

ДИФЕНИЛТИОКАРБАЗОН МОЛЕКУЛАСИ АРОМАТИК ҲАЛҚАСИНИ НИТРОЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИНИ ЎРГАНИШ

Шодиева Г., Қурбонов М.Ж., Чулиева М.М. (ҚарДУ)

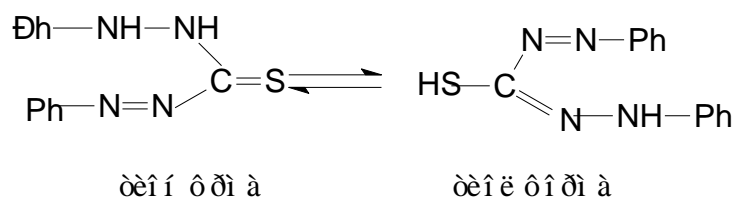
Таянч тушунчалар: *реагент, дифенилтиокарбазон, дитизон, тион, тиол, таутомерия, протон, электрофиль, нитролаш, нитроловчи агент.*

Ключевые слова: *реагент, дифенилтиокарбазон, дитизон, тион, тиол, таутомерия, протон, электрофиль, нитрование, нитрующий агент.*

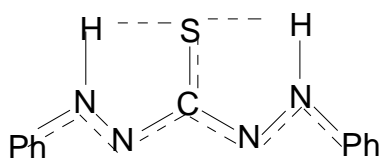
Keywords: *reagent, diphenylthiocarbazone, dithizone, thion, thiol, tautomerism, proton, electrophilic, nitration, nitrating agent.*

Ҳозирги кунда аналитик реагент сифатида қўлланилаётган реагентларнинг аҳамияти жуда катта. Айни шу ўринда дифенилтиокарбазон (дитизон) ўзининг металллар билан осон комплекс ҳосил қилиши билан бошқа реагентлардан ажралиб туради ва кенг доирада аналитик реагент сифатида қўлланилиб келмоқда. Дитизоннинг ўзига хос хусусияти унинг металлларга нисбатан ўта сезгирлигидадир. Дифенилтиокарбазон молекуласида реакция марказлар жуда кўп бўлиб улар асосида турли хил реакция маҳсулолтларини олиш мумкин. Жумладан ушбу реакциялар молекуладаги азот атомининг бир жуфт электронлари ҳисобига, азот атомларининг қўшбоғлари ҳисобига, азот атомидаги водород атомлари ҳисобига, ароматик ҳалқанинг водород атомлари ҳисобига ҳамда тион гуруҳи ҳисобига ҳам бориши мумкин. Бундан ташқари дифенилтиокарбазон фрагменти тутган бирикмаларда ароматик ҳалқада бирор бир ўринбосарлар мавжуд бўлса айни шу ўринбосарларнинг турли хил кимёвий ўзгаришлари ҳисобига ҳам жуда кўп реакцияларни амалга ошириш имконияти мавжуд.

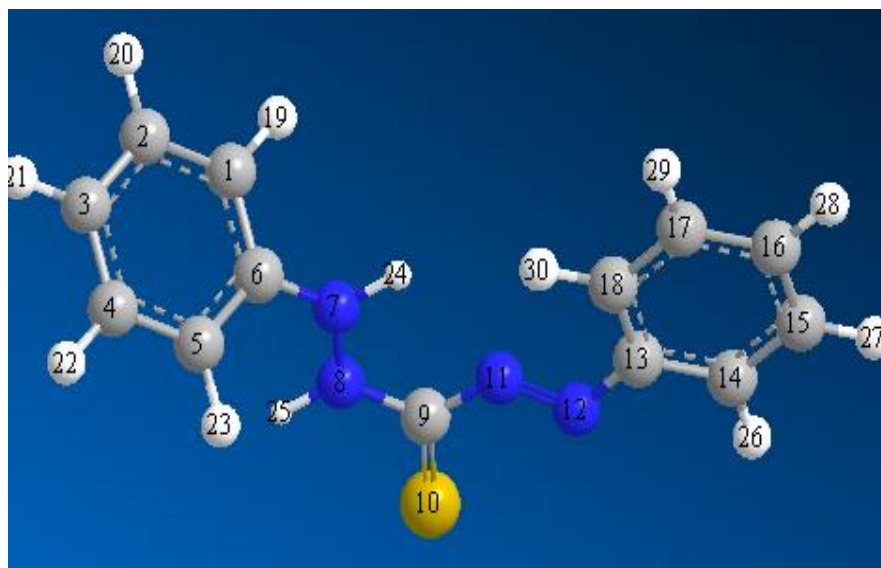
Дифенилтиокарбазон молекуласининг тузилиши икки хил таутомер шаклда яъни тион ва тиол формаларда бўлиши кузатилади ва унинг кўринишини қуйидаги формулалар орқали ифодалаш мумкин.



