

September 2024

O-XLORATSETILTIMOL SINTEZI VA UNI KIMYOVIY MODIFIKATSIYALASH

Azimjon U. CHORIEV

Karshi State University, Karshi, Uzbekistan, azimjon-organik@mail.ru

Anvar K. ABDUSHUKUROV

National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, abdushukurov-ximik@mail.ru

Ilyos U. NORMURODOV

Shakhrisabz branch of Tashkent institute of Chemical Technology, Shakhrisabz, Uzbekistan, ilyosnormurodov50@gmail.com

Sarvinoz K. MIRZAYEVA

Karshi State University, Karshi, Uzbekistan, sarvinoz080390@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

 Part of the [Polymer and Organic Materials Commons](#)

Recommended Citation

CHORIEV, Azimjon U.; ABDUSHUKUROV, Anvar K.; NORMURODOV, Ilyos U.; and MIRZAYEVA, Sarvinoz K. (2024) "O-XLORATSETILTIMOL SINTEZI VA UNI KIMYOVIY MODIFIKATSIYALASH," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2024: No. 3, Article 5.

DOI: <https://doi.org/10.34920/cce202435>

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2024/iss3/5>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact zuchra_kadirova@yahoo.com.

SYNTHESIS OF O-CHLOROACETYLTHYMOL AND ITS CHEMICAL MODIFICATION

Azimjon U. CHORIEV¹ (azimjon-organik@mail.ru)
Anvar K. ABDUSHUKUROV² (abdushukurov-ximik@mail.ru)
Ilyos U. NORMURODOV³ (ilyosnormurodov50@gmail.com)
Sarvinoz K. MIRZAYEVA¹ (sarvinoz080390@mail.ru)

¹Karshi State University, Karshi, Uzbekistan

²National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

³Shakhrisabz branch of Tashkent institute of Chemical Technology, Shakhrisabz, Uzbekistan

The aim of the study is to develop a convenient method for the synthesis of O-chloroacetylthymol and to propose the mechanism of the O-chloroacetylation reaction. Thin-layer chromatography of chloroacetylation and nucleophilic substitution reaction products was studied and their composition was confirmed by reference substances. Nucleophilic exchange reactions of O-chloroacetylthymol with sodium oxalate, sodium tartrate, potassium rhodanides were studied. Favorable conditions for carrying out the nucleophilic exchange reaction were searched and 3 new substances unknown in the literature were synthesized. The structure of the synthesized substances was proved by IR and NMR spectra.

Keywords: O-chloroacetylthymol, synthesis, chemical modification, solvent, chromatography, spectroscopy

СИНТЕЗ О-ХЛОРАЦЕТИЛТИМОЛА И ЕГО ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ

Азимжон У. ЧОРИЕВ¹ (azimjon-organik@mail.ru)
Анвар К. АБДУШУКУРОВ² (abdushukurov-ximik@mail.ru)
Ил'ос У. НОРМУРОДОВ³ (ilyosnormurodov50@gmail.com)
Сарвиноз К. МИРЗАЕВА¹ (sarvinoz080390@mail.ru)

¹Каршинский государственный университет, Карши, Узбекистан

²Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

³Шахрисабзский филиал Ташкентского химико-технологического института, Шахрисабз, Узбекистан

Цель исследования – разработать удобный метод синтеза О-хлорацетилtimoла и предложить механизм реакции О-хлорацетилирования. С помощью тонкослойной хроматографии изучены продукты реакций хлорацетилирования и нуклеофильного замещения и подтвержден их состав по эталонным веществам. Изучены реакции нуклеофильного обмена О-хлорацетилtimoла с оксалатом натрия, тартратом натрия, роданидами калия. Были найдены благоприятные условия для проведения реакции нуклеофильного обмена и синтезированы 3 новых вещества, неизвестных в литературе. Строение синтезированных веществ подтверждено данными ИК и ЯМР спектров.

Ключевые слова: О-хлорацетилtimoл, синтез, химическая модификация, растворитель, хроматография, спектроскопия

O-XLORATSETILTIMOL SINTEZI VA UNI KIMYOVIY MODIFIKATSIYALASH

Azimjon U. CHORIYEV¹ (azimjon-organik@mail.ru)
Anvar K. ABDUSHUKUROV² (abdushukurov-ximik@mail.ru)
Ilyos O. NORMURODOV³ (ilyosnormurodov50@gmail.com)
Sarvinoz K. MIRZAYEVA¹ (sarvinoz080390@mail.ru)

¹Qarshi davlat universiteti, Qarshi, O'zbekiston

²O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

³Toshkent kimyo- texnologiya instituti Shaxrisabz filiali, Shaxrisabz, O'zbekiston

Tadqiqotning maqsadi - O-xloratsetiltimol sintez qilishning qulay usulini ishlab chiqish va O-xloratsetillash reaksiyasining mexanizmini taklif qilishdan iborat. Xloratsetillash va nukleofil almashinish reaksiya mahsulotlarining yupqa qatlam xromatografiyasi o'rganildi va ularning tarkibi guvoh moddalar yordamida tasdiqlandi. O-xloratsetiltimolning natriy oksalat, natriy tartrat, kaliy rodanidlar bilan nukleofil almashinish reaksiyalari o'rganildi. Nukleofil almashinish reaksiyani olib borishning qulay sharoitlari izlab topildi va adabiyotda ma'lum bo'lmagan 3 ta yangi modda sintez qilindi. Sintez qilingan moddalarning tuzilishi IQ va YaMR spektrlari yordamida isbotlandi.

Kalit so'zlar: O-xloratsetiltimol, sintez, kimyoviy modifikatsiyalash, erituvchi, xromatografiya, spektroskopiya

DOI: 10.34920/cce202435

Kirish

Aromatik birikmalarni atsillash reaksiyalari bo'yicha olib borilayotgan ilmiy tadqiqotlar hozirgi davrda ham organik kimyoning jadal sur'atlar bilan rivojlanib borayotgan muhim yo'nalishlaridan biri hisoblanadi. Aromatik halqa tutgan turli funksional guruhlarning va atsillovchi agentlarning kimyoviy tuzilishiga hamda

katalizator tabiatiga bog'liqli holda reaksiya jarayonlarining turli yo'nalish bo'yicha borishi xloratsetillash reaksiyalarida ham ko'rinadi va bu reaksiyalarni sistematik tarzda o'rganishning nazariy va amaliy tomondan o'ta muhim va dolzarb ekanligini ko'rsatadi [1].

Ma'lumki, organik birikmalar, jumladan aromatik birikmalarning xloratsetillash mahsulotlari va ular asosida sintez qilingan

hosilalar xalq xo'jaligida muhim ahamiyat kasb etadi. Ulardan dori-darmonlar, polimerlar uchun stabilizatorlar, shuningdek pestisidlar: gerbisid, fungisid kabi qishloq xo'jalik ekinlari uchun kerakli preparatlar ishlab chiqarishda foydalaniladi. Shuning uchun aromatik birikmalarni xloratsetillash bilan xloratsetil mahsulotlar va ularning hosilalarini sintez qilishning qulay usullarini topish, ularning biologik xossalarini aniqlash sintetik organik kimyoning dolzarb vazifalaridan biridir [2].

Maqoladan ko'zlangan maqsad – timolni xloratsetillash reaksiyalari asosida sintezlar olib borish;

-O-xloratsetiltimol asosida yangi murakkab efirlar sintez qilishning qulay uslubini ishlab chiqish;

-O-xloratsetiltimol asosida sintez qilingan yangi murakkab efirlarni ajratib olish hamda ularning tuzilishini zamonaviy fizik-kimyoviy usullar bilan tadqiq etishdan iborat.

Tadqiqotning maqsadi timolni O-xloratsetillash reaksiyalari asosida sintezlar olib borishdan iborat.

Tadqiqot usullari

Reaksiya mahsulotlarining yupqa qatlam xromatografiyasi Silufol-254 plastinkasida (xloroform-metanol 20:1 sistema, UB - ochiltirgich) o'tkazildi. Sintez qilingan moddalarning tuzilishini o'rganish maqsadida ularni SF-26 spektrometrida YaMR-spektri, Specord IR-71 spektrometrida kyuvetaning qalinligi 10 mm bo'lgan moslamada KBr tabletkasi ko'rinishida 400-4000 cm^{-1} sohada IQ spektri olindi.

Sintez jarayonida xosil bo'lgan moddalarning, haqiqatdan ham xosil bo'lganligiga ishonch xosil qilish uchun fizik-kimyoviy usullarga murojaat qilingan. Dastlabki tekshirish ishlari yupqa qatlamli xromatografiyasi o'rganildi. Moddalarni tozalash, ularni bir-biridan ajratish va aniqlash usullaridan biri xromatografik analiz usuli hisoblanadi. YuQX silufolda turli erituvchilarda tekshirib ko'rildi. Erituvchilar xuddi organik moddalar kabi molekullarning qanchalik qutubli bo'lishiga qarab, shunchalik kuchli adsorbsiyalanadi [3]. Ko'pincha ikkita yoki uchta turli qutbli erituvchi sistemalari yaxshi ajralishni ta'minlaydi. Erituvchi tanlash uchun mikrosirkulyar usuldan foydalandik.

Mikrosirkulyar uslubda xromatografiya plastinkasiga odatdagidek, 4 sm masofada aralashmaning bir necha namunalari qo'yiladi [4]. So'ngra ingichka kapilyar bilan modda aralashmasi qo'yilgan har bir nuqtaning markaziga diametri 2 sm nam halqa hosil qilish uchun yetarli miqdorda tekshirilayotgan erituvchi yoki erituvchi sistemasi qo'yiladi. Plastinka quritildi va yod yordamida ochildi. Bunda aralashmaning ayrim komponentlari umumiy markazga ega bo'lgan halqalar ko'rinishida aniqlandi. Moddalar ajralishi yaxshi bo'lgan sistemalar tanlab olindi. Bunda quyidagi erituvchi sistemalari tekshirildi: geksan va aseton (2:1; 5:2; 4:1; 7:3; 9:1), xloroform va efir (5:2), tetraxlorometan va efir (3:2), geptan va efir (1:4), xloroform va metanol (50:4), geptan va aseton (98:2), etanol va suv (1:1), geksan va sirka kislotasi (20:3; 49:10,5), geksan va efir (1:1; 4:1). Erituvchi sistemalari tayyorlangandan so'ng silufolda boshlanish va tugash chiziqlari chizildi. Boshlanish chizig'iga reaksiyaga kirishgan ikki boshlang'ich moddalar va ular reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan yangi modda kapilyar yordamida tomizildi. So'ngra, kalonkaga joylashtirilib, erituvchi sistemasi tugash chizig'igacha shimilishi kutildi. Yodli kalonkada ochiltirildi va R_f qiymatlari aniqlandi.

