



Ministry of Higher Education, Science and Innovation
of the Republic of Uzbekistan
Tashkent Institute of Chemical Technology

“WOMEN IN STEM”

XALQARO FORUM ILMIY ISHLAR TO'PLAMI
TOSHKENT, 2023-yil, 10-14-FEVRAL

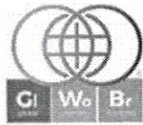
RESEARCH PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL FORUM
TASHKENT, FEBRUARY 10 - 14, 2023

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ МЕЖДУНАРОДНОГО ФОРУМА
ТАШКЕНТ, 10 - 14 ФЕВРАЛЯ 2023 г.





“WOMEN IN STEM” at Tashkent Institute of Chemical Technology



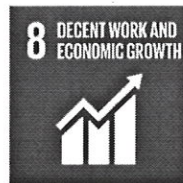
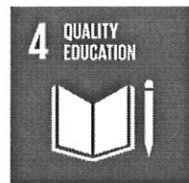
**Ministry of Higher Education, Science and Innovation
of the Republic of Uzbekistan
Tashkent Institute of Chemical Technology**

“WOMEN IN STEM”

**XALQARO FORUM ILMIY ISHLAR TO'PLAMI
TOSHKENT, 2023-yil, 10-14-FEVRAL**

**RESEARCH PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL FORUM
TASHKENT, FEBRUARY 10 - 14, 2023**

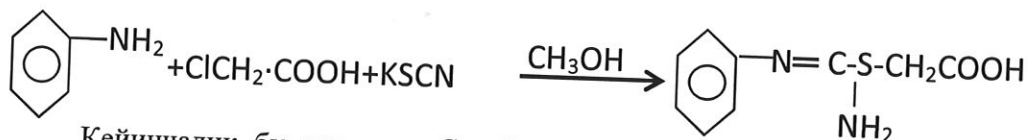
**СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ МЕЖДУНАРОДНОГО ФОРУМА
ТАШКЕНТ, 10 - 14 ФЕВРАЛЯ 2023 г.**



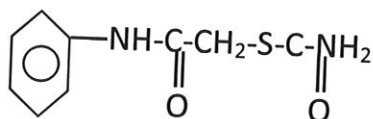
КАРБАМИНИЛТИОГЛИКОЛ КИСЛОТА МОРФОЛИДИНИНГ СИНТЕЗИ ВА
КРИСТАЛ ТУЗИЛИШИ

З.Ф. Бекнозарова ТИҚХММИ МТУ, доцент в.б. feruzraj1808@mail.ru.
Ф.Р. Юнусова ТИҚХММИ МТУ, доцент yunusovafarida591@gmail.com.

Аннотация: Карбаминилтиогликол кислота морфолиди синтез қилинди ва унинг чизиқли тузилишга эга эканлиги рентгенструктуравий таҳлил ёрдамида аниқланди. Таркибида олтингугурт бўлган карбаминилтиогликол кислота анилид ва морфолидлари ўзига хос хусусиятларга эга моддалар бўлиб, уларнинг тузилиши бўйича адабиётларда ҳар хил ахборотлар берилган. [1-2]. Масалан, 1877 йилда Егер монохлорсирка кислота, анилин ва калий роданид иштирокида фенилгидантоин кислотасини синтез қилган [1].



Кейинчалик бу кислота Cu, Co, Cd, В; ионларини аниқловчи реагент сифатида аналитик кимёда тадбиқ қилиниши мумкинлиги кўрсатилган [2-3]. Бироқ М. М. Туркевич фенилтиогидантоин кислотасининг тузилиши ва унинг номланиши нотўғри эканлиги, бу модда карбаминилтиогликол кислота анилиди бўлиб, унинг тузилиши қуйидагича



бўлиши керак деган фикрни билдирган. Е. В. Владимирская баъзи карбаминилтиогликол кислота анилидларининг ИК спектрларини ва кимёвий ўзгаришларини ўрганиб Туркевичнинг маълумотларини тасдиқлади [4-5].