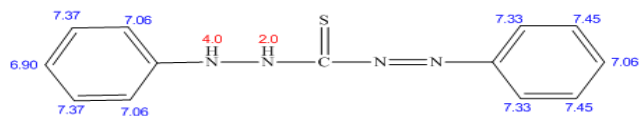
Ушбу бирикмадаги водород атомининг бошқа азот атомига қайта гурухланиши натижасида олтингугурт-углерод орасидаги ва азот-азот атомлари орасидаги қўшбоғлар молекуланинг бошқа атомлари орасида тақсимланиши мумкин ва ушбу ўзгаришларни қуйидаги кўринишдаги формула асосида тушунтириш мумкин.



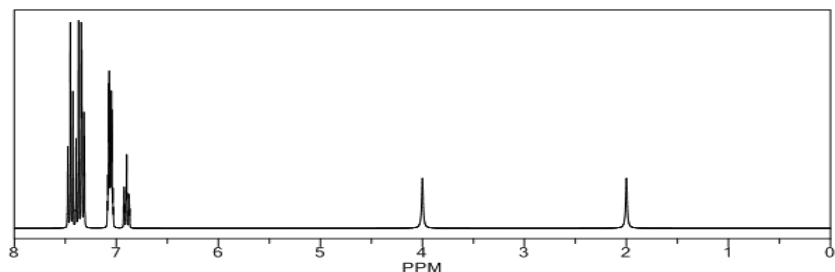
Дифенилтиокарбазоннинг фазовий тузилиш формуласини ва ундаги атомларнинг рақамланиш кетма-кетлиги қуйидаги формулада келтирилган ва унинг спектр тузилишлари билан бирга ҳар бир углерод атомларидаги ва азот атомларидаги протонларнинг сигналлари қийматлари келтириб ўтилган.



ChemNMR ¹H Estimation



Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



Γ

Node Shift Base + Inc. Comment (ppm rel. to TMS)

NH	4,0	4,00	aromatic C-NH
NH	2,0	2,00	amine
CH	7,33	7,26	1-benzene
		?	1 unknown substituent(s)
		0,07	general corrections
CH	7,06	7,26	1-benzene
		-0,60	1 -N-N
		0,40	general corrections
CH	7,33	7,26	1-benzene
		?	1 unknown substituent(s)
		0,07	general corrections
CH	7,06	7,26	1-benzene
		-0,60	1 -N-N
		0,40	general corrections
CH	7,45	7,26	1-benzene
		?	1 unknown substituent(s)
		0,19	general corrections
CH	7,37	7,26	1-benzene
		-0,08	1 -N-N
		0,19	general corrections
CH	7,45	7,26	1-benzene
		?	1 unknown substituent(s)
		0,19	general corrections
CH	7,37	7,26	1-benzene
		-0,08	1 -N-N
		0,19	general corrections
CH	7,06	7,26	1-benzene
		?	1 unknown substituent(s)
		-0,20	general corrections
CH	6,90	7,26	1-benzene
		-0,55	1 -N-N
		0,19	general corrections

1H NMR Coupling Constant Prediction shift atom index coupling partner constant
and vector

