DOI: 10.65322/j.srd.06202026.15

UDK 547.297+547.572+547.577+661.744

FENILFENOKSIATSETAT OLISHNING BIR BOSQICHLI TEXNOLOGIYASI

Mamatkulov N.N., *k.f.d., dotsent,*
«Kimyo muhandisligi» kafedrasi,
E-mail: nematillomamatqulov767@gmail.com,
Olmaliq davlat texnika instituti

Annotatsiya. *Ishning maqsadi – biologik faol fenoksiatsetatlar qatoriga kiruvchi fenilfenoksiatsetat (FFA) olishning bir bosqichli, xavfsiz va sanoatda qo'llashga yaroqli usulini ishlab chiqishdan iborat. Natriy fenolyatni metall natriy va natriy gidroksid yordamida olishga asoslangan ikki usul taqqoslandi; fenolyatning xloratsetilxlorid bilan reaksiyasi benzol muhitida, uning qaynash haroratida olib borildi. Sintez qilingan moddaning tuzilishi element analiz, IQ, ^{1}H va ^{13}C YaMR spektroskopiya usullari bilan tasdiqlandi. Natriy gidroksidli usulda sintez vaqti 10 soatdan 5 soatgacha qisqarishi va mahsulot unumi ortishi aniqlandi. Natijalar asosida benzol va suv retsikliga ega bir bosqichli texnologik sxema ishlab chiqildi. Taklif etilgan texnologiya yong'in xavfini bartaraf etadi va yashil kimyo tamoyillariga yaqinlashish imkonini beradi; biroq bunda benzolni kamroq zaharli erituvchi bilan almashtirish talab etiladi.*

Аннотация. *Цель работы — разработка одностадийного, безопасного и пригодного для промышленного применения способа получения фенилфеноксиацетата (ФФА), относящегося к ряду биологически активных феноксиацетатов. Сопоставлены два способа получения фенолята натрия — с использованием металлического натрия и гидроксида натрия; взаимодействие фенолята с хлорацетилхлоридом проводили в среде бензола при температуре его кипения. Строение синтезированного вещества подтверждено элементным анализом, ИК-, ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопией. Установлено, что при использовании гидроксида натрия продолжительность синтеза сокращается с 10 до 5 часов, а выход продукта возрастает. На основе полученных результатов разработана одностадийная технологическая схема с рециклом бензола и воды. Предложенная технология исключает пожароопасность и приближает процесс к принципам зелёной химии; однако для этого требуется замена бензола менее токсичным растворителем.*

Abstract. *The aim of the work is to develop a one-step, safe and industrially applicable method for producing phenyl phenoxyacetate (PPA), a member of the biologically active phenoxyacetate family. Two methods of obtaining sodium phenoxide, using metallic sodium and sodium hydroxide, were compared; the reaction of the phenoxide with chloroacetyl chloride was carried out in benzene at its boiling point. The structure of the synthesized compound was confirmed by elemental analysis, IR, ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy. It was found that the use of sodium hydroxide reduces the synthesis time from 10 to 5 hours and increases the product yield. Based on the results, a one-step process flow diagram with benzene and water recycling was developed. The proposed technology eliminates fire hazards and brings the process closer to the principles of green chemistry; however, benzene should be replaced by a less toxic solvent.*

Kalit so‘zlar: *fenol, natriy fenolyat, xloratsetilxlorid, fenilfenoksiatsetat, bir bosqichli sintez, texnologik sxema, natriy gidroksid.*

Ключевые слова: *фенол, фенолят натрия, хлорацетилхлорид, фенилфеноксиацетат, одностадийный синтез, технологическая схема, гидроксид натрия.*

Keywords: *phenol, sodium phenoxide, chloroacetyl chloride, phenyl phenoxyacetate, one-step synthesis, process flow diagram, sodium hydroxide.*

Kirish. Begona o‘tlar, o‘simlik kasalliklari va zararkunandalarga qarshi yangi, arzon va qo‘llashga qulay birikmalarni izlash hamda ularni qishloq xo'jaligiga joriy etish kimyogarlarning

DOI: 10.65322/j.srd.06202026.15

dolzarb vazifalaridan biridir [1]. Shu maqsadda O‘zbekiston Milliy universiteti olimlari fenol va o-, m-, p-krezollarning xloratsetatlarini sintez qilishgan [2]. Reaksiyalar absolyut benzol eritmasida olib borilgan, fenilxloratsetat hamda m- va p-tolilxloratsetatlar toza holda ajratib olingan.

