

## GIDROKSIL GURUHINI HIMOYALASH USULLARI

Ziyadullayev A. O.

Eshtemirova M. Z.

SamDTU farmatsiya fakulteti talabalari

Tashanov O. S.

SamDTU farmasevtik va toksikologik kimyo kafedrası assistenti

### Annotatsiya

Biz yangi usullarni qo'llash bo'yicha tadqiqotlarimizning davomi sifatida organik funktsional guruh o'zgarishlarida katalizatorlarni, yangi, samarali va yengil protsedurani ochib beramiz. Turli xil gidroksil guruhlarini trimetilsilillash HMDS aspartik kislotaning katalitik miqdori mavjud. Dastlab ushbu protsedura-ga mos erituvchini topishda biz trimetilsilizatsiyasi uchun turli xil erituvchilarni skrining qildik. Katalizator ishtirokida HMDS bilan 4-bromobenzil spirti aspartik kislota miqdori 1-jadvaldan ko'rinib turibdiki, 4-bromobenzil spirti asetonit-rilda tezroq silillangan. Shunday qilib, biz HMDS va aspartik kislota tomonidan gidroksil guruhini himoya qilish uchun hal qiluvchi sifatida asetonitrildan foydalanishga qaror qildik.

	Erituvchi	Vaqt	Natija (%)
1	Atsetonitril	0.12	90
2	Xloroform	24	66
3	Dixlorometan	12	87
4	n-geksan	24	65
5	Etil atsetat	20	77
6	Atseton	24	87

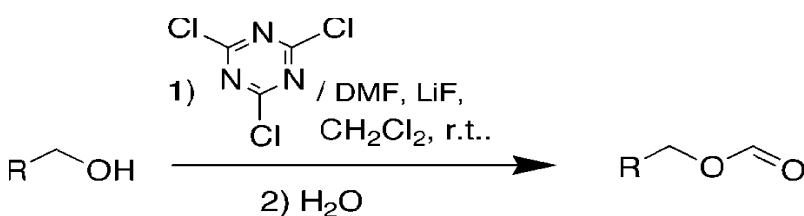
Mikroto'lqinli nurlanish ostida turli xil spirtlar va fenollar HMDS bilan silillangan neytral katalizator sifatida  $\text{LiClO}_4$  dan foydalangan. Birlamchi, ikkilamchi, uchinchi darajali va benzil spirtlari, shuningdek fenollar bu reaksiya sharoitida sillik silillanishga uchraydi. Shuni ta'kidlash kerakki, benzil spirtlarini selektiv silillash fenol guruhi, hamda aromatik birlamchi amin mavjudligi tek-shiriladi. Xuddi shunday, fenolik OH guruhi tanlab himoyalangan aminokislota-larning yoki karboksilik guruhining mavjudligi aniqlanadi. Bu jarayonda,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}:\text{C}$ , metoksi,

va metilenedioksi guruhlari ostida silillanish jarayonida sharoitlar buzilmagan holda qoladi.

O-benzil guruhi uglevodlar kimyosida eng ko'p ishlatiladigan "doimiy" hi-moya guruhidir, bu yerda deyarli har doim ko'p bosqichli oligosaxaridning oxir-gi bosqichida chiqariladi. Pd kabi erimaydigan katalizatorlar ustidan gidrogeno-liz orqali sintezlanadi. O'sha parchalanish tartib-qoidalari, sezgir bo'lishdan tashqari katalizatorlarni aralashmalar bilan zaharlash, ulardan foydalanishni keskin cheklash, qattiq fazali oligosaxarid sintezida benzil guruhini qatlam ustida olib tashlash maqsadga muvofiqdir. Shuning uchun bizning vazifamiz modifikat-siyalangan benzil guruhlaridan foydalanishni o'rganish, qaysi eruvchan reagentlar bilan ajralashini aniqlash bo'lgan .

