



UDK: 547.297+547.572+547.577

Mansur OCHILOV,
TDTU Olmaliq filiali katta o'qituvchisi
E-mail mansurochilov2003@gmail.com
Nematillo MAMATKULOV,
O'zMU dotsenti
Anvar ABDUSHUKUROV,
O'zMU professori

PhD V.Jurayev taqrizi asosida

FENIL-2-XLORPROPIONATNI 4-METOKSIFENOL BILAN NUKLEOFIL ALMASHINISH REAKSIYASI

Annotatsiya

Maqolada ilk bor fenil-2-xlorpropionat bilan 4-metoksifenolni turli xil sharoitlarda nukleofil almashinish reaksiyalari olib borilganligi va fenil-4-metoksifenoksipropionatni sintez qilish usuli keltirilgan. Nukleofil almashinish reaksiyalarda benzol, dioksan, DMF va DMSO erituvchilar ishtirokida o'tkazildi va DMSO eritmasida 90 % unum bilan fenil-4-metoksifenoksipropionat sintez qilishga erishildi. Sintez qilingan yangi organik modda bo'lgan fenil-4-metoksifenoksipropionat zamonaviy IQ, ¹H YaMR va ¹³C YaMR spektrlari yordamida tuzilishi tasdiqlandi.

Kalit so'lar: Fenil-2-xlorpropionat, 4-metoksifenol, reagent, nukleofil, almashinish, erituvchi, dielektrik konstantalar, sintez, analiz.

РЕАКЦИЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ОБМЕНА ФЕНИЛ-2-ХЛОРПРОПИОНАТА С 4-МЕТОКСИФЕНОЛОМ

Аннотация

В статье впервые представлены реакции нуклеофильного замещения фенил-2-хлорпропионата с 4-метоксифенолом в различных условиях и метод синтеза фенил-4-метоксифеноксипропионата. Реакции нуклеофильного замещения проведены в присутствии растворителей бензола, диоксана, ДМФА и ДМСО, а фенил-4-метоксифеноксипропионат синтезирован в растворе ДМСО с выходом 90%. Строение синтезированного нового органического вещества – фенил-4-метоксифеноксипропионата – подтверждено с использованием современных методов ИК-, ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C спектроскопии.

Ключевые слова: Фенил-2-хлорпропионат, 4-метоксифенол, реагент, нуклеофил, замещение, растворитель, диэлектрические проницаемости, синтез, анализ.

NUCLEOPHILIC EXCHANGE REACTION OF PHENYL-2-CHLOROPROPIONATE CHLORIDE WITH 4-METHOXYPHENOL

Annotation

The article presents for the first time the nucleophilic substitution reactions of phenyl-2-chloropropionate chloride with 4-methoxyphenol under various conditions and the method for the synthesis of phenyl-4-methoxyphenoxypropionate. The nucleophilic substitution reactions were carried out in the presence of benzene, dioxane, DMF, and DMSO solvents, and phenyl-4-methoxyphenoxypropionate was synthesized in DMSO solution with a yield of 90%. The structure of the synthesized new organic substance, phenyl-4-methoxyphenoxypropionate, was confirmed using modern IR, ¹H NMR, and ¹³C NMR spectra.

Keywords: Phenyl-2-chloropropionate chloride, 4-methoxyphenol, reagent, nucleophile, substitution, solvent, dielectric constants

Fenol ko'plab tabiiy birikmalarning asosini tashkil qiladi. Tarkibida aromatik halqa tutgan, siklik polifenollari o'simliklardan ajratib olingan. Ularning hosilalari yuqori biologik xossalari tufayli katta ahamiyatga ega. Fenol asosidagi moddalar molekulasida bir necha reaksiyon markazlar borligi bu birikmalarni elektrofil va nukleofil almashinish reaksiyalarini tahlil qilish, ularni kimyoviy o'rganish qiziqligidan dalolat beradi. Shuning uchun fenolni reaksiyon qobiliyatini o'rganish, ularning yo'nalishi qonuniyatlarini umumiy va farqlanuvchi tomonlarini aniqlash, yangi sintez qilingan moddalarni xromatografiya usulida tahlil qilish va ular orasida biologik faol birikmalarni izlash dolzarb masala hisoblanadi.

