



Azimjon CHORIYEV,

Qarshi davlat universiteti dotsenti, PhD

E-mail: azimjon-organik@mail.ru

Nodira ABDULLAJONOVA,

O'zR FA akad. O.S. Sodiqov nomidagi Bioorganik kimyo instituti professori, k.f.d

Sitora BO'RONOVA,

Qarshi davlat universiteti magistranti

Muxlisa RAZZOQOVA,

Qarshi davlat universiteti magistranti

Namangan davlat universiteti professori, k.f.d. Sh.Abdullayev taqrizi asosida

SYNTHESIS OF THE TRIS (4-CHLOROPHENYL) 2,2',2''-((5-((2-(4-CHLOROPHENOXY)-2-OXOETHOXY) CARBONYL) BENZENE-1,2,3-TRIYL) TRIS(OXY)) TRIACETATE

Annotation

This article describes analytically and experimentally the possibility of 4-chlorophenylchloroacetate to form simple and complex esters with gallic acid. Emphasis is placed on the reaction conditions. The composition and structure of the synthesized substances were confirmed by IR, ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopy.

Key words: gallic acid, 4-chlorophenylchloroacetate, synthesis, complex ester, chromatography, spectroscopy.

СИНТЕЗ ТРИС (4-ХЛОРОФЕНИЛ) 2,2',2''-((5-((2-(4-ХЛОРОФЕНОКСИ)-2-ОКСОЭТОКСИ) КАРБОНИЛ) БЕНЗОЛ-1,2,3-ТРИЛ) ТРИС(ОКСИ)) ТРИАЦЕТАТА

Аннотация

В статье представлено аналитическое и экспериментальное описание возможностей 4-хлорфенилхлорацетата образовывать простые и сложные эфиры с галловой кислотой. Особое внимание уделено условиям, при которых происходила реакция. Состав и структура синтезированных веществ подтверждены методами ИК-, ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C спектроскопии.

Ключевые слова: галловая кислота, 4-хлорфенилхлорацетат, синтез, сложный эфир, хроматография, спектроскопия.

TRIS (4-CHLOROPHENYL) 2,2',2''-((5-((2-(4-CHLOROPHENOXY)-2-OXOETHOXY) CARBONYL) BENZENE-1,2,3-TRIYL) TRIS(OXY)) TRIACETATE

Annotatsiya

Mazkur maqolada 4-xlorfenilxloratsetatning gall kislotasi bilan oddiy va murakkab efirlar hosil qilish imkoniyatlari tahliliy va eksperimental bayon etildi. Unda reaksiyaning borish sharoitiga urg'u berildi. Sintez qilingan moddalarning tarkibi va tuzilishi IQ, YaMR ¹H va YaMR ¹³C -spektroskopiya usullari bilan tasdiqlangan.

Kalit so'zlar: gall kislotasi, 4-xlorfenilxloratsetat, sintez, murakkab efir, xromatografiya, spektroskopiya.

Kirish. Gall kislotasi tabiatda keng tarqalgan bo'lib, ayniqsa ikki pallali o'simliklar sinfiga kiruvchi oilalarda, masalan, ra'noguldoshlar – *Rosaceae*, dukkakdoshlar – *Fabaceae*, qoraqatdoshlar – *Saxifragaceae*, torondoshlar – *Polygonaceae*, toldoshlar – *Salicaceae*, qoraqayindoshlar – *Fagaceae*, pistadoshlar – *Anacardiaceae* va boshqa oilalarda ko'p uchraydi [1, 2]. Zaprometov maxsus o'tkazilgan tajribalar asosida cho'y o'simligi to'qimasida oldin gall kislotasi, so'ngra gallokateksinlarning shikim kislotadan sintezlanishini ko'rsatib o'tdi. Gall kislotasi tabiatda deksidlar va gallotaninlar tarkibida bo'ladi. Deksidlar - gall kislotaning o'zaro hosil qilgan murakkab efirlaridir. Gallotaninlar asosan gall kislotaning uglevodlar bilan bergan murakkab efirlari bo'lib, haqiqiy glikozidlarga kiradi [3].

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Tarkibida gall kislotasi bo'lgan mahsulotlardan tayyorlangan dorivor preparatlar tibbiyotda me'da- ichak (ich ketishi, kolit), og'iz va tomoq shilliq qavatlarning yallig'lanishi (stomatit, gingivit) kasalliklarini, teri kuyishi, surunkali ekzema hamda yaralarni davolashda burishtiruvchi va bakterisid modda sifatida hamda ichakdan qon oqishini to'xtatish uchun ishlatiladi [4-6]. Bundan tashqari, og'ir metallarning tuzlari, alkaloidlar va glikozidlar bilan zaharlanganda antidot sifatida ham ishlatiladi [7]. Shuning uchun gall kislotaning yangi hosilalarini sintez qilishning qulay hamda arzon usullarini topish, ularning biologik xossalarini o'rganish organik kimyoning dolzarb vazifalaridan biri hisoblanadi.

