнида қиздирилди. Хосил бўлган чуқма филтраб олинди ва 200 мл қайноқ сувда куйилди. Совутилган филтратга рН 1-2 оралигига келгунча сульфат кислота куйилди, тушган чуқма филтрланди ва нейтрал мухитгача сув билан ювилди, қуритилди, 50% ли сирка кислота билан қайта кристалланди ва 14,7 г (84 %) 1-метилхиназолин-2,4-дион (2) олинди, суяқланиш ҳарорати 276-278 °С. R<sub>f</sub>= 0.42. C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Адабиётда келтирилган суяқланиш ҳарорати 277-279 °С [ ].

#### 1,3-ДИМЕТИЛХИНАЗОЛИН-2,4-ДИОННИ СИНТЕЗИ

##### 1,3-Диметилхиназолин-2,4-дион (3).

**А усул.** 1.62 г (0.01 моль) хиназолин-2,4-дион (1) ва 4 г (0.1 моль) NaOH нинг 40 мл сувдаги эритмасига 3.78 г (0.03 моль) диметилсульфат қўшилди. Аралашма 60°С ҳароратда 6 соат давомида қиздирилди. Сўнгра совитилди ва ҳосил бўлган чуқма филтрланди, нейтрал мухитгача ювилди, қуритилди, бензолдан қайта кристалланди ва 1.16 г (61%) маҳсулот (3) олинди, суяқланиш ҳарорати 166-168°С. R<sub>f</sub>=0.46 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. адабиётда келтирилган суяқланиш ҳарорати 167-168°С [ ].

**Б усул.** 1.62 г (0.01 моль) хиназолин-2,4-дион (1), 4 г (0.1 моль) NaOH нинг 40 мл сувдаги эритмаси, 1.28 г (0.004 моль) тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ) ва 40 мл бензол аралашмасига 3.78 г (0.03 моль) диметилсульфат қўшилди. Реакцион аралашма аралаштирилган холда 60°С гача кўтарилди ва шу ҳароратда 6 соат ушланди. Органик қатлам ажратилди, сув билан нейтрал мухитгача ювилди, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> билан қуритилди, бензол

хайдалди, қолдиқ бензолдан қайта кристалланди ва 1.69 г (89%) маҳсулот (**3**) олинди, суюқланиш ҳарорати 166-168°C.  $R_f=0.46$ . Адабиётда келтирилган суюқланиш ҳарорати 167-168°C [ ].

**6-Бензоилхиназолин-2,4-дион (7) синтези.** Туби думалок уч огизли колбага 1.62 г (0.01 моль) хиназолин-2,4-дион (**1**), солиб устига 2.1 г (0.015 моль) бензоилхлорид (**4**) ва 0,027 г (0,0001 моль)  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  катализатори кўшилиб 15 мл нитробензол куйилди. Сўнгра реакция аралашма 200-210°C да HCl ажралиши сусайгунча 4 соат давомида аралаштиригичда аралаштирилди. Реакция тугагач, реакция аралашма хона ҳароратигача совитилди ва сув билан, сўнгра 5%ли  $NaHCO_3$  эритмаси билан ишланди. Чукма филтраб олинди, қуритилди ва этанолда қайта кристаллантирилди. 1,43 г (54%) **9** маҳсулот олинди, суюқланиш ҳарорати 325-326°C.  $R_f=0.44$   $C_{15}H_{10}N_2O_3$ .

ИК-спектр, ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1670 (6-CO), 1700 (4-CO), 1715 (2-CO), 3200 (1-NH), 3090 (3-NH).

Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО), ( $\delta$ , м.д., J/Гц): 11.87 (1H, с, Н-3); 9.51 (1H, с, Н-1); 8.18 (1H, д,  $J_{5,7}=1.7$ , Н-5); 8.05 (1H, дд,  $J_{7,5}=1.7$ ,  $J_{7,8}=8.5$ , Н-7); 7.62 (1H, д,  $J_{8,7}=8.5$ , Н-8); 7.45 (5H, м,  $C_6H_5$ ).

Масс-спектр, (m/z, %):  $M^+$ : (266, 27), 189 ( $M-C_6H_5$ )<sup>+</sup>, 161 ( $M-C_6H_5CO$ )<sup>+</sup>, 146 ( $M-C_6H_5CONH$ )<sup>+</sup>, 146 ( $M-120$ )<sup>+</sup>.

Ушбу усулда бошқа 6-ароилхиназолин-2,4-дионлар (**8-15**) синтези амалга оширилди. Синтез қилинган **8-15** бирикмаларнинг айрим физик-кимёвий катталиклари 2-жадвалда келтирилган.

## Хулосалар

1. Хиназолин-2,4-дионлар қаторида электрофил алмашиниш реакциялари бўйича мунтазам тадқиқотлар олиб борилди. Хиназолин-2,4-дионларни ароматик кислота хлорангидридлари билан кам миқдор катализатор  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  иштирокида ациллаш реакциялари ўрганилиб, 6-ароилхиназолин-2,4-дионларнинг синтези амалга оширилди.
2. Хиназолин-2,4-дионларни ациллашда ароматик халкага электроноакцептор гуруҳ ( $CH_3$ ,) киритилганда 6-ароилхиназолин-2,4-дионларни унуми камайиши, электронодонор гуруҳ ( $NO_2$ ,) киритилганда ортиши кузатилди.
3. Синтез қилинган 6-ароилхиназолин-2,4-дионларнинг тузилиши ИК, ЯМР  $^1H$  спектроскопия, масс-спектрометрия ва элемент анализи билан тасдиқланди.

## ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

1. Ахмедов +.Н., Ёылдошев Х.Й. Органик кимё усуллари. -Т.: Университет. 1993. II. С.3-35.
2. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Пер. с англ. -М.: Химия. 1981. Т.2. -455 с.
3. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. -М.: Мир. 1973. С.228-318.
4. Цукерваник И.П. Исследования в области алкилирование ядра ароматических соединений. -Е.: Ереванский ун-т. 1955. -115 с.
5. Абдурасулева А.Р., Ахмедов К.Н., Уринов Х. Алкилирование фенолов и их эфиров // Журн. орг. химии. 1972. Т.8. №1. С.134-136.
6. Томас Ч. Безводный хлористый алюминий в органической химии: Пер. с англ. -М.: ИЛ. 1949. -999 с.
7. Несмеянов Н.А., Несмеянов А.Н. Начало органической химии. В 2-х т. - М.: Химия. 1970. Т.2. С.149-162
8. Лебедев Н.Н. О механизме каталитического действия хлористого алюминия. II. Строение комплексов с галоидангидридами, кетонами и другими кислородными соединениями // Журн.общ.химии. 1966. Т.21. С.1788-1794.
9. Юлдашев Х.Ю. Ацилирование ароматического ядра в присутствии малых количеств ( $1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-4}$  моль) катализаторов: Дисс.докт.хим.наук. – Ташкент. 1983. -355 с.
10. Земзина И.Н., Цукерваник И.П. О механизме ацилирования в присутствии малых количеств  $FeCl_3$  (Бензоилирование неролина) // Журн. орган. химии. 1996. Т.2. № 4. С.697-701.
11. Цукерваник И.П., Вебер Н.В. Ацилирование ароматических соединений. Сравнительная активность галогенидов металлов при использовании их в каталитических количествах // ДАН СССР. 1968. Т.180. №4. С.892-893.
12. Вебер Н.В., Цукерваник И.П. Относительная активность бензоилхлоридов при ацилировании анизолы с малыми количествами хлорного железа // Журн. орган. химии. 1996. Т.5. №1. С.116-118
13. Ray A.C., Dutt S. Aluminium powder as a Synthetic reagent // J.Indian. Chem.Soc. 1928. V.5. P.103-110.
14. Charkraborty S.N., Dutt S. Use of chromium powder in organic syntheses // J. Indian. Chem. Soc. 1928. V.5. P.513-518.
15. Lal J.B., Dutt S. Uranium powder as a Synthetic reagent // J. Indian. Chem. Soc. 1935. V.12. P.389-393.
16. Цукерваник И.П. Ацилирование ядра ароматических соединений в присутствии металлов // ДАН СССР. 1958. Т.120. №4. С.809-811.
17. Цукерваник И.П., Вебер Н.В. Бензоилирование анизолы и м-ксилолы в присутствии порошков металлов // ДАН УзССР. 1968. № 4. С.27-28.
18. Цукерваник И.П. Железный порошок как катализатор реакций алкилирования и ацилирования // ДАН УзССР. 1959. №2. С.36-39.