Maqoladan ko'zlangan asosiy maqsad fenol qatorida ko'plab birikmalar sintez qilinganligi, ularning reaksiyon qobiliyatlarini va biologik faolligi o'rganilgan. Fenollarni xloratsetilxlorid bilan O-xloratsetilfenol olingan va u asosida sintez qilingangan birikmalarning kimyoviy xossalari hamda biologik faolligi to'g'risida adabiyotlarda ma'lumotlar keltirilgan. Ammo fenol bilan 2-xlorpropionilxloridni reaksiyasi asosida O-2-xlorpropionilfenolning sintezi va u asosida nukleofil almashinish reaksiyalari adabiyot ma'lumotlarida keltirilmagan.

Adabiyotlar tahlili. Adabiyot ma'lumotlarida fenollarni xloratsetillash reaksiyasi borishini chuqurroq o'rganish maqsadida uni katalizatorlar va katalizatorsiz turli organik erituvchilar muhitida olib borilgan [1,2]. Fenolni katalizatorsiz organik erituvchi muhitida xloratsetillanganda reaksiya regioselektiv borib, tegishli murakkab efilrilar hosil bo'lishi ko'rsatib berilgan [3,4].

Organik reaksiyalarning eng muhim va keng tarqalgan reaksiya turlaridan biri to'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil almashinish reaksiyasidir. Shuni aytish lozimki, nukleofil almashinish reaksiyasi organik moddalarni sintez qilishda ko'p qo'llaniladi. Organik kimyo fanida reaksiya mexanizmi haqidagi fundamental tushunchalarni paydo bo'lishida va rivojlanishida to'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil almashinish reaksiyalari muhim rol o'ynaydi [5-6]. Nukleofil almashinish

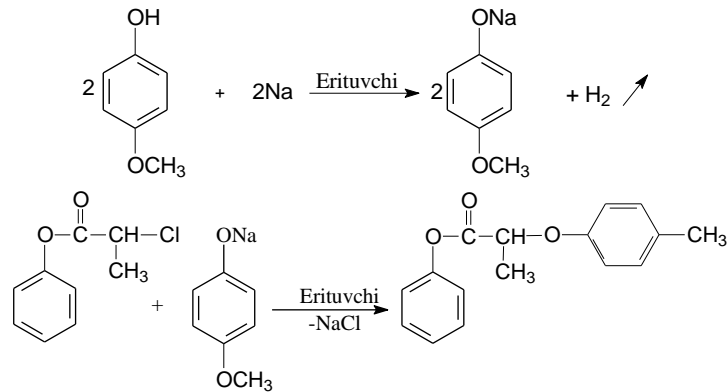
reaksiyalarida ko'proq bipolyar aproton (DMSO, DMFA, TGF, atseton, dioksan) erituvchilardan foydalanilgan. Sababi ushbu erituvchilar nukleofil reagentni solvatlash hisobiga bimolekulyar nukleofil almashinish reaksiyasini osonlashtirishi nazariy ma'lumotlar asosida mualliflar tomonidan tushuntirilgan [7,8].

Mualliflar tomonidan nukleofil almashinish reaksiyalari orqali sintez qilingan birikmalarning biologik va xossalari aniqlangan. Ushbu faol birikmalar hozirda qishloq xo'jaligida fungitsid, bakteritsid, stimulatorlar, farmatsevtika sohasida doridarmonlar va neft-gaz sanoatida ingibitorlar sifatida keng qo'llanilmoqda. Oziq-ovqat sanoatining rivojlanishi bilan g'alla, mevasabzavotlar yetishtirishning samaradorligini oshirishda yashil kimyoga rioya qilgan holda o'simliklar va boshqa kasalliklarda qo'llaniladigan preparatlar sintezlari amalga oshirilmoqda [9,10].

Tadqiqot metodologiyasi. Ushbu tadqiqot ishida obekt sifatida fenil-2-xlorpropionat, 4-metoksifenol, potash va erituvchi sifatida benzol, dioksan, DMFA va DMSO tanlandi. Adabiyot manbalarida fenil-2-xlorpropionat asosida nukleofil reagentlar bilan reaksiyalar olib borilmagan. Shu sababli ushbu reaksiyalarni amalga oshirish yangi yo'nalish ochilishiga sabab bo'ladi.