Ушбу моддаларни синтез қилиб, уларнинг кристалл ва молекуляр тузилишини, физиологик хоссаларини ўрганиш ўзига хос қизиқиш ўйғотади, чунки физиологик фаоллик ва кристалл тузилиш ўртасидаги боғлиқлик адабиётларда ёритилмаган.

Биз монохлорсирка кислотанинг ариламинлар билан реакциясини аммоний роданид иштирокида олиб бордик. Бундан мақсад биринчидан ҳар хил ариламинларнинг фенил ядросидаги ўринбосарларнинг модда ҳосил бўлишига таъсирини ўрганиш, иккинчидан олинган моддаларнинг физиологик фаоллиги молекуладаги ҳар хил ўринбосарлар таъсирида қандай бўлишини аниқлаш, ҳамда олинган моддаларнинг тузилишини замонавий физик кимёвий усуллар билан тасдиқлаш. Реакция учун калий роданид ўрнига аммоний роданиднинг олиниши кўшимча маҳсулот сифатида калий хлорид ўрнига аммоний хлорид ҳосил бўлиши ва у осон гидролизланиб реакция муҳитини нисбатан кислотали қилиб $-\text{SCN}-$ группанинг $-\text{S}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ҳолатга ўтишини тезлаштиради [6-7].

Олинган моддаларнинг тузилишини тасдиқлашда физик-кимёвий усуллар: ИК; ПМР-спектроскопия ва рентген структуравий таҳлилдан фойдаланилди.

Карбаминилтиогликол кислота анилидилари ИК- спектрида NHCO -гурух 1660–1680 cm^{-1} ва NH -гурух 3380–3410 cm^{-1} соҳаларда кўринади. Карбаминилтиогликол кислота анилидининг трифторсирка кислотада олинган ПМР- спектрида CH_2 -гурухдаги икки протон сигналлари 3,48 м.д. да жойлашган. Ароматик протонлар 6,73- 7,48 м.д.да мураккаб мультиплет шаклида, NH - гурух протони эса 8,77 м.д.да кўринади.

Реакцион қобилятни солиштириш, ҳамда қайси йўналишда реакция кетишини ўрганиш мақсадида монохлорсирка кислота, аммоний роданиднинг морфолин билан реакцияси ўрганилди. Чунки ушбу реакция маҳсулоти халқали бирикма ҳосил қила олмаслиги сабабли олинган модданинг чизиқли тузилишга эгаллигини исботлаш имконини беради. Эквимолекуляр миқдордаги морфолин, монохлорсирка кислота ва аммоний роданидни метил

спиртида 6 соат қайнатиш натижасида 46% миқдорда карбаминилтиогликол кислотанинг морфолиди олинди. Бунда морфолин ўзини ароматик аминлардек хусусиятда кўрсатди.



Синтез қилинган карбаминилтиогликол кислота морфолидининг тузилишини тўлиқ аниқлаш учун рентген структуравий таҳлил усулидан фойдаланилди. Бунинг учун карбаминилтиогликол кислота морфолиди кристаллари этил спирти эритмасида, аста секин буғланиш йўли билан қайта кристалланди ва ҳавода чидамли бўлган 0,2 x 0,3 x 0,7 мм ўлчамдаги чўзилган рангсиз призмадан иборат кристаллар олинди. Моноклинник панжарани параметрлари тўрт ўқли «STOE Stadi-4» автоматик дифрактометрда $10^\circ < 2\theta < 25^\circ$ қийматларида 15-30 та рефлексдан (дифракцион доғ) фойдаланиб, энг кичик квадратлар усули ёрдамида аниқланди.

$a=10,449 \text{ \AA}$, $b=8,468 \text{ \AA}$, $c=106781 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98,43^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ $V=943,54 \text{ \AA}^3$
, $M=204$, $\rho_{\text{хисоб}} = 1,44 \text{ г/см}^3$, $Z = 4$, Фазовий гуруҳи $P2_1/n$.

