UDK 542.06

DAFF REAKSIYASI ORQALI INDOLNING OLIGOMERLANISHINI TAHLILI
АНАЛИЗ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ИНДОЛА ПО РЕАКЦИИ ДАФФА
ANALYSIS OF INDOLE OLIGOMERIZATION USING THE DUFF REACTION

Dadajonova Sevara O‘ktamjon qizi
Farg‘ona jamoat salomatligi tibbiyot instituti,
Tibbiy va biologik kimyo kafedrasi o‘qituvchisi
dadajonovasevara10@gmail.com
O‘rmonov Dadaxon G‘olibjon o‘g‘li
Farg‘ona jamoat salomatligi tibbiyot instituti,
Tibbiy va biologik kimyo kafedrasi o‘qituvchisi
dadahonu252@gmail.com

Annotatsiya. Ushbu tadqiqot davomida Duff reaksiyasi yordamida indol-3-aldegid sintez qilish jarayonida indolning oligomerlanishini o‘rganildi. Poliindolning hosil bo‘lishi UB va IQ spektroskopiyasi hamda UB nurlari ostida fluoressensiya orqali tasdiqlandi. Natijalar shuni ko‘rsatdiki, Duff reaksiyasi sharoitida indol oligomerlanishi yon jarayon sifatida yuz beradi, bu esa sintez jarayonini optimallashtirish uchun muhim hisoblanadi. Poliindolning hosil bo’lish mexanizmini tushunish ushbu polimerning elektrokimyoviy qurilmalar, sensorlar va korroziyaga qarshi materiallar kabi qo‘llanilish sohalarini kengaytirishga yordam beradi.

Kalit so‘zlar: Daff reaksiyasi, oligomerlanish, poliindol, fluoressensiya, indol-3-aldegid

Аннотация. В ходе данного исследования изучена олигомеризация индола в процессе синтеза индол-3-альдегида с использованием реакции Даффа. Образование полииндола было подтверждено методами УФ-Вид и ИК-спектроскопии, а также флуоресценцией под УФ-излучением. Результаты показали, что олигомеризация индола происходит как побочный процесс в условиях реакции Даффа, что важно для оптимизации синтетического процесса. Понимание механизма образования полииндола способствует расширению его применения в таких областях, как электрохимические устройства, сенсоры и антикоррозионные материалы.

Ключевые слова: реакция Даффа, олигомеризация, полииндол, флуоресценция, индол-3-альдегид.

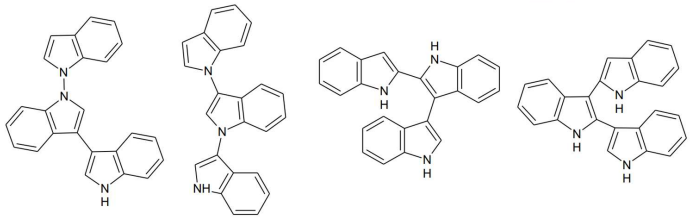
ISSN 3030-3907

Annotation. In this study, the oligomerization of indole during the synthesis of indole-3-aldehyde using the Duff reaction was investigated. The formation of polyindole was confirmed through UV-Vis and FTIR spectroscopy, as well as fluorescence analysis under UV light. The results showed that indole oligomerization occurs as a side reaction under Duff reaction conditions, which is important for optimizing the synthesis process. Understanding the mechanism of polyindole formation helps expand its application in fields such as electrochemical devices, sensors, and corrosion-resistant materials.

Key words: Duff reaction, oligomerization, polyindole, fluorescence, indole-3-aldehyde