Biologik faol moddalar sintez qilish maqsadida fenil-2-xlorpropionatdagi xlorni 4-metoksifenolga nukleofil almashinish reaksiyasi olib borildi. Reaksiya unumiga erituvchilarning qanday ta'sir qilishi o'rganildi.

Fenil-2-xlorpropionatni 4-metoksifenol bilan nukleofil almashinish reaksiyasini olib borilib, fenil-4-metoksifenoksipropionat sintez qilishga erishildi. Reaksiya quyidagi sxema bo'yicha bordi.



Erituvchi=benzol, dioksan, DMFA, DMSO

Tajriba natijalari va tahlili. Sintez qilingan fenil-4-metoksifenoksipropionat sarg'ish rangli suyuqlik bo'lib, geksan:etilatsat:xloroform sistemada 2:1:1 hajmiy nisbatda silifol UV-254 da bitta dog' ko'rindi $R_f=0,45$.

Tajriba №1. Qaytarma sovutgich va aralashtirgich o'rnatilgan ikki og'izli kolbaga 30 ml absolyut benzol va unga 6,2 g (0,05 g-mol) 4-metoksifenol solib eritildi. Uning ustiga oz-ozdan 1,15 g (0,05 g-mol) oksid pardasidan tozalangan natriy metali solindi. Natriy 4-metoksifenolyatni hosil bo'lishi sekinlashgach reaksiyon aralashma 5 soat mobaynida kolba isitgich jihozida qizdirildi. So'ngra asta sekinlik bilan 9,2 g (0,05 g-mol) fenil-2-xlorpropionat solindi va reaksiyon aralashma 6 soat qaynatildi. Reaksiya aralashmasi ishqorli suvda yuvildi, benzolda uch marta ekstraksiya qilindi va CaCl_2 bilan quritildi. Benzol suvli nasosda haydalgandan so'ng mahsulot vakuumda 225-230°C/10 mm. sim. ust haydab olindi. Fenil-4-metoksifenoksipropionat unumi 9,6 g (71%).

Tajriba №2. Natriy 4-metoksifenolyatni 6,2 g (0,05 g-mol) 4-metoksifenol bilan 1,15 g (0,05 g-mol) natriy metali reaksiyasi 1,4-benzodioksan eritmasida olindi. So'ngra unga 9,2 g (0,05 g-mol) fenil-2-xlorpropionat ta'sir ettirilganda reaksiya 4 soat davomida bordi. Reaksiyon aralashmadan natriy xlorid tuzi filtrlab ajratildi va 1,4-benzodioksan oddiy sharoitda haydash yo'li bilan tozalandi. Eritma 5% ishqorli suvda yuvilib benzolda ekstraksiya qilindi va CaCl_2 bilan quritildi. Avval benzol, so'ngra mahsulot vakuumda haydaldi. Fenil-4-metoksifenoksipropionat unumi 10,3 g (76%).

Tajriba №3. Erituvchi sifatida DMF foydalanildi va Natriy 4-metoksifenolyatni 6,2 g (0,05 g-mol) 4-metoksifenol bilan 1,15 g (0,05 g-mol) natriy metali reaksiyasi orqali sintez qilindi. Unga 9,2 g (0,05 g-mol) fenil-2-xlorpropionat ta'sir ettirilganda reaksiya qisqa vaqt 1,5 soat davom etdi. Reaksiyon aralashmadan natriy xlorid tuzi filtrlab tozalandi va DMF oddiy sharoitda haydash yo'li bilan ajratildi. So'ngra mahsulot 5% ishqorli suvda yuvilib benzolda ekstraksiya qilindi va CaCl_2 bilan quritildi. Avval benzol, so'ngra mahsulot haydab olindi. Fenil-4-metoksifenoksipropionat unumi 11,3 g (83%).

Tajriba №4. Reaksiyada reagenlar miqdori 0,05 mol qilib olindi. Fenolyatni DMSO eritmasida hosil qilindi. Fenil-2-xlorpropionat bilan Natriy 4-metoksifenolyat reaksiyasi 1,5 soat davom etdi. Reaksiya tugagandan keyin avval natriy xlorid filtrlandi va DMSO oddiy sharoitda haydaldi. Reaksiyon mahsulot 5% ishqorli suvda yuvilib benzolda ekstraksiya qilindi va CaCl_2 bilan quritildi. Avval benzol, so'ngra mahsulot haydab olindi. Fenil-4-metoksifenoksipropionat unumi 12,3 g (90%). Fenil-4-metoksifenoksipropionatning qaynash temperaturasi 225-230°C/10 mm. sim. ust.