19. Цукерваник И.П., Вебер Н.В., Яничкин Л.П. Ацилирование ароматических соединений в присутствии металлических катализаторов. Бензоилирование нафталина // Узб. хим. журн. 1961. № 4. С.58-63.
20. Цукерваник И.П., Ким Х., Курбатова А.С. Ацилирование ароматических соединений. VI. Ацетилирование и бензоилирование 2-метоксинафталина и ацетофенона в присутствии железа и хлорного железа // Журн. общ. химии. 1963. Т.33. №1. С.234-237.
21. Цукерваник И.П., Шадиева Ф.Х. Ацилирование ароматических соединений в присутствии металлов. Бензоилирование дифенила *o*- и *p*-ксилолов // Узб. хим. журн. 1961. №2. С.60–62.
22. Цукерваник И.П., Вебер Н.В. Ацилирование ароматических соединений. Бензоилирование анизола в присутствии вольфрама и шестихлористого вольфрама // ДАН УзССР. 1966. №2. С.32-34.
23. Цукерваник И.П., Вебер Н.В. Ацилирование ароматических соединений. Сравнительная активность галогенидов металлов при использовании их в каталитических количествах // ДАН СССР. 1968. №4. Т.180. С.892–893.
24. Hawke D.L., Steigman J. Reactions of some Lewis Acids with a Series of simple Basic Indicators in Aprotic Solvents // Anal. Chem. 1954. V.26. P.1989 – 1992.
25. Tsuji J., Nogi T., Morikawa M. Organic syntheses by Means of Noble Metal Compounds. XVIII. Friedel–Crafts Reaction Catalyzed by Rhenium Pentachloride // Bull. Chem. Soc. Japan. 1966. V.39. P.714-716.
26. Jensen F.R., Brown H.C. Effect of various Friedel–Crafts Catalysts on the Rates and Kinetics of the Reactions of Benzoyl Chloride with Aromatics // J. Am. Chem. Soc. 1958. V.80. P.3039-3047.
27. Цукерваник И.П., Агзамова К.Д., Сидорова Н.Г., Юлдашев Х.Ю. Бензоилирование толуола и этилбензола // Узб.хим.журн.–1970.–№6.–С.50-52.
28. Цукерваник И.П., Вальникова П.Ю. Ацетилирование анизола и фенетола // ДАН УзССР. –1967. -№10. –С.34-35.
29. Леонтьева Л.И., Юлдашев Х.Ю. Сидорова Н.Г. Синтез триметилбензофенонов // Журн.орг.химии.-1977.-Т.13.-№10.-С.2178-2180.
30. Фарберов М.И., Миронов Г.С., Тимошенко Г.Н., Устинов В.А., Москвичев Ю.А. Явление онкуретного ингибирования в реакциях бензоилирования и сульфирования *o*-ксилола в присутствии небольших количеств хлорного железа // Кинетика и катализ.–1974.–Т.15.-№1. –С.82-85.
31. Леонтьева Л.И., Цукерваник И.П. Ацилирование ароматических соединений в присутствии небольших количеств цинка // Узб.хим.журн.-1967.-№6.-С.44-46.
32. Юлдашев Х.Ю. Ацилирование мезитилена *p*-замещенными бензоилхлоридами // Журн.орг.химии.-1977. Т.13. №11.С.2369-2372.
33. Абдушукуров А.К., Юлдашев Х.Ю., Сидорова Н.Г. Хлорацетилирование хлортолуолов // Журн.орг.химии. –1977. –Т.13. № 10. –С 2169-2171.
34. Юлдашев Х.Ю. Ацилирование хлоранизолов // Журн.орг.химии. –1980. –Т.16.-№9.-С.1893-1895.

35. Цукерваник Г.И., Юлдашев Х.Ю. о-Толуилирование дифенила и дибензила // ДАН УзССР. –1981. -;5. –С.45-47.
36. Юлдашев Х.Ю., Цукерваник И.П. Панекина Т.В. Ацилирование I,I-дифенилэтана п-замещенными бензоилхлоридами // ДАН УзССР. –1979. -№8. –С.47-48.
37. Сидорова Н.Г. Бобокова А.И. Цукерваник И.П. Бензоилирование и п-нитробензилирование флуорене // Журн. орган. химии. –1968. –Т.4. -№9. –С. 1658-1661.
38. Галустьян Г.Г., Цукерваник И.П. Фууроилирование ароматических соединений. // Журн. орган. химии. -1967. -Т.3. -№7. -С. 1259-1261.
39. Hartough H.D., Kosak A.I. Acylation Studies in the Thiophene and Furan Series. II. Zinc Chloride Catalyst // J. Am. Chem. Soc. 1947. V.69. №4. P.1012 –1013.
40. Галустьян Г.Г., Цукерваник И.П. Ацилирование производных фурана в присутствии железа и хлорного железа // Журн. общ. химии. 1964. Т.34. №5. С.1478–1480.
41. Галустьян Г.Г., Цукерваник И.П. Бензилирование и бензоилирование фуранкарбонowego эфира // ДАН УзССР. 1963. №1. С.26–29.
42. Хайитбоева Л.Г., Сидорова Н.Г., Юлдашев Х.Ю. Ацилирование дибензофурана пара-замещенными бензоилхлоридами // Хим. гетеро-цикл. соедин. 1977. №7. С.894–896.
43. Хайитбоева А.Г., Юлдашев Х.Ю., Сидорова Н.Г. Бензоилирование и п-хлорбензоилирование дибензотиофена // Хим.гетероцикл.соедин. 1978. №5. С.620–621.
44. Хайитбоева А.Г., Юлдашев Х.Ю. Хлорацелирование карбазола и синтеза на основе 9 – хлорацетилкарбазола // ДАН УзССР. 1986. №4. С.35–36
45. Юлдашев Х.Ю., Сидорова Н.Г., Хаитбоева Л.Г. Ацилирование азотистых гетероциклических соединений в присутствии малых количеств катализаторов. –М.: 1973. 6с. –Деп. в ВИНТИ 03.05.73. №5848-73.
46. Ахмедов +.Н., Берди=улов А.Х. Бензодиоксан–1,4 ни хлорангидридлар билан ациллаш // ТошДУ нинг 75–йиллигига баишлаб ытказилган илмий анжуман тезислари тыплами. –Тошкент, 1995. б.3
47. Бердикулов А.Х., Ахмедов К.Н. Ацилирование бензодиоксана – 1,4 хлорангидридами ароматических кислот в присутствии малых количеств катализаторов // Хим. природ.соедин. 1998. Спец.вып. С.88-89
48. Бердикулов А.Х. Изучение реакции алкилирования и ацилирования бензо–1,4–диоксана: Дисс. канд. хим. наук. –Тошкент. 2000. –110 с.
49. Мухамедов Н.С., Тауметова Ш.Г., Алиев Н.А. Бензоилирование 2–бензоксазолинонов в присутствии малых количеств хлористого цинка // Журн. орг. химии. 1991. Т.27. №4. С.880–881.
50. Мухамедов Н.С., Кристаллович Э.Л., Плугарь В.Н., Гиясов К., Алиев Н.А., Абдуллаев Н.Д. Каталитическое ацилирование бензоксазолин-2-онов в присутствии хлористого цинка // Хим.гетероцикл.соедин. 1994. №8. С.1136-1138.
51. Vaughan J.R., Blodenger J. Synthesis of compounds related to epihephrine // J. Chem. Soc. 1955. V.77. P.5757-5760.

52. Clark R.L., Pessolano A.A. Synthesis of some substituted benzimidazolones // J. Am. Chem. Soc. 1958. V.80. P.1657-1662.
53. Ельцов А.В., Гинзбург И.М. Исследования в области имидазола // Журн. общ. химии. 1964. №5. С.1624–1633
54. Кадыров Ч.Ш., Халиков С.С. Ацилирование бензимидазолин–2-онов хлорангидридами жирных кислот по Фриделю–Крафтсу // Хим. гетероцикл. соедин. 1984. №6. С.808-811
55. Розин А.Ю., Дариенко Е.Д., Пучеказева Э.В. Синтез и свойства ароилпроизводных имидазолна–2 и бензимидазолна–2 // Хим. гетероцикл. соедин. 1968. №4. С.698–701.

## 2–БОБ. Хиназолин-2,4–дионларни ароматик кислота хлорангидридлари билан ациллаш

Фридель-Крафтс реакцияси буйича гетероҳалкали бирикмаларни ациллашда энг яхши каталитик самара кучли ( $\text{AlCl}_3$ ) ва уртача кучли ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$  ва бошқалар) Льюис кислоталарида намоён булади. Улар ацилловчи агентлар билан мустаҳкам донор-акцептор бог ҳосил қилганлиги туфайли ацилловчи агент карбонил гуруҳининг кутбилилиги ортади ва бунинг натижасида карбонил углеродидаги мусбат заряднинг ортишига олиб келади. Бу эса уз навбатида ароматик ва гетероциклик халқа томонидан буладиган нуклеофиль хужумни осонлаштиради.

