M-AMINO, M-GIDROKSI BENZOY KISLOTA EFIRLARI SINTEZI VA KIMYOVIY O‘ZGARISHLARI

Xoliqov Tursunali Suyubovich
Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston
Milliy Universiteti, organik kimyo kafedrasi
mudiri, DSc, Professor
O'ralova Zulayho Dilshod qizi
E-mail: zulayhooralova1995@gmail.com
https://doi.org/10.5281/zenodo.23184525

Annotatsiya. Mazkur maqolada m-aminobenzoy va m-gidroksibenzoy kislotalari efirlarini sintez qilishning nazariy asoslari, ularning tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari hamda asosiy kimyoviy o‘zgarishlari tahlil qilingan. Meta-holatda joylashgan amino va gidroksil guruhlar aromatik karboksilat efirlarining reaksion qobiliyatini sezilarli darajada belgilaydi. Tadqiqotda efirlarni olishda klassik esterifikatsiya, karbon kislota hosilalaridan foydalanish va funksional guruhlarni bosqichma-bosqich modifikatsiyalash yondashuvlari ko‘rib chiqildi. m-Aminobenzoy kislota efirlarining nitro birikmalarni qaytarish, amidlanish, kondensatsiya va Shiff asoslari hosil qilishdagi imkoniyatlari, m-gidroksibenzoy kislota efirlarining esa O-alkillanish, gidroliz, transesterifikatsiya va boshqa funksional o‘zgarishlari tahlil qilindi. Mahsulotlarning tuzilishini aniqlashda IR, ^1H NMR va ^13C NMR spektroskopiya usullarining ahamiyati asoslandi.

Kalit so‘zlar: m-aminobenzoy kislota, m-gidroksibenzoy kislota, efirlar, esterifikatsiya, kimyoviy o‘zgarishlar, aromatik karboksilatlar, Shiff asoslari, spektroskopiya.

Аннотация. В данной статье анализируются теоретические основы синтеза сложных эфиров м-аминобензойной и м-гидроксибензойной кислот, их структура, физико-химические свойства и основные химические превращения. Амино- и гидроксильные группы, расположенные в мета-положении, существенно определяют реакционную способность ароматических карбоксилатных сложных эфиров. В исследовании рассмотрены подходы к получению сложных эфиров: классическая этерификация, использование производных карбоновых кислот и поэтапная модификация функциональных групп. Проанализированы возможности сложных эфиров м-аминобензойной кислоты в восстановлении нитросоединений, амидировании, конденсации и образовании оснований Шиффа, а также сложные эфиры м-гидроксибензойной кислоты в О-алкилировании, гидролизе, переэтерификации и других функциональных превращениях. Обоснована важность методов ИК-, ^{1}Н ЯМР и ^{13}С ЯМР-спектроскопии для определения структуры продуктов.

Ключевые слова: м-аминобензойная кислота, м-гидроксибензойная кислота, сложные эфиры, этерификация, химические превращения, ароматические карбоксилаты, основания Шиффа, спектроскопия.

Abstract. This article analyzes the theoretical foundations for the synthesis of esters of m-aminobenzoic and m-hydroxybenzoic acids, as well as their structures, physicochemical properties, and key chemical transformations. The amino and hydroxyl groups located in the meta-position significantly determine the reactivity of these aromatic carboxylate esters. The study examines approaches such as classical esterification, the use of carboxylic acid derivatives, and the stepwise modification of functional groups for the preparation of these esters. The potential of m-aminobenzoic acid esters in reactions involving the reduction of nitro compounds, amidation, condensation, and Schiff base formation is analyzed, alongside the O-alkylation, hydrolysis, transesterification, and other functional transformations of m-hydroxybenzoic acid esters. The importance of IR, ^{1}H NMR, and ^{13}C NMR spectroscopy methods in determining the structures of the products is substantiated.

Key words: m-aminobenzoic acid, m-hydroxybenzoic acid, esters, esterification, chemical transformations, aromatic carboxylates, Schiff bases, spectroscopy.

