

TRIXLORATSETILPIROGALLOL SINTEZI

Jurayev Ruzimurod Sattorovich

Qarshi Davlat Universiteti magistranti

Telefon: +998(99)3431807

jurayevorganikqdu-1992@mail.ru

ANNOTATSIYA

Uch atomli fenollar, xususan pirogallol va uning xosilalarini tadqiq qilish hozirgi vaqtida jahonda dolzARB hisoblanadi. Pirogallolning xloasetilxlorid bilan olib borilgan reaksiyasi turli erituvchilarda o'rganildi va xosil bo'lgan birikmaning UB-, IQ- va xromatogafik tekshiruvlari o'tkazildi.

Tayanch tushunchalar: *xlorasetilpirogallol, nukleofil almashinish, dimetilformamid, spektraskopiya.*

Key words: *chloroacetyl pirogallole, nucleophilic substitution, dimethylformamide, spectroscopy.*

Ключевые слова: *хлорацетил пирогаллол, нуклеофильное замещение, диметилформамид, спектроскопия.*

Jahonda aromatik uglevodorodlar, fenollar va ularning efirlari, karbon kislotalar hosilalari asosida sintez qilinadigan antibakterial va analgetik xossali birikmalar farmatsevtikada, galogen, hidroksil, metilamino kabi faol guruh tutgan birikmalar qishloq xo'jaligida fungitsidlar sifatida, aromatik aminobirimalar lak-bo'yoq va neft-gaz kimyosi sohalarida keng miqyosda ishlatilib kelinmoqda. Xloratsetillash reaksiyalari aromatik birikmalar tarkibiga amino, alkil, karbonil kabi faol guruhlarni kiritishda yuqori samaradorlikni namoyon qiladi [1].

Bugungi kunda jahon kimyo sanoatida xloratsetilxlorid bilan fenollar, aromatik uglevodorodlar va geterohalqali birikmalarni xloratsetillash reaksiyalari orqali maqsadli tadqiqotlarni amalga oshirish muhim bo'lib, bu borada: asimmetrik sintezlar uchun reagentlar, substratlar va katalizatorlar olish, immunostimulyatorlar, diabet va saratonga qarshi faollikka ega bo'lgan preparatlar yaratish, turli patogen mikroorganizmlarga qarshi bakteritsid xossali birikmalarni sintez qilish va bu preparatlarni olishda yuqori samara beradigan

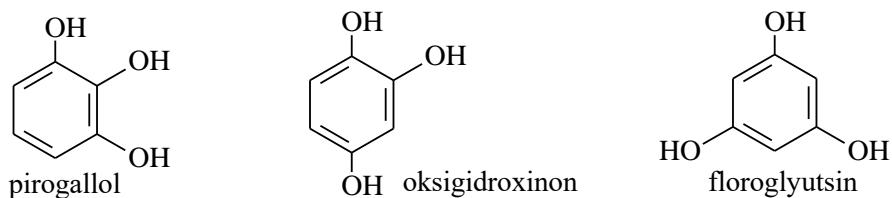
mexanizmlarni ishlab chiqish, faollashmagan aromatik birikmalar bilan yumshoq sharoitlarda elektrofil almashinish reaksiyalarini olib borish va reaksiya selektivligini oshirish, xloratsetil guruhning u yoki bu holatga yo‘naltirilish sharoitlari va izomerlanish jarayonlarini aniqlash masalalariga alohida e’tibor qaratilmoqda.

Respublikamiz mustaqillikka erishgandan buyon kimyo sanoatida mahalliy xomashyolar asosida yangi turdagи mahsulotlar ishlab chiqarishga muhim e’tibor qaratildi, jumladan, kimyo sanoatini rivojlantirishda muayyan natijalarga erishilgan. Ta’kidlash kerakki, tabiiy resurslar shu jumladan neft-gaz, rangli metallar zahirasiga boy mintaqa bo‘lishiga qaramay ularni analiz qilish va tozalashda amalga oshirilayotgan ilmiy tadqiqot ishlar ko‘lamni bugungi kun talablariga tegishli ravishda javob bermaydi. O‘zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo‘yicha Harakatlar strategiyasida «sanoatni yuqori texnologiyali qayta ishslash tarmoqlarini, eng avvalo, mahalliy xom-ashyo resurslarini chuqur qayta ishslash asosida yuqori qo‘sishimcha qiymatli tayyor mahsulot ishlab chiqarish bo‘yicha jadal rivojlantirishga qaratilgan sifat jihatidan yangi bosqichga o‘tkazish orqali yanada modernizatsiya va diversifikatsiya qilishga» qaratilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada, jumladan kimyo sanoatini rivojlantirishda, yo‘naltirilgan organik sintez asosida rudani qayta ishslashda nodir metallarni yangi organik reagentlar yordamida elektrokimyoviy va optik analiz qilish usullarining yaratilishi muhim ahamiyat kasb etadi [1].