Mualliflar o-tolilxloratsetatning fenol bilan nukleofil almashinish reaksiyasini ikki bosqichda amalga oshirishgan: avval absolyut benzolda metall natriy ta'sirida natriy fenolyat olingan, so'ng unga o-tolilxloratsetat ta'sir ettirilgan. Natijada yangi birikma — o-tolilfenoksiatsetat sintez qilingan, uning tuzilishi fizik-kimyoviy usullar bilan isbotlangan va biologik faolligi aniqlangan [3].

Fenil- va o-, m-, p-tolilxloratsetatlarning 4-metoksifenol bilan nukleofil almashinish reaksiyalari ham o‘rganilgan [4]. Bu reaksiyalarda vaqt qisqargan va unum oshgan, chunki 4-holatdagi metoksi guruhning musbat mezomer effekti (+M) uning manfiy induktiv effektidan (–I) ustun turadi va fenolning nukleofilligini oshiradi. Erituvchi sifatida DMSO ishlatilganda m-tolil-4-metoksifenoksiatsetatning unumi 92% ga yetgan. Unum quyidagi qatorda ortib borishi aniqlangan: p-tolilxloratsetat < o-tolilxloratsetat < m-tolilxloratsetat < fenilxloratsetat.

p-Krezolning xloratsetilxlorid bilan katalitik reaksiyasida izomer ketonlar hosil bo‘lgan, reaksiya erituvchida olib borilganda esa O-xloratsetillash mahsuloti – p-tolilxloratsetat olingan. Uning asosida p-tolilbenzoiloksiatsetat 87% unum bilan sintez qilingan va uning bakteritsid hamda fungitsid xossalari aniqlangan [5]. Shunga o‘xshash sharoitda m-tolilxloratsetat asosida m-tolil-4-metilfenoksiatsetat sintez qilingan; ikkala birikma g‘o‘zaning gommoz va ildiz chirishi kasalliklariga qarshi sinovdan o‘tkazilib, ijobiy natijalar olingan [6].

Adabiyotlar tahlili aril- va tolilxloratsetatlar asosidagi fenoksiatsetatlar biologik faol birikmalar sifatida istiqbolli ekanini ko‘rsatadi. Biroq ularni olishning ko‘p bosqichliligi va metall natriy ishlatilishi sanoatda qo‘llashni cheklaydi. Shu sababli ushbu ishning maqsadi — fenilfenoksiatsetat ($C_6H_5OCH_2COOC_6H_5$) olishning bir bosqichli va xavfsiz usulini yaratish hamda uning sanoat texnologik sxemasini ishlab chiqishdan iborat.

Tadqiqot obyekti va usullari. Tadqiqot obyekti. Boshlang‘ich substrat sifatida fenol, atsillovchi reagent sifatida xloratsetilxlorid tanlandi. Natriy fenolyat olishda natriy metali va natriy gidroksid, erituvchi sifatida benzol ishlatildi. Reaksion aralashmani quritishda kalsiy xlorid, mahsulotni kristallash va tozalashda geksan qo‘llanildi.

Reagentlar. Fenol (tozaligi 99–99,5%), natriy metali (99%), benzol (99,5–99,9%), natriy gidroksid (98–99%), xloratsetilxlorid (98–99%), kalsiy xlorid ($CaCl_2$) va geksan (C_6H_{14}).