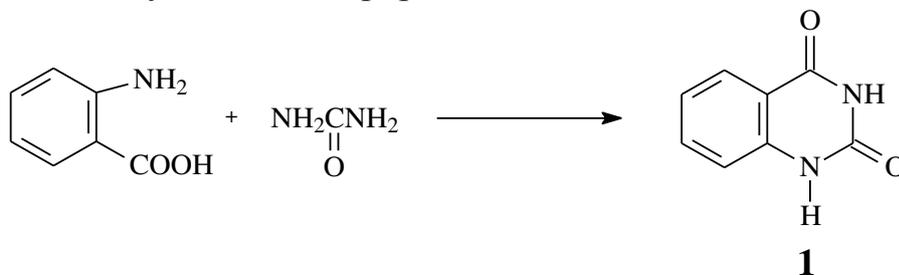
Фридель-Крафтс реакцияларида жараённинг бориши Льюис кислоталарининг ацилловчи агентларни фаоллаштириш ҳамда катализаторнинг реакция маҳсулоти билан мустаҳкам комплекс ҳосил қилиши билан боглик

Адабиётлардаги маълумотлар тахлили шуни курсатадики бензазолин-2-онларни Фридел-Крафтс буйича ациллаш реакциялари кенг урганилган, аммо уни олти аъзоли аналоги хиназолин-2,4-дионлар мисолида урганилмаган. Шунинг учун биз хиназалонларни реакцияларини урганиб, ушбу синф бирикмаларининг ацил ҳосилаларини синтезини содда ва қулай усулларини ишлаб чиқишни уз олдимизга мақсад қилиб қуйдик.

Бунинг учун зарур бўладиган дастлабки моддани қуйида келтирилган тартибда синтезини амалга оширдик.

### 2.1. Хиназолин-2,4–дионни олиниш усули

Хиназолин-2,4–дион антранил кислотани мочевина билан 1:1,5 моль нисбатда  $140-150\text{ }^\circ\text{C}$  ҳароратда қум ҳаммомида бир огизли қолбада қиздириш натижасида олинди. Реакция 6 соат давом эттирилди. Реакцион аралашма совутилгач 2%ли ишқор эритмаси билан ишланди, кейин филтрланди. Филтрдан утган ишқорли эритма хлорид кислота билан  $\text{pH}=1$  гача ишланди. Чукмага тушган хиназолин-2,4-дион (**1**) филтрлаб олинди ва нейтралгача ювилди, қуритилди суяқланиш ҳарорати  $350-352\text{ }^\circ\text{C}$ .

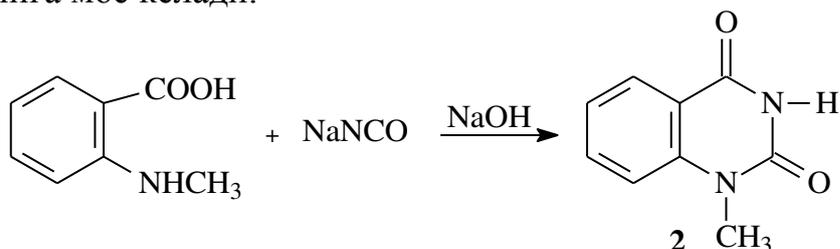


Синтез қилинган хиназолин-2,4-дионнинг физик-кимёвий константалари адабиётларда келтирилганига мос келади.

### 2.2. 1-Метилхиназолин-2,4-дионни олиниш усули

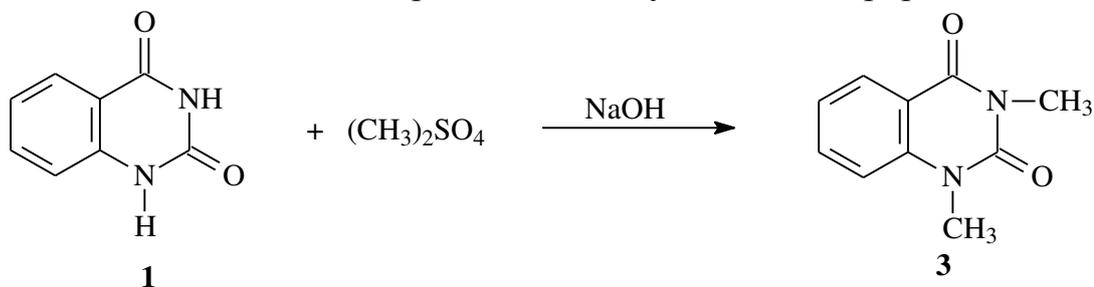
N-метилантранил кислотани ва натрий цианат билан 1:1,5 моль нисбатда ишкор эритмасида 70-75 °С хароратда кум хаммомида бир огизли колбада қиздириш натижасида олинди. Реакция 6 соат давом эттирилди.

Хосил бўлган чўкма филтрлаб олинди ва 200 мл қайноқ сувда қуйилди. Совутилган филтратга рН 1-2 оралигига келгунча сульфат кислота қуйилди, тушган чуқма филтрланди ва нейтрал мухитгача сув билан ювилди, қуритилди, 50% ли сирка кислота билан қайта кристалланди ва 14,7 г (84 %) 1-метилхиназолин-2,4-дион (**2**) олинди, суюқланиш ҳарорати 276-278 °С. Синтез килинган хиназолин-2,4-дионнинг физик-кимёвий константалари адабиётларда келтирилганига мос келади.



### 2.3. 1,3-Диметилхиназолин-2,4-дионни олиниш усули

Фридель-Крафтс буйича ациллаш реакцияларини амалга ошириш учун танланган 1,3-диметилхиназолин-2,4-дион (**3**) хиназолин-2,4-дионни (**1**) фазалараро алкиллаш усулида диметилсульфат билан алкиллаб олинди. Алкиллаш 60°С хароратда 6 соат давом эттирилди. Реакцион аралашма совутилгандан кейин тушган чуқма филтрлаб олинди ва нейтралгача ювилди, қуритилди ва бензолда қайта кристалланди, суюқланиш ҳарорати 166-168 °С.



Синтез килинган 1,3-диметилхиназолин-2,4-дион нинг физик-кимёвий константалари адабиётларда келтирилганига мос келади.

### 2.4. Хиназолин-2,4-дионни ароматик кислота кислота хлорангидридлари билан ациллаш

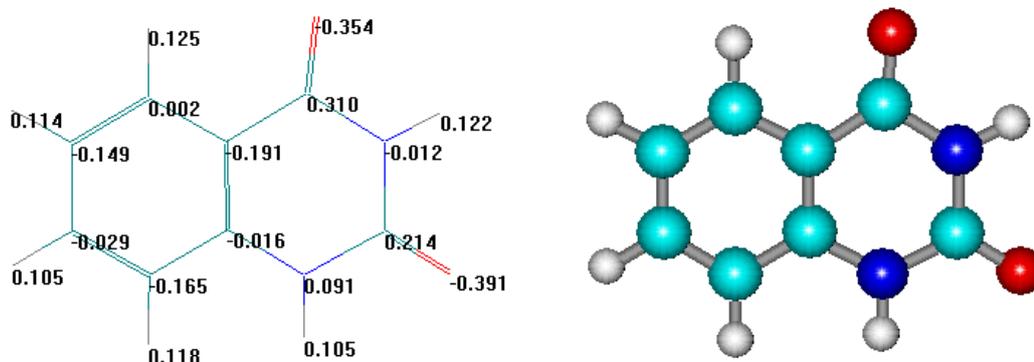
Хиназолин-2,4-дионларнинг кимёвий хоссаларини систематик урганиш ва улар каторида янги биологик фаол моддалар излаш мақсадида хиназолин-2,4-дион, 1-метилхиназолин-2,4-дион ва 1,3-диметилхиназолин-2,4-дионларни Фридель-Крафтс буйича ациллаш реакцияларини урганиш бизда кизиқиш уйғотди. Хиназолин-2,4-дионларни ароматик халқасини қайси ҳолатига ацил гуруҳини боришини урганиш учун дастлаб уни тузилишини HyperChem программаси ёрдамида квант-кимёвий ҳисоблашлар килинди. Килинган квант-кимёвий ҳисоблашлар натижасига кўра молекуладаги электрон зарядларнинг

тақсимланиши ва молекуланинг фазовий шакли қуйидагича тасвирга эга (1-расм).

Хиназолин-2,4-дионларни ароматик халкасини кайси ҳолатига ацил гуруҳини боришини урганиш учун дастлаб уни тузилишини HyperChem программаси ёрдамида квант-кимёвий ҳисоблашлар қилинди. Қилинган квант-кимёвий ҳисоблашлар натижасига кўра молекуладаги электрон зарядларнинг тақсимланиши ва молекуланинг фазовий шакли қуйидагича тасвирга эга (1-расм).