Уч ўлчамлик интенсивлик қийматлари $\theta/2\theta$ – сканирлаш усули билан $\text{MoK}\alpha$ -нурланиш ва Ni-филтрни қўллаш ёрдамида $2\theta_{\text{max}} < 50^\circ$ бурчаккача олинди. Сканирлаш тезлиги 19 град/мин, интенсивлиги $I \geq 3\sigma$, бўлган боғланмаган ва ноль бўлмаган дифракцион доғлар сони 1070.

Карбаминилтиогликол кислота морфолиди кристал структурасини аниқлаш тўғридан тўғри келтириб чиқариш усули билан амалга оширилди. Кристал структурасини келтириб чиқариш ва аниқлаш замонавий компьютерларга жойлаштирилган SHELXS-97 [8] ва SHELXL-97 [9] комплекс программалари мажмуидан фойдаланилди, график ишлар эса XP [10] программасида бажарилди. Бир неча бор новодород атомларини аниқлаш учун бажарилган изотроп яқинлашувлардан сўнг, анизотроп яқинлашув усули ҳам қўлланилди ва R-фактор 0,08 га тенглиги аниқланди. Водород атомлари Фурьенинг фарқли синтези усулида топилди. Водород атомларини ҳисобга олганда R-факторнинг охириги қиймати 0,073 га тенг бўлди. 1-жадвалда атомларнинг координатлари келтирилган.

Карбаминилтиогликол кислота морфолиди молекуласи атомларининг координатлари

1- жадвал

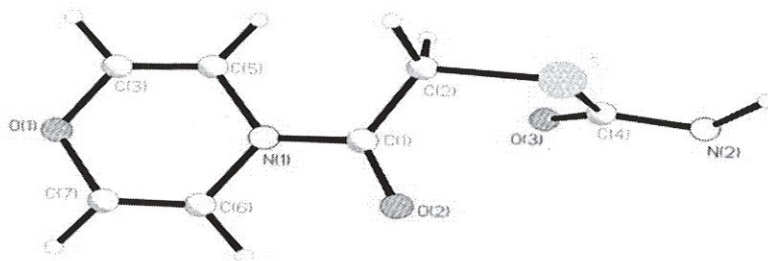
Атом	x/a	y/b	z/c	Атом	X/a	y/b	z/c
S	0,1573	0,8014	0,5429	C(6)	-0,2913	0,7333	0,5011
O(1)	-0,4797	0,8146	0,5769	C(7)	-0,4070	0,7692	0,4838
O(2)	-0,0267	0,9137	0,7061	H(1)	-0,4620	0,9210	0,7500
O(3)	0,1180	0,5417	0,6691	H(2)	-0,0450	0,8300	0,4270
N(1)	-0,2107	0,8096	0,6093	H(3)	-0,0290	0,6330	0,4940
N(2)	0,3282	0,6218	0,6802	H(4)	-0,2370	0,6960	0,4340
C(1)	-0,0816	0,8350	0,6162	H(5)	-0,2210	0,9030	0,7840
C(2)	-0,0154	0,7756	0,5154	H(6)	-0,4700	0,7330	0,4020
C(3)	-0,3995	0,8987	0,6802	H(7)	0,4000	0,6670	0,6260
C(4)	0,1974	0,6305	0,6421	H(8)	0,7660	0,5000	0,7050
C(5)	-0,2841	0,8637	0,7051				

Карбаминилтиогликол кислота морфолиди молекуласининг XZ текислигидаги проекцияси 1-расмда келтирилган.

Морфолин халқасининг конформацияси шакли бузилган кресло ҳолатида бўлиб, O(1) ва N(1) атомларининг C(7), C(6), C(5), C(3) атомлари орқали ўтказилган текисликдан четлашуви 0,46 ва 0,30 Å га тенг. C(2)-S-C(4)-N(2) ва S-C(2)-C(1)-N(1) атомлар орқали

ўтказилган текисликлар орасидаги торсион бурчаклар 0° ва 3° , C(4)-S-C(2)-C(1) да эса $83,45^\circ$ га тенг.