4,0	7		
2,0	8		
7,33	18		
	17	7,5	H-C*C-H
	14	1,5	H-C*C*C-H
	16	1,5	H-C*CH*C-H
7,06	1		
	2	7,5	H-C*C-H
	5	1,5	H-C*C*C-H
	3	1,5	H-C*CH*C-H
7,33	14		
	15	7,5	H-C*C-H
	18	1,5	H-C*C*C-H
	16	1,5	H-C*CH*C-H
7,06	5		
	4	7,5	H-C*C-H
	1	1,5	H-C*C*C-H
	3	1,5	H-C*CH*C-H
7,45	15		
	14	7,5	H-C*C-H
	16	7,5	H-C*C-H
	17	1,5	H-C*CH*C-H
7,37	4		
	5	7,5	H-C*C-H
	3	7,5	H-C*C-H
	2	1,5	H-C*CH*C-H
7,45	17		
	18	7,5	H-C*C-H
	16	7,5	H-C*C-H
	15	1,5	H-C*CH*C-H
7,37	2		
	1	7,5	H-C*C-H
	3	7,5	H-C*C-H
	4	1,5	H-C*CH*C-H
7,06	16		
	15	7,5	H-C*C-H
	17	7,5	H-C*C-H
	14	1,5	H-C*CH*C-H
	18	1,5	H-C*CH*C-H
6,90	3		
	4	7,5	H-C*C-H
	2	7,5	H-C*C-H
	5	1,5	H-C*CH*C-H
	1	1,5	H-C*CH*C-H

Маълумки, ароматик бирикмалар ва шунингдек дифенилтиокарбазон типдаги бирикмаларда электрофиль ўрин алмашилиш реакцияларини бир канча йўналишларда олиб бориш мумкин. Жумладан, дифенилтиокарбазон типдаги бирикмаларда электрофиль ўрин алмашилиш реакциялари анча қийин кечади. Бунинг асосий сабабларидан бири азот атомларидаги вакант жуфт электронларининг асослик хусусияти билан тушунтирилади. Аммо реакция шароитини ва электрофиль реагентнинг ва субстратнинг кимёвий табиатини билган ҳолда электрофиль ўрин алмашилиш реакциясини селектив тарзда ўтказиш мумкин. Юқорида айтиб ўтилганидек азот атоми ўзининг вакант электрон жуфтлари ҳисобига комплекс бирикмаларни ҳосил қилади ва натижада электрофиль реагентларнинг дитизон молекуласи ароматик ҳалқасига электрофиль ўрин алмашилиши анча қийинлашади. Чунки ҳосил бўлган аммонийли бирикма ароматик ҳалқанинг электронлар секстетини дезактивлайди. Бундан кўриниб турибдики ароматик ҳалқага кириб келувчи иккинчи ўринбосарларнинг маҳсулот унумлари орто-, пара-маҳсулотларга нисбатан мета-ҳосила унуми юқори бўлишидан далолат беради.

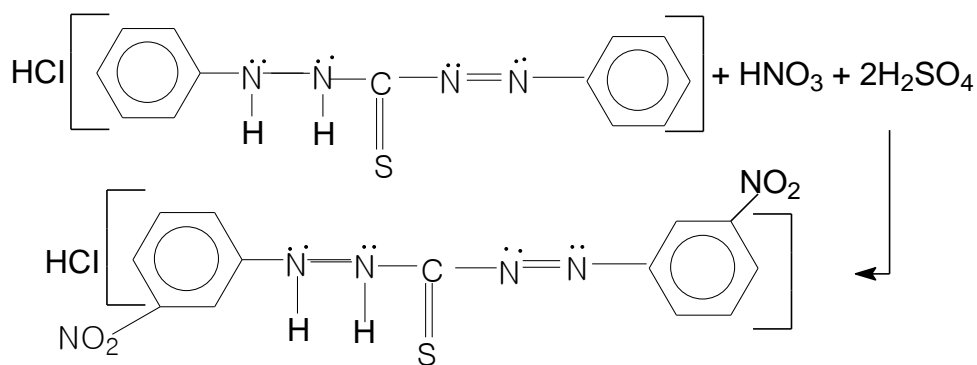
Дитизон молекуласи ароматик ҳалқасининг электрофиль реагентларга бўлган реакцион қобилиятини ўрганиш мақсадида биз нитролаш реакцияларини ўргандик. Реакция шароитлари анча қийин кечиши аниқланди. Барча ароматик ва конденсирланган бирикмаларнинг бензол ҳалқасидаги водород атомларини нитро гурпуга ва бошқа функционал гурпаларга алмаштириш амалда бажариладиган реакциялардан ҳисобланади. Ароматик бирикманинг реакцион қобилиятига, нитроловчи агентнинг табиатига ва эритувчи ҳамда реакцияни ўтказиш шароитига қараб бу реакция турлича бориши мумкин. Жумладан, дифенилтиокарбазон типдаги бирикмаларда электрофиль хоссага эга бўлган ҳар қандай заррача биринчи навбатда молекуланинг азот атоми тутган қисмига йўналади. Бунинг асосий сабабларидан бири азот атомининг жуфтлашмаган электрон жуфтининг асослик хусусияти билан тушунтирилади.