Timolni xloratsetillash. Teskari sovutgichga vodorod xlorid chiqishi uchun moslashgan naycha o'rnatilgan tubi dumaloq kolbada 11 g (0,1 g-mol) timol 50 ml geptanda eritildi, ustiga 22,6 g (0,2 g-mol) xloratsetilxlorid solindi va 24 soat qaynatildi. Vodorod xlorid chiqishi to'xtagandan so'ng, geptan oddiy sharoitda haydaldi, qoldiq xona temperaturasigacha sovutildi. Mahsulot unumi 24,7 g (94%).

O-xloratsetiltimol asosida sintezlar

O-xloratsetiltimol va natriy oksalat reaksiyasidan oksalat kislotaning murakkab efirini olish. Magnitli aralashtirgichga o'rnatilgan tagi tekis, hajmi 100 ml li kolbaga 1,96 g (0,02 mol) natriy oksalat va 2,63 g (0,01 mol) O-xloratsetiltimol solindi va ustiga 10 ml dimetilformamid solib, 4 soat davomida 70 °C haroratda magnitli aralashtirgich bilan aralashtirildi. Bu vaqt ichida natriy oksalat to'liq erib ketdi. Reaksiya tugagach, reaksiya aralashmasi xloroformda yuvildi va filtrlandi. Olingan xloroformli filtratni Na_2SO_4 bilan quritildi, so'ngra deflegmatorli kolbada avval

xloroformni 61 °Cda haydab ajratildi, qoldiq xona temperaturasigacha sovutilganda kristallandi va u etanolda qayta kristallab tozalandi. Suyuqlanish temperaturasi 41 °C (etanol). Mahsulot unumi 2,6 g (76%).

O-xloratsetilimol va natriy tartrat reaksiyasidan vino kislotaning murakkab efirini olish. Keyingi tajribalar aralashmani qaynatish bilan olib borildi: teskari sovitkichga ulangan, hajmi 100 ml bo'lgan tubi yumaloq kolbaga 3,44 g (0,02 mol) natriy tartrat, 2,63 g (0,01 mol) O-xloratsetilimol va 10 ml dimetilformamid solib, reaksiya aralashmasi 4 soat davomida qaynatildi. Reaksiya tugagach, reaksiya aralashma sovutildi va filtrlab, cho'kmadan suyuq qism ajratildi, cho'kma uch marta 5 ml xloroformda yuvilib, xloroformli eritmani avval ajratilgan suyuq qismga qo'shildi va quritildi. Xloroformni 61 °Cda haydab ajratildi, qoldiq xona temperaturasigacha sovutilganda kristallandi va u etanolda qayta kristallab tozalandi. Suyuqlanish temperaturasi 38 °C (etanol). 2,3-Digidroksi-4-(2-(2-izopropil-5-metilfenoksi)-2-oksoetoksi)-4-oksobutan kislotasi mahsulot unumi 3,2 g (66%).

O-xloratsetilimol va kaliy rodanidning reaksiyasidan 2-izopropil-5-metilfenil 2-tiosianatoasetatni sintez qilish. Magnitli aralashtirgichga o'rnatilgan tagi tekis kolbaga 4,28 g (0,02 mol) kaliy rodanidni solib, uning ustiga 2,63 g (0,01 mol) O-xloratsetilimol qo'shildi. So'ngra unga 2-3 tomchi trietilamin qo'shildi va reaksiyani 70 °C, 4 soat davomida olib borildi. Idish tubidagi kaliy rodanid to'liq erigach, reaksiya to'xtatildi va ortiqcha O-xloratsetilimolni haydab olindi. Qoldiq suv bilan yuvildi. Yog'li qism ajratib olindi, suvli qismni xloroform bilan uch marta ekstraksiya qilindi. Xloroformni 61 °Cda haydab ajratildi, qoldiq xona temperaturasigacha sovutilganda kristallandi va u etanolda qayta kristallab tozalandi. Suyuqlanish temperaturasi 36 °C (etanol). Mahsulot unumi 3,56 g (62%).

Dimetilformamidni tozalash.

Dimetilformamidni uning tarkibidagi suvdan tozalash uchun 80 ml dimetilformamidga 10 ml benzol qo'shib, to'g'ri sovutkichga ulangan tubi yumaloq kolbada haydadik. Bunda oldin benzolning suvli azeotrop aralashmasi va boshqa aralashmalar haydaldi. Dimetilformamid 153 °C haroratda haydaldi. Uzoq saqlangan dimetilformamid yorug'lik ta'sirida parchalanib, dimetilamin

va formaldegid hosil qiladi, uning tarkibida ammiak va suv ham bo'lishi mumkin. Dimetilformamidning adabiyot bo'yicha qaynash temperaturasi 153 °C.

Natriy oksalat olinishi. 10,6 g (0,1 mol) suvsiz Na₂CO₃ tortib olindi va 100 ml suvda eritildi. Soda batamom erib ketgach, uning ustiga chiqindi tarkibidan yuqoridagi usul bilan ajratib olingan 0,1 mol) oksalat kislotasi aralashtirib, turilgan holda qo'shildi. Eritmadagi soda to'liq reaksiyaga kirishganligini bilish uchun eritmaga yana ozroq oksalat kislotasi qo'shildi. Agar gaz ajralmasa, oksalat kislotasi qo'shish to'xtatildi. Hosil bo'lgan eritmani bug'latdik va tushgan tuzni quriguncha qizdirdik. Quritilgach tuzni yaxshilab maydaladik, etil spirtidan qayta kristallab, reaksiya uchun ishlatdik. Olingan natriy oksalat oq rangli bo'lib, suvda oson eriydi.

Natriy oksalat va O-xloratsetilimol reaksiyasidan bis(2-(2-izopropil-5-metilfenoksi)-2-oksoetil) oksalat olish. Teskari sovitkichga ulangan, hajmi 100 ml bo'lgan tubi yumaloq kolbaga natriy oksalat soldik va etil spirt qo'shib qaynatdik. Olingan eritmani biroz sovutdik va unga O-xloratsetilimol qo'shib qaynatishni davom ettirdik. 6 soatdan keyin reaksiyani to'xtatdik va reaksiya aralashmasini sovutdik. Ortiqcha miqdordagi spirtni haydab oldik. Qolgan qoldiq suv bilan yuvildi, yog'simon qism ajratildi. Bis(2-(2-izopropil-5-metilfenoksi)-2-oksoetil) oksalatni to'liq ajratib olish uchun suvli qismni benzol bilan uch marta ekstraksiya qildik va benzolli qavat dastlabki yog'simon qavatga qo'shildi. Olingan eritmani CaCl₂ bilan quritdik va suv nasosda dastlab benzolni haydab oldik.

Vino kislotasi natriyli tuzining O-xloratsetilimol bilan katalitik miqdordagi dimetilformamid ishtirokidagi reaksiyasi. Magnitli aralashtirgichga o'rnatilgan tagi tekis, hajmi 100 ml li kolbaga 2,7 g (0,015 mol) vino kislotaning natriyli tuzi va 10 ml (0,09 mol) O-xloratsetilimol soldik va ustiga 2,4 ml (0,03 mol) dimetilformamid solib, to'rt soat davomida 70 °C haroratda magnitli aralashtirgich bilan aralashtirildi. Moddalarning mol nisbatlari 1:6:2. Bu vaqt ichida vino kislotaning natriyli tuzi to'liq erib ketdi. Reaksiya tugagach, reaksiya aralashma benzolda yuvildi va filtrlandi. Olingan benzolli filtrat Na₂SO₄ bilan quritildi, so'ngra deflegmatorli kolbadan avval benzol 78 °Cda haydab olindi. Mahsulot unumi 65%.

Rodanid kislota kaliyli tuzining O-xloratsetilimol bilan katalitik miqdordagi dimetilformamid ishtirokidagi reaksiyasi. Magnitli aralashtirgichga o'rnatilgan tagi tekis, hajmi 100 ml li kolbaga 2,4 g (0,015 mol) rodanid kislotaning kaliyli tuzi, 10 ml (0,09 mol) O-xloratsetilimol va 2,4 ml (0,03 mol) dimetilformamid solib, to'rt soat davomida 70 °C haroratda magnitli aralashtirgich bilan aralashtirdik. Moddalarning mol nisbatlari: 1:6:2. Bu vaqt ichida p-aminobenzoy kislotaning natriyli tuzi to'liq erib ketdi. Reaksiya tugagach, reaksiya aralashma benzolda yuvildi va filtrlandi. Olingan benzolli filtrat Na₂SO₄ bilan quritildi, so'ngra deflegmatorli kolbada avval benzol 78 °Cda haydab ajratildi. Mahsulot unumi 88%.

Oksalat kislota natriyli tuzining O-xloratsetilimol bilan katalitik miqdordagi dimetilformamid ishtirokidagi reaksiyasi. Magnitli aralashtirgichga o'rnatilgan tagi tekis, hajmi 100 ml li kolbaga 0,015 mol oksalat kislotaning natriyli tuzi, 0,09 mol O-xloratsetilimol va 0,03 mol dimetilformamid solib, to'rt soat davomida 70 °C haroratda magnitli aralashtirgich bilan aralashtirildi. Moddalarning mol nisbatlari: 1:6:2. Bu vaqt ichida oksalat kislotaning natriyli tuzi to'liq erib ketdi. Reaksiya tugagach, reaksiya aralashma benzolda yuvildi va filtrlandi. Olingan benzolli filtrat Na₂SO₄ bilan quritildi, so'ngra deflegmatorli kolbada avval benzol 78 °Cda haydab ajratildi. Mahsulot unumi 91%.