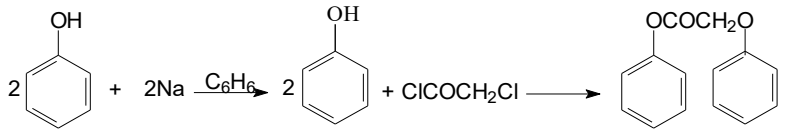
Analiz usullari. Sintez qilingan fenilfenoksiatsetatning tarkibi va tuzilishi element analiz, IQ, ^{1}H YaMR va ^{13}C YaMR spektroskopiya usullari yordamida o'rganildi.

1-usul. Qaytarma sovutgich va aralashtirgich o‘rnatilgan ikki og'izli kolbaga 50 ml absolyut benzol va 3,57 g (0,038 mol) fenol solib eritildi. Unga oz-ozdan 0,9 g (0,038 g-atom) oksid pardasidan tozalangan natriy metali qo'shildi. Natriy fenolyat hosil bo‘lishi sekinlashgach, aralashma 4 soat qizdirildi. So‘ngra asta-sekin 6,48 g (0,038 mol) fenilxloratsetat qo‘shildi va aralashma 10 soat qaynatildi. Reaksion aralashma ishqorli suvda yuvildi, benzol bilan uch marta ekstraksiya qilindi va $CaCl_2$ bilan quritildi. Benzol suvli nasosda haydalgach, mahsulot vakuumda haydaldi. Fenilfenoksiatsetat unumi 5,8 g (67%), T.suyuq. 49–50 °C (geksan).

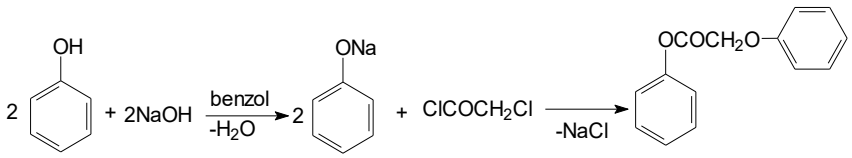
2-usul. Shunday kolbaga 50 ml absolyut benzol va 3,57 g (0,038 mol) fenol solib eritildi. Unga 1,52 g (0,038 mol) natriy gidroksid qo‘shilib, 3 soat davomida natriy fenolyat hosil qilindi. So'ngra tomizgich voronka orqali asta-sekin 4,3 g (0,038 mol) xloratsetilxlorid qo‘shildi va aralashma 5 soat qaynatildi. Mahsulot 1-usuldagidek ajratildi. Fenilfenoksiatsetat unumi 8,6 g (90%), T.suyuq. 49–50 °C (geksan).

Natijalar. Dastlab fenolga absolyut benzol eritmasida tozalangan metall natriy ta'sir ettirildi. Natriy fenolyatning oq cho‘kmasi hosil bo‘lgach, unga asta-sekin xloratsetilxlorid qo‘shildi va reaksiya benzolning qaynash haroratida olib borildi:

DOI: 10.65322/j.srd.06202026.15



Keyingi tajribalarda natriy fenolyat natriy gidroksid ishtirokida olindi:



Ikki usulning sharoitlari va natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

Fenilfenoksiatsetat sintezi sharoitlari va natijalari

Ko'rsatkich	1-usul (Na)	2-usul (NaOH)
Fenolyat hosil qilish vaqti, soat	4	3
Sintez (qaynatish) vaqti, soat	10	5
Unum, %	67	90
T.suyuq., °C	49–50	49–50
Qo'shimcha mahsulot	H_2 (yonuvchan)	H_2O

Sintez qilingan moddaning element analizi natijalari $C_{14}H_{12}O_3$ formulasiga mos keladi: hisoblangan C 73,68%, H 5,30%; topilgan C 73,60%, H 5,36%. IQ spektrida C=O, C=C va C–O–C guruhlariga xos yutilish chiziqlari kuzatildi. ^{1}H YaMR spektrida δ 4,54 ppm da metilen guruhining 2H singleti, 6,89–7,47 ppm oralig'ida aromatik protonlar signallari aniqlandi. ^{13}C YaMR spektrida δ 65,8 ppm da CH_2 guruhi, 116,7–158,5 ppm oralig'ida aromatik uglerod atomlari va 168,2 ppm da karbonil uglerodi signallari kuzatildi. Bu natijalar fenilfenoksiatsetat tuzilishini tasdiqlaydi.