Fenil-2-xlorpropionatni 4-metoksifenol bilan nukleofil almashinish reaksiyasini turli xil sharoitlarda olib borilib, fenil-4-metoksifenoksipropionatning sintez qilish usuli topildi. Erituvchi sifatida benzol, dioksan, DMF va DMSO tanlandi. Erituvchilar fenil-4-metoksifenoksipropionatni unumiga o'z ta'sirini ko'rsatdi. Erituvchi sifatida benzol ishlatilganda reaksiya unumi eng past bo'lib, 71 % ni tashkil etdi.

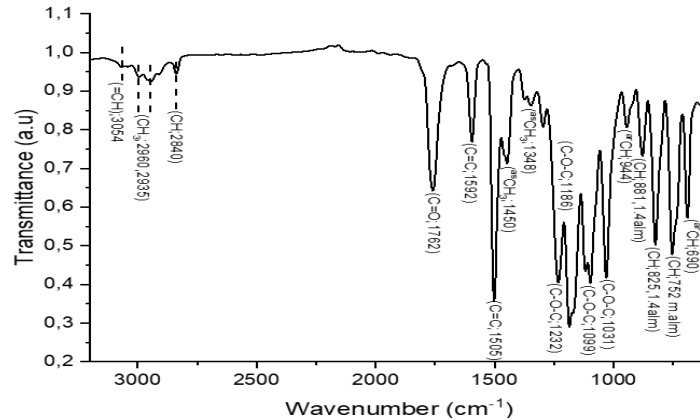
1-jadval

Fenil-4-metoksifenoksipropionat	Erituvchining reaksiya davomiyligi (soatda) ga va unum (%)ga ta'siri				
	Erituvchi	Benzol	Dioksan	DMF	DMSO
Reaksiya davomiyligi		5	4	1,5	1,5

Unum	71	76	83	90
------	----	----	----	----

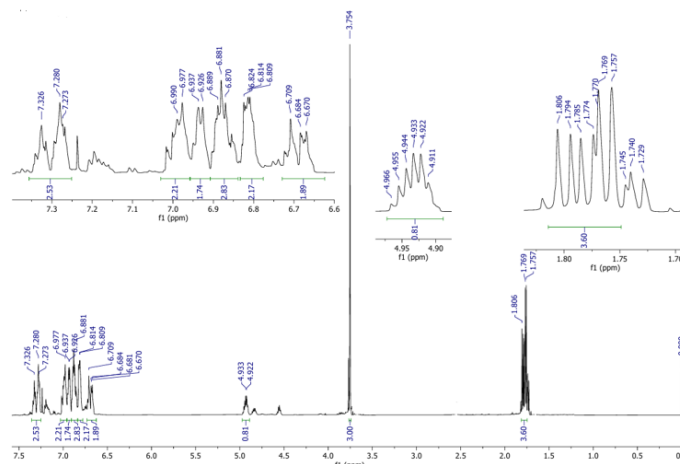
Ushbu reaksiyada benzol eritmasida nukleofil almashinish reaksiyasi 4 soat mobaynida borib, 71% unum bilan fenil-4-metoksifenoksipropionat hosil bo'ldi. DMF va DMSO eritmasida yaxshi natija olindi. Ya'ni reaksiya vaqtining qisqarishi va unumning oshishi aniqlandi. Fenil-2-xlorpropionatni 4-metoksifenol bilan DMSO eritmasida nukleofil almashinish reaksiyasida unumning oshishiga sabab erituvchining dielektrik konstantasi yuqori bo'lishi bilan tushuntiriladi.

Sintez qilingan fenil-4-metoksifenoksipropionat adabiyot manbalarida ma'lum bo'lmagan yangi organik modda bo'lib, zamonaviy so'ngi rusumli uskunalarda ^1H YaMR va ^{13}C YaMR spektrlari olindi. Olingan spektrlar tahlil qilindi va uning tuzilishi aniqladi [10,11].