Formillovchi reagentlarning aksariyati juda reaktiv, birlamchi va ikki-lamchi spirtli ichimliklar o'rtasidagi formilatsiyada selektivlik odatda yo'qoladi va ikkala guruh reaksiya sharoitida hosil bo'ladi. Ajablanarlisi shundaki, adabiyotlarni sinchiklab izlash shuni ko'rsatdiki, spirtli guruhlarni tanlab himoya qilishga qodir samarali shakllantirish usuli mavjud emas. Joriy dastur doirasida samarali rivojlantirishga qaratilgan qulay sharoitlarda foydalanish uchun reagentlar va hosilalardan foydalanishga bo'lgan qiziqishimizdan keyin 1,3,5-triazin hosilalarini organik sintezi, biz juda qulay va tanlangan protsedura haqida xabar beramiz. Spirtli ichimliklarni miqdoriy konvertatsiya qilish uchun mos keladigan format.

Jarayon kompleksning reaksiyasiga asoslanadi 2,4,6-trixloro-1,3,5-triazin tomonidan hosil qilingan, unda arzon reagent va DMF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eritmasi bilan spirtning 1 molyar ekvivalenti LiF 4 molyar ekvivalenti <sup>4</sup>.

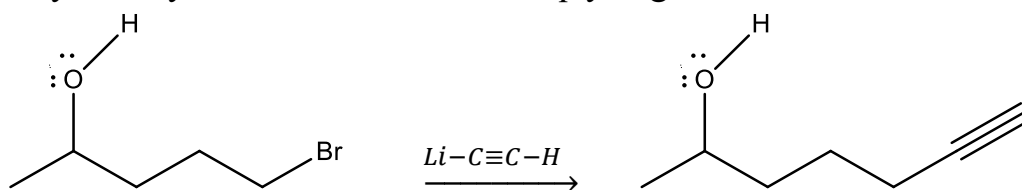


Yaqinda va hozirgi tadqiqot dasturimizning davomi sifatida gidroksilni himoya qilishning yangi usullarini ishlab chiqish bo'yicha, biz yangi 3-metil-1-sulfon olishga qaror qildik. Kislotali imidazol gidrosulfat ionli suyuqlik va bu ionli suyuqlikning mavjudligi gidroksil guruhlarni HMDS bilan silillash reaksiyasini kiritish mumkin.

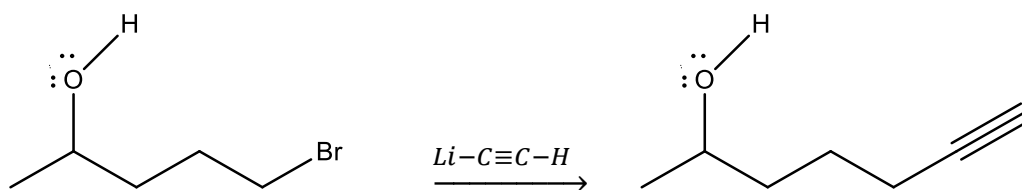


Xulosa qilib aytganda, ushbu maqolada biz tayyorgarlik haqida xabar berdik. Yangi va yangi ionli suyuqlik (imidazolium 3-metil-1-sulfonik kislota gidrosulfat) va undan HMDS bilan spirtlar va fenollar silillanishni kuchaytirish uchun foydalanish, reaksiyaning yumshoqligi sharoitlar, qisqa reaksiya vaqti, ajoyib hosil, ishlov berish qulayligi, [Msim]HSO<sub>4</sub> ni qayta tiklash va qayta ishlatish va kimyoselektivlik, bular usulning muhim afzalliklaridir.

Ma'lum bir reaksiyani amalga oshirmoqchi bo'ldingiz, lekin reaksiya siz kutgandek ketmadi, nima uchun? Chunki siz barcha sharoitlarni hisobga olma-dingiz. Masalan, siz ishlayotgan reagent 2 xil reaksiyaga kirishishi mumkinligini hisobga olmadingiz. Shunday reaksiyalardan birini o'tkazsak quyidagicha hosil bo'lishi kerak.