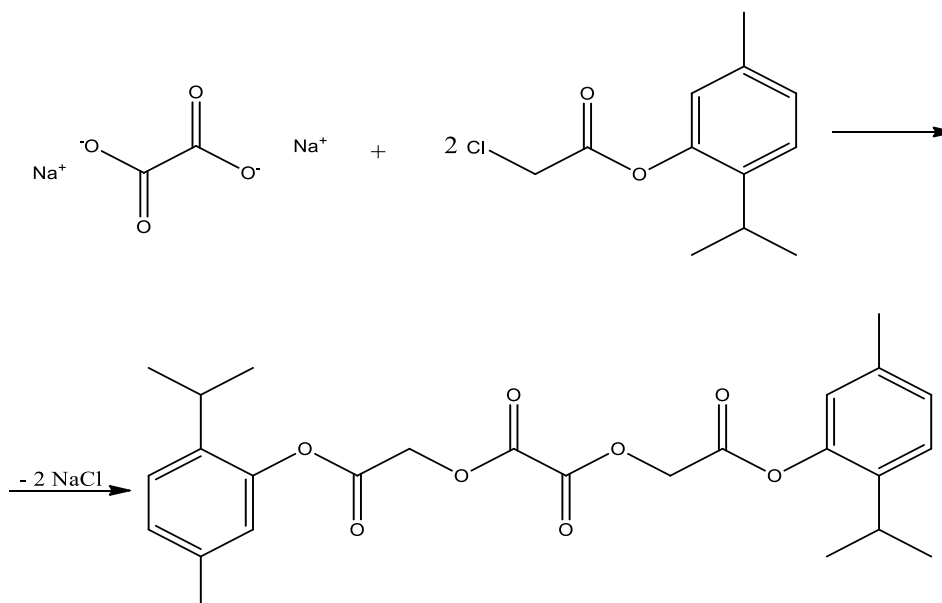
Reaksiya aralashmani qaynatib olib borilgan tajriba. Teskari sovitgichga ulangan,

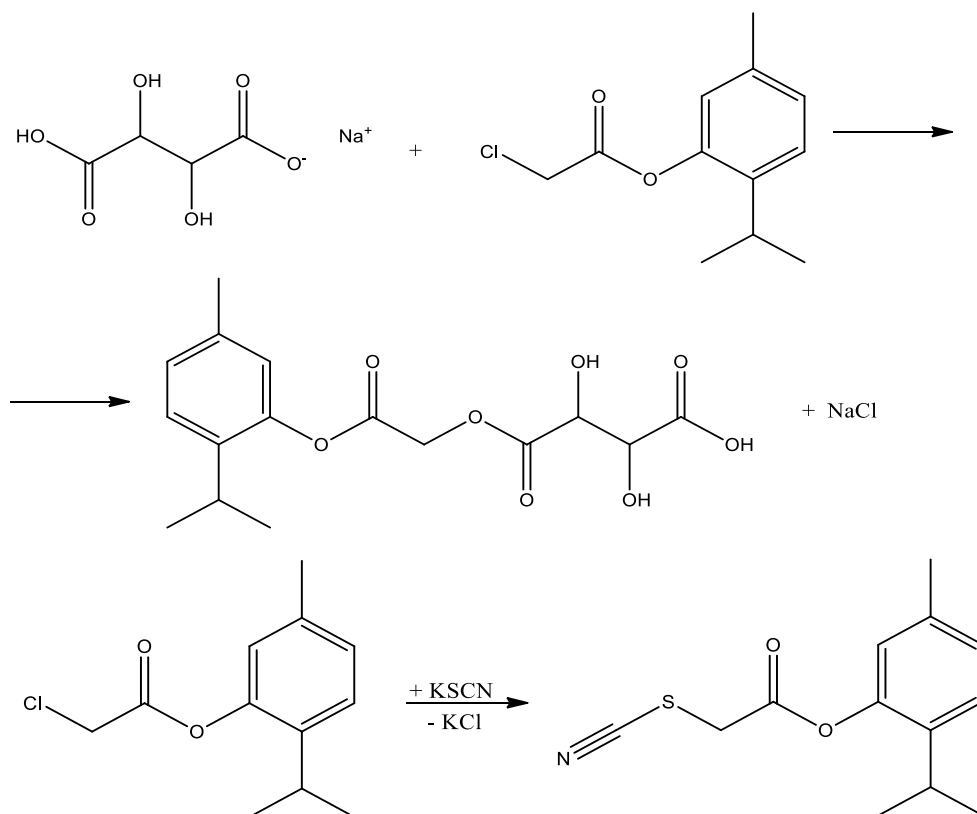
hajmi 100 ml bo'lgan tubi yumaloq kolbaga 0,05 mol natriy tartrat, 0,24 mol O-xloratsetilimol va 0,9 ml (0,01 mol) dimetilformamid solinib, moddalar aralashmasi 4 soat davomida qaynatildi. Reaksiya tugagach, aralashma sovutildi va filtrlandi, cho'kma uch marta 5 ml dan benzolda yuvilib, benzolli eritma avval ajratilgan suyuq qismga qo'shildi va quritildi. Benzol suv nasosida haydaldi. Mahsulot unumi 95%.

Rodanid kislota natriyli tuzining O-xloratsetilimol bilan reaksiyasi. Teskari sovitgichga ulangan, hajmi 100 ml bo'lgan tubi yumaloq kolbaga 0,015 mol rodanid kislotaning natriyli tuzi, 0,075 mol O-xloratsetilimol va 0,3 ml (0,0039 mol) dimetilformamid solinib, moddalar aralashmasi 4 soat davomida qaynatildi. Reaksiya tugagach, aralashma sovutildi, filtrlandi, cho'kmadan suyuq qism ajratildi, cho'kma uch marta 5 ml dan benzolda yuvilib, benzolli eritma avval ajratilgan suyuq qismga qo'shildi va quritildi. Benzol suv nasosida haydaldi va 2-izopropil-5-metilfenilkarboksimetilen rodanid ajratildi. Mahsulot unumi 75%.

Natijalar va muhokama

α -Xloralmashgan sirka kislotaning fenil efirlari nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi [5]. α -Xloralmashgan sirka kislotaning fenil efirlaridan foydalanib turli birikmalar sintez qilish mumkin [6]. O-xloratsetilimol bilan oksalat, vino, rodanid kislotalarning natriyli tuzlari o'rtasida nukleofil almashinish reaksiyalari



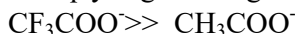


olib borildi. Kislotalarning murakkab efirlarini olish reaksiya sxemalari quyidagicha bo'ladi [7]:

Karboksilat- ion $RCOO^-$ juda kuchsiz nukleofil bo'lganligi uchun uning galogenalkanlar bilan reaksiyasi protonli erituvchilarda bormaydi va murakkab efir hosil bo'lmaydi.

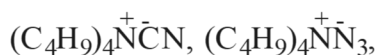
Agar kislota tuzining (RCOOMe) alkilgalogenid bilan reaksiyasi GMFTA eritmasida olib borilsa, murakkab efir yuqori unum bilan hosil bo'ladi [8].

Nukleofillarning nisbiy «faolligi» (reaksiyaga kirish qobiliyati) ularning elektromanfiyligi bilan parallel ravishda quyidagicha o'zgaradi:



Ammo galogenid ionlar qatorida ketma-ketlik boshqacha bo'lib, ularning elektromanfiyligiga to'g'ridan to'g'ri qarama-qarshidir.

Ishqoriy yer metallarning qattiq anionlar tutgan tuzlari KF, LiF, KCN, NaCN, RCOONa va boshqalar, dipolyar aproton erituvchilarda DMFA, dimetilatsetamid (DMATS), DMSO, GMFTA, atsetonitrilda yomon eriydi va reaksiyalar bormaydi. Bu qiyinchilikni bartaraf etish uchun tetraalkil-ammoniy tuzlaridan foydalaniladi [9]. Bunday tuzlarga



yoki 5-10% protonli erituvchi tutgan eritu-

vchilarning binar aralashmasi DMSO-SN₃ON, DMSO-N₂O, GMFTA-N₂O kiradi.

Ammo shuni aytish lozimki, S_N2 reaksiyada anion Nu⁻ ning kovalent bog' tutgan substrat R:A bilan dipolyar erituvchilarda boradigan reaksiya tezligini keskin oshishini aniqlaydigan yagona omil nukleofil reagent Nu⁻ni faqat solvatlanishi emas. Bunday reaksiyaning o'tish holati kam qutblangan, ammo dastlabki reagentlarga nisbatan ko'proq qutblanuvchi bo'lgani uchun dipolyar aproton erituvchilar protonli erituvchilarga qaraganda o'tish holatini samarali solvatlaydi. Bu esa faollashtirish energiyasi ΔG^* qiymatini kamayishini ta'minlaydi [10].