1-расм

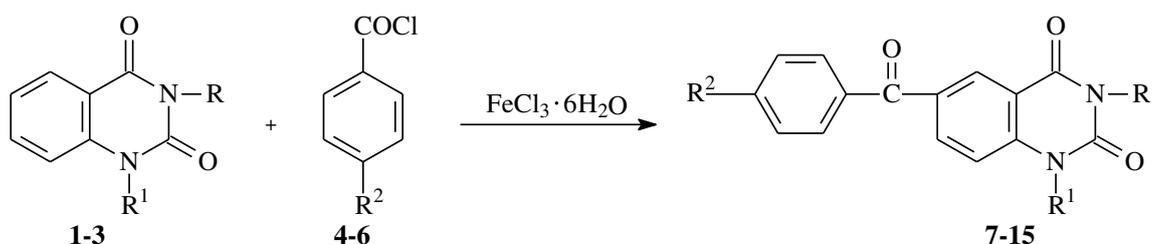
Хиназолин-2,4-дионни молекуласини квант-кимёвий ҳисоблашлар натижасига кўра молекуладаги электрон зарядларнинг тақсимланиши ва молекуланинг фазовий шакли



Хиназолин-2,4-дионни молекуласини квант-кимёвий ҳисоблашлар натижасига кўра молекуладаги электрон зарядларнинг энг куп тупланган жойи бу 6-ҳолатдир. Демак ацил гуруҳи 6-ҳолатга бориши керак. Буни амалда текшириш учун биз хиназолин-2,4-дионларни ароматик кислота хлорангидридлари билан реакцияларини ургандик.

хиназолин-2,4-дион, 1-метил-, 1,3-диметилхиназолин-2,4-дионларни (1,2,6) бензой, п-метил, п-метокси, п-бром- ва п-нитробензой кислоталар хлорангидридлари (12-16) билан катализаторлар иштирокида реакцияси нитробензолда 200-210<sup>0</sup>С да ўтказилди. Реакция натижасида тегишли 6-ароилхиназолин-2,4-дионлар (17-31) яхши унумлар билан олинди.

Хиназолин-2,4-дион, 1-метил-, 1,3-диметилхиназолин-2,4-дионларни (1-3) ароматик кислота хлорангидридлари бензоил хлорид (4), 4-нитробензоилхлорид (5) ва 4-метилбензоилхлорид (6) билан FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O иштирокида реагентларнинг I:II:FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O= 1:1,5:1·10<sup>-2</sup> моляр нисбатларида нитробензолда 200-210<sup>0</sup>С да 4 соат давомида қиздириш натижасида тегишли 6-ароилхиназолин-2,4-дионлар (7-15) синтезини амалга оширдик. Тадқиқот натижалари 1-жадвалда келтирилган.



**1** R=R<sup>1</sup>=H, **2** R=H, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, **3** R=R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>; **4** R<sup>2</sup>=H, **5** R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, **6** R<sup>2</sup>=NO<sub>2</sub>; **7** R=R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H;  
**8** R=R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>; **9** R=R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=NO<sub>2</sub>; **10** R=R<sup>2</sup>=H, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>; **11** R=H, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>;  
**12** R=H, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=NO<sub>2</sub>; **13** R=R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=H; **14** R=R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>; **15** R=R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=NO<sub>2</sub>

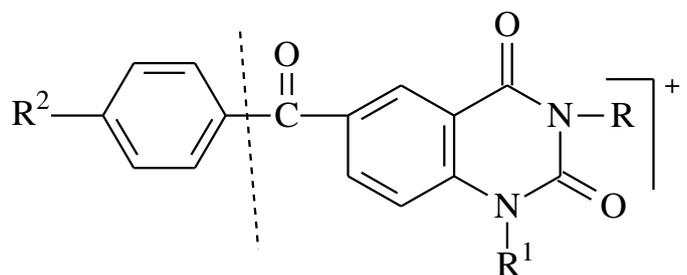
**1-жадвал.**

**6-Ароилхиназолин-2,4-дионларнинг (7-15) айрим физик-кимёвий тавсифлари**

Бирикма	Брутто-формула	Масс-спектр, [M <sup>+</sup> ] m/z, %	R <sub>f</sub> (бен.:сп. -5:1)	Т.пл., °С, Кайта кристаллаш учун эритувчи	Унуми, %
<b>7</b>	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	266 (27)	0,44	325-326 (этанол)	54
<b>8</b>	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	280 (37)	0,42	338-339 (этанол)	45
<b>9</b>	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	311 (36)	0,47	298-300 (этанол)	76
<b>10</b>	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	280 (41)	0,45	302-304 (этанол)	62
<b>11</b>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	294 (61)	0,43	307-308 (этанол)	51
<b>12</b>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	325 (54)	0,48	310-311 (этанол)	82
<b>13</b>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	294 (100)	0,52	191-192 (бензол)	68
<b>14</b>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	308 (86)	0,49	140-141 (бензол)	55
<b>15</b>	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	339 (77)	0,57	240-241 (этанол)	86

Синтез қилинган 6-ароилхиназолин-2,4-дионларнинг (7-15) тузилиши ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия усуллари ва элемент анализ билан тасдиқланди. Уларнинг ИК-спектрларида 6-холат карбонил гуруҳининг валент тебранишларига ( $1670-1715\text{ см}^{-1}$ ) ва 1,2,4-учалмашган бензол халқаси СН фрагментининг нотекис деформацион тебранишларига ( $805-825$  ва  $870-885\text{ см}^{-1}$ ) хос ютилиш чизикларини кузатиш мумкин.

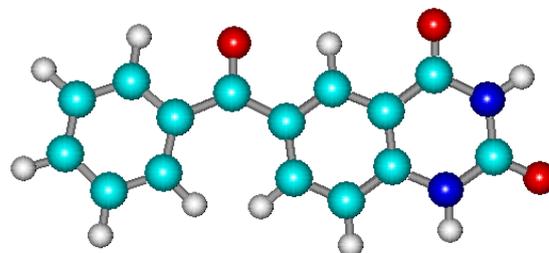
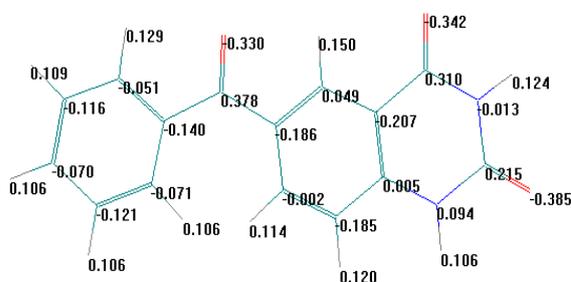
Моддаларнинг масс-спектрларида таклиф этилган тузилишни тасдиқловчи молекуляр ионлар ва фрагментларнинг борлиги аниқланди. Шунини таъкидлаш лозимки, 6-ароилхиназолин-2,4-дионларни фрагментланишининг биринчи босқичида Ar-CO боғининг узилиши кузатиш мумкин.



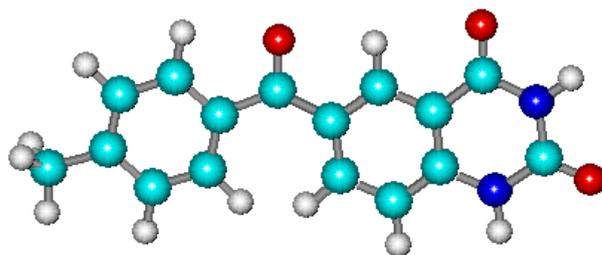
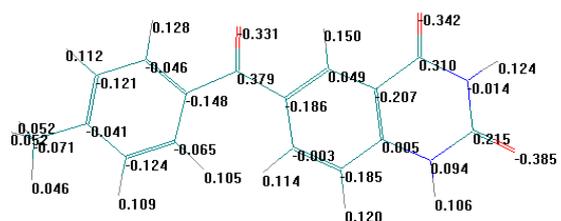
Синтез қилинган 7-15 бирикмаларнинг ЯМР  $^1\text{H}$  спектр маълумотлари таклиф қилинган молекулаларнинг тузилишларини тасдиқлайди. Ароматик ҳалқага тегишли спектр қисмида Н-5 учун протонларнинг дублетини  $8.04-8.21$  ( $^mJ=1.7-2.2$  Гц), Н-7 протонларнинг дублетлар дублетини  $8.03-8.08$  ( $^mJ=1.7-2.2$  Гц и  $^oJ=8.5-8.6$  Гц) ва Н-8 протон учун дублетни  $7.50-7.62$  м.д. ( $^oJ=8.5-8.6$  Гц) мавжудлигини кузатиш мумкин. NH группаси протони кучсиз майдонда ( $9.45-11.86$ ), алкил гуруҳ протонлари кучли майдонда ( $2.30-3.44$  м.д.) намоён бўлади.