Kirish. Aromatik karboksil kislotalar va ularning efirlari organik sintezning muhim sinflaridan biri bo‘lib, ular farmatsevtika, biologik faol moddalar, polimerlar, bo‘yoqlar va funksional organik materiallar olishda oraliq birikmalar sifatida keng qo‘llaniladi. Ayniqsa, benzol halqasida karboksil guruh bilan bir qatorda amino yoki gidroksil guruh saqlagan birikmalar keyingi kimyoviy modifikatsiyalar uchun qulay sintetik platforma hisoblanadi.

m-Aminobenzoy kislota, ya’ni 3-aminobenzoy kislota, benzol halqasining meta-holatida joylashgan –COOH va –NH_2 funksional guruhlariga ega. Uning efirlari molekuladagi karboksil guruhning esterifikatsiyasi natijasida olinadigan va keyingi funksional o‘zgarishlarga moyil bo‘lgan birikmalardir. 3-aminobenzoy kislota organik sintezda muhim oraliq modda sifatida qaraladi.

m-Gidroksibenzoy kislota, yoki 3-gidroksibenzoy kislota, tarkibida fenolik –OH va karboksil guruhlarini saqlagan aromatik gidroksikislota hisoblanadi. Uning efirlari ham turli kimyoviy sintezlarda boshlang‘ich yoki oraliq birikma sifatida ahamiyatga ega. Gidroksibenzoy kislotalar va ularning efirlari bo‘yicha tadqiqotlarda esterifikatsiya, alkil guruhini kiritish, gidroliz va boshqa funksional modifikatsiyalar asosiy kimyoviy yo‘nalishlar sifatida ko‘rsatilgan.

Mavzuning dolzarbligi m-amino va m-gidroksi guruhlarining efir funksiyasi bilan bir molekulada mavjudligi ushbu birikmalarga bir vaqtning o‘zida bir nechta reaksion markazlarni beradi. Shu sababli ularning sintezi va kimyoviy o‘zgarishlarini o‘rganish yangi funksional organik birikmalar olish uchun muhim nazariy va amaliy ahamiyatga ega.

Adabiyotlar tahlili. Aminobenzoik va gidroksibenzoik kislotalar hamda ularning hosilalari aromatik organik birikmalar kimyosida muhim o‘rin egallaydi. Mazkur birikmalarning molekulasida karboksil guruhining amino yoki gidroksil guruh bilan birgalikda mavjudligi ularning kimyoviy faolligini oshirib, turli funksional hosilalarni olish imkonini beradi. Ayniqsa, m-aminobenzoik kislota (3-aminobenzoik kislota) va m-gidroksibenzoik kislota (3-gidroksibenzoik kislota) efirlari yangi organik moddalar sintezida istiqbolli oraliq birikmalar sifatida qaraladi. Aminobenzoik kislotalarning o-, m- va p-izomerlari bo‘yicha olib borilgan tadqiqotlarni umumlashtirgan ilmiy sharhlarda ularning tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari, kompleks hosil qilish qobiliyati va turli hosilalarni sintez qilish imkoniyatlari keng yoritilgan. Jumladan, m-aminobenzoik kislota tarkibidagi –NH_2 va –

COOH guruhlarining meta-holatda joylashishi molekulaning elektron tuzilishi va reaksion qobiliyatiga sezilarli ta’sir ko‘rsatadi. M-aminobenzoik kislota efirlarini olishda esterifikatsiya usuli bilan bir qatorda nitro guruhni qaytarish orqali amino hosilalarni olish yo‘nalishi ham muhim hisoblanadi. Adabiyotlarda nitrobenzoat efirlarining qaytarilishi natijasida aminobenzoat efirlarini hosil qilish mumkinligi ko‘rsatilgan. Mazkur yondashuv funksional guruhni bosqichma-bosqich almashtirishga asoslanib, kerakli aminoefirlarni olish uchun qulay sintetik platforma yaratadi. Methyl-3-aminobenzoate kabi m-aminobenzoat efirlarining alohida modda sifatida fizik-kimyoviy ma’lumotlari ham xalqaro kimyoviy ma’lumotlar bazalarida keltirilgan. Bu ma’lumotlar ularning molekulyar tuzilishi va identifikatsiyasini tasdiqlashda muhim ahamiyatga ega.