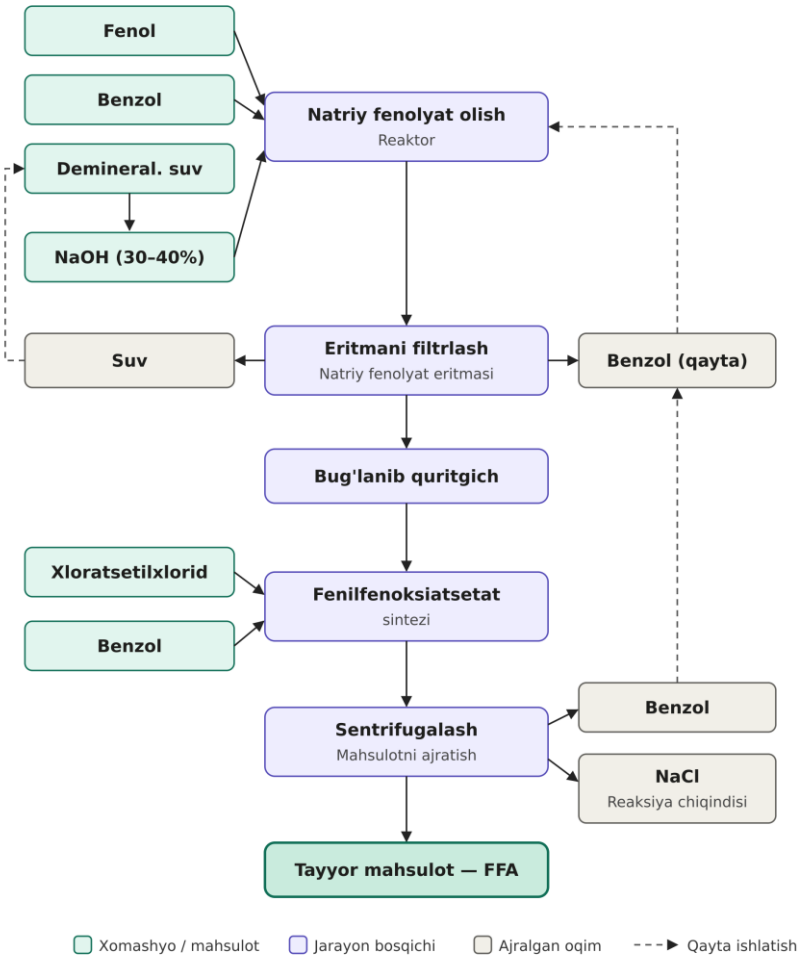
Natijalar tahlili. Reaksiyada fenolyat-ion xloratsetilxloridning atsilxlorid guruhi bilan murakkab efir, xlormetil guruhi bilan esa oddiy efir bog‘ini hosil qiladi, natijada FFA bitta reaksion bosqichda olinadi. Metall natriy usuli laboratoriyada qulay bo‘lsa-da, natriy yong‘in xavfini tug‘diradi, yuqoridagi reaksiyada yonuvchan vodorod ajraladi. Shu sababli bu usul yashil kimyo talablariga javob bermaydi.

Natriy gidroksidli usulda reaksiyada hosil bo‘lgan suv xloratsetilxloridni gidrolizlab, unumni pasaytirishi mumkin:

$$ClCH_2COCl + H_2O \rightarrow ClCH_2COOH + HCl$$

Shu sababli natriy fenolyat qayta kristallanadi va quritiladi, so'ngra quruq fenolyatga xloratsetilxloridning benzoldagi eritmasi aralashtirib turilgan holda ta’sir ettiriladi. 1 kg FFA olishda nazariy jihatdan 0,51 kg NaCl hosil bo‘ladi. Laboratoriya sharoitida FFA olishning blok sxemasi 1-rasmda keltirilgan.