Kirish

Poliindol bugungi kunda o‘rganilish sohasi o‘sib borayotgan o‘tkazuvchanlik xossasiga ega polimer birikma bo‘lib, elektrokimyoviy qurilmalar, sensorlar, fotokataliz, korroziyaga qarshi, batareya va biologik maqsadlarda qo‘llash uchun keng targ‘ib qilinmoqda [1]. Poliindol ustida o‘rganishlar o‘tgan asrni ikkinchi yarmi o‘rtalarida boshlangan va dastlab kimyoviy polimerlash yo‘li orqali sintez qilingan. Poliindol besh halqali azot saqlovchi pirrol va olti halqali benzol halqasi kondensirlanishidan tuzilgan indolning polimeri hisoblanadi. Shunday ekan, poliindol polifenilen va polipirrolning birlashgan xossalarini namoyon qiluvchi birikma sifatida qaralishi mumkin. Boshqa shu kabi polimerlar, masalan, polianilinga solishtirilganda poliindol nisbatan kamroq suv ta’sirida yemirilish va yuqoriroq termik barqarorlikka ega. Bundan tashqari uning foydali jihatlariga, fotolyuminessensiya xossalari, juda ham barqaror redoks aktivligi, arzonligi, sintezlashni osonligi kabilarni keltirish mumkin [2]. Lekin shunday bo‘lsa ham, polimerlanish samaradorligi va o‘tkazuvchanligi qolgan o‘tkazuvchan polimerlaga nisbatan pastroq hisoblanadi. Quyida berilgan rasmda indolni turli holatlarda oligomerlanishi keltirilgan [3].



1-rasm. Ayrim indol oligomerlarini hosil bo‘lishi

ADABIYOTLAR TAHLILI

ISSN 3030-3907

Indol kislotali sharoitlarda poliindolga polimerlanadi (dimer yoki trimer). Birinchi bo‘lib indolning kislota katalizatorligida o‘zaro trimer bo‘lib birikishini Geller ko‘rsatib berdi. So‘ngra boshqa olimlar tomonidan ushbu jarayon o‘rganilib, olingan polimer tarkibi indol-3,3’-trimer ekanligi isbotlandi.. Keyinchalik esa, p-toluolsulfokislota ishtirokida benzolda yuqori haroratda qizdirish orqali yangi indol-2,3’-trimer olinganligi ma’lum qilindi. Indolni 98% li chumoli kislotada qizdirish orqali, trimer va dimerlar mos ravishda 30 va 32% unum bilan ajratib olingan. Indol trimer va dimerlarining aralashmasi 3-bromindolni triftorsirka kislota ishtirokida dixlormetanda xona haroratida ajratib olingan. Ushbu reaksiyalar Bronsted kislotalari katalizatorligida amalga oshirilgan bo‘lib, katalizatorning stexiometrik nisbatlari talab qilinadi. Bundan tashqari, $InCl_3$ katalizatorligi ishtirokida ham indol-3,3’-trimer 46% unum bilan 3-asetilindol bilan birgalikda ajratib olingan [4]. Shuningdek, indolni va N-metilindolni skandiy triftormetansulfat katalizatorligida dixlormetanda yuqori unum bilan oligomerlanishi o‘rganilgan bo‘lib, bunda ikki xil turdagi 2-[2,2-bis(indol-3-il)etil]anilinlar and 3-(indolin-2-il)indollar ajratib olingan [5]. Olingan natijalar shuni ko‘rsatadiki, indolning oligomerlanishi indol halqadagi o‘rinbosar, harorat, kislota konsentratsiyasi, erituvchi tabiati kabilarga bog‘liq.

Fenol birikmalarni Daff reaksiyasiga kirishi va aldegidlarni hosil qilishi ma’lum [6]. Shu bilan birga, indol uchun Daff reaksiyasi tadbiq etilgan bo‘lib, bunda indol-3-aldegid hamda 2-fenilindol-3-aldegidlar mos ravishda 25 va 75 % unum bilan ajratib olingan [7]. Lekin bizni fikrimizni tortgan tomoni, ushbu jarayonda indolni oligomerlanish holati hisobga olinmagan va shuning uchun ham ushbu maqolada biz tomondan ayni sintez sharoitida indolni oligomerlanishi jarayoni o‘rganish natijasi keltirilgan.

TADQIQOT METODOLOGIYASI

IQ spektrlar Shimadzu IR spirit spektrometrida “QATR-S” yordamchi qurilmasidan foydalangan holda, UB spektrlar esa Metash UV-5100 spektrofotometrida yozib olindi. YuQX uchun silufol plastinkasi ishlatildi. Ultrabinafsha nur manbai sifatida Petrolazer UFO-254/365 dan foydalanildi.