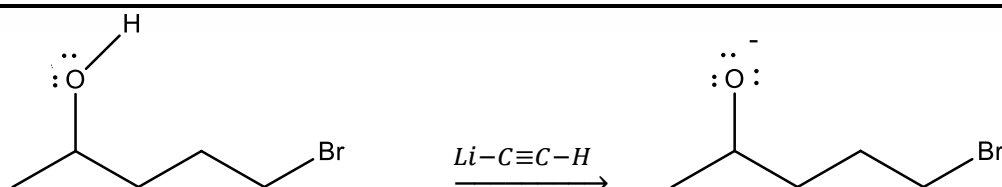
Haqiqatdan ham biz o'ylaymizki  $Li^+ \text{ } ^- : C \equiv C - H$  farmal zaryad, ya'ni nukleofil bor, bizning boshlang'ich moddamizda brom va uglerod o'rtasida elektron juftlik brom tarafga siljigan, bu  $C^{\delta+}$  elektrofil markaz hosil bo'lgan, biz kutgan reaksiya bunday kechishi kerak edi.



Bunda nukleofil elektrofil markazga hujum qilib buning natijasida  $C^{\delta+}$  dagi elektronlar brom atomi tomon siljigan bo'lsa bizda  $^- : C \equiv C - H$   $C^{\delta+}$  ga birikishi kerak edi. Ammo bunday jarayon ketmaydi.

Sababi:  $Li-C\equiv C-H$  bu zarrachamiz nafaqat nukleofil, balki kuchli asos bo'lib pratonni biriktirib olishi mumkin, ya'ni  $^- : C \equiv C - H$  bu ikkita elektron aslida Br turgan C ga hujum qilmasdan  $-OH$  guruhdagi H ga hujum qilishi mumkin, buning natijasida  $^- : C \equiv C - H$  bu zarracha o'ziga H ni biriktirib oladi va bizda alkaksidanion hosil bo'ladi:



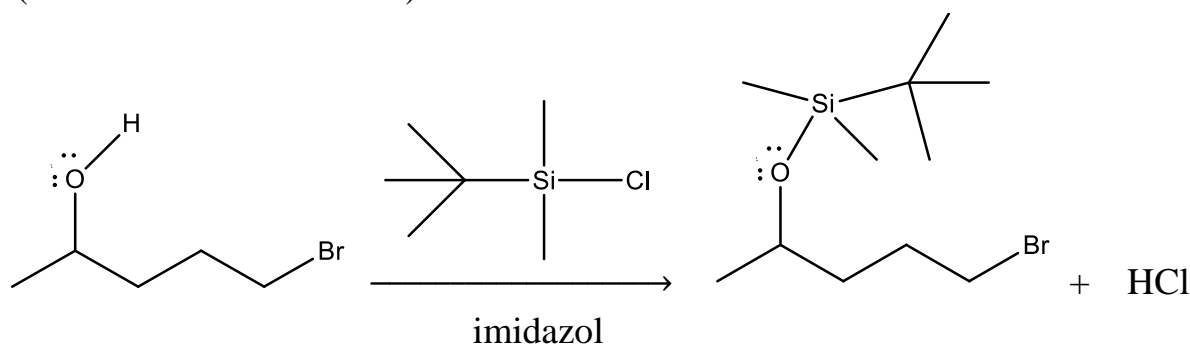


Bu holatda nima qilish kerak?

Bunda gidroksil guruhini himoya qilish kerak.

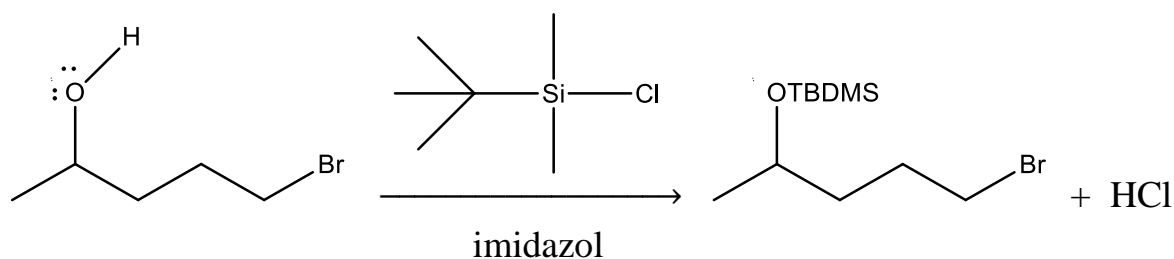
Buning uchun OH guruhni Li dan himoya qilish kerak bunda  $^- : C \equiv C - H$   $OH^-$  bilan reaksiyaga kirishmay  $C^{\delta+}$  bilan reaksiyaga kirishadi. Buni quyidagi-cha amalga oshiriladi:

(trebutildimetilsililxlorid)

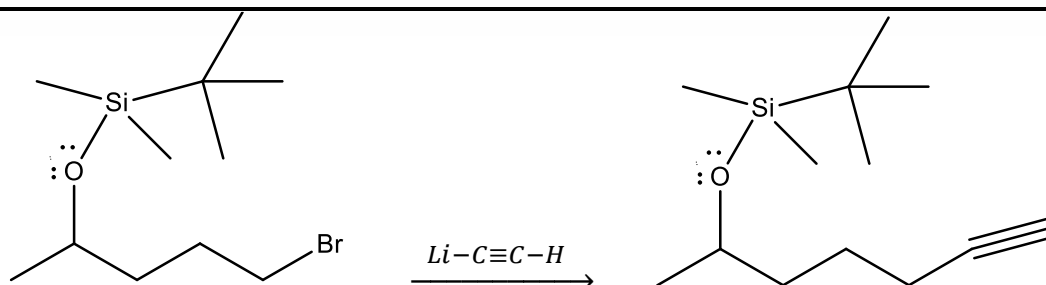


Bu jarayon quyidagicha ketadi:

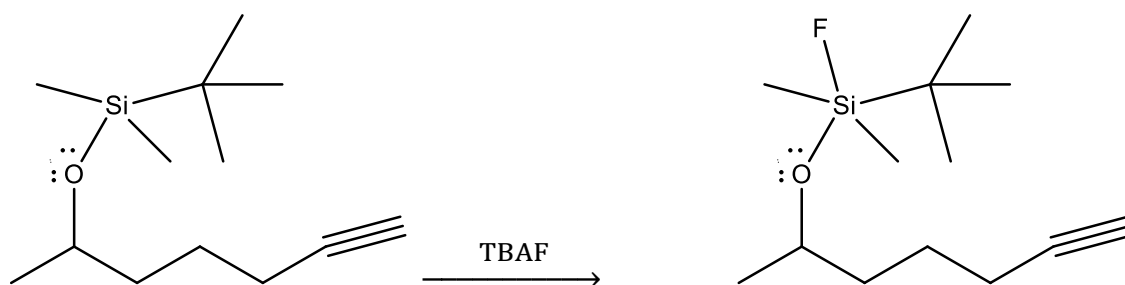
Bunda elektrofil markaz mavjud ekan bizning birinchi moddamizdagi elektrofil markaz  $OH^-$  dagi O oʻzini juft elektronlari orqali nukleofillikni namoyon qiladi va O. Si atomiga hujum qiladi bir vaqtning oʻzida Si - Cl bogʻidagi elektronlar Cl atomig oʻtadi va Cl anioni ajralib chiqadi va O bilan Si oʻrtasida bogʻ hosil boʻladi, O oʻzining elektronlarini berganligi uchun unda + formal zaryad hosil boʻladi va keyingi bosqichda vadarod atomi ajralib chiqadi va HCl ajralib chiqib ketayapti bunda imidazol reaksiyani tezlashtirish uchun kerak ekan.



$Li-C \equiv C-H$  endi nukleofil sifatida reaksiyaga kirishadi va  $C^{\delta+}$  ga hujum qiladi va