Organik birikmalar ichida fenollar reaksiyon imkoniyatlari bilan ajralib turishi, har bir kimyogar olimga ma’lumdir. Shu nuqtai nazardan ko‘p atomli fenollar bizning etiborimizni tortdi. Chunki, rezortsin va pirogallol qiziqarli xususiyatlari tufayli jadal o‘rganilgan; ular ion va neytral turlarining retseptorlari va supramolekulyar strukturalarning qurilish bloklari sifatida masalan, kavitandlarning tarkibiy qismlari, kapsulalar va nanoturbalar sifatida xizmat qilishlari mumkin. Ko‘p atomli fenppardan pirogallol va uning trixloratsetilpirogallol xosilasi orqali turli analistik reagentlarni sintez qilish maqsadida turli kimyoviy jarayonlar amalga oshirildi. Fenollar asosida olingan

birikmalardan biri kaliksarenlar hisoblanadi. Kaleksarenlar asosida metal ionlarini tanlab ajratuvchi organic retseptorlar sintez qilingan. Oltingugurt saqlovchi kaliksarenlarning oltinli komplekslari zararli sulfidlarni katalitik oksidlashda ishlatiladi. Kaliksarenlar biokimyoda fermentlar analogi sifatida istiqbolga ega. Masalan, tetrametoksi(tia)kaliksaren akvaporin oqsili analogi sifatida hujayra membranasida suv tashilishini modellashtirishga ishlatilgan.

Uch atomli fenollarga *pirogallol* (1,2,3-trioksibenzol), *oksigidroxinon* va *floroglyutsin* (1,3,5-trioksibenzol)lar kiradi:



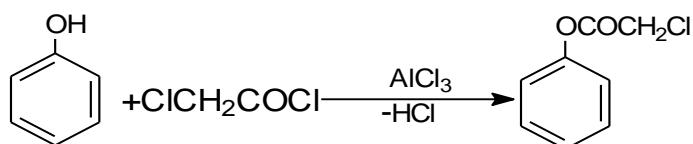
Pirogallol juda oson oksidlanganligidan uning ishqoriy eritmalari kislorod gazini miqdoriy jihatdan aniqlashda ishlatiladi. Pirogallolning mana shu xossasi bizning ishimizni bir oz qiyinlashtiradi. Bu erda pyrogallol (klassik peroksidaza substrat) ni purpurogallinga aylantirilishga doir miqdoriy tadqiqotlar tasvirlangan va kichik miqdorda kristal katalazatorlar ishtirokida juda mos kelishi aniqlangan. Ushbu katalizatorlar, aniq sharoitlarda va fiziologik pH da peroksidaza funktsiyalarini bajarishi mumkin. Tajribalarda aniqlanishicha, pirogallol oksidlanganda quydagi jarayon kuzatiladi va jarayonda pirogallol dastlabki bosqichda ortoxinonga aylanadi va jarayon oxirida purpurogallinga aylanishi kuzatiladi [4,5,6].

Pirogallolning kimyoviy faolligini oshirish uchun xlorasetillash reaksiyasi amalga oshirildi. Ma'lumki, xlorasetillash reaksiyasining mahsulotlari kimyo sanoatida, tibbiyotda va qishloq xo'jaligining turli sohalarida juda ko'p ishlatiladi. Shuning uchun fenollarning xlorasetillash mahsulotlari va ular asosida sintez qilingan xosilalar xalq xo'jaligida muhim ahamiyatga ega. Jumladan, ulardan farmasevtika dori vositalari, polemerlar uchun stabilizatorlar, qishloq xo'jaligida ekinlarni zararkunandalardan himoya qilish uchun

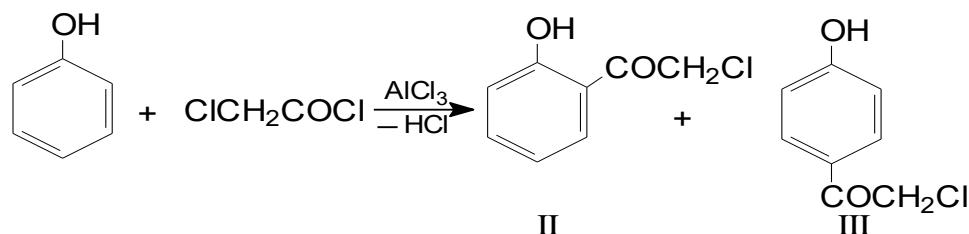
pestitsidlar sifatida qo'llanishi mumkin bo'lgan preparatlar ishlab chiqarish uchun foydalaniladi.