Реакцион қобилияти жиҳатидан дифенилтиокарбазон фрагменти тутган бирикмалар бензол молекуласи билан таққослаганда реакцион қобилияти паст ҳисобланади. Аммо реакцион қобилияти жиҳатидан дифенилтиокарбазон типдаги бирикмалар худди молекуласида азот атоми тутган аналог(анилин)ларига ўхшайди.

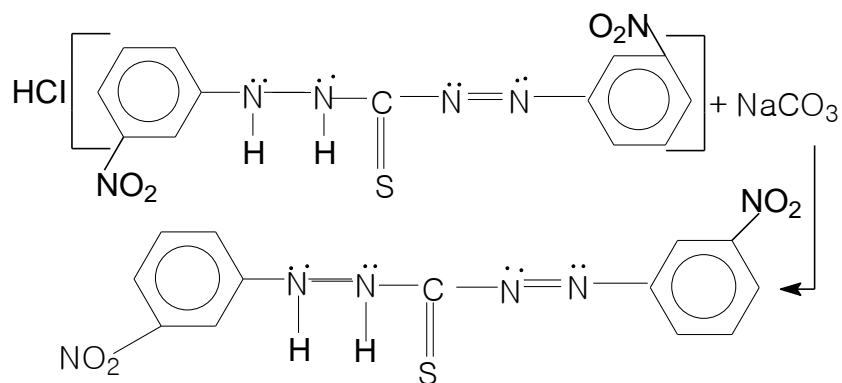
Молекуладаги ароматик ҳалқага электрофиль ўрин алмашиниш реакцияларини ўтказиш учун реакция шароитларини танлаш лозим бўлади. Жумладан, дифенилтиокарбазон ва ҳосилаларининг электрофиль реагентлар билан таъсирлашиши натижасида молекуладаги ароматик ҳалқаларнинг 2 ва 4 ҳамда 15 ва 17 углерод атомларидаги водород атомларининг алмашиниши ҳисобига бориши мумкин.

Дифенилтиокарбазон молекуласи ароматик ҳалқасини нитролаш учун дастлаб дитизоннинг куруқ водородхлорид гази билан таъсирлашиш реакциясини ўтказдик. Ушбу реакция хлороформ эритмасида хона ҳароратида 0,5 соат давомида олиб болрилди ва реакция давомида дифенилтиокарбазоннинг гидрохлориди ажратиб олинди. Олинган модда кристалл модда бўлиб уни эритмадан филтрлаб олинди ва совуқ сувда бир неча марта нейтрал муҳитгача ювилгандан сўнг ушбу бирикма совуқ спиртда ювилди ва қуритилди.

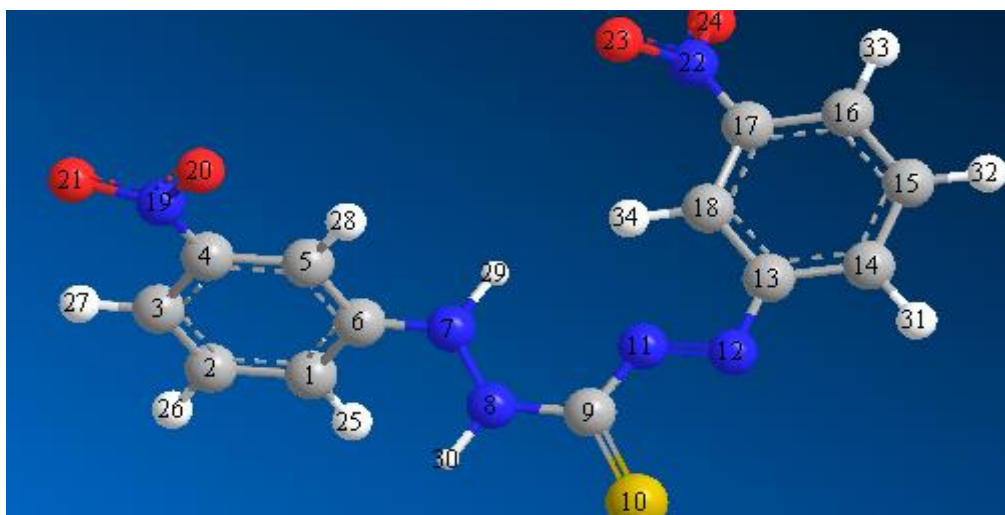
Дифенилтиокарбазонни нитролаш реакцияси концентрланган нитрат кислота ва концентрланган сульфат кислота иштирокида ҳосил қилинган нитроловчи аралашма билан мўл миқдоридаги нитроловчи аралашмада нитроланади. Дастлаб реакция $-5-10^{\circ}\text{C}$ ҳароратда 40-45 минут давомида олиб борилади. Сўнгра реакцион аралашма хона ҳароратида 1,5-2 соат давомида $70-80^{\circ}\text{C}$ ҳароратда ўтказилди ва реакцион аралашмада оқ чўкма ҳосил бўлди. Реакция тенгламасини қуйидаги кўринишда ифодалаш мумкин:



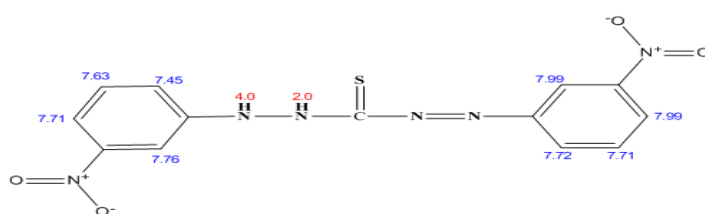
Олинган гидрохлоридли модда таркибидаги водород хлоридни ечиш учун натрий карбонатнинг 20% эритмасидан фойдаланилди ва тегишли дифенилтиокарбазоннинг динитроҳосиласи олинди:



Олинган маҳсулот оқ кристалл модда бўлиб, 167-168⁰С ҳароратда суюқланади. Реакция маҳсулотининг унуми жуда паст (7%) ни ташкил этади. Реакциянинг бориши юпқа қатламли хроматографик қоғозда , спирт-ацетон (5:1) системасида назорат қилиб борилди. Олинган модданинг яъни 1,5-бис(3-нитрофенил)тиокарбазоннинг тузилиши ПМР ва ИҚ-спектроскопик усуллар ёрдамида аниқлани. Қуйида ушбу бирикманинг фазовий тузилиш формуласи ва ундаги атомларнинг рақамланиш кетма-кетлиги келтирилган ва унинг спектр тузилишлари билан бирга ҳар бир углерод атомларидаги ва азот атомларидаги протонларнинг сигналлари қийматлари келтириб ўтилган.

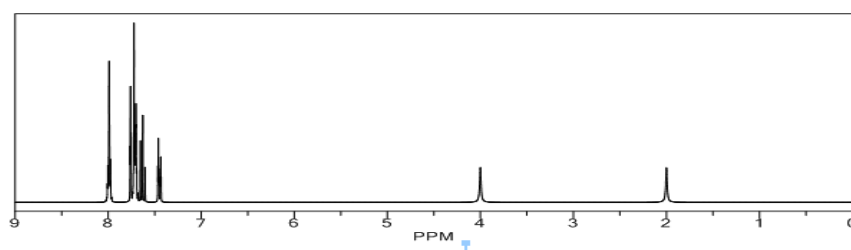


ChemNMR ¹H Estimation



1,5-bis(3-nitrophenyl)thiocarbazonium

Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



Node Shift Base + Inc. Comment (ppm rel. to TMS)

NH 4,0	4,00		aromatic C-NH
NH 2,0	2,00		amine
CH 7,76	7,26		1-benzene
	0,93		1 -N(=O)=O
	-0,60		1 -N-N
	0,17		general corrections
	7,26		1-benzene
CH 7,99	7,26		1-benzene
	0,93		1 -N(=O)=O
	?		1 unknown substituent(s)
	-0,20		general corrections
CH 7,99	7,26		1-benzene
	0,93		1 -N(=O)=O
	?		1 unknown substituent(s)
	-0,20		general corrections
CH 7,45	7,26		1-benzene
	0,39		1 -N(=O)=O
	-0,60		1 -N-N