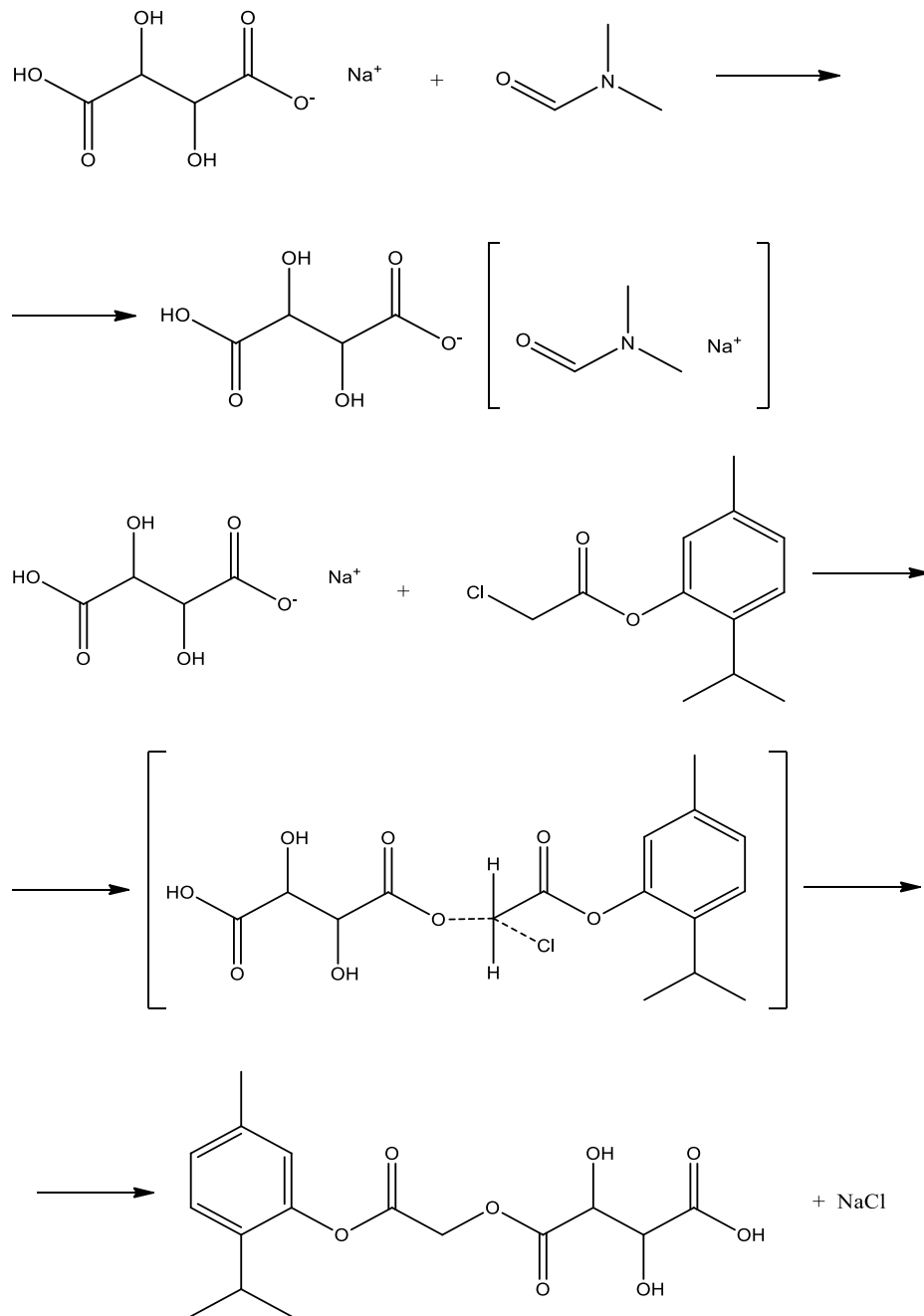
Anionlarni kuchsiz solvatlanishi va o'tish holatining samarali solvatlanishi dipolyar aproton erituvchilardagi ion-dipol ta'sirlashishi S_N2 reaksiyalarning tezligini keskin ortishiga olib keladi [11].

Dipolyar aproton erituvchilardan GMFTA, N-metilpirrolidon-2 yoki juda arzon va oson topiladigan DMFA va DMATS qo'llanilib yaxshi natijalar olindi. Bu tajribalarda murakkab efirlarning eng yuqori xosil bo'lish unumlarini tegishli 62, 66 va 76% larni tashkil etdi.

Ma'lumki, bipolyar aproton erituvchilar (DMSO, DMFA, TGF, atseton, dioksan) karbon kislota tuzidagi kationni solvatlash xisobiga

alkilgalogenidlar bilan bimolekulyar nukleofil almashinish reaksiyasini osonlashtiradi. O-

xloratsetiltimol bilan oksikislotalarning natriyli tuzlarini dimetilformamid ishtirokidagi reaksiya

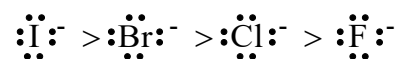


Bu sxemani boshqa analog reaksiyalarga ham qo'llash mumkin. Anionlarning dipolyar aproton erituvchilardagi faolligi ionning hajmi va zaryad qiymatiga ya'ni anionning qattiqligiga bog'liq bo'ladi. Dipolyar aproton erituvchilardagi ion-dipol ta'siri S_N2 reaksiyalar tezligining keskin ortishi hajmi kichik qattiq anionlarda F^- , OR^- , OH^- , $OC_6H_5^-$, $OOCR^-$, Cl^- kuzatiladi [12].

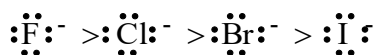
Qattiq va yumshoq anionlarning protonli va dipolyar aproton erituvchilardagi solvatlanish darajasi orasidagi katta farqi anionlarning

nukleofilligini ikki xil sinf erituvchilardagi o'zgarishiga bog'liq bo'ladi [13].

Birinchi navbatda galogenid ionlarning S_N2 reaksiyalardagi nukleofilligi, metanol, etanol va boshqa proton erituvchilarda quyidagi qator bo'yicha kamayib boradi:



Ammo, DMFA, DMSO va boshqa dipolyar aproton erituvchilarda esa tamoman boshqacha ketma-ketlik kuzatiladi:



Shundan xulosa qilib aytish mumkinki, anionlarning dipolyar aproton erituvchilardagi nukleofilligi protonli erituvchilardagiga qaraganda ularning haqiqiy nukleofilligiga mos keladi. Solvatlanmagan «yalang'och» anionlarning gaz fazadagi reaksiyaga kirishish qobiliyati tajriba ma'lumotlariga asosan dipolyar aproton erituvchilardagiga qaraganda eng kamida o'n karra yuqori bo'ladi. Erituvchilar ta'sirida reagentlarning nukleofil xossasini, reaksiya tezligini va hatto reaksiya mexanizmini o'zgartirish mumkin [14].

Dimetilformamid galogen atomlarini solvatlamaydi, natijada hajmi kichik xlor anionning energiyasi hajmi katta brom va iod anionlarining energiyasidan katta bo'ladi. Shuning uchun xlor anioni brom va iod anionlariga qaraganda kuchli nukleofil bo'lib qoladi.

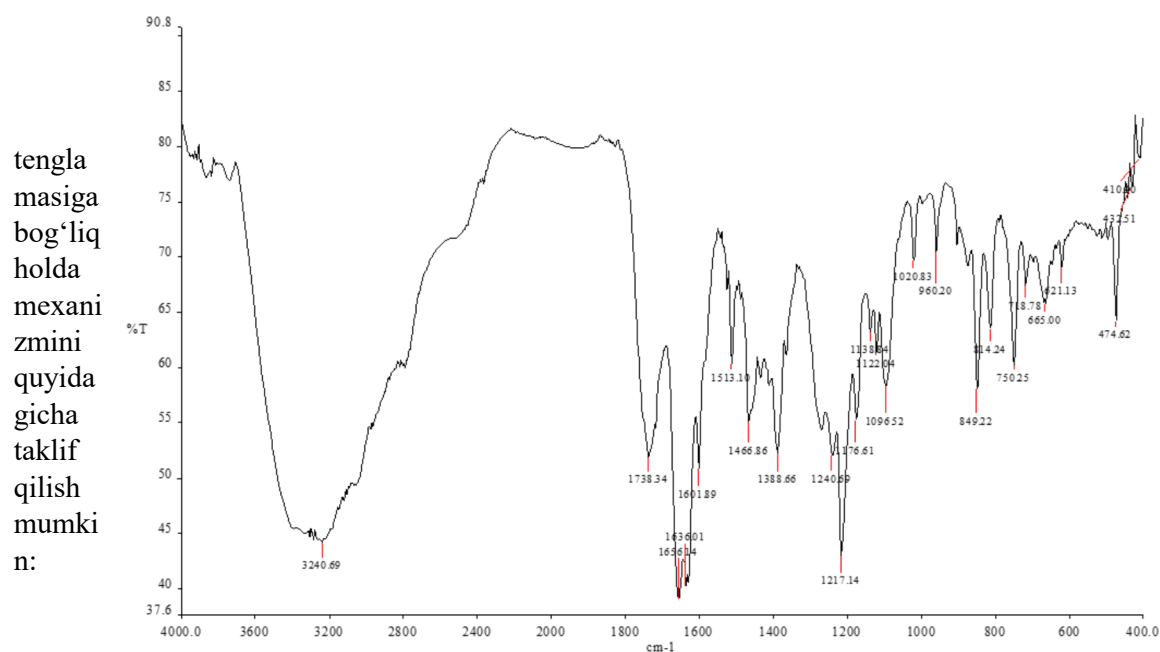
Nukleofil xossa qatorining absolyut shkalasini tuzish mumkin emas, chunki bitta zarrachaning har xil reaksiyalardagi nukleofil xossasi bir xil emas. Ammo, standart substratning turli nukleofillar bilan nisbiy reaksiya tezligini taqqoslash orqali reagentlarning ma'lum bir nukleofil xossasi qatorini keltirib chiqarish mumkin. Nukleofil xossani empirik aniqlash mumkin. Buning uchun standart substratning turli nukleofil reagentlar bilan nisbiy reaksiya tezligi asos qilib olinadi [15].

Reaksiya borishini YuQX (yupqa qatlamli xromatografiya) usuli yordamida nazorat qilindi va cho'kmaga tushgan reaksiya mahsuloti filtrlab olindi.