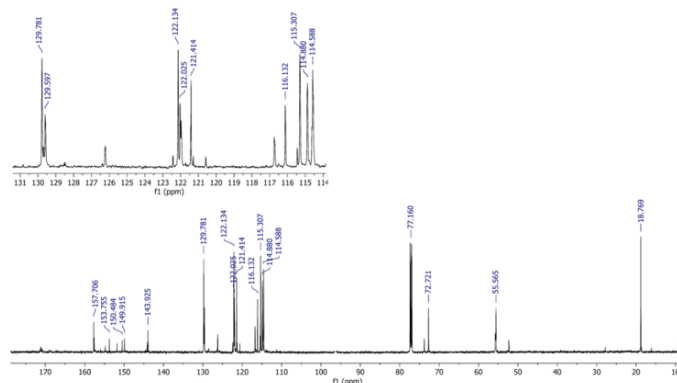
1-Rasm. Fenil-4-metoksifenoksipropionatning IQ spektri

Fenil-4-metoksifenoksipropionatning $\text{C}=\text{O}$ guruhiga xos valent tebranish yutilish chiziqlari 1762 cm^{-1} sohalarda, 1592 cm^{-1} sohalarda $\text{C}=\text{C}$ ning valent tebranishi, 1031, 1099, 1186, 1232 sohalarda $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ guruhiga xos valent tebranishlar, 752 cm^{-1} (mono alm. benz.) CH guruhiga xos defarmatsiyoni tebranishi, 825, 881 sohalarda (1,4 alm.) guruhiga xos defarmatsiyoni tebranishlar, 1348 cm^{-1} sohada CH_3 guruhining simmetrik va 1450 cm^{-1} sohada assimetrik tebranishlari, 2935, 2960 sohalarda CH_3 guruhining assimetrik valent tebranishlari, 2840, 3054 cm^{-1} sohalarda aromatik halqaning $=\text{CH}$ guruhining valent tebranishi va 2935, 2960 sohalarda metil guruhning assimetrik valent tebranishlari namoyon bo'ldi (1-rasm).



2-Rasm. Fenil-4-metoksifenoksipropionatning ^1H YaMR spektri

^1H YaMR (δ , ppm) spektrida fenil-4-metoksifenoksipropionatning metilenga bog'langan metil (CH_3) guruhining protonlari 1.75 m.u. sohada dublet, aromatik halqadagi metoksi guruhdagi (CH_3) 3.75 m.u. sohada singlet, karbonil va kislorod bog'langan CH guruhidagi protonlar 4.90 m.u. sohada quartet, aromatik halqadagi proton atomlarining signali 6.75-7.47 m.u. sohalarda kuzatildi.



3-Rasm. Fenil-4-metoksifenoksipropionatning ^{13}C YaMR spektri

^{13}C YaMR- fenil-4-metoksifenoksipropionatning spektrida 17 ta C atomiga xos cho'qqilar mavjudligi ko'rindi. Spekrtdagi 16 ta δ 18.7, 55.5, 72.3, 111.9, 112.4, 121.3, 123.2, 123.5, 128.6, 129.5, 133.6, 150.6, 151.7, 168.4 sohada singlet cho'qqilar fenil-4-metoksifenoksipropionatning molekulasiga tegishli bo'lib, uning tuzilishini tasdiqlaydi. Spekrtdagi 77.1 sohadagi singlet cho'qqi esa erituvchi xloroformga tegishli.

Fenil-4-metoksifenoksipropionatning IQ-spektri: $\nu_{\text{C=O}}=1762$; $\nu_{\text{C=C}}=1592$; $\nu_{\text{C-O-C}}=1031, 1099, 1186, 1232$; $\delta_{\text{CH}}=752$ (mono alm. ben.); $\delta_{\text{CH}}=825, 881$ (1,4 alm.); $\delta_{\text{CH}_3}^s=1348$; $\delta_{\text{CH}_3}^{as}=1450$; $\nu_{\text{CH}_3}^{as}=2935, 2960$. $\nu_{\text{CH}}=2840, 3054$;

Fenil-4-metoksifenoksipropionatning ^1H YaMR spektri: ^1H NMR: δ 1.75 (3H, d, $J=7.2$ Hz), 3.75 (3H, s), 4.90 (1H, q, $J=7.2$ Hz), 6.75-6.92 (4H, 6.82 (ddd, $J=8.7, 2.7, 0.5$ Hz), 6.86 (ddd, $J=8.7, 2.7, 0.5$ Hz)), 7.22-7.35 (3H, 7.28 (tt, $J=7.6, 1.3$ Hz), 7.29 (dtd, $J=8.1, 1.3, 0.5$ Hz)), 7.47 (2H, dddd, $J=8.1, 7.6, 1.5, 0.5$ Hz).