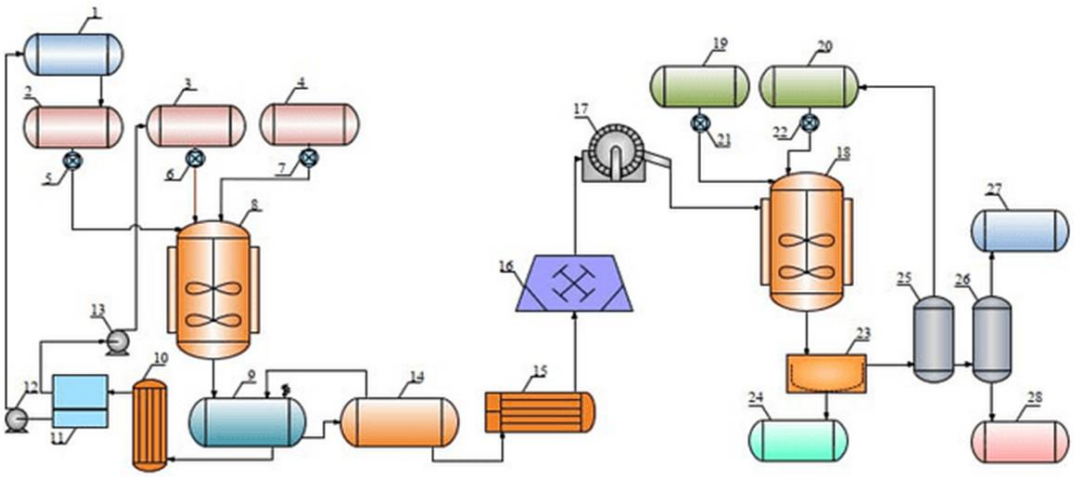
DOI: 10.65322/j.srd.06202026.15



1-rasm. Laboratoriya sharoitida FFA olishning blok sxemasi

Muhokama. Adabiyotlarda keltirilgan usullardan farqli o'laroq, taklif etilgan usulda oldindan aril xloratsetat sintez qilish talab etilmaydi va metall natriy o'rniga natriy gidroksid ishlatiladi. Natijalar asosida natriy gidroksidga asoslangan bir bosqichli ishlab chiqarish texnologik sxemasi ishlab chiqildi (2-rasm).

DOI: 10.65322/j.srd.06202026.15



1 – demineralangan suv uchun sig'im; 2 – NaOH ning 30–40% eritmasi uchun sig'im; 3, 20 – benzol uchun sig'imlar; 4 – fenol uchun sig'im; 5, 6, 7, 21, 22 – dozatorlar; 8, 18 – reaktorlar; 9, 25, 26 – vakuum bug'latgichlar; 10 – issiqlik almashtirgich; 11 – florentina; 12, 13 – nasoslar; 14 – press-filtr; 15 – quritgich; 16 – maydalagich; 17 – tasmali oziqlantirgich; 19 – XAX uchun sig'im; 23 – sentrifuga; 24 – NaCl uchun sig'im; 27 – mahsulot (FFA) uchun sig'im; 28 – kub qoldiq uchun sig'im.

2-rasm. Fenilfenoksiatsetat ishlab chiqarishning bir bosqichli texnologik sxemasi

Fenol (4), benzol (3) va demineralangan suv (1) asosida tayyorlangan NaOH ning 30–40% li eritmasi (2) dozatorlar 5, 6, 7 orqali reaktor 8 ga beriladi. Reaksion massadagi suv vakuum bug'latgich 9 da benzol bilan birga bug'latiladi, bug‘lar issiqlik almashtirgich 10 da kondensatsiyalanib, florentina 11 da qatlamlarga ajraladi: suv nasos 12 orqali sig‘im 1 ga, benzol nasos 13 orqali sig‘im 3 ga qaytariladi.