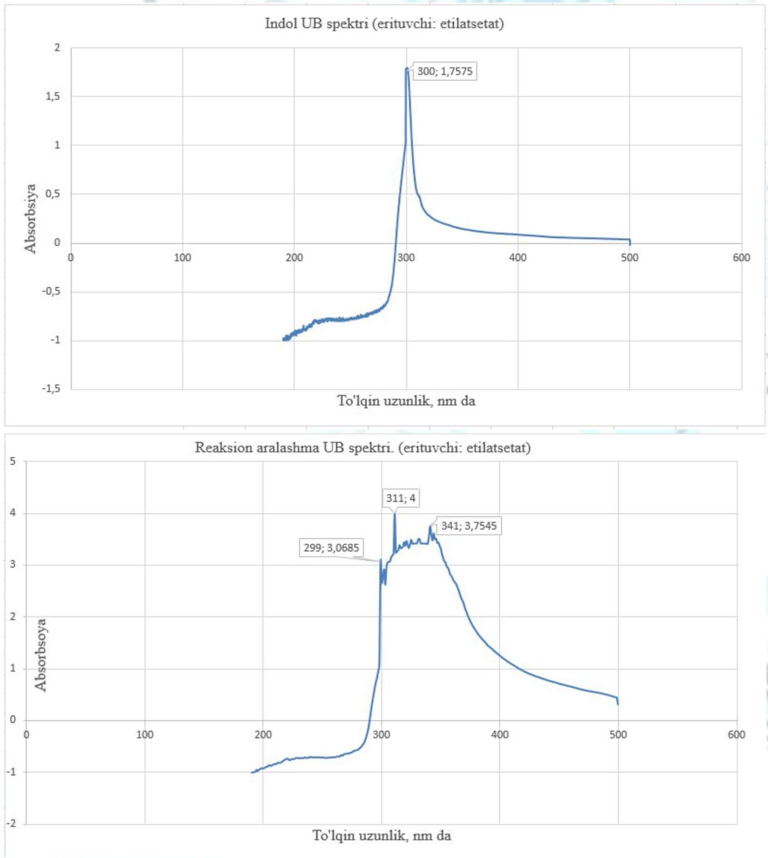
Indol (0.35 gr) urotropin (1 gr) va muz sirka kislota (1.5 ml) aralashmasi 2.5 soat davomida suv 100 ^{0}C haroratda qizdirildi. So‘ngra 3 ml suv va 2.5 ml konsentrlangan xlorid kislota qo‘shilib qizdirish 10-15 minut davom ettirildi. So‘ngra reaksion aralashmaga 15 ml suv qo‘shildi va eritma $NaHCO_3$ bilan neytrallandi. Olingan cho‘kma ajratildi, kolba devorlarida qolgan qo‘ng‘ir rangli

ISSN 3030-3907

aralashma etil asetatda eritib olindi va quyi bosimda erituvchi bug‘latib yuborilib, xona haroratida quritildi.

NATIJALAR VA MUHOKAMA

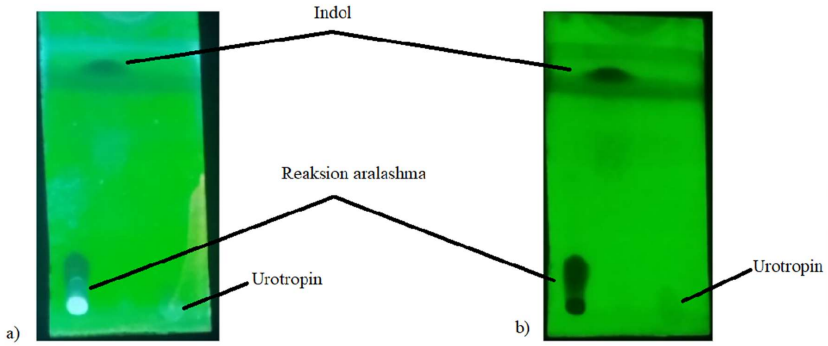
Olingan poliindolni xarakterlash maqsadida, aralashmani etilatsetatdagi suyultirilgan eritmasi uchun ultrabinafsha spektri yozib olindi. Olingan spektrdan ko‘rish mumkinki, λ_{maks} qiymati indolga nisbatan to‘lqin uzunligi yuqori soha tomon siljigan. Bu esa konyugirlanish ortganligini bildiradi. Lekin indolni UB spektriga e’tibor bersak, faqatgina bitta λ_{maks} qiymatni ko‘rish mumkin. Bu esa etilatsetatning 220 nm dan taxminan 252 nm atrofida bo‘lgan sohada UB nurlarni yutishi bilan bog’liq bo‘lib, indol uchun qolgan yutish qiymatlarini (225, 272 nm etanolda) to‘sadi. Solishtirish uchun, quyida indol va reaksion aralashmani UB spektrlari berilgan:



2-rasm: Indol va reaksion aralashmani etilatsetatdagi UB spektrlari

ISSN 3030-3907

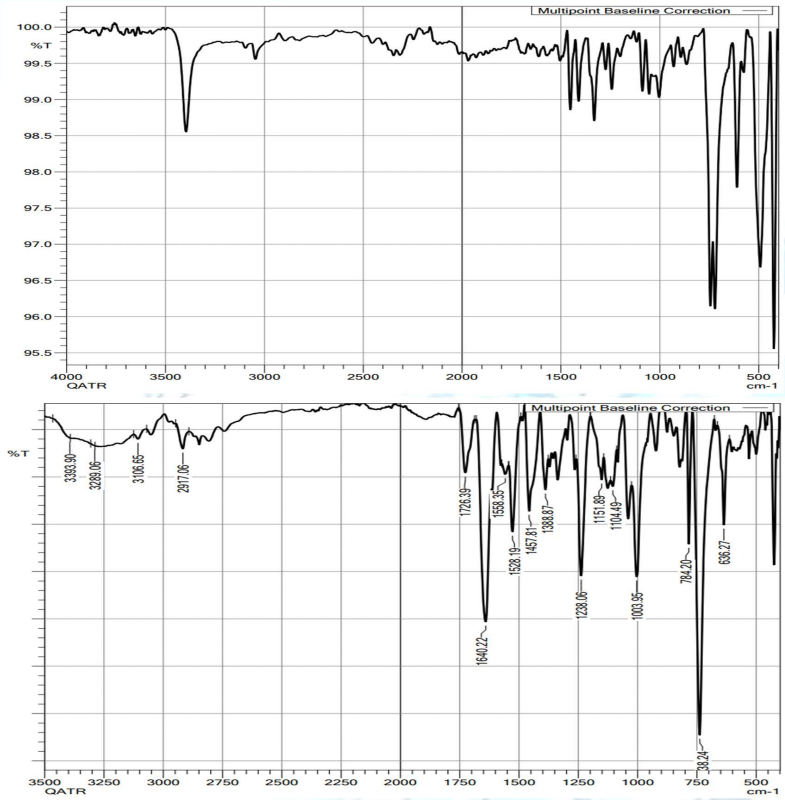
Shuningdek, YuQX plastinkani indol oligomerlanishini isbotlash maqsadida 254 va 365 nm li UB lampa ostida ko‘rildi (sistema geksan-etilasetat 8:2). Quyida berilgan rasmlarda ko‘rish mumkinki, poliindol 365 nm ultrabinafsha nur ta’sirida yorqin fluoressensiya namoyon qiladi:



3-rasm: YuQX plastinkani a) 365 va 254 nm va b) 254 nm UB lampa ostida ko‘rinishi

Poliindolning IQ spektri adabiyotlarda yaxshi o‘rganilgan. Barcha indol oligomerlarning IQ spektrlari taxminan 3400 dan 3413 cm^{-1} gacha bo‘lgan sohalarda tebranishni ko‘rsatadi, bu esa birikma tarkibida N-H bog‘ mavjudlini tasdiqlaydi. O‘z o‘rnida N-H bog‘ini tebranishini mavjudligi bu oligomerlanish jarayonini N atomida qisman borganligini yoki bormaganligini anglatadi. Aromatik xalqani tebranishlari 1407-1623 cm^{-1} sohalarda ko‘rishimiz mumkin. C-N simmetrik tebranishini 1331-1250 cm^{-1} sohalar oralig‘ida ko‘rish mumkin. Barmoq izi sohadagi eng yuqori intensivlikka ega 738 cm^{-1} dagi tebranish esa sp^2 gibridlangan uglerod atomiga bog‘langan vodorodlarni deformatsion tebranishlari bilan bog‘liq. IQ spektr reaksion aralashma uchun yozib olingan bo‘lib, 1640 cm^{-1} sohadagi tebranish indol-3-aldegiddagi karbonil guruhi uchun xosdir. Bu esa adabiyotda berilgan ma’lumotlar bilan mos keladi.