Shuning uchun, yangi xlorasetil mahsulotlar va ularning hosilalarini sintez qilishning qulay hamda arzon usullarini topish, ularning biologik xossalarini o'rganish organik kimyoning dolzarb vazifalaridan biri hisoblanadi. Masalan, pirokatixinni xlorasetillash mahsulti tibbiyotda qon bosimi keskin tushib ketganda qon bosimini ko'taruvchi "Noradrenalin" preparatini tayyorlashda, 3-nitrofenolni xlorasetillash mahsuloti esa "Levomitsitin" nomi bilan antibiotic sifatida ishlatiladi. Ko'pchilik aromatic birikmalar va xloralmashgan fenollarni xlorasetillash reaksiyasidan olingan moddalar qishloq xo'jaligida pestitsidlar sifatida qo'llaniladi. Shuning uchun ham yangi xlorasetil mahsulotlar va ularning hosilalarini sintez qilishning qulay hamda arzon usullarini topish, ularning biologik xossalarini o'rganish va foydali birikmalarni xalq xo'jaligida qo'llash organik kimyoning dolzarb vazifalaridan biri hisoblanadi.

Fenolni xloratsetillash reaksiyasini birinchi bo'lib F. Kunkel va F.Iogansonlar fenol:xloratsetilxlorid:AlCl₃ ning 1:1:0,7 nisbatida o'rganganlar (CS₂, 0°С) va ular reaksiya natijasida fenilxloratsetat hosil bo'lishini aniqlaganlar [2]:



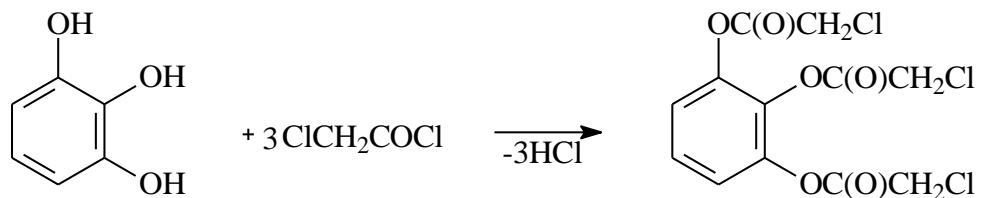
N.M. Kullinan va F.R. Edvardlar xuddi shu reaksiyani 10-20°С da va ortiqcha miqdordagi fenolda olib borishganda S-atsillash reaksiyasi borib, 2-va 4-gidroksifenatsilxloridlar hosil bo'lgan:



K.Auvers juda ko'plab aromatik birikmalarni xloratsetillash reaksiyalarini turli sharoitlar va reagentlar bilan o'tkazgan va muhim xulosalar chiqargan.

K. Fris va A. Fink fenollarni xloratsetillash reaksiyasida birinchi navbatda O - atsillash reaksiyasi borib, murakkab efir hosil bo‘lishi so‘ngra qayta guruhlanish borib S - atsillash mahsuloti – keton hosil bo‘lishini amalda isbotlab bergenlar, keyinchalik bu reaksiya “Fris qayta guruhlanishi” nomini oldi . Rozendmund va Shnurr “Fris qayta guruhlanishi” reaksiyalarini turli sharoitlar va katalizatorlar bilan o‘tkazganlar. Dann ham ushbu reaksiyalarning mahsulot unumini oshirish usullarini izlab topdi[3].

Pirogallolning xlorasetilxlorid bilan reaksiyasi orqali trixloratsetilpirogallol xosil bo’lish reaksiyasi o’rganiladi.



Reaksiya nukleofil almashinish (S_N1) tipiga mansub bo’lib, jarayon HCl ajralishi tugaguncha amalga oshiriladi. Jarayon apraton erituvchilarda sodir bo’lib, xloroformda maxsulotning chiqish unumi yuqori bo’ldi. Reaksiyaning erituvchilarga nisbatan unumi 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

Trixloratsetilpirogallol sintezi reaksiyasining erituvchilarga nisbatab hosil bo’lish unumi

Erituvchilar	T_{qay} °C	P g/ml	η %
Xloroform	61,2	1,483	72,46
Tetraxlormetan	76,75	1,595	70,1
Dixloretan	83,47	1,253	70,55
Benzol	80,1	0,879	61,2
Geptan	98	0,6834	60,03
Geksan	68,95	0,6594	60,12

Tajriba qismi

Pirogallolning xlorasetillash reaksiyasi

Qaytar sovutgich bilan jihozlangan 100 ml tubi yumaloq kolbaga 6,3 g (0,05 mol) pirogallol va 16,95 g ($\rho=1,4$ g/ml, 12,1 ml; 0,15 mol) xlorasetilxlorid (1:3) solindi. Ularning ustiga 35 ml xloroform quyuldi. Aralashma isitildi va jarayon erituvchining qaynash haroratida boradi deb qabul qilinadi. Reaksiyaning boorish davomiyligi 22 soat. Aslida jarayonning borayotganligi HCl ning ajralishi bilan isbotlanadi (ho'l lakmus qog'oz bilan tekshirib turiladi). Reaksiya tugagach erituvchi haydab olindi. Qolgan aralashma YuQX qilib tekshirildi ($R_f=0.644$). Unum 70% (12,4425 g)