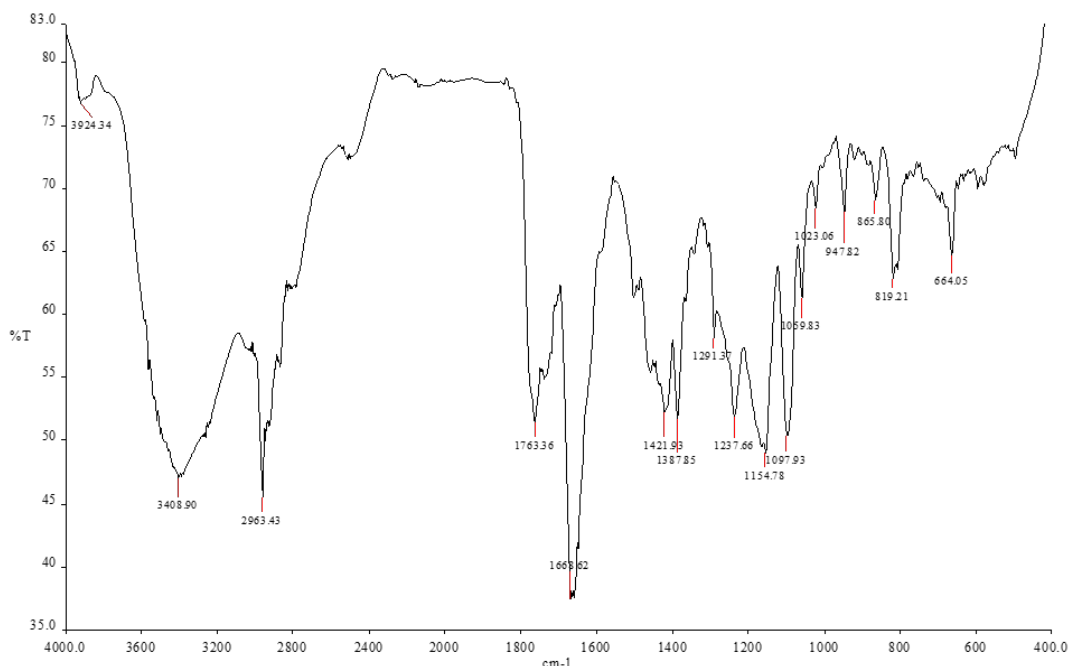
Sintez qilingan moddalarning IQ spektrlarining tahlili

Sintez qilingan moddalarning tuzilishi IQ spektrlari yordamida tasdiqlandi. O-xloratsetilmolning IQ spektrida -CO- guruhidagi valent tebranishi 1768-1751 sm^{-1} da, aromatik halqadagi -C=C- bog'ning valent tebranishi 1597-1505 sm^{-1} da, yonma-yon turgan -CH- guruhining deformatsion tebranishi (1,4 - o'rin almashgan) 832-812 sm^{-1} da, aromatik halqadagi -CH- guruhining valent tebranishi 3434 sm^{-1} da, -CH₂- guruhining simmetrik va asimmetrik valent tebranishlari 3002 sm^{-1} va 2953 sm^{-1} da, -CH₂- guruhining deformatsion tebranishi 1406 sm^{-1} da va C-Cl bog'ining valent tebranishi 737 sm^{-1} sohalarda namoyon bo'ldi.

1-Rasmda keltirilgan O-xloratsetilmolning IQ spektrida bu birikmada aromatik halqa, karbonil guruhi, C-Cl, =C-O-C, -CH₂CO- bog'larning, halqadagi almashinishi tiplarini ko'rsatuvchi yutilish sohalarini ko'rsatadi. O-xloratsetilmol asosida sintez qilingan murakkab efilarning IQ spektrlari tahlil qilinganda quyidagi ma'lumotlar olindi. -COO- guruhidagi valent tebranishlar 1197-1097 sm^{-1} oralig'ida, aromatik halqadagi C=C bog'larning valent tebranishlari 1663, 1512 sm^{-1} oralig'ida, yonma-yon turgan -CH- guruhlarining



1-Rasm. O-xloratsetilmolning IQ spektri.

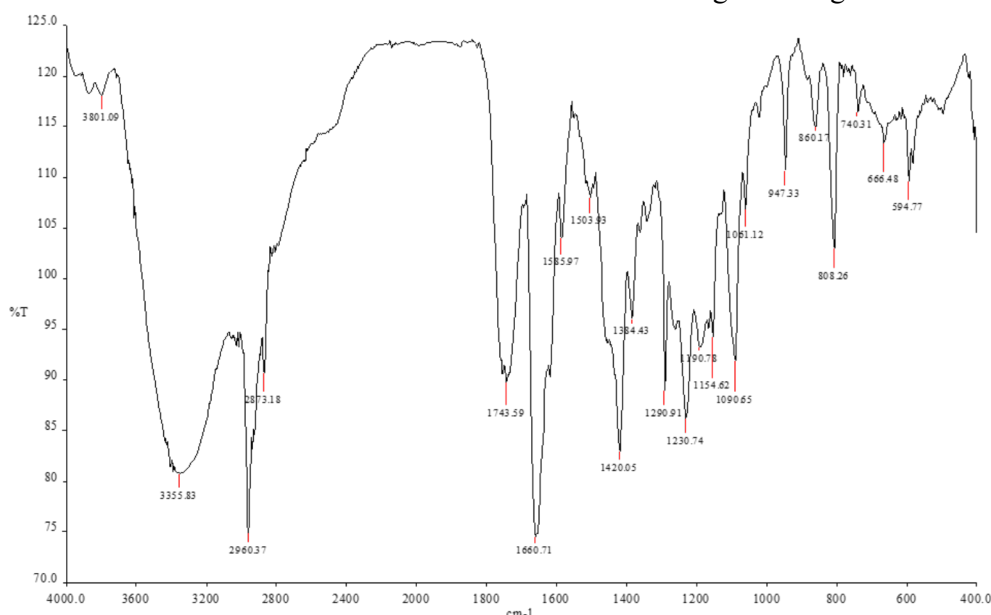


2-rasm. Di(2-izopropil-5-metilfenilkarboksimetilen) oksalatning IQ spektri.

deformatsion tebranishlari (1,4-almashigan) $804\text{--}851\text{ cm}^{-1}$ da, C-Cl bog'larining valent tebranishlari $420, 443\text{ cm}^{-1}$ da, aromatik halqadagi -CH-guruhlarining valent tebranishlari $3086, 3198$ da, -CH₂-guruhidagi simmetrik va asimmetrik valent tebranishlari $2837, 2856\text{ cm}^{-1}$ va $2908, 2960\text{ cm}^{-1}$ da, -CH₂-guruhining deformatsion tebranishi $1426, 1510\text{ cm}^{-1}$ oralig'ida sodir bo'ladi.

2-Rasmda keltirilgan di(2-izopropil-5-metilfenilkarboksimetilen) oksalatning IQ spektri

birikmadagi aromatik halqa, karbonil guruhi, C-Cl, C-O-C, -CH₂CO- bog'larning halqadagi almashinishi tiplarini ko'rsatuvchi tebranish sohaslarini ko'rsatadi. Sintez qilingan moddaning IQ spektrida $1218\text{--}1089\text{ cm}^{-1}$ sohada C-O-C atsetoksi guruhining valent tebranishi, $3002\text{--}2963\text{ cm}^{-1}$ sohada aromatik birikmadagi CH guruhining valent tebranishlari kuzatildi. $1505\text{--}1406\text{ cm}^{-1}$ sohada aromatik halqaning C=C bog'ining valent tebranishi, 1308 cm^{-1} sohada metilen guruhining simmetrik deformatsion



3-rasm. 2-izopropil-5-metilfenilkarboksimetilen tartratning IQ spektri.

3-Rasmda keltirilgan IQ-spektrida: $\nu_{as}CH_2 = 2920\text{ cm}^{-1}$; $\nu_sCH_2 = 2850\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=O} = 1720\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1602\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{as}NO_2 = 1525\text{ cm}^{-1}$; $\nu_sNO_2 = 1342\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$, sohada; $\delta_{CH} = 854\text{ cm}^{-1}$ (1,4 dimalshigan benzol halqasi), $\delta_{CH} = 1070\text{ cm}^{-1}$ (1,3 dimalshigan benzol halqasi).

tebranishi, 1021 cm^{-1} da murakkab efir bog'larining assimetrik valent tebranishi, 737 cm^{-1} da orto-almashgan benzol halqasining yassi bo'lmagan deformatsion tebranishi namoyon bo'ldi. 1768 cm^{-1} sohada esa karbonil guruhidagi C=O bog'ining valent tebranishi, $1505\text{-}1597\text{ cm}^{-1}$ o'tish sohasida esa aromatik halqa skeletining tebranish chiziqlari paydo bo'ldi. Metilen guruhidagi C-H bog'ining deformatsion tebranishi ($\delta_{\text{C-H}}$) 1447 cm^{-1} kuzatiladi.

Olingan barcha moddalarda benzol halqasi bo'lganligi tufayli aromatik sistemadagi C-H bog'ining valent tebranishi ($\nu_{\text{C-H arom.}}$) $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ kuchsiz sohada, C = C bog'ining valent tebranishi $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ o'rta sohada va C-H bog'ining deformatsion tebranishi ($\delta_{\text{C-H arom.}}$) $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ kuchsiz sohada nur yutilishi kuzatiladi. $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ o'tish sohasida esa aromatik halqa skeletining tebranishida yutilish chiziqlari paydo bo'ladi.