Gidroksibenzoik kislotalar va ularning efirlari bo‘yicha Safarova tomonidan olib borilgan sharhda ushbu birikmalarning olinishi, xossalari va amaliy qo‘llanilishi tizimli ravishda tahlil qilingan. Muallif esterifikatsiya jarayonida reaksiya sharoitlari, katalizator tabiati va boshqa parametrlarning mahsulot unumiga ta’sir qilishini ko‘rsatadi. Gidroksibenzoat efirlari kosmetika, farmatsevtika va oziq-ovqat sanoatida qo‘llanilishi bilan ham ajralib turadi. 3-gidroksibenzoik kislota asosidagi esterlarni sintez qilish bo‘yicha tadqiqotlarda klassik kislotali esterifikatsiya usulidan foydalanish mumkinligi ko‘rsatilgan. Bunda gidroksibenzoik kislota tegishli spirt bilan reaksiyaga kiritilib, kislota katalizatori ishtirokida ester hosil qilinadi. Mazkur yondashuv 3-gidroksibenzoat efirlarini olish uchun amaliy jihatdan sodda va keng qo‘llaniladigan usullardan biridir. Gidroksibenzoik kislota hosilalarining kimyoviy modifikatsiyasi ham alohida ilmiy qiziqish uyg‘otadi. Xususan, 3-gidroksibenzoat fragmentini boshqa biologik yoki funksional faol molekulalar bilan birlashtirish orqali yangi ester kon’yugatlari olingan va ularning tuzilishi ^1H-NMR hamda yuqori aniqlikdagi mass-spektrometriya yordamida tasdiqlangan. Bu esa gidroksibenzoat efirlarining keyingi funksionalizatsiya uchun qulay sintetik platforma ekanini ko‘rsatadi. So‘nggi tadqiqotlarda gidroksibenzoat hosilalarining biologik xususiyatlariga ham katta e’tibor qaratilmoqda. Gidroksibenzoik kislota hosilalari antioksidant, yallig‘lanishga qarshi va boshqa biologik faolliklarni namoyon qilishi mumkinligi qayd etilgan. Shu sababli ularning tuzilishi–xossa munosabatlarini o‘rganish yangi funksional birikmalar yaratish uchun muhim yo‘nalishlardan biri hisoblanadi.

Aminobenzoik kislota hosilalarini olishda ekologik jihatdan maqbul texnologiyalarni ishlab chiqish masalasi ham zamonaviy tadqiqotlarning muhim yo‘nalishiga aylanmoqda. 2024-yildagi sharhda o-, m- va p-aminobenzoik kislota hamda ularning hosilalarini biosintez qilish imkoniyatlari, shuningdek, an’anaviy kimyoviy sintezning ekologik cheklovlari tahlil qilingan. Bu ma’lumotlar kelgusida m-aminobenzoat efirlarini olishda yashil kimyo tamoyillaridan foydalanish istiqbollarini ko‘rsatadi. Umuman olganda, adabiyotlar tahlili m-aminobenzoik va m-gidroksibenzoik kislota efirlarini olish uchun esterifikatsiya, nitro guruhni qaytarish, funksional guruhlarni modifikatsiyalash va kon’yugatsiya kabi sintetik yondashuvlar mavjudligini ko‘rsatadi. Shu bilan birga, aynan meta-izomerlarning strukturaviy xususiyatlari va ularning kimyoviy o‘zgarishlarini kompleks ravishda taqqoslash masalasi yanada chuqur tadqiqotlarni talab qiladi.

Tadqiqot natijalari va muhokamasi. O‘tkazilgan nazariy tahlil natijalari m-aminobenzoik va m-gidroksibenzoik kislota efirlarining kimyoviy xossalari, avvalo, benzol halqasidagi funksional guruhlarning o‘zaro ta’siri hamda ularning elektron tabiatiga

bog‘liqligini ko‘rsatdi. Meta-holatdagi –NH_2 va –OH guruhlari karboksil guruhidan ma’lum darajada fazoviy uzoqlashganligi sababli ularning reaksiyalardagi ishtiroki orto-izomerlarga xos kuchli ichki o‘zaro ta’sirlardan farq qiladi. M-aminobenzoat efirlarini olishning samarali yo‘nalishlaridan biri tegishli m-aminobenzoik kislotani spirtlar bilan esterifikatsiya qilishdir. Umumiy holda jarayon quyidagicha ifodalanadi:

m-NH_2–C_6H_4–COOH + R–OH ⇌ m-NH_2–C_6H_4–COOR + H_2O

Bu jarayonda hosil bo‘ladigan esterning tabiatiga ishlatilgan spirtning tuzilishi, katalizator, harorat va reaksiya davomiyligi ta’sir ko‘rsatadi. M-aminobenzoatlarning muhim afzalligi shundaki, molekulada amino guruhning saqlanib qolishi keyingi kimyoviy modifikatsiyalar uchun qo‘shimcha reaksiya markazini hosil qiladi.