6-ароилхиназолин-2,4-дионларнинг тузилишини HyperChem программаси ёрдамида қилинган квант-кимёвий ҳисоблашлар натижасига кўра молекуладаги электрон зарядларнинг тақсимланиши ва молекуланинг фазовий шакли куйидагича тасвирга эга.

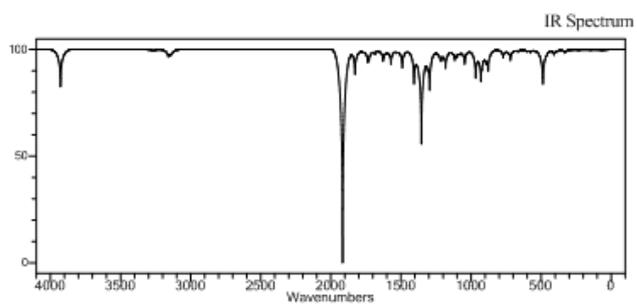
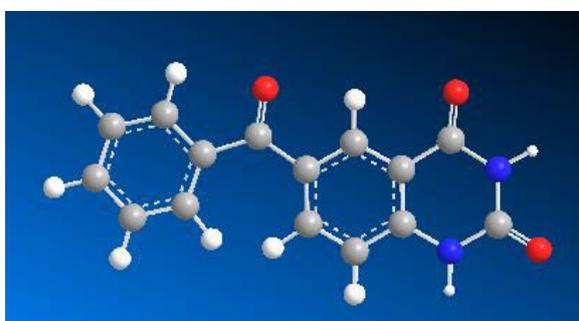
### 6-бензоилхиназолин-2,4-дион



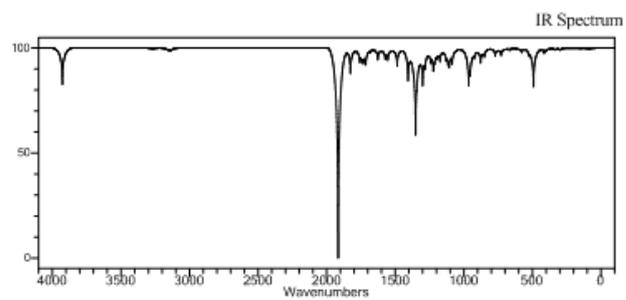
### 6-(4-метилбензоил)хиназолин-2,4-дион



**6-бензоилхиназолин-2,4-дион**



**6-(4'-метилбензоил)хиназолин-2,4-дион**



### 3-БОБ. ТАЖРИБАЛАР ҚИСМИ

Моддаларнинг ИҚ - спектрлари «Перкин-Элмер» фирмасининг Spectrum GX Фурье спектрометрида KBr таблеткасида олинган.

Масс-спектрлар MS-30 (Kratos) спектрометрида ион манбасига намунани бевосита киритиш йўли билан олинди (ионлантирувчи электронларнинг энергияси 70 эВ, ион манбасининг ҳарорати 250<sup>0</sup>С, намунани киритиш тизимининг ҳарорати 200<sup>0</sup>С).

ЯМР <sup>1</sup>H-спектрлари UNITY 400<sup>+</sup> plus (Varian) спектрометрида DMSO, CD<sub>3</sub>OD, D<sub>2</sub>O эритувчиларида олинди, ички стандарт тераметилсилан (TMC).

Реакциялар боришини ва моддаларни тозалигини юпқа қатламли хроматография усули ёрдамида назорат қилинди. R<sub>f</sub> қийматлари «Sorbfil» (Россия) ва «Whatman<sup>®</sup> UV-254» (Германия) пластинкалари ёрдамида аниқланди. Элюент – бензол : ацетон 5:1, очувчи–йод буғлари ёки 1 г KMnO<sub>4</sub>+4 мл конц.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 96 мл дистилланган сув.

Синтез қилинган моддаларнинг суюқланиш ҳарорати «Boetius» (Германия) ва «MEL-TEMP» (США) асбобларида аниқланди. Барча фойдаланилган моддаларнинг тавсифлари адабиётда келтирилганларига мос келади.

#### Хиназолин-2,4-дионни синтези

**Хиназолин-2,4-дион (1).** Юмалоқ тубли колбага 20,55 г (0,15 моль) антранил кислота ва 11,2 г (0,2 моль) мочевина ховвончада эзилган аралашмаси солиниб 200-210 <sup>0</sup>С да мой ҳаммомида 4 соат мобайнида қиздирилди. Сўнгра аралашма совитилиб унга 10 % ли NaHCO<sub>3</sub> эритмаси солинди. Тушган чуқма филтрланиб 5% ли NaOH да эритилди 30 г активланган кумир солиб кайнатилди ва филтрланди. Совутилган филтратга pH 3-4 оралигига келгунча 10% ли HCl кислота эритмаси куйилди, тушган чуқма филтрланди ва нейтрал мухитгача сув билан ювилди, қуритилди, 75% ли сирка кислота билан қайта кристалланди ва 20,65 г (85 %) хиназолин-2,4-дион (1) олинди, суюқланиш ҳарорати 350-352 <sup>0</sup>С. R<sub>f</sub>= 0.40. C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Адабиётда келтирилган суюқланиш ҳарорати 360<sup>0</sup>С [49].

#### 1-Метилхиназолин-2,4-дионни синтези

**1-Метилхиназолин-2,4-дион (2).** Юмалоқ тубли колбага 15,1 г (0,1 моль) N-метилантранил кислота ва 40 мл 50% ли сирка кислота эритмасидан куйилди ва аралаштириб турган холда 9,1 г (0,14 моль) натрий цианат кристаллари солинди. Реакцион аралашманинг ҳарорати 40 <sup>0</sup> С ушлаб турилган холда 60 г (1,5 моль) NaOH кристаллари солиниб, 75 <sup>0</sup>С да 4 соат мобайнида қиздирилди. Хосил бўлган чуқма филтраб олинди ва 200 мл қайноқ сувда куйилди. Совутилган филтратга pH 1-2 оралигига келгунча сульфат кислота куйилди, тушган чуқма филтрланди ва нейтрал мухитгача сув билан ювилди, қуритилди, 50% ли сирка кислота билан қайта кристалланди ва 14,7 г (84 %) 1-метилхиназолин-2,4-дион (2) олинди, суюқланиш ҳарорати 276-278 <sup>0</sup>С. R<sub>f</sub>= 0.42. C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Адабиётда келтирилган суюқланиш ҳарорати 277-279 <sup>0</sup>С [49].

## 1,3-ДИМЕТИЛХИНАЗОЛИН-2,4-ДИОННИ СИНТЕЗИ

### 1,3-Диметилхиназолин-2,4-дион (3).

**А усул.** 1.62 г (0.01 моль) хиназолин-2,4-дион (1) ва 4 г (0.1 моль) NaOH нинг 40 мл сувдаги эритмасига 3.78 г (0.03 моль) диметилсульфат қўшилди. Аралашма 60°C ҳароратда 6 соат давомида қиздирилди. Сўнгра совитилди ва ҳосил бўлган чўкма филтрланди, нейтрал муҳитгача ювилди, қуритилди, бензолдан қайта кристалланди ва 1.16 г (61%) маҳсулот (3) олинди, суюқланиш ҳарорати 166-168°C.  $R_f=0.46$   $C_{10}H_{10}N_2O_2$ . адабиётда келтирилган суюқланиш ҳарорати 167-168°C [50].

**Б усул.** 1.62 г (0.01 моль) хиназолин-2,4-дион (1), 4 г (0.1 моль) NaOH нинг 40 мл сувдаги эритмаси, 1.28 г (0.004 моль) тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) ва 40 мл бензол аралашмасига 3.78 г (0.03 моль) диметилсульфат қўшилди. Реакцион аралашма аралаштирилган ҳолда 60°C гача кўтарилди ва шу ҳароратда 6 соат ушланди. Органик қатлам ажратилди, сув билан нейтрал муҳитгача ювилди,  $Na_2SO_4$  билан қуритилди, бензол ҳайдалди, қолдиқ бензолдан қайта кристалланди ва 1.69 г (89%) маҳсулот (3) олинди, суюқланиш ҳарорати 166-168°C.  $R_f=0.46$ . Адабиётда келтирилган суюқланиш ҳарорати 167-168°C [50].