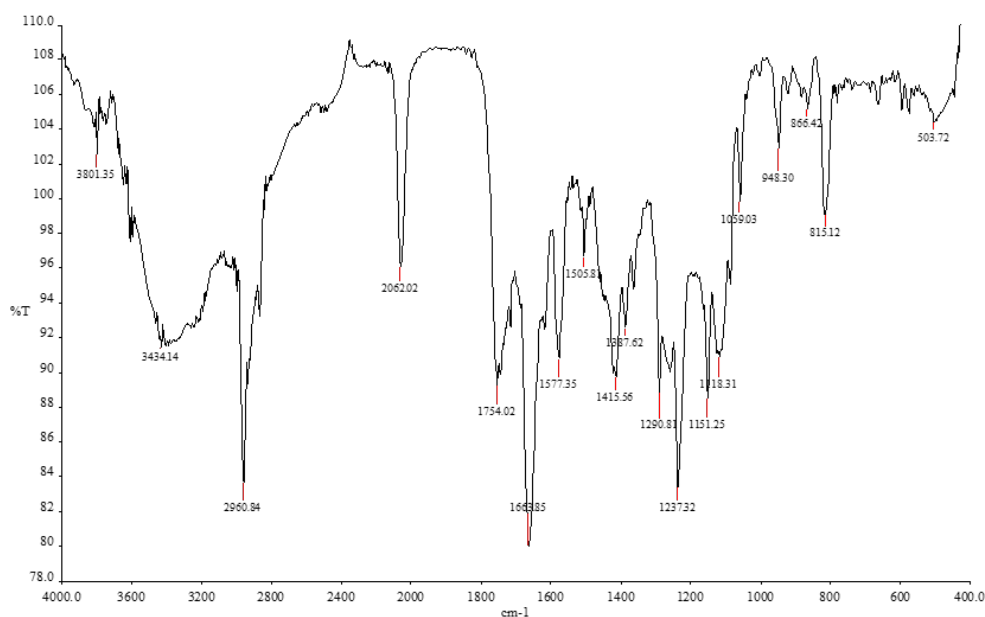
Sintez qilingan moddalarning karbonil guruhini valent tebranishi ($\nu_{\text{C=O}}$) $1790\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ intensivligi juda kuchli sohada nur yutilish chiziqlarini yaqqol ko'rish mumkin. Efir bog'ining valent tebranishlari ($\nu_{\text{C-O-C}}$) $1240\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$, intensivligi o'rta sohada yutilish chizig'i hosil qiladi. Aromatik halqadagi ikkita yonma-yon joylashgan CH guruhlarini ($1,4$ – almashinishlar) $1125\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ kuchsiz sohada tebranish chizig'i beradi.

Aromatik halqadagi C - C bog'ining valent tebranishi $1490\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ intensiv sohada yutilish chizig'i kuzatiladi. Metilen guruhidagi C-H bog'ining deformatsion tebranishi ($\delta_{\text{C-H}}$) $1480\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ intensiv sohada nur yutilishi kuzatiladi. Monoxlor almashgan alkil- va arilgalogenidlarda C-Cl bog'ining valent tebranishlari $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ sohada intensivligi o'rtacha yutilish chizig'i hosil qiladi.

Sintez qilingan O-xloratsetilimol hamda u asosida sintez qilingan moddalarning IQ spektrlari ularning tuzilishini tasdiqlaydi.

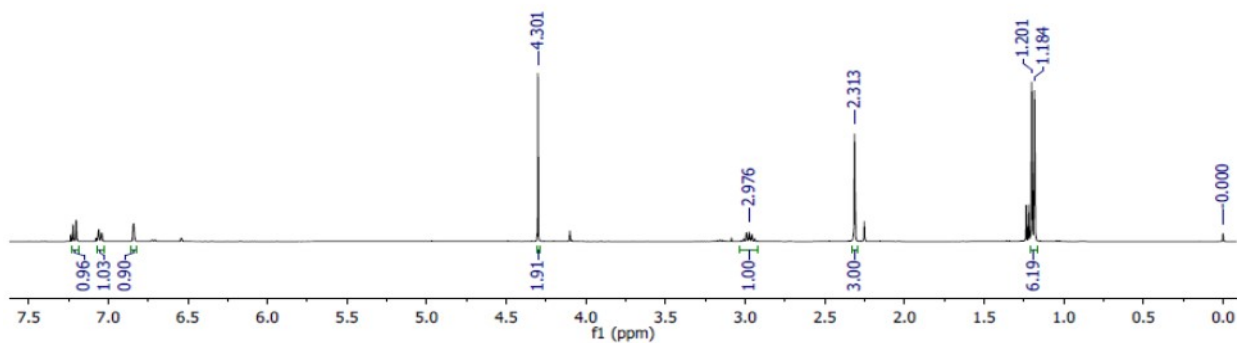
Sintez qilingan moddalarning ^1H -YaMR - spektrlarining tahlili

YaMR spektroskopiyasi radio to'lqinlarning yutilishiga asoslangan. Uning yordamida bir xil magnit xossalari yadrolarning turli kimyoviy qurshovlarda har xil chastotalardagi radioto'lqinlarini yutib, signallar berishi qayd qilinadi. Oqibatda kimyoviy jihatdan ekvivalent, ammo fazoviy va magnit qurshovi turlicha bolgan noekvivalent yadrolarning signallari molekula tarkibidagi boshqa magnit xususiyatli yadrolar soni va tabiatiga muvofiq o'ta nozik stukturani hosil qiladi. Ya'ni molekuladagi yadrolarning o'zaro bevosita va bilvosita spin-spin ta'siri oqibatida signallar yig'indisi (majmuasi)-YaMR spektrlari olinadi. Hosil bolgan spektrdagi signal intensivligi (signal cho'qqilarining yuzasi) molekula tarkibidagi har

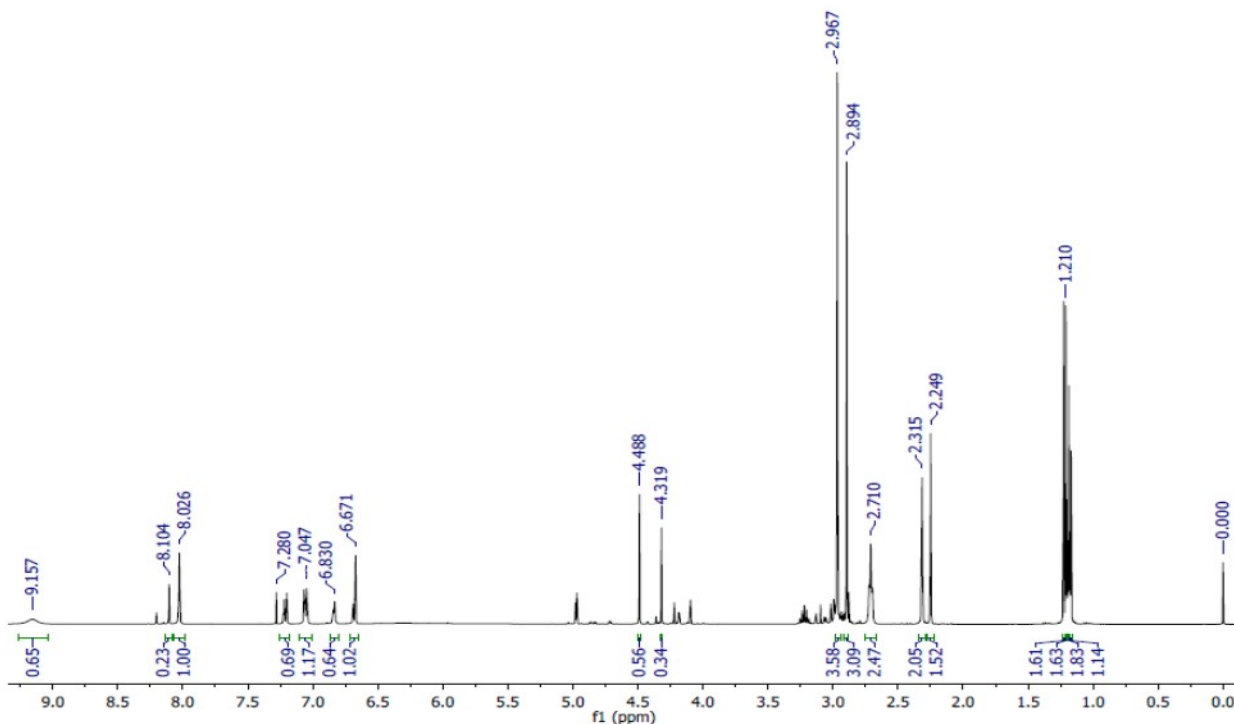


4-rasm. 2-izopropil-5-metilfenilkarboksimetilen rodanidning IQ spektri.

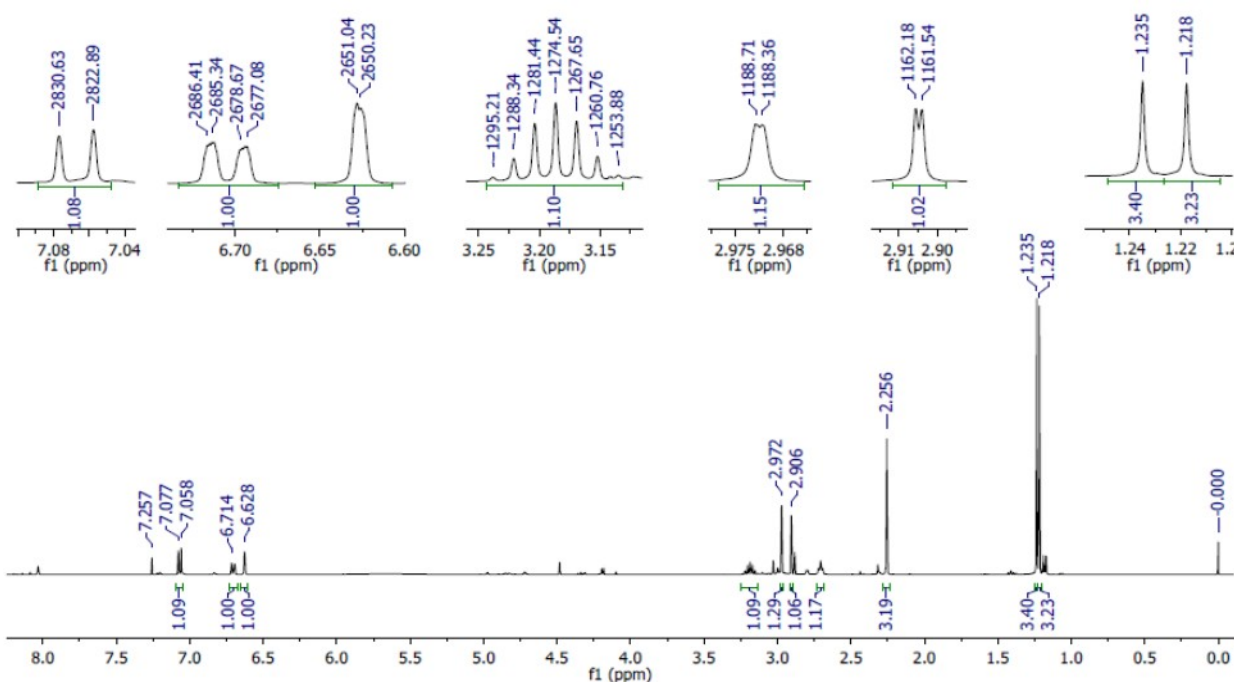
4-Rasmda keltirilgan IQ spektrida: $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2 = 2926\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2 = 2854\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}} = 1723\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=C}} = 1602\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2 = 1524\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2 = 1340\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{CH}} = 855\text{ cm}^{-1}$ ($1,4$ dialmashgan benzol halqasi), $\delta_{\text{CH}} = 712\text{ cm}^{-1}$ (monoalmashgan benzol halqasi).