ISSN 3030-3907



4-rasm: Indol va Reaksion aralashmani IQ spektrlari

XULOSA

Chatterji va boshqalar tomonidan Daff reaksiyasidan foydalanib indol-3-aldegidni olish uchun taklif etilgan usuldan indolni aynan shu sharoitlarda oligomerlanishi o‘rganildi. Poliindolni hosil bo‘lishi uning yorqin fluoressensiya berishi hamda UB va IQ spektrlarini adabiyotlarda berilgan ma’lumotlarga solishtirish orqali isbotlandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Thadathil, A., Pradeepa, H.L., Joshy, D., Ismail, Y.A., & Periyat, P. (2022). “Polyindole and Polypyrrole as a sustainable platform for Environmental Remediation and Sensor Applications”. Materials Advances.

2. a) J. Xu, G. Nie, S. Zhang, X. Han, J. Hou and S. Pu, J. Polym.Sci., Part A: Polym. Chem., 2005, 43, 1444–1453. b) E. B. Maarouf, D. Billaud and E.

ISSN 3030-3907

Hannecart, Mater. Res.Bull., 1994, 29, 637–643. c) N. Wadatkar and S. Waghuley, Egypt. J. Basic Appl. Sci.,2015, 2, 19–24. d) B. Purty, R. B. Choudhary, A. Biswas and G. Udayabhanu, Polym. Bull., 2019, 76, 1619–1640.

3. Bouldin, Ryan M., Ankita Singh, Michael Magaletta, Sean Connor, Jayant Kumar, and Ramaswamy Nagarajan. 2014. "Biocatalytic Synthesis of Fluorescent Conjugated Indole Oligomers" Bioengineering 1, no. 4: 246-259. https://doi.org/10.3390/bioengineering1040246

4. a) Smith, G. F. The Acid-Catalyzed Polymerization of Pyrroles and Indoles, In Advances in Heterocyclic Chemistry; Katritzky, A. R., Ed.; Academic Press: New York, 1963, 87. b)Geller, K. Ber. Bunsen-Ges. 1913, 46, 726. c) Ishii, H.; Murakami, K.; Murakami, Y.; Hosoya, K. Chem. Pharm. Bull. 1977, 25, 3122. d) Chakrabarty, M.; Khasnobis, S.; Harigaya, Y.; Konda, Y. Synth. Commun. 2000, 30, 187. e) Bocchi, V.; Palla, G. Tetrahedron 1986, 42, 5019.

5. Shelke, G. M., & Kumar, A. (2017). Sc (OTf) 3-Catalyzed Oligomerization of Indole: One-Pot Synthesis of 2-[2, 2-Bis (indol-3-yl) ethyl] anilines and 3-(Indolin-2-yl) indoles. Synthesis, 49(18), 4321-4326.

6. a) Duff, J. C.; Bills, E. J. (1941). “A new general method for the preparation of o-hydroxyaldehydes from phenols and hexamethylenetetramine". J. Chem. Soc.: 547. doi:10.1039/jr9410000547 b) Lloyd Noel Ferguson (1946). "The Synthesis of Aromatic Aldehydes". Chem. Rev. 38 (2): 227–254. doi:10.1021/cr60120a002 c) Ogata, Y.; Sugiura, F. (1968). "Kinetics and mechanism of the Duff reaction". Tetrahedron. 24 (14): 5001. doi:10.1016/S0040-4020(01)88408-8 e)

7. Chatterjee, A. & Biswas, K. (1973). Acylation of Indoles by Duff Reaction and Vilsmeier-Haack Formylation and Conformation of N-Formylindoles. Journal of Organic Chemistry, 38(23):4002–4004. doi: 10.1021/jo00987a009

ISSN 3030-3907