**6-Бензоилхиназолин-2,4-дион (7) синтези.** Туби думалок уч огизли колбага 3,24 г (0,02 моль) хиназолин-2,4-дион (I) солиб устига 4,2 г (0,03 моль) бензоилхлорид ва 0,054 г (0,0002 моль)  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  катализатори қушилди. Сўнгра реакцион аралашма 140-150°C да HCl ажралиши сусайгунча 4 соат давомида аралаштиргичда аралаштирилди. Реакция тугагач, реакцион аралашма хона ҳароратигача совитилди ва сув билан, сунгра  $NaHCO_3$  билан ишланди. Чукма филтраб олинди, қуритилди ва спиртда қайта кристаллантирилди. 2,89 г (54%) IIIа маҳсулот олинди, суюқланиш ҳарорати 324-326°C.  $C_{15}H_{10}N_2O_3$

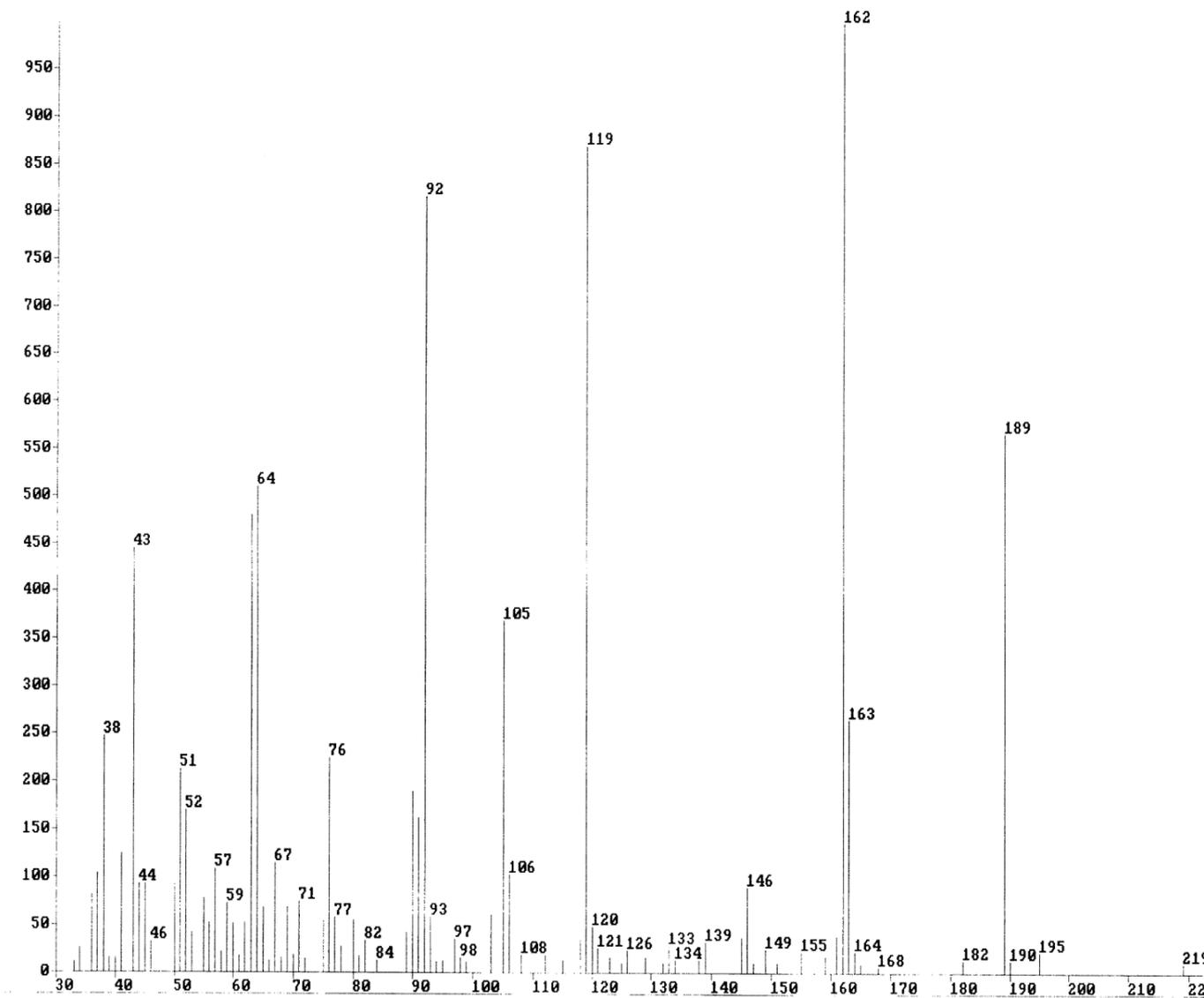
Масс-спектр, m/z: 266 ( $M^+$ ), ИҚ-спектр,  $cm^{-1}$ : 1715 ( $\nu_{CO}$ — 2 ҳолат), 1700 ( $\nu_{CO}$ —2 ҳолат), 1670 ( $\nu_{CO}$ —6 ҳолат), 3200 ( $\nu_{NH}$ — 1 ҳолат), 3090 ( $\nu_{NH}$ — 3 ҳолат).

Жадвалда келтирилган бошка 6-ароилхиназолин-2,4-дионлар (8-15) юкорида келтирилган усул буйича синтез килинди.

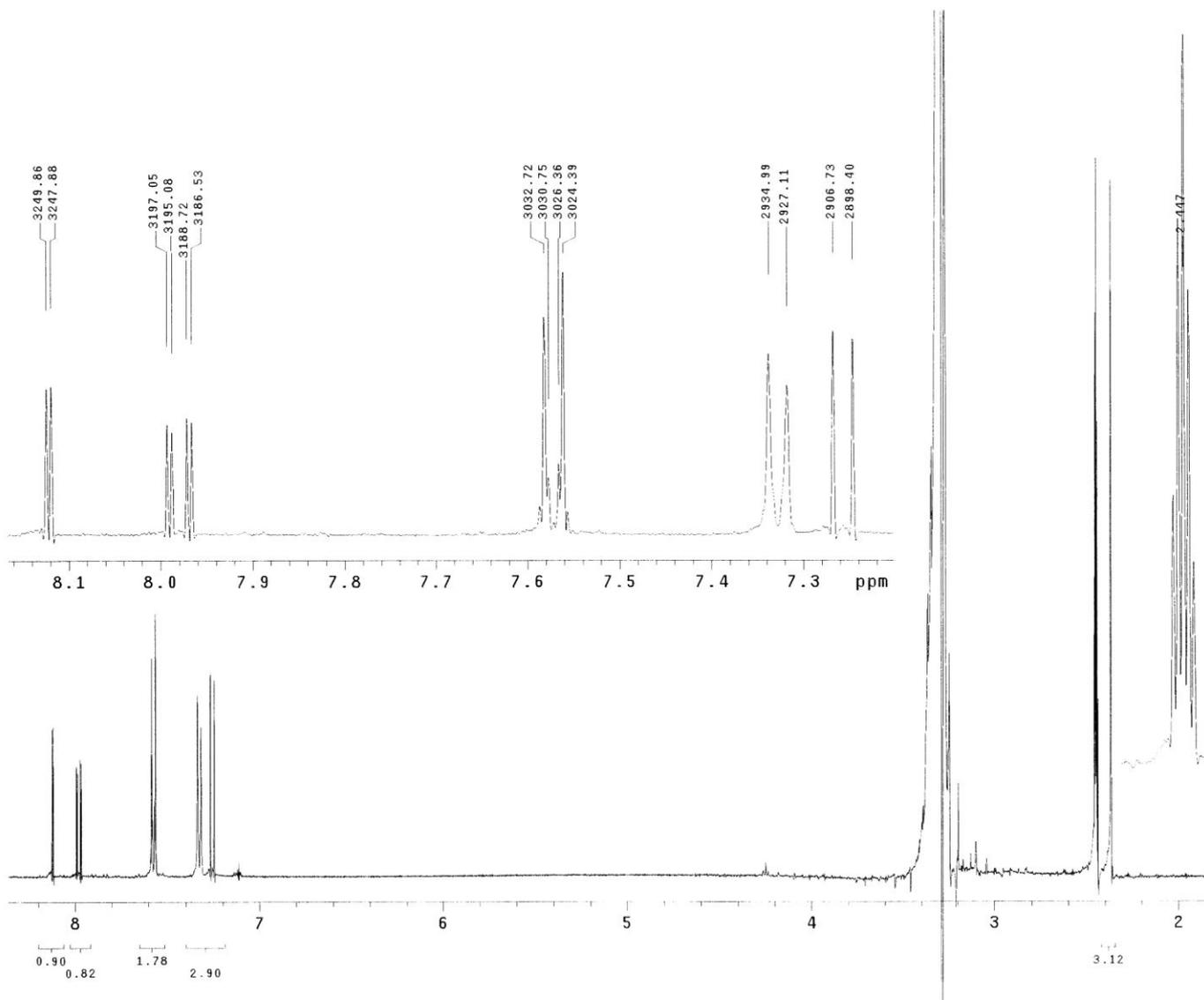
## ХУЛОСАЛАР

1. Хиназолин-2,4-дионлар қаторида электрофил алмашилиш реакциялари бўйича мунтазам тадқиқотлар олиб борилди. Хиназолин-2,4-дионларни ароматик кислота хлорангидридлари билан кам миқдор катализатор  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  иштирокида ациллаш реакциялари ўрганилиб, 6-ароилхиназолин-2,4-дионларнинг синтези амалга оширилди.
2. Хиназолин-2,4-дионларни ациллашда ароматик халкага электронодонор гуруҳ ( $\text{CH}_3$ ,) киритилганда 6-ароилхиназолин-2,4-дионларни унуми камайиши, аксинча электроноакцептор гуруҳ ( $\text{NO}_2$ ,) киритилганда махсулотнинг унуми ортиши кузатилди.
3. Синтез қилинган 6-ароилхиназолин-2,4-дионларнинг тузилиши ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопия, масс-спектрометрия ва элемент анализи билан тасдиқланди.