Ishning maqsadi gall kislotaning 4-xlorfenilxloratsetat bilan murakkab efirini sintez qilishning qulay uslubini ishlab chiqish va sintez qilingan yangi moddani ajratib olish hamda uning tuzilishini zamonaviy fizik-kimyoviy metodlar bilan o'rganishdan iborat.

Tadqiqot metodologiyasi. 4-Xlorfenilxloratsetat olish. Vodorod xlorid chiqishiga moslangan naycha va qaytarma sovutkichi bilan jihozlangan tagi dumaloq kolbaga p-xlorfenol solinib, uni 50 ml absolyut benzolda eritildi. 4-Xlorfenol to'liq erib ketgandan so'ng eritmaga xloratsetilxlorid quyib reaksiya aralashmasi 20 soat qizdirildi. Reaksiya tugaganligini vodorod xlorid gazi ajralishi to'xtaganidan aniqlanib, reaksiyaga kirishmay qolgan 4-xlorfenolni ajratish maqsadida reaksion aralashma 10% li ishqorli suv bilan yuvildi hamda benzol bilan 3 marta ekstraksiya qilindi. Benzolli organik qavat ajratildi va CaCl₂ bilan quritildi. Benzol suv nasosida haydab olindi, mahsulot esa etil spirtida qayta kristallanib tozalandi. Tsuyuq. = 24°C. Reaksiya unumi 20 g,

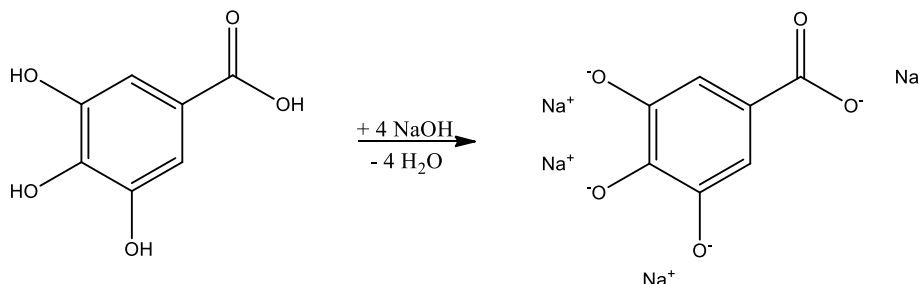
ya'ni 98% ga teng. Reaksiya natijasida faqat bitta modda 4-xlorfenilxloratsetat hosil bo'lganligi YuQX orqali aniqlandi. $R_f = 0,76$ (benzol: metanol – 5:1). IQ- spektr (KBr, ν , cm^{-1}): 3030 (Ar C-H), 2999 (C=C-H), 2948 (CH₂), 1770 ($>\text{C}=\text{O}$), 1600 (C=C), 1313 (C-O-), 757 cm^{-1} (Cl-CH₂), 1260-1281 cm^{-1} (C-O-C). ¹H-YaMR- spektr (CDCl₃, δ , m.u.): 3.87 (2H, c, Cl-CH₂-), 4.12 (2H, c, -COO-CH₂-), 6.85 (1H, t, J=7.43, Ar-H- 4), 6.93 (2H, t, J=7.89, Ar- H- 3, 5), 7.24 (2H, d, Ar-H- 2, 6). ¹³C-YaMR- spektr (CDCl₃): 40.61, 55.97, 110.87, 114.65, 121.54, 127.57, 139.35, 165.77, 172.63.