Шундай қилиб, молекула асосан текисликда жойлашган икки гуруҳдан иборат бўлиб, фақат карбонилгуруҳининг таъсири натижасида карбаминилтиогруппа S-C(2) боғи атрофида $83,45^\circ$ га бурилган. Боғлар узунлиги ва валент бурчаклар катталиклари 2- ва 3- жадвалларда келтирилган.



Расм1. Карбаминилтиогликол кислота морфолиди молекуласининг конформацияси.

Карбаминилтиогликол кислота морфолиди молекуласидаги боғларнинг узунлиги

2-Жадвал

Связь	Å	Связь	Å
S-C(2)	1,798	N(1)-C(1)	1,357
S-C(4)	1,811	N(1)-C(6)	1,483
O(1)-C(7)	1,399	N(1)-C(5)	1,448
O(1)-C(3)	1,475	C(1)-C(2)	1,460
O(2)-C(1)	1,245	C(7)-C(6)	1,233
O(3)-C(4)	1,188	C(5)-C(3)	1,233
N(2)-C(4)	1,370		

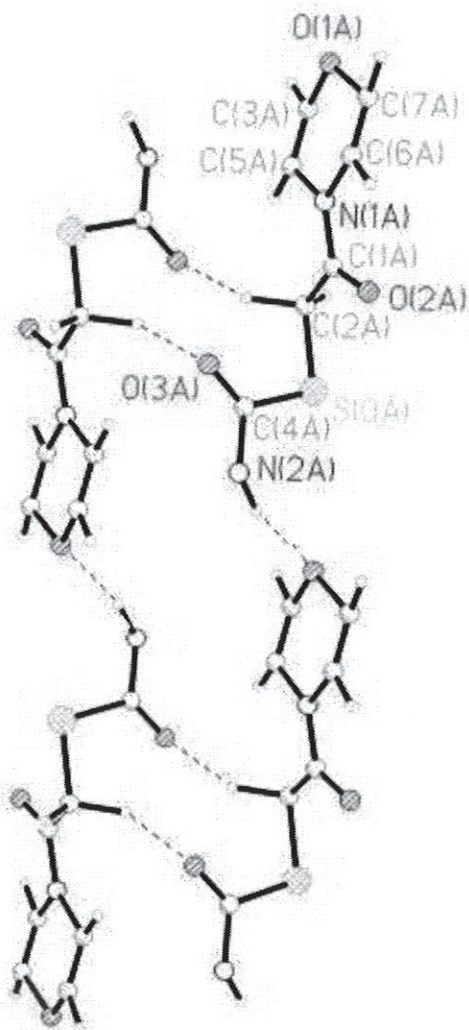
Карбаминилтиогликол кислота морфолиди молекуласидаги валент бурчаклар қийматлари

3-Жадвал

Угол	Град	Угол	Град
C(2)-S-C(4)	98,06	S-C(2)-C(1)	114,16
C(7)-O(1)-C(3)	111,43	O(1)-C(7)-C(6)	125,64
C(1)-N(1)-C(6)	123,88	O(3)-C(4)-S	122,75
C(1)-N(1)-C(5)	122,49	S-C(4)-N(2)	110,74
C(6)-N(1)-C(5)	113,54	O(3)-C(4)-N(2)	126,51
O(2)-C(1)-N(1)	117,87	N(1)-C(6)-C(7)	116,28
O(2)-C(1)-C(2)	123,34	N(1)-C(5)-C(3)	121,61
N(1)-C(1)-C(2)	118,73	O(1)-C(3)-C(5)	118,55

Жадвалдан кўришиб турибди, морфолин халқасида C(7)-C(6) ва C(3) боғларнинг узунлиги қисқарган, яъни $1,54 \text{ Å}$ ўрнига $1,233 \text{ Å}$ тенг. Бу ўзгариш C(7), C(5) ва C(3)

атомларининг тебраниши натижасида бўлиши мумкин. Қолган боғларнинг узунлиги адабиётлардагиларга тўғри келади [4-5]. Кристаллдаги молекулалар N (2) - ...O(1) 2,93 Å ва N(2)-...O(2) 2,82 Å водород боғланиш орқали боғланган, ҳамда X ўқи бўйича ёйилган иккиламчи занжир ҳосил қилган (расм 2).