Olingan birikmani sintez qilinishining miqbil sharoitlari topildi va tuzulishi turli fizik-kimyoviy tadqiqot usullari orqali tekshirildi. Trixlorasetilpirogallolning qora tusda ekanligi uning tarkibida xinoid holatda bo'lган pirogallolning qoldig'i borligini tasdiqlash kerak edi. Hosil bo'lган moddaning UB- va xromatografik usullar bilan isbotlangan.

Trixlorasetilpirogallolning UB-spektr ma'lumotlari: UB spektrda pirogallol uchun aromatik halqaga hos bo'lган 228 nm ($\pi\rightarrow\pi^*$) va aromatic halqaga birikkan OH⁻ guruhning 265 nm ($n\rightarrow\pi^*$) sohasida yutilish spektrlariga ega bo'ladi. Lekim biz reaksiyada hosil qilgan birikmada esa bu yutilish sohalari kuzatilmadi. Buning o'rniga esa, aromatic halqaning yutilish sohasi 250 nm ga siljiganligi va karbonil guruh (C=O) ning paydo bo'lганligi sharofati bilan 295-310 nm oralig'da yangi yutilish sohasi paydo bo'lганligi ko'rindi bu esa olib borilgan reaksiyada tahmin qilingan mahsulotning hosil bo'lганligini tasdiqlaydi.

Trixlorasetilpirogallolning IQ-spektr ma'lumotlari: (Ar) =C-H bog'ining valent tebranishlari 3100-3000 sm⁻¹ past yutilish sohasida, (Ar)C-C bog'ining 1500-1400 sm⁻¹ sohada, (Ar) =C-O- bog'i 1270-1180 sm⁻¹ keng intensiv yutilish sohasida, karbonil guruhini valent tebranishi ($\nu_{C=O}$) 1790-1720 sm⁻¹ intensivligi juda kuchli sohada va karbonil guruhdagi C-O bog'ining 1280-1270 sm⁻¹ sohada, -CH₂-Cl bog'ining 800-600 sm⁻¹ yutilish sohasida intensiv

valent bog'i tebranishi kuzatiladi. Demak, hosil bo'lgan maxsulotda quydagи yutilishlar kuzatiladi: 3452.17 sm^{-1} kuchli, o'rtacha intensivlikdagi yutulish sohasida asetil guruhga xos bo'lgan valent tebranishlar; 3112.37, 3072.9, 3011.65 sm^{-1} o'rtacha, kuchsiz intensivlikdagi yutulish sohasida aromatik halqadagi C-H guruhga xos bo'lgan valent tebranish; 1598.03, 1509.24, 1455.96, 1465.40, 1441.33, 1410.82 sm^{-1} o'rtacha, kuchsiz yutulish sohasida aromatik halqadagi C=C guruhga xos valent tebranish; 947.85, 922.51, 826.57, 769.65, 769.83, 709.45, 734.19, 654.45 sm^{-1} o'rtacha yutulish sohasida aromatik halqadagi C-H guruhga xos bo'lkgan deformatsion tebtanish; 1759.51 sm^{-1} yutulish sohasida C=O guruhga xos bo'lgan deformatsion tebranish; 1054.80 sm^{-1} o'rtacha, kuchsiz yutulish sohasida C-O guruhga xos bo'lgan valent tebranish; 522.68 sm^{-1} o'rtacha yutulish sohasida C-Cl guruhga xos bo'lgan tebranish kuzatildi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Kawada A., Mitamura S., Kobayashi S. Lanthanide trifluoromethanesulfonates as reusable catalysts: catalytic Friedal-Crafts acylation // J. Chem. Soc. Chem. Communications. - London, 1993.- vol. 9. -p. 45-100.
2. Cullinane N.M., Edwards F. R. Compazision of the Friesand Friedel-Crafts reaction // J. Appl. Chem. –1959. –vol. 9. –p. 133-136.
3. 2. Абдушукоров А.К., Маматкулов Н.Н., Хлорацетилирование фенола в присутствии малых количеств катализаторов // Химия природин. Соедин. – 1998. Спецвыпуск. –С. 60-61.
4. Henry Tauber, J. Biol. Chem. 1953, 205:395-400.
5. Haworth, R. D., and Hobson, J. D., J. Chem. Sot., 561 (1951).
6. Keilin, D., and Hartree, E. F., Biochem. J., 39, 293 (1945).