Tris (4-xlorofenil) 2,2',2''-((5-((2-(4-xlorofenoksi)-2-oksoetoksi) karbonil) benzol-1,2,3-triil) tris(oksi)) triasetat sintezi. Qaytarma sovutkich o'rnatilgan tagi dumaloq kolbaga 50 ml absolyut benzol quyildi va unga gall kislotasi solib eritildi. Uning ustiga natriy gidroksid solindi. Ma'lum vaqt o'tgandan so'ng natriy gidroksidning erishi sekinlashib bordi, shu sababli aralashma suv hammomida reaksiya oxiriga borguncha qizdirildi. Natriy gallat eritmasi sovutilgandan so'ng unga 4-xlorfenilxloratsetat solib, reaksiya aralashmasini suv hammomida 5 soat davomida qizdirildi. Reaksiyaga kirishmay qolgan natriy gallatni ajratish maqsadida reaksion aralashma 10% li ishqorli suv bilan yuvildi hamda benzol bilan 3 marta ekstraksiya qilindi. Benzolli organik qavat ajratildi va CaCl₂ bilan quritildi. Benzol suv nasosida haydab olindi, reaksiya mahsuloti esa etil spirtida qayta kristallanib tozalandi. Tsuyuq, $t_{\text{qayt}} = 85^\circ\text{C}$. Reaksiya unumi 12,87 g, ya'ni 70% ga teng. $R_f = 0,40$ (benzol:metanol – 5:1). IQ-spektr (KBr, ν , cm^{-1}): 3052 (C-H aril), 1094 (C-OH), 2993 (CH₂), 681 (=CH Ar-deform.), 1580, 1555 (C=C), 3600-3320 (OH). 1730-1735 (C=O). ¹H-YaMR- spektr (CDCl₃, δ , m.d.): 3.72 (2H, c, -CH₂-), 4.25 (2H, c, -COO-CH₂-), 6.88 (2H, d, J=7.32, Ar-H- 2, 6), 7.14 (2H, d, J=7.64, Ar- H- 3, 5). ¹³C-YaMR- spektr (CDCl₃): 40.71, 55.86, 77.16, 110.76, 112.54, 120.80, 122.43, 127.47, 139.29, 150.83, 165.56.

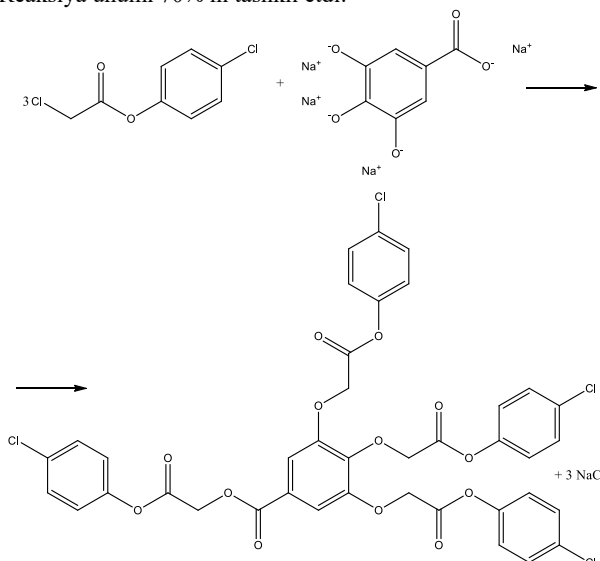
Tahlil va natijalar. O'zbekiston Milliy Universiteti kimyogar olimlari tomonidan aromatik uglevodorodlarni xloratsetillash reaksiyalari katalitik miqdordagi metall tuzlari (Lyuis kislotalari) ishtirokida o'rganilgan va bu birikmalar asosida 120 dan ortiq yangi moddalar sintez qilingan. Ularning biologik faolliklari o'rganilib, shu birikmalar orasidan gerbitsid, fungitsid va polimerlar uchun stabilizatorlik xossalari yuqori bo'lgan moddalar topilgan [8, 9].

Tuzilishi bo'yicha adabiyot manbalaridagi birikmalarga o'xshash, biologik faolliklari yuqori bo'lgan birikmalar sintez qilingan. Fenatsilxloridlarning fenollar, spirtlar, kislotalar va aminobirikmalar bilan nukleofil almashinish reaksiyalari o'rganilgan. Adabiyotlarda molekulasida alkoksi-, fenoksi- va kislotaga qoldiqlarini tutgan birik-malarning turli xil biologik faollikka ega bo'lishi ma'lum. Shu sababli, yangi biologik faol birikmalar sintez qilish maqsadida, 4-xlorfenilxloratsetat bilan gall kislotaning natriyli tuzi o'rtasida nukleofil almashinish reaksiyasi olib borildi.

4-Xlorfenilxloratsetat va gall kislotaning natriyli tuzi o'rtasidagi nukleofil almashinish reaksiyasi benzol erituvchisida olib borildi. Benzol erituvchisini tanlashdan maqsad, unda qutblilik yo'qligi (dipol momenti 0 ga teng) uchun nukleofil almashinish reaksiyasi bir xil yo'nalishda borib, halqali birikmalar hosil bo'lishi kuzatilmaydi. Bu ma'lumotlar ilmiy-tadqiqot ishida keltirilgan adabiyotlar sharhida ham berilgan. Avval gall kislotaga benzol muhitida natriy gidroksid ta'sir ettirib natriy gallat holatiga o'tkazildi:



Hosil qilingan natriy gallatga 4-xlorfenilxloratsetat ta'sir ettirib, tris (4-xlorofenil) 2,2',2''-((5-((2-(4-xlorofenoksi)-2-oksoetoksi) karbonil) benzol-1,2,3-triil) tris(oksi)) triasetat hosil qilindi. Reaksiya tugaganligini kolbadagi osh tuzi miqdorini o'zgaray qolishidan aniqlandi. Reaksiya unumi 70% ni tashkil etdi:



Olib borilgan jarayon 5 soat davom etdi. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan modda etil spirtida qayta kristallab tozalandi. Etil spirtini tanlashning sababi, boshlang'ich modda 4-xlorfenilxloratsetat etil spirtida yaxshi eriydi, ammo asosiy modda tris (4-

xlorofenil) 2,2',2''-((5-((2-(4-xlorofenoksi)-2-oksoetoksi) karbonil) benzoil-1,2,3-triil) tris(oksi)) triasetat esa etil spirtida erimaydi. Shu tufayli, qayta kristallab toza holdagi mahsulotni ajratib olishga erishildi.

Olib borilgan tajriba natijalaridan ko'rinadiki, 4-xlorfenilxloratsetat bilan natriy gallat orasidagi reaksiya oson boradi va mahsulot yuqori unum bilan hosil bo'ladi. Bu jarayonni quyidagicha tushuntirish mumkin. 4-Xlorfenolda fenol halqasining 4-holatida joylashgan xlor kuchli -I effektga ega bo'ladi [10]. Ammo, kuchsiz bo'lsada +M effektga ham ega bo'lishi bilan fenolga qaraganda kislorod atomida elektron zichlikni kuchaytirishi hisobiga 4-xlorfenilxloratsetat bilan nukleofil almashinish reaksiyasi oson boradi va reaksiya unumi yuqori bo'ladi.

Xulosa va takliflar. 4- Xlorfenolni xloratsetillash reaksiyasi katalizatorsiz faqat benzoil eritmasida olib borilganda bitta mahsulot 4-xlorfenilxloratsetat hosil bo'lishi aniqlandi. 4-Xlorfenilxloratsetatning natriy gallat bilan olib borilgan nukleofil almashinish reaksiyasi natijasida mahsulot unumiga asosan reagentlarning quyidagi faollik qatori keltirib chiqarildi va olingan natijaning nazariy ma'lumotlarga mos kelishi aniqlandi. 4-Xlorfenilxloratsetat va u asosida sintez qilingan moddalarning tuzilishi IQ- va YaMR- spektrlari yordamida tasdiqlandi.

ADABIYOTLAR

1. Wianowska, D.; Olszowy-Tomczyk, M. A Concise Profile of Gallic Acid—From Its
2. Natural Sources through Biological Properties and Chemical Methods of Determination. *Molecules* 2023, 28, 1186. <https://doi.org/10.3390/molecules28031186>
3. Fernandes, F.H.A.; Salgado, H.R.N. Gallic Acid: Review of the Methods of Determination and Quantification. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2016, 46, 257–265.
4. Zaprometov M.N Phenolic compounds. Distribution, metabolism and functions in plants. – Moscow: Nauka, 1993. –273 s.
5. Badhani, B.; Sharma, N.; Kakkar, R. Gallic acid: A versatile antioxidant with promising therapeutic and industrial applications. *RSC Adv.* 2015, 5, 27540–27557.
5. Jiang, Y.; Pei, J.; Zheng, Y.; Miao, Y.-J.; Duan, B.-Z.; Huang, L.-F. Gallic Acid: A Potential Anti-Cancer Agent. *Chin. J. Integr. Med.* 2022, 28, 661–671.
6. Akbari, G.; Dianat, M.; Badavi, M. Effect of gallic acid on electrophysiological properties and ventricular arrhythmia following chemical-induced arrhythmia in rat. *Iran. J. Basic Med. Sci.* 2020, 23, 167–172.
7. Wang, H.; Qiu, C.; Chen, L.; Abbasi, A.M.; Guo, X.; Liu, R.H. Comparative study of phenolic profiles, antioxidant and antiproliferative activities in different vegetative parts of ramie (*Boehmeria nivea* L.). *Molecules* 2019, 24, 1551.
8. Абдушукуров А.К., Чориев А.У., Нормуродов И.У. О- Хлорацетилтимолнинг п- аминоазобензол ва циклофосфамид билан реакцияларини тадқиқ қилиш// УзМУ хабарлари. 2024, №3, Б. 101-103.
9. Sadikova, S.B.; Abdushukurov, A.K.; Choriev, A.U.; Takhirov, Yu. Nucleophilic substitution reaction of dichloroacetyl hydroquinone with sodium salts of oxyacids. *International Journal of Pharmaceutical Research.* 2020, 12, 4. <https://doi.org/10.31838/ijpr/2020.12.04.106>
10. Li J.J. Name Reactions. A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications. Berlin-Heidelberg, 2009. 704 p.