2-расм. Морфолид карбаминилтиогликолкислота молекуласини кристалдаги жойланиши

Юқоридагиларга асосланиб, морфолид карбаминилтиогликолкислота молекуласи чизиқли тузилишга эга эканлиги исботланди.

Экспериментал қисм

Карбаминилтиогликол кислота анилиди. 3,15 г (0,034 моль) монохлорсирка кислота , 2,55 г (0,034 аммоний роданид, 3,0 г 0,034) анилин ва 15 мл метил спирт совутгич уланган 100 мл ли юмолоқ колбага солиниб, сув ҳаммомида 5 соат қайнатилади. Совугандан сўнг чинни косачада кристаллар ҳосил бўлгунча буғлатилади ва филтрланади, сув билан ювилади ва қуритилади 5,3 г (79,4%) карбаминилтиогликол кислота анилиди ҳосил бўлади. $T_{\text{эриш}}=151-152^{\circ}\text{C}$ $R_f=0,41$ (система гкс: ац 4:3). Адабиётдаги кўрсатгич $T_{\text{эриш}}=148-152^{\circ}\text{C}$. [1].

Карбаминилтиогликол кислота морфолиди 9,4 (0,1 моль) монохлорсирка кислота, 7,6 г (0,1 моль) аммоний радонид, 8,7 г (0,1 моль¹) морфолин ва 60 мл метил спирти юқоридаги усулда қайнатилади. Натижада 9,3 г (46 %).

$T_{\text{эриш}} = 160 - 2^{\circ}\text{C}$ (изопропил спирти) бўлган карбаминилтиогликол кислота морфолиди олинди.
 $R_f = 0,71$ (система бзл: ац 2:1). Аниқланган % : С 41,13 ; Н 5,34; N 13,37. С₇ Н₁₂ N₂ SO₃.
хисобланган %% : С 41,18 ; Н 5,88; N 13,73.

Фойдаланилган адабиётлар

1. Jager J.H. Die Einwirkung der monocloressigsanre auf rhodansalreder aromatuschen monamine. // J.pr. Chem. – 1877. -V. 16. -№ 2. -P.20.
2. Кольтгоф И.М., Сендэл Е.Б. Количественный анализ. –М-Л.: Химиздат, 1948. – С.89.
3. Туркевич Н.М. Яворский Н.П. Превращения тиогликоламидов и их карбаминилпроизводных // Укр. Хим. Журн. – 1950. –Т.16 – С. 636-638.
4. Владзимирская Е.В., Дацко Н.М. Арилиды карбаминилтиогликолевой кислоты как аналитические реактивы // Фарм. Журн. – аналит. химии. – 1964. – Т.19.- № 18. – С.1029 – 1031.
5. Якубич В.И. S-Карбаминилтиогликолевые производные некоторых ароматических аминов // Фарм. Журн.- 1967.- - № 2.-С.5-8.
6. Некрасов Б.В. Учебник неорганической химии.-М.: Химия, 1981,-С.153.
7. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. -1969. –Т.1.-С.182.
8. Sheldrick G.M. SHELXL-93. Program for the refinement of Crystal Structures// –Germany.: University of Gottingen. 1993
9. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the crystal structures determination// – Germany.: University of Gottingen. 1997.
10. Siemens XP. Molecular Graphics Program. Version 5.03. Siemens Analytical X-Ray Instruments Ins. –Madison, Wisconsin, USA, 1994.