Natriy fenolyat press-filtr 14 da ajratiladi, filtrat bug'latgich 9 ga qaytariladi. Cho‘kma quritgich 15 da to'liq suvsizlantiriladi, maydalagich 16 da maydalanadi va tasmali oziqlantirgich 17 orqali reaktor 18 ga beriladi. Reaktorga xloratsetilxlorid (19) va benzol (20) dozatorlar 21, 22 orqali beriladi. Reaksiya aralashtirib turilgan holda benzolning qaynash haroratida olib boriladi; hosil bo'lgan NaCl benzolda erimagani uchun cho'kmaga tushadi. Sentrifuga 23 da NaCl ajratilib, sig'im 24 ga yig'iladi. Filtratdan benzol vakuum bug'latgich 25 da haydalib, sig'im 20 ga qaytariladi, bug‘latgich 26 da esa FFA vakuumda haydaladi: mahsulot sig'im 27 ga, kub qoldig‘i sig'im 28 ga yuboriladi.

Metall natriy o'rniga NaOH ishlatilishi yong‘in xavfini va vodorod ajralishini bartaraf etadi. Benzol ikki konturda (11 → 3 va 25 → 20), suv esa 11 → 1 konturida qayta ishlatiladi, bu xomashyo sarfini va oqova suvlarni kamaytiradi. Asosiy chiqindi — zaharsiz NaCl. Texnologiyani yanada takomillashtirish uchun benzolni kamroq zaharli erituvchi, masalan toluol bilan almashtirish va NaCl ni texnik tuz sifatida qayta ishlatish tavsiya etiladi.

Xulosa. 1. Fenilfenoksiatsetatni natriy fenolyat va xloratsetilxloriddan bitta reaksion bosqichda olish imkoniyati ko'rsatildi, mahsulot tuzilishi element analiz, IQ va YaMR spektroskopiya usullari bilan tasdiqlandi.

2. Metall natriy usuli (unum 67%) yong'in xavfi va yashil kimyo talablariga mos kelmagani sababli sanoat uchun yaroqsiz deb topildi.

3. Natriy gidroksidli usulda sintez vaqti 10 soatdan 5 soatgacha qisqardi va unum 90% ga yetdi; fenolyatni quritish xloratsetilxlorid gidrolizining oldini oladi.

4. Benzol va suv retsikliga ega bir bosqichli texnologik sxema ishlab chiqildi; nazariy hisobga ko'ra 1 kg FFA ga 0,51 kg NaCl hosil bo'ladi.

DOI: 10.65322/j.srd.06202026.15

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Mamatkulov N.N., Yakubov L. E. Madusmanova N.K., Khoshimkhanova M.A. Method for the Synthesis and Bioavailability of Phenol-4-Methoxyphenoxy-acetate by Nucleophilic Exchange Reaction // Nat. Volatiles & Essent. Oils, 2021. -№ 8(5). -P. 12140-12144.

2. Mamatkulov N.N., Khoshimkhanova M.A. Devolopment of the mechanism of action and reaction of O-chloracetylation // International Journal of advanced Research in Science, Engineering and Technology. 2020.-Vol. 7. –Is. 1. -P. 12636-12639.

3. Mamatkulov N.N., Yakubov L E. Synthesis of o-tolylphenoxyastatin through a nucleophilic substitution reaction from o-toluoyl chloride and examination of it’s biological activity // Nat. Volatiles & Essent. Oils, 2021. -№ 8(5). -P. 12125-12131.

4. Mamatkulov N. N., Xatamova D. M. m-Tolilxlorasetat asosida m-tolil-4-metilfenoksiasetat sintez usuli // FarDU. Ilmiy xabarlar. Farg’ona 2024. №6. -B. 8-13.

5. 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.

6. 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.