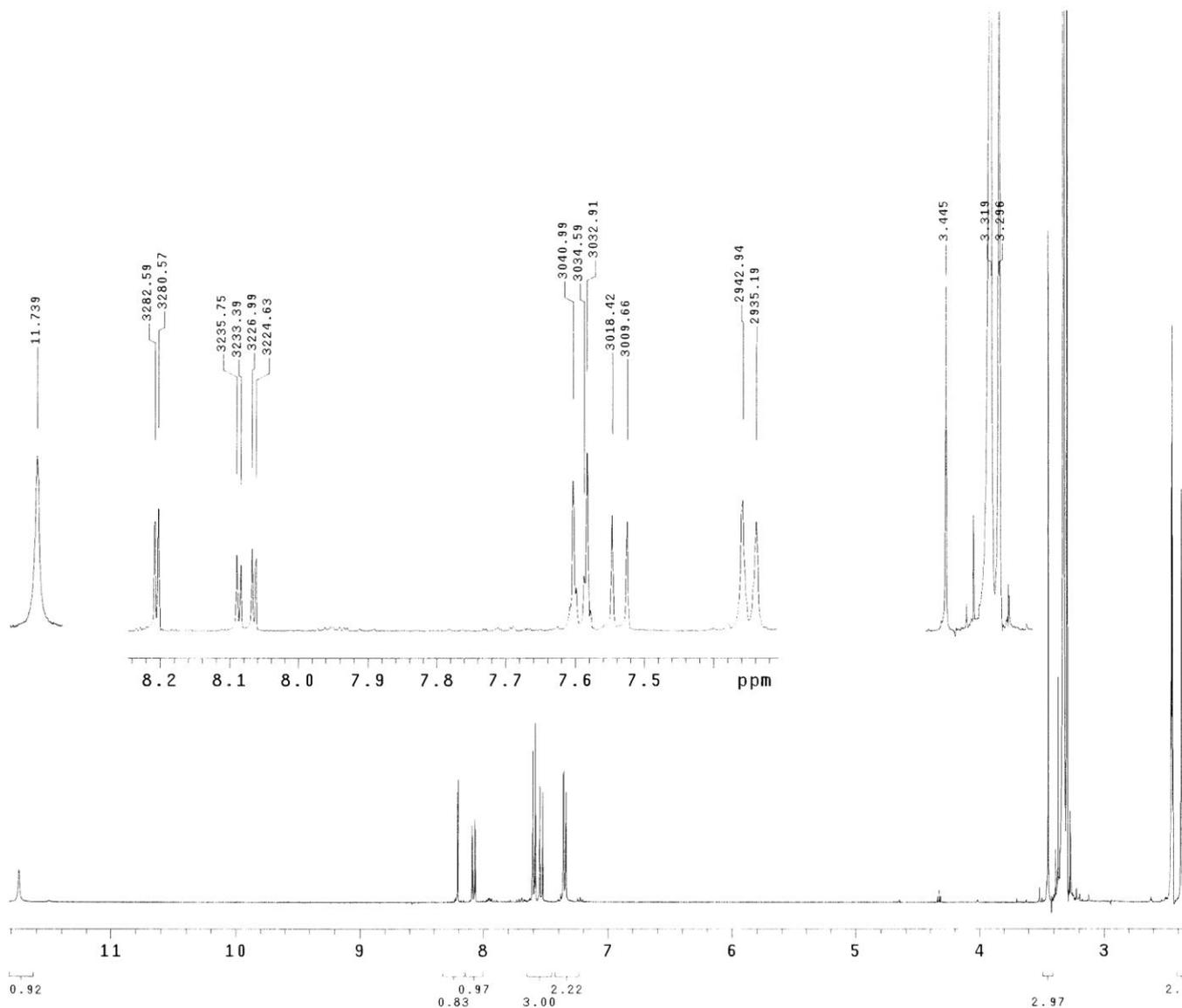
# **ИЛОВАЛАР**



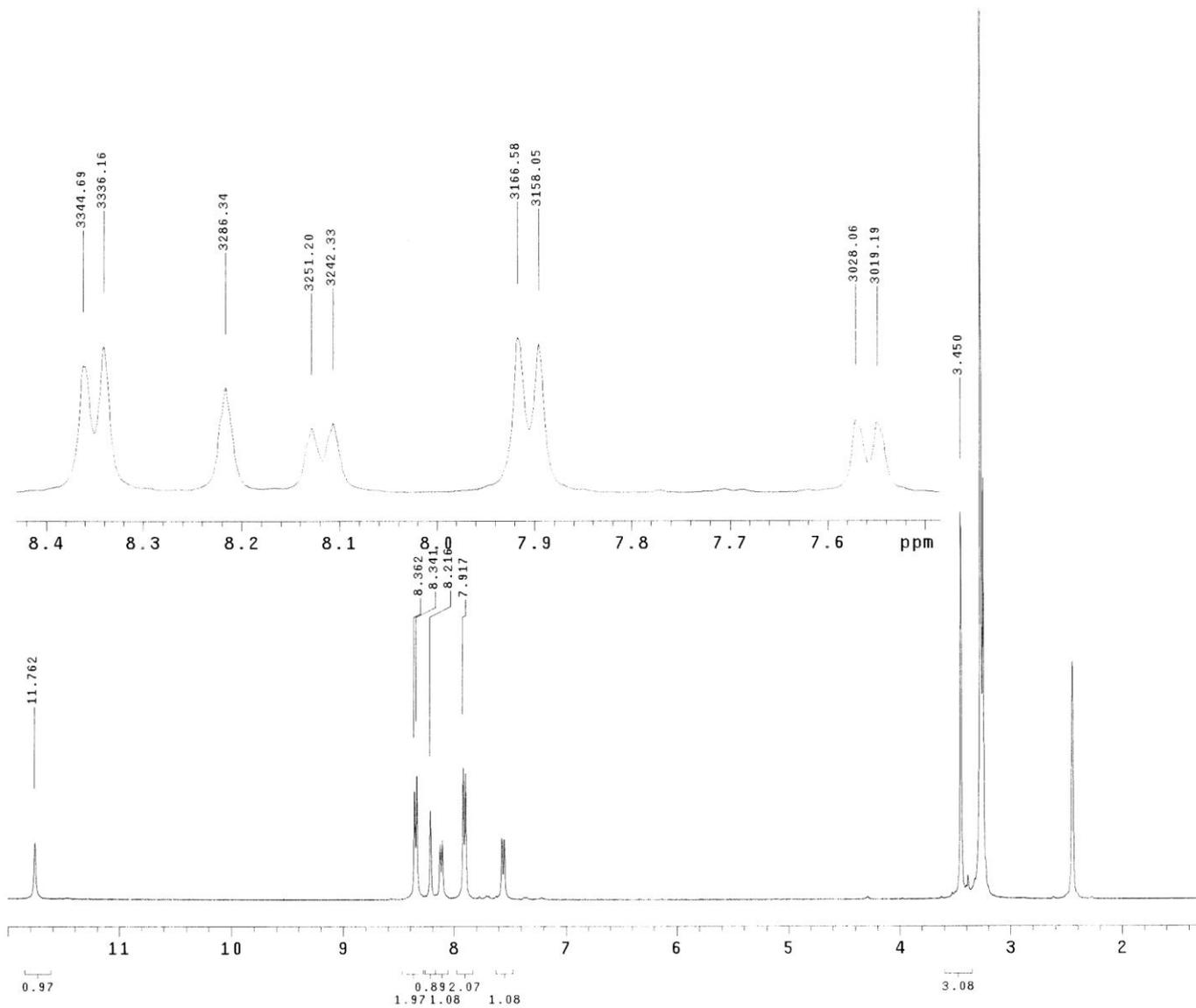
1-расм. 6-бензоилхиназолин-2,4-дионнинг масс-спектри (7)