	0,40	general corrections
CH 7,71	7,26	1-benzene
	0,93	1 -N(=O)=O
	-0,55	1 -N-N
	0,07	general corrections
CH 7,72	7,26	1-benzene
	0,39	1 -N(=O)=O
	?	1 unknown substituent(s)
	0,07	general corrections
CH 7,63	7,26	1-benzene
	0,26	1 -N(=O)=O
	-0,08	1 -N-N
	0,19	general corrections
CH 7,71	7,26	1-benzene
	0,26	1 -N(=O)=O
	?	1 unknown substituent(s)
	0,19	general corrections

vector 1H NMR Coupling Constant Prediction shift atom index coupling partner constant and

4,0	7		
2,0	8		
7,76	5		
	3	1,5	H-C*C*C-H
	1	1,5	H-C*C*C-H
7,99	18		
	16	1,5	H-C*C*C-H
	14	1,5	H-C*C*C-H
7,99	16		
	15	7,5	H-C*C-H
	18	1,5	H-C*C*C-H
	14	1,5	H-C*CH*C-H
7,45	1		
	2	7,5	H-C*C-H
	5	1,5	H-C*C*C-H
	3	1,5	H-C*CH*C-H
7,71	3		
	2	7,5	H-C*C-H
	5	1,5	H-C*C*C-H
	1	1,5	H-C*CH*C-H
7,72	14		
	15	7,5	H-C*C-H
	18	1,5	H-C*C*C-H
	16	1,5	H-C*CH*C-H
7,63	2		
	1	7,5	H-C*C-H
	3	7,5	H-C*C-H
7,71	15		
	16	7,5	H-C*C-H
	14	7,5	H-C*C-H

Умумий равишда ушбу реакциянинг механизми ароматик ҳалқада электрофилъ ўрин алмашиниш реакциясининг иккинчи тартибли реакциясига мансублигини кўрсатади. Электрофилъ заррачанинг дифенилтиокарбазон молекуласидаги ароматик ҳалқа π -электрон булутлари билан таъсирлашуви натижасида π -комплекс ҳосил бўлади. Сўнгра нитрозаррачанинг маълум бир углерод атомига йўналиши натижасида σ -комплекс ҳосил бўлади. Ушбу оралик ҳолатда ароматик ҳалқанинг ароматиклик хоссаси йўқолади ва π -комплекснинг σ -комплексга ўтишига сабабчи бўлади. Бу боғ ароматик бирикмадаги π -электрон секстетидagi электронлар ҳисобига амалга ошади, σ -комплексда ароматик ҳалқанинг бешта углерод атомилари планар ҳолатда жойлашган бўлса (sp^2), олтинчи углерод атоми эса sp^3 –гибрид ҳолатида бўлади. π -Комплекс катион ҳисобланиб, ундаги тўртта p -электрон булутлари ядродаги бешта углерод атомлари орасида делокаллашган бўлади. Реакцион муҳитдаги анионнинг ҳалқадаги протонни бириктириб олиши эвазига нитрогруппа ҳалқага тўлиқ бирикади ва нитрогруппа бириккан углерод атоми қайтадан ўзининг дастлабки гибридланиш ҳолатини тиклайди.

Adabiyotlar:

1. Fu, X. Wang, J. Li, Y. Dinga, L. Chen, Synthesis of multi-ion imprinted polymers based on dithizone chelation for simultaneous removal of Hg²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solutions, RSC Adv. 6 .2016.
2. Эгамов Д.И., Якубов У.М., Шахидоятов Х.М. Биологически активные тиоамиды хиразолонового ряда // Научно-практическая конференция по актуальным вопросам химизации сельского хозяйства. 24-26 сентября 2002. – Ташкент, 2002. -С. 150.

РЕЗЮМЕ

Мақолада дитизон молекуласининг ароматик халқасига электрофль ўрин алмашиниш реакцияси сифатида нитролаш реакцияси ўрганилди.

РЕЗЮМЕ

В статье изучена реакция электрофильной замещение ароматической части молекулы дитизона примере нитрования

SUMMARY

In this article it was investigated reaction of electrophilic substitution of the aromatic part of a dithizone molecule by the example of nitration.