Fenil-4-metoksifenoksipropionatning ^{13}C YaMR spektri: ^{13}C NMR: δ 18.7 (1C, s), 55.5 (1C, s), 72.3 (1C, s), 77.1 (1C, s), 111.9 (1C, s), 112.4 (1C, s), 121.3 (2C, s), 123.2 (1C, s), 123.5 (1C, s), 128.6 (1C, s), 129.5 (2C, s), 133.6 (1C, s), 150.6 (1C, s), 151.7 (1C, s), 168.4 (1C, s).

Xulosa. Fenil-2-xlorpropionat bilan 4-metoksifenolni nukleofil almashinish reaksiyalari turli xil muhitlarda benzol, dioksan, DMF DMSO eritmalarida olib borildi va reaksiya unumiga erituvchlar ta'siri aniqlandi. Olingan natijalar tahlili shuni ko'rsatadiki, aniqlangan optimal sharoitda eng yaxshi natija – DMSO eritmasida 90 % fenil-4-metoksifenoksipropionatning hosil bo'lishiga erishildi. Sintez qilingan fenil-4-metoksifenoksipropionatning tuzilishi IQ-, ^1H YaMR va ^{13}C YaMR spektrlari orqali aniqlandi.

ADABIYOTLAR

1. Маматкулов Н.Н. Влияние соотношения реагентов и катализатора на выход реакции хлорацетилирования фенола и изомерных крезолов/ UNIVERSUM: Технический науки. Научный журнал. Москва, 2021. -№4 (82). -С. 77-80.
2. Маматкулов Н.Н. Об одной задаче синтез реакции ацетилирование м-крезола/ Ясауи университетінің хабаршысы. Қозоғистон, 2018. -№2. -С. 43-48.
3. Mamatkulov N.N., Khoshimkhanova M.A., Development of the mechanism of action and reaction of O-chloroacetylation/ International Journal of advanced Research in Science, Engineering and Technology. 2020.-Vol. 7. -Is. 1. -P. 12636-12639.
4. Маматкулов Н.Н. Определение оптимальных условий синтеза п-толилбензоилоксиацетата// Вестник науки и образования научно-методический журнал. Москва, 2020. -№ 10 (88). -часть 2. -С. 19-21.
5. Hariprasada K. Siva, Harikrishnaa G., Zehrab A., Tiwari A.K. Free radical scavenging and α -glucosidase inhibitory activity of (E)-methyl/ethyl-3-(2-hydroxyphenyl)acrylates. Indian Journal of Chemistry, 2021, 60B/1, 111-116.
6. Anusha D., Praveena G., Prakasham R.S., Zehra A., Tiwari A.K. A convenient synthesis and biological activities of N-(pyridin-3-ylmethylene) benzohydrazides by the condensation of nicotinaldehydes with benzohydrazides. Indian Journal of Chemistry, 2021, 60B/1, 117-126. DOI:10.56042/ijcb.v60i01.40586.
7. Choriev A., Abdushukurov A.K., Jurayev R., Jurayeva M. Di(2-izopropil-5-metilfenilkarboksimetilen) oksalat sintezi//Kimyo va kim. texn. jurn. Toshkent, 2023, №1, B. 33-35.
8. Mamatkulov N.N., Abdushukurov A.K., Ochilov M. Fenilxloratsetat bilan 2-metilfenolni nukleofil almashinish reaksiyasi orqali fenil-2-metilfenoksiatsetat sintez qilish/NamDU Ilmiy Axborotnomasi. Namangan, 2024. -№11. -B. 227-231.
9. Mamatkulov N.N., Ochilov M., Pattaeva Z. Synthesis of Organic Fertilizers Based on Phenol and Benzoic Acid Derivatives and Application Technology to Plants/ Journal of Innovative Studies of Engineering Science. Germaniya, 2023. -V. 02. -Is.04. P. 94-97.
10. Mamatkulov N.N., Pattaeva Z. S. Testing the biological activity of some properties of phenylchloracetate in the pass online program/ International Journal of Economy and Innovation. 2023.-V. 37. -Pp. 74-78.