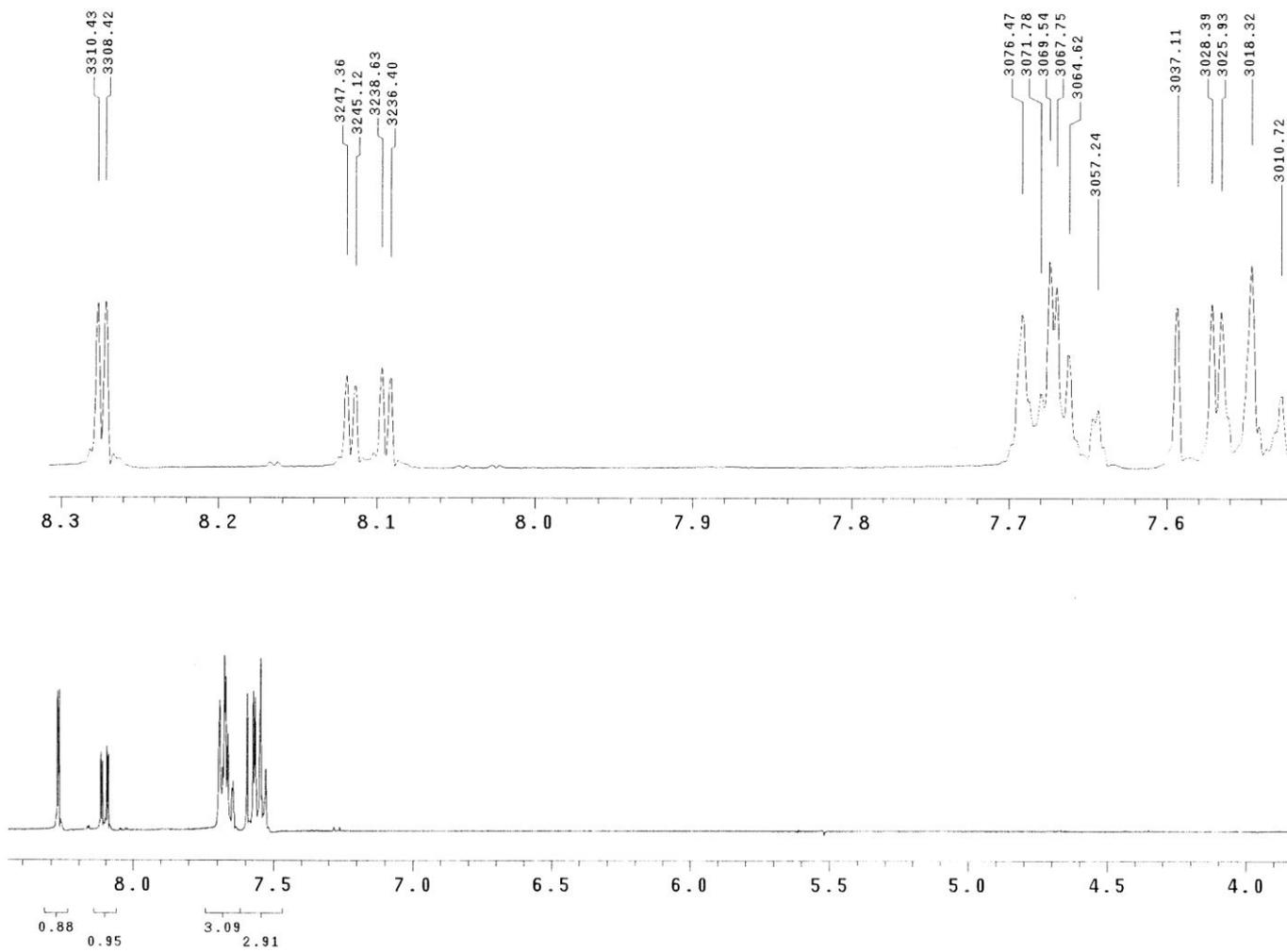
**2-расм.** 6-(4`-метилбензоил)хиназолин-2,4-дионнинг ЯМР  $^1\text{H}$  спектри (8)



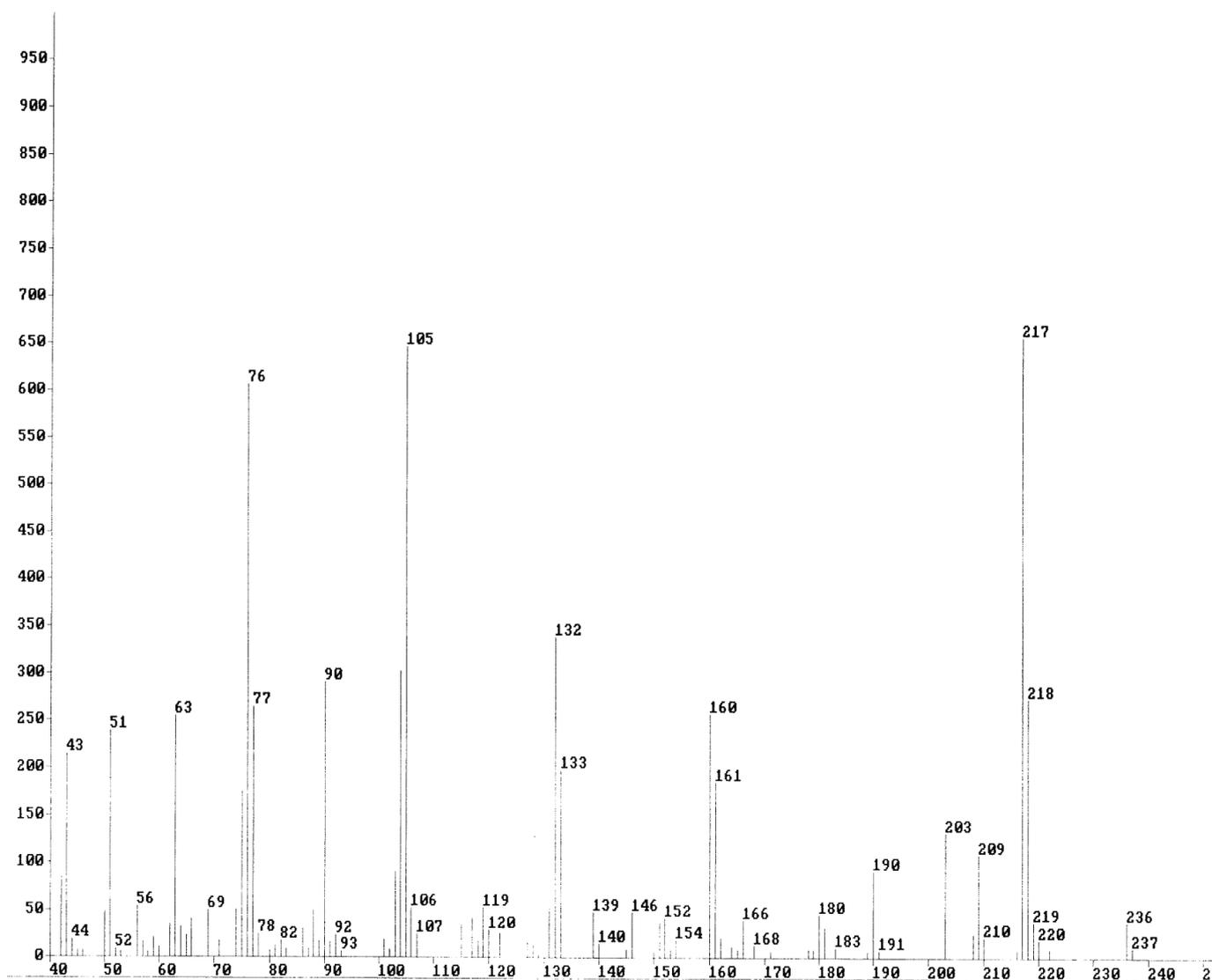
**3-расм. 6-(4'-метилбензоил)-1-метилхиназолин-2,4-дионнинг ЯМР  $^1\text{H}$  спектри (11)**



**4-расм. 6-п-нитробензоил-1-метилхиразолин-2,4-дионнинг ЯМР <sup>1</sup>H спектри (12)**



**5-расм.** 6-бензоил-1,3-диметилхиназолин-2,4-дионнинг ЯМР  $^1\text{H}$  спектри (13)



**6-расм. 6-бензоил-1,3-диметилхиназолин-2,4-дионнинг масс-спектри (13)**