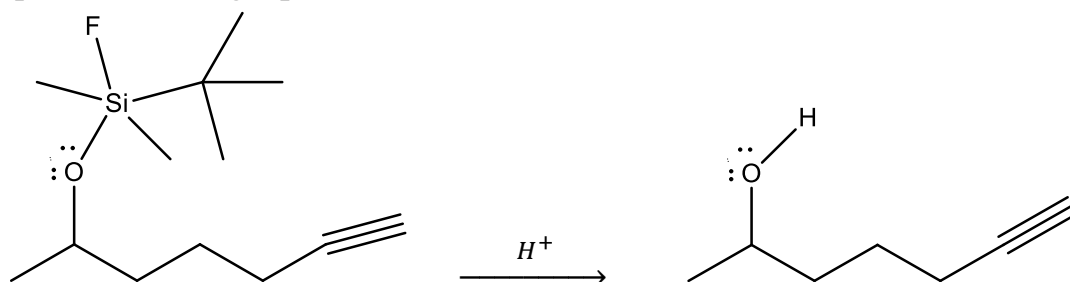


Bunda kislorodni himoya qilib turgan guruhni olib tashash kerak va biz himoya guruhni yechuvchi moddadan foydalanamiz TBAF(tetrabutylftarid)



Bunda F ni Si niga hujum qilishi mumkin va  $Si^+$  bor elektronlarini O ga bergan Nima uchun reaksiya ketadi  $F^-$  ioni kuchsiz bo'lsa?

Chunki bu holatda Si atomi ancha katta bo'lib C ga nisbatan demak C atrofidagi guruhlar fazoda katta joyni agallamaydi shuning uchun unga hujum qilishga joy bor 2-tarafdan F bilan Si o'rtasida hosil bo'ladigan bog' juda kuchli bog', bunda  $F^-$  — Si bog' katta energiyaga ega Si manfiy farmal zaryadga ega. Oxirgi bosqichda Si va O o'rtasidagi elektronlar O tomon o'tib ketadi O ni o'zi 4 ta elektron bor edi va  $H^+$  qo'shsak bizdagi spirtimiz hosil bo'ladi



Xulosa: Demak biz birinchi bosqichda  $OH^-$  guruhni himoyaladik, endi birinchi reagent bilan reaksiya kirisha olmadik, o'z-o'zidan bizni reagentimiz faqatgina  $C^{\delta+}$  ga hujum qildi va reaksiya oxirida bu himoya guruhni olib tashladik. Bizga ma'lum bo'ldiki  $OH^-$  guruhini himoyalashda Si tutgan moddalar katta ahamiyatga ega.

**Foydalanilgan adabiyotlar:**

1. Protection of Hydroxyl Groups as a Trimethylsilyl Ether by 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane Promoted by Aspartic Acid as an Efficient Organocatalyst. Arash GHORBANI-CHOGHAMARANI  
Chinese Journal of Catalysis Volume 32, Issues 3–4, 2011, Pages 595-598
2. Chemoselective Protection of Hydroxyl Groups and Deprotection of Silyl Ethers. Babasaheb P. Bandgar & Suhas P. Kasture  
Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly volume 132, pages 1101–1104 (2001)
3. Novel para-Substituted Benzyl Ethers for Hydroxyl Group Protection. Laurence Jobron, Ole Hindsgaul, 13 June 2010
4. Mild and Highly Selective Formyl Protection of Primary Hydroxyl Groups Lidia De Luca, Giampaolo Giacomelli and Andrea Porcheddu.  
Org. Chem. 2002, 67, 15, 5152–5155
5. Дониёрова, С. О., Байкулов, А. К., Советов, К. Т., & Ташанов, О. С. (2023). ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ СУХОГО ЭКСТРАКТА СОЛОДКИ. PEDAGOGS, 46(1), 140-142.
6. Дониёрова, С. О., Байкулов, А. К., Советов, К. Т., & Ташанов, О. С. (2024). ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ СУХОГО ЭКСТРАКТА СОЛОДКИ. World scientific research journal, 23(1), 91-93.
7. Begmamat o'g'li, O. J., Asqarjon o'g'li, E. F., & Safarovich, T. O. (2024). DORI VOSITALARINING ZAMONAVIY TAHLIL USULLARI. Journal of new century innovations, 49(1), 75-77.
8. Toshboyev F. N., Tashanov O. S., Izatullayev S. A. OZIQA TARKIBIDAGI SPIRTLARNI OKSIDLANISH JARAYONINI MATIMATIK MODILASHTIRISH ORQALI XISOBLASH //GOLDEN BRAIN. – 2023. – T. 1. – №. 28. – С. 117-120.