Muqobil sintetik yondashuv nitrobenzoat efirlarini qaytarishdan iborat. Bunda dastlabki nitro guruh –NO_2 dan –NH_2 guruhiga aylantiriladi:

m-NO_2–C_6H_4–COOR → m-NH_2–C_6H_4–COOR

Adabiyotlarda nitrobenzoat efirlarining qaytarilishi aminobenzoat efirlarini olishning amaliy usullaridan biri sifatida ko‘rsatilgan.

M-aminobenzoat efirlarining keyingi kimyoviy o‘zgarishlari ichida amino guruhning reaksiyalari alohida ahamiyatga ega. Jumladan, –NH_2 guruhini atsillash orqali amid hosilalarini olish mumkin. Shuningdek, aromatik aldehidlar bilan kondensatsiya reaksiyasi natijasida Shiff asoslari hosil bo‘lishi mumkin. Aminobenzoat efirlariga oid tadqiqotlarda bunday kondensatsiya mahsulotlarining tuzilishini IR va ^1H-NMR spektroskopiyasi orqali tasdiqlash imkoniyati ko‘rsatilgan. M-gidroksibenzoat efirlarida esa fenolik –OH guruhining mavjudligi qo‘shimcha funksionalizatsiya imkonini beradi. Ularning olinishi uchun 3-gidroksibenzoik kislotani tegishli spirt bilan esterifikatsiya qilish mumkin. Tadqiqotlarda 3-gidroksibenzoik kislota efirlari klassik esterifikatsiya sharoitlarida olinishi va keyinchalik boshqa molekulalar bilan kon’yugatsiya qilinishi ko‘rsatilgan. M-gidroksibenzoat efirlarining muhim kimyoviy xususiyati –OH guruhining O-alkillanish va O-atsillanish reaksiyalariga kirishishidir. Natijada molekuladagi gidroksil guruhning vodorodi alkil yoki atsillovchi fragment bilan almashtiriladi. Bunday modifikatsiya moddaning qutbliligi, lipofilligi, eruvchanligi va biologik faolligini o‘zgartirishi mumkin.

Efir guruhining gidrolizi esa dastlabki kislota va spirtni qayta hosil qilish imkonini beradi:

Ar–COOR + H_2O → Ar–COOH + R–OH

Shuningdek, aminobenzoat va gidroksibenzoat efirlarini spektroskopik usullar bilan identifikatsiya qilish muhim natijalardan biridir. IR-spektrda ester karbonil guruhiga tegishli kuchli C=O yutilish signali, C–O bog‘iga tegishli signallar kuzatiladi. M-aminobenzoatlarda N–H, m-gidroksibenzoatlarda esa fenolik O–H guruhiga tegishli signallar mavjud bo‘ladi. ^1H-NMR va ^13C-NMR usullari esa aromatik protonlar, alkil fragmentlari va karbonil uglerodining kimyoviy siljishlarini aniqlash orqali molekula tuzilishini yanada ishonchli tasdiqlash imkonini beradi.

Taqqoslash

Ko‘rsatkich	m-Aminobenzoat efirlari	m-Gidroksibenzoat efirlari
Asosiy funksional guruh	–NH_2	–OH
Asosiy sintez usuli	Esterifikatsiya, nitro guruhni	Esterifikatsiya

Ko‘rsatkich	m-Aminobenzoat efirlari	m-Gidroksibenzoat efirlari
	qaytarish	
Muhim kimyoviy o‘zgarish	Atsillash, Shiff asosi hosil qilish, gidroliz	O-alkillash, O-atsillash, gidroliz
Qo‘shimcha modifikatsiya markazi	Amino guruh	Fenolik gidroksil guruh
Identifikatsiya	IR, ^1H-NMR, ^13C-NMR	IR, ^1H-NMR, ^13C-NMR
Istiqbolli yo‘nalish	Yangi azot saqlovchi hosilalar	Yangi fenolik ester va kon’yugatlarni olish

Olingan nazariy natijalar shuni ko‘rsatadiki, ikkala sinf birikmalari ham ko‘p bosqichli organik sintez uchun qulay boshlang‘ich yoki oraliq moddalar hisoblanadi. M-aminobenzoatlarda amino guruhning yuqori funksional faolligi yangi azotli hosilalarni yaratishga imkon bersa, m-gidroksibenzoatlarda fenolik –OH guruhining modifikatsiyalanishi yangi kislorod saqlovchi hosilalarni olish uchun imkoniyat yaratadi. Shu nuqtayi nazardan, m-aminobenzoat va m-gidroksibenzoat efirlarini faqat alohida kimyoviy moddalar sifatida emas, balki yangi funksional organik birikmalar sintezi uchun universal sintetik platforma sifatida baholash mumkin. Zamonaviy tadqiqotlarda gidroksibenzoat hosilalarining biologik xususiyatlari va aminobenzoik kislota hosilalarini ekologik xavfsiz usullar bilan olish masalalariga e’tibor kuchayib borayotgani ushbu yo‘nalishning istiqbolliligini tasdiqlaydi.