5-rasm. O-xloratsetilimolning ¹H-YaMR spektri.



6-rasm. Di(2-izopropil-5-metilfenilkarboksimitilen) oksalatning ¹H-YaMR spektri.



7-rasm. 2-izopropil-5-metilfenilkarboksimitilen tartratning ¹H-YaMR spektri.

qaysi guruh magnitli yadrolari soniga to'g'ri proporsionaldir. Bu esa murakkab aralashmalarning (reaksiya mahsulotlari, oraliq moddalar, izomerlar, konfiguratsion shakllar va hokazo) miqdoriy tarkibini aniqlash uchun imkoniyat beradi.

5-Rasmda keltirilgan O-xloratsetilmolning YaMR spektrida quyidagi rezonans chastotalar kuzatildi: 5,25 m.u. da -OCH₂ guruhidagi protonlar signali singlet ko'rinishida namoyon bo'ladi. 8 m.u da 1,4 almashingan aromatik halqadagi 3,5-protonlar signali multiplet ko'rinishida namoyon bo'ladi, 7-7,25 m.u. da 1,4 almashingan aromatik halqadagi 2,6 protonlar va monoalmashingan aromatik halqa protonlari signali multiplet ko'rinishida namoyon bo'ladi.

6-Rasmda keltirilgan di(2-izopropil-5-metilfenilkarboksimetilen) oksalatning ¹H-YaMR spektrida metilen guruhidagi vodorod protonlari 4.48 m.u. da singlet kimyoviy siljish, aromatik halqadagi vodorod protonlari esa 6.71, 6.83, 7.047, 7.28 m.u. larda kimyoviy siljish namoyon qiladi. Chunki, benzol halqasida 1,4- holatda xlor va karboksil guruhi joylashgan, natijada aromatik halqadagi vodorod protonlarining kimyoviy siljishi bir-biridan farq qiladi. Metil (-CH₃) guruhidagi vodorod atomlari 1.21 m.u. da kimyoviy siljish beradi va quyidagi rezonans chastotalar kuzatildi: 4,5 m.u. da -OCH₂ guruhidagi protonlar signali singlet ko'rinishida namoyon bo'ladi. 4,75 m.u. da -NH₂ protonlarining singlet ko'rinishida, 7-7,5 m.u. oralig'ida multiplet signallari 2 ta halqadagi 9 ta protonlarning signaliga tegishlidir.

2-izopropil-5-metilfenilkarboksimetilen tartratning ¹H-YaMR spektrida quyidagi rezonans chastotalar kuzatildi: 4,5 m.u. da -OCH₂ guruhidagi protonlar signali singlet ko'rinishida

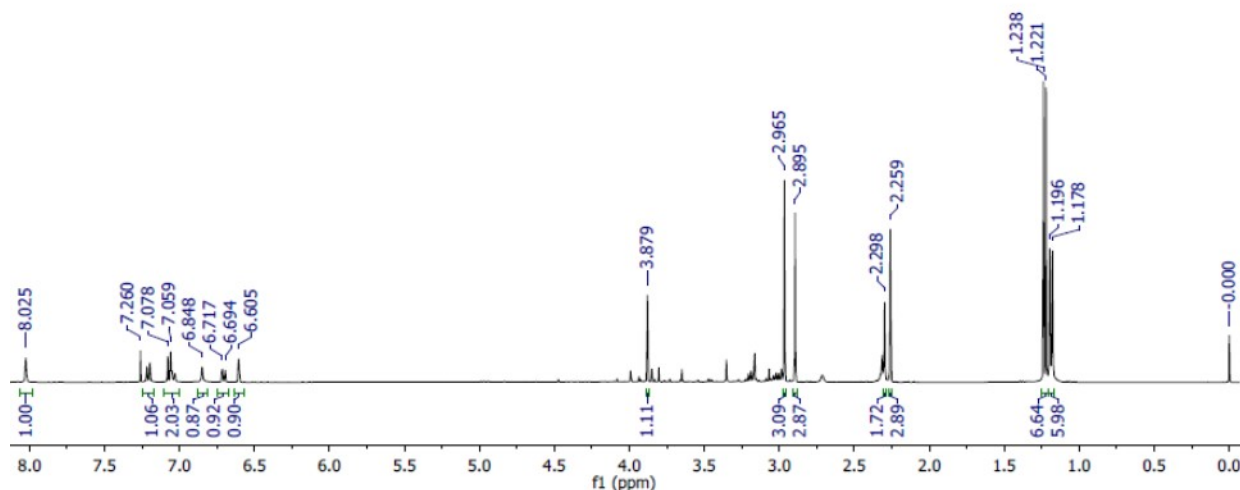
namoyon bo'ladi.

2-izopropil-5-metilfenilkarboksimetilen rodanidning ¹H-YaMR spektrida (DMSO, CHCl₃, GMDS, d, m.u.) δ = 8,0-8,5 m.u. (5 ArH (2,4,6,3'5')) (multiplet), δ = 7,5-7,8 m.u. (3 ArH (3,2'6')) (multiplet), δ = 5,3 m.u. (2H OCH₂) (singlet) holida kuzatilgan. PMR spektrida (DMSO, CHCl₃, GMDS, d, m.u.) δ = 8,3 m.u. (2H ArH (3'5')), δ = 8,0 m.u. (2H ArH (2,6)), δ_{4,3,5,2',6'} = 7,5-7,8 m.u. (5H ArH (4,3,5,2',6)) (multiplet), δ = 5,4 m.u. (2H OCH₂) (singlet) holida kuzatilgan (8-rasm).

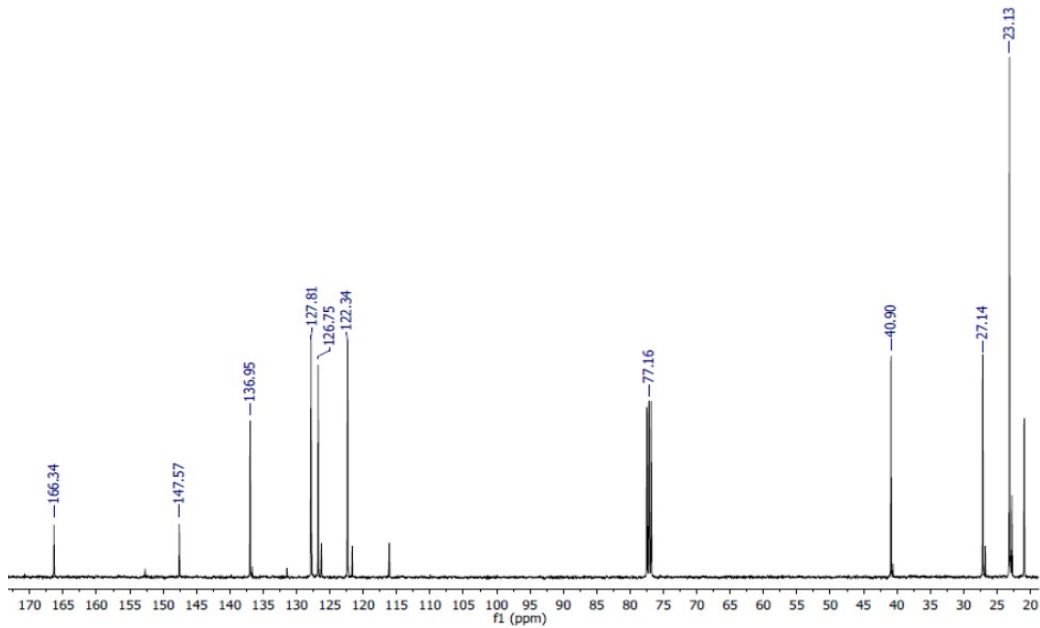
Shunday qilib, YaMR-¹H spektri multipletligidan foydalanib, sodda formulalar uchun signali kuzatilayotgan protonning qo'shni uglerod atomlaridagi protonlar sonini aniqlash mumkin.

Sintez qilingan moddalarning ¹³C-YaMR spektrlarining tahlili

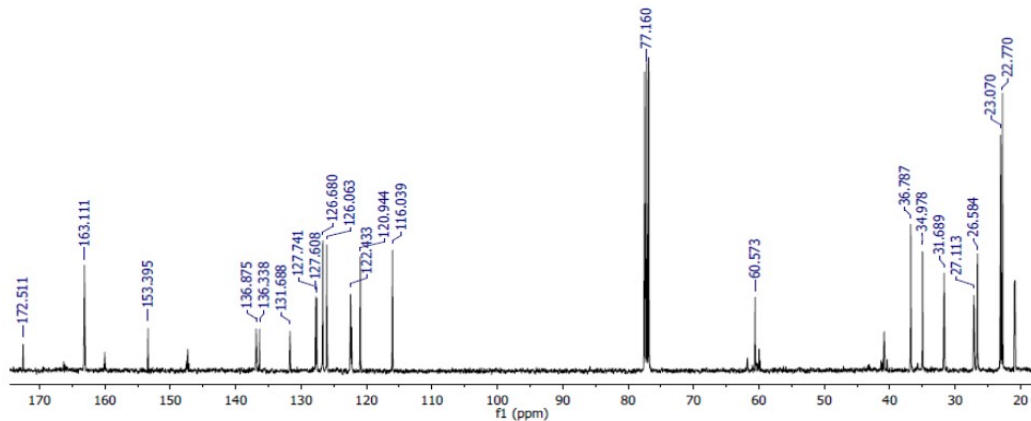
YaMR-¹³C spektroskopiyasida kimyoviy siljish asosiy parametrdir. Odatda diamagnit organik moddalarning ¹³C kimyoviy siljishlar diapazoni juda katta (600 m.h.) bo'ladi: musbat zaryadli karboniy kationi markaziy uglerod atomining kimyoviy siljishi 334 m.h. bo'lsa, uglerod atomining kimyoviy siljishi 292 m.h. Odatda ko'p uchraydigan neytral organik moddalar uchun ¹³C kimyoviy siljishi taxminan 220 m.h. atrofida bolib, ¹³H-YaMR spektrlari kimyoviy siljishidan katta bo'ladi (9-rasm). YaMR-¹³C da kimyoviy siljishlari solishtirilganda, ular orasida umumiy qonuniyat mavjudligi kuzatiladi. Har ikki holda ham kimyoviy siljishlarning o'zgarishi birdek bo'ladi (alkanlar < alkinlar < alkenlar < arenlar < aldegidlar). O'rinbosar tutgan metan formulasidagi ¹H va ¹³C yadrolarimng YaMR spektrlari solishtirilganda ularning ekranlanishi X-



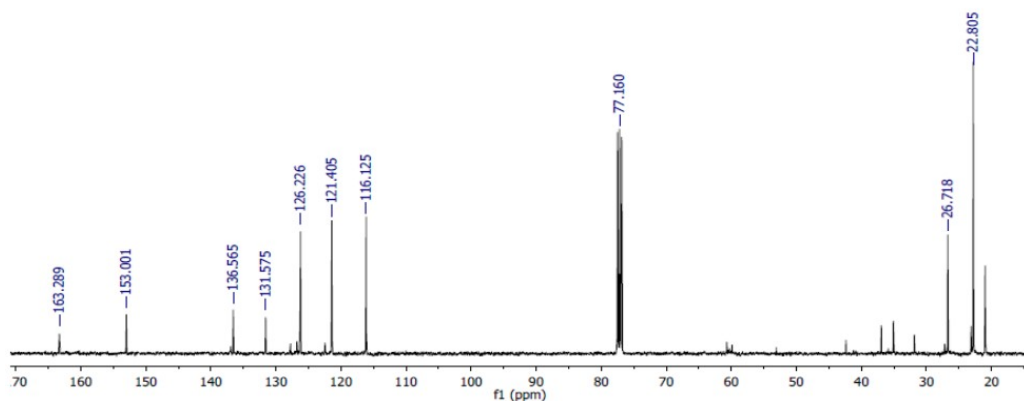
8-rasm. 2-izopropil-5-metilfenilkarboksimetilen rodanidning ¹H-YaMR spektri.



9-rasm. O-xloratsetilimolning ^{13}C -YaMR spektri.



10-rasm. Di (2-izopropil-5-metilfenilkarboksimitilen) oksalatning ^{13}C -YaMR spektri.



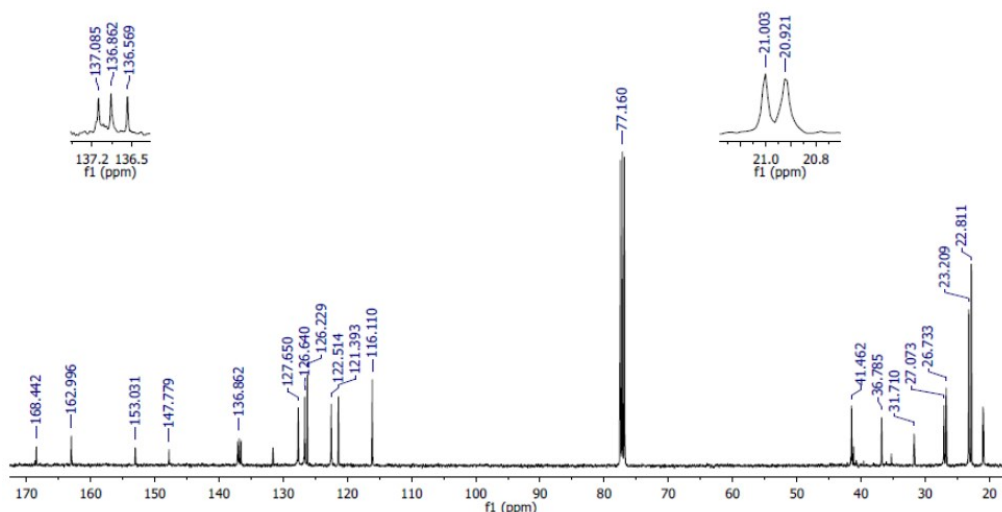
11-rasm. 2-izopropil-5-metilfenilkarboksimitilen tartratning ^{13}C -YaMR spektri.

o‘rinbosarning elektromanfiyligi bilan belgilanadi. YaMR- ^{13}C spektrlari eritmada olinganligi uchun tabiiyki, erituvchining ham signallari qayd etiladi.

Benzol halqasiga o‘rinbosarlarning kiritilishi 6(C) kimyoviy siljishini 100-4-150 m.h. gacha o‘zgartiradi. C=O guruhining fenil, vinil kabi o‘rinbosarlar bilan tutash tizim hosil qilishi qo‘shimcha

ekranlanishga olib keladi va $\delta(\text{C}=\text{O})$ ning kamayishiga olib keladi. O‘rinbosarlarning uglevodorod zanjiri uzaysa, C=O-guruhning uglerod atomi ektanlanishi kamayadi va $\delta(\text{C}=\text{O})$ qiymati kattalashadi (12-rasm).

Monokarbon kislotalar uchun karboksil guruhining uglerod atomi aldegid va ketonlarga nisbatan yanada ko‘proq ekranlanadi. Tegishli ani-



12-rasm. 2-izopropil-5-metilfenilkarboksimetilen rodanidning ^{13}C -YaMR spektri.

onlar uchun bu signal 5-7 m.h. gacha kuchsiz maydonga tomon siljiydi. Erituvchilarning tabiatiga mos ravishda $\text{C}=\text{O}$ guruhning kimyoviy siljishi o'zgaradi.

Xulosa

O-xloratsetilimol sintez qilishning qulay usuli ishlab chiqildi va O-xloratsetillash reaksiyasining mexanizmi taklif qilindi. Xloratsetillash va nukleofil almashinish reaksiya

mahsulotlarining yupqa qatlam xromatografiyasi o'rganildi va ularning tarkibi guvoh moddalar yordamida tasdiqlandi. O-xloratsetilimolning natriy oksalat, natriy tartrat, kaliy rodanidlar bilan nukleofil almashinish reaksiyalari o'rganildi. Nukleofil almashinish reaksiyani olib borishning qulay sharoitlari izlab topildi va adabiyotda ma'lum bo'lmagan 3 ta yangi modda sintez qilindi. Sintez qilingan moddalarning tuzilishi IQ va YaMR- spektrlari yordamida isbotlandi.

REFERENCES

- Choriev A.U., Abdushukurov A.K., Jurayev R.S., Juraeva M.K. Di (2-izopropil-5-metilfenilkarboksimetilen) oksalat sintezi [Synthesis of the di(2-isopropyl-5-methylphenyl)acetylenedicarbonyl oxalate]. *Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 1, 33-38. DOI: 10.34920/cce202316
- Sadikova S.B., Abdushukurov A.K., Choriev A.U. [Nucleophilic substitution reaction of dichloroacetyl hydroquinone with sodium salts of oxyacids]. *International Journal of Pharmaceutical Research*, 2020, 12(4), 648-653.
- Makosza M., Fedorynski M.. In *Handbook of Phase Transfer Catalysis*, Y. Sasson, R. Neumann (Eds.), Chapman & Hall, London, 1995. 564.
- Sadikova S.B., Abdushukurov A.K., Choriev A.U. Improving the method of synthesis of chloroacetylpyrocatechol. *Journal of actual problems of modern science, education and training*, 2020, 137-142.
- Clayden J., Greeves N., Warren S. *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2012.
- Akhmedov K.N., Yuldashev X.Y. *Organik kimyo usullari* [Methods of Organic chemistry]. Tashkent: Universitet Publ., 2003. 232.
- Lakeev S.N., Maydanova I.O., Mullachmetov R.F., Davydova O.V. Ester plasticizers for polyvinyl chloride. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, 89(1), 1-15. DOI: 10.1134/s1070427216010018
- Schalley, C.A. Thematic series on supramolecular chemistry. *Beilstein, J. Org. Chem.*, 2009, 76(5), 1-9. DOI: 10.3762/bjoc. 5.76
- Sumina E.G., Shtikov S.N., Sorokina O.N. i dr. Tonkosloynaya khromatografiya flavonoidov na silikagele v modifitsirovannykh mitsel'nykh podvishnykh fazakh na osnove dodetsilsulfata natriya [Thin layer chromatography of flavonoids on silica gel in modified micellar mobile phases based on sodium dodecyl sulfate]. *Sorbtsionnyye i khromatogr. Protsesty*, 2014, 14(1), 52-64.
- Dehmlow, E.V., Dehmlow S.S. *Phase Transfer Catalysis*. 3rd ed., Verlag Chemie, Weinheim, 1993. 499.
- Li J.J. *Name Reactions. A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications*. Berlin-Heidelberg, 2009. 704.
- Reichardt C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd ed., VCH, NY, 1988. 534.
- Field L.D., Sternhell S., Kalman J.R. *Organic Structures from Spectra*, 3rd edn, Wiley, 2003. 630.
- Mamatkulov N.N., Abdushukurov A.K., Khidirov Sh. Rakhmonova, S. Synthesis and Rearrangement of p-Tolyl Chloroacetate. *Russ. J. Org. Chem.*, 2001, 37(10), 1668-1669. DOI:10.1023/A:1013897212435
- Smith M.B., March J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. USA. Wiley, 2013. 800.