Xulosa. Olib borilgan adabiyotlar va nazariy tahlillar asosida m-aminobenzoik hamda m-gidroksibenzoik kislota efirlari aromatik organik sintezning istiqbolli yo‘nalishlaridan biri ekanligi aniqlandi. Mazkur birikmalar tarkibidagi karboksil guruhning ester funksionaliga aylanishi molekulaning fizik-kimyoviy xususiyatlarini o‘zgartirishi bilan birga, keyingi kimyoviy modifikatsiyalar uchun qulay struktura hosil qiladi. M-aminobenzoat efirlarini olishda esterifikatsiya va nitrobenzoat efirlarini qaytarish usullari muhim ahamiyatga ega. Amino guruhning mavjudligi ushbu birikmalarni atsillash, kondensatsiya va boshqa funksional o‘zgarishlarga jalb qilish imkonini beradi. Xususan, aldehidlar bilan kondensatsiya qilish orqali Shiff asoslari kabi yangi hosilalarni olish mumkin. M-gidroksibenzoat efirlari esa fenolik gidroksil guruhining yuqori funksional imkoniyatlari bilan ajralib turadi. Ularni O-alkillash, O-atsillash va boshqa modifikatsiyalar orqali strukturaviy jihatdan xilma-xil hosilalarga aylantirish mumkin. Bunday birikmalarning tuzilishini IR, ^1H-NMR va ^13C-NMR spektroskopiya usullari bilan tasdiqlash maqsadga muvofiq. Umuman, m-aminobenzoik va m-gidroksibenzoik kislota efirlarining sintezi va kimyoviy o‘zgarishlarini kompleks o‘rganish yangi funksional organik birikmalar yaratish uchun ilmiy asos bo‘lib xizmat qiladi. Kelgusidagi tadqiqotlarda sintez sharoitlarini optimallashtirish, reaksiya unumini oshirish, yashil kimyo tamoyillaridan foydalanish hamda olingan hosilalarning biologik va fizik-kimyoviy xususiyatlarini eksperimental baholash muhim istiqbolli yo‘nalishlar hisoblanadi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Safarova I.R. Hydroxybenzoic Acids and Their Esters: General Characterization, Synthesis, Properties and Areas of Application // Chemistry for Sustainable Development. – 2020. – Vol. 28, No. 5. – P. 472–479.
2. De Rosa F. et al. Design, synthesis and biological activity of hydroxybenzoic acid ester conjugates of phenazine-1-carboxylic acid // BMC Chemistry. – 2018. – Vol. 12.

3. Musso L. et al. Complexes of aminobenzoic acids: A comprehensive review concerning synthesis, physical chemistry, structure and application // Coordination Chemistry Reviews. – 2017.
4. Kim H., Kim S.Y., Sim G.Y., Ahn J.H. Synthesis of 4-Hydroxybenzoic Acid Derivatives in Escherichia coli // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2020. – Vol. 68, No. 36. – P. 9743–9749.
5. Abduqaxxorova F., Sapayev F., Islomov A., Xoliqov T., Tadjimuxamedov H. Synthesis of Schiff Bases Based on p-Aminobenzoic Acid Esters // Acta NUUz. – 2023. – Vol. 3, No. 3.2. – P. 244–247.
6. A New Direction for the Green, Environmentally Friendly and Sustainable Bioproduction of Aminobenzoic Acid and Its Derivatives // Sustainability. – 2024. – Vol. 16, No. 7. – Article 3052.
7. Fife W.K., Singh N., Bembi R. Intramolecular General Base Catalyzed Ester Hydrolysis. The Hydrolysis of 2-Aminobenzoate Esters // Journal of Organic Chemistry. – 2002. – Vol. 67, No. 10. – P. 3179–3183.
8. NIST Chemistry WebBook. Benzoic acid, 3-amino-, methyl ester (Methyl 3-aminobenzoate). National Institute of Standards and Technology.
9. 3-Aminobenzoic Acid: Properties, Synthesis and Applications. ChemicalBook. – 2026.
10. The Synthesis and Applications of 3-Hydroxybenzoic Acid. ChemicalBook. – 2026.