

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

АЗИМОВА ГУЛЬМИРА ЗАЙНИДДИНОВНА

**ФЕНОЛЛАР ВА НАФТОЛЛАРНИ АЛЛИЛЛАШ, АЛЛИЛ
МАҲСУЛОТЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ**

02.00.03 – Органик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2020

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
chemical sciences**

Азимова Гульмира Зайниддиновна

Феноллар ва нафтолларни аллиллаш, аллил маҳсулотларининг
хоссалари3

Азимова Гульмира Зайниддиновна

Аллилирование фенолов и нафтолов, свойства аллильных
производных21

Azimova Gulmira Zayniddinovna

Allylation of phenols and naphthols, properties of allyl
derivativies.....39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works43

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

АЗИМОВА ГУЛЬМИРА ЗАЙНИДДИНОВНА

**ФЕНОЛЛАР ВА НАФТОЛЛАРНИ АЛЛИЛЛАШ, АЛЛИЛ
МАҲСУЛОТЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ**

02.00.03 – Органик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2020

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси
Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2018.4.PhD/K144
рақам билан рўйхатга олинган**

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.ik-kimyo.nuuz.uz) ва «Ziyonet» Ахборот-таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Юлдашева Муҳаббат Раззоқбердиевна
кимё фанлари доктори, доцент

Расмий оппонентлар:

Абдугафуров Иброхимжон Азизович
кимё фанлари доктори, доцент

Элмуродов Бурхон Жўраевич
кимё фанлари доктори, катта илмий ходим

Етакчи ташкилот:

Тошкент кимё технология институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 20 20 йил « 30 » 12 соат 11⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел: (998 71) 227-12-24, факс (998 71) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: d.gafurova@nuu.uz).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (122 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел: (998 71) 227-12-24, факс (998 71) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация автореферати 20 20 йил « 19 » 12 кун тарқатилди.

(20 20 йил « 19 » 12 даги 16 рақамли реестр баённомаси).




Х.Т. Шарипов
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
раиси, к.ф.д., профессор


Д.А. Гафурова
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
илмий котиби, к.ф.д.


А. К. Абдушукуров
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д.,
профессор

Кириш (фалсафа фанлари доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунё миқёсида феноллар ва уларнинг ҳосилалари, жумладан фенолларни аллиллаш асосида синтез қилинадиган моддалар тиббиётда доривор воситалар тайёрлашда, озиқ-овқат саноатида антиоксидант, озиқ-овқат қўшимчалари ва эссенциялар, аттрактантлар - хушбўй моддалар, кишлоқ хўжалигида гербицид сифатида кенг қўлланилиб келинмоқда. Нафтоллар ва ароматик полиолларнинг аллил ҳосилалари физиологик фаол моддалар бўлиб, антибактериал, антиоксидантлик хусусиятига эга препаратлар сифатида алоҳида аҳамият касб этади.

Жаҳонда кимё саноатида аллил спирти ва унинг эфирлари, аллил галогенидлар, аллил тозилат, аллил фосфонатлар билан ароматик бирикмаларни, феноллар, нафтоллар, полиоллар, гетероциклик бирикмаларни аллиллашнинг аниқ мақсадга йўналтирилган тадқиқотларни амалга оширишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Жумладан, физиологик фаол моддалар учун синтонлар, субстрат ва катализаторлар олиш; сил касаллиги таёқчаларига нисбатан фаоллиги ва циклооксигеназа I ва II ни ингибирлаш самарадорлиги билан ажралиб турувчи препаратлар; кишлоқ хўжалиги маҳсулотлари ва ўсимликларини ҳимояловчи воситалар яратиш ва бу турдаги моддаларни олишнинг юқори самарали усулларини ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади. Шу муносабат билан феноллар ва нафтолларни аллиллаш реакцияларини юмшоқ шароитда олиб бориш, селектив реакциялар учун катализаторлар танлаш ҳамда янги самарали биологик фаол бирикмалар олиш бўйича илмий тадқиқотлар бажарилмоқда.

Мамлакатимизда сўнгги йилларда таълим ва саноатлаштиришнинг узвий боғлиқлигини таъминлаш, шунингдек, маҳаллий хом ашё асосида аграр соҳа учун импорт ўрнини босувчи маҳсулотлар ишлаб чиқариш борасида табиий ва синтетик органик моддалар олиш бўйича муҳим натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ “саноатни сифат жиҳатдан янги босқичга кўтариш, маҳаллий хомашё манбаларини чуқур қайта ишлаб, тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадаллаштириш, янги турдаги маҳсулотлар олиш технологияларини ўзлаштириш ва такомиллаштириш” вазифалари белгилаб берилган. Бу борада аллилфенил, аллилнафтил эфирлар, аллилфеноллар ва аллилнафтоллар олишда реакциянинг йўналишини белгилаб берувчи янги катализаторлар қўллаш ва реакция селективлигини ошириш, юқори инсектицид ва фунгицид хоссали бирикмаларни олишга қаратилган илмий тадқиқотлар муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 10 апрелдаги «Республикада 2019-2021 йилларда фармацевтика соҳасини жадал

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони

ривожлантиришнинг кейинги чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПФ-5707-сон фармони, 2020 йил 12 августдаги “Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПҚ-4805 сон ва 2020 йил 6 ноябрдаги “Таълим-тарбия тизими янада такомиллаштиришга оид қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида” ПҚ-4884 Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация иши муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялари» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Фенолларни аллиллаш реакциялари органик кимёдаги классик реакциялардан бири ҳисобланади. Аллиллаш реакциялари дастлаб катализатор иштирокисиз, кейинчалик Льюис кислоталари қўлланилган ҳолда, ҳозирги кунда металлокомплекс катализаторлар иштирокидаги олиб борилмоқда. Хусусан, хорижлик олимлар В. Halligudi, Hung-Ming Yang, Biswanath Das, Ramesh Kotikalapudi, Mandala Anitha, Jubaraj V. Baruah, R. Zadmard аллиллаш реакцияларида цеолит, amberlyst-15, рух хлорид, цезий трифлат, мис, мис хлорид ва хлоратлар, висмут ва сурьма хлоридлар, Jimmy A. van Rijn, Angela den Dunnen, Emile Kuntz, Naofumi Tsukada, Masanari Kimura, Miki Fukasaka, Yuzuki Tada, Christopher A. Discolo, Amit Saha, John Leazer палладий, родий, иридий, индий металлокомплекс катализаторларини қўллаган ҳолда, Elizabeth M. Sanford, И.М. Рахимова, Б.И.Вороненко, В.М. Котлов, С.С. Вершинин, Gagik Torosyan, Dipakranjan Mal, Thierry Ollevier аллилфенил эфирларининг қайта гуруҳланиши ва аллил фенолларнинг олиниши устида илмий изланишлар олиб боришган. Республикамизда мазкур йўналиш ривожига И.П. Цукерваник, С.Г. Мельникова, И.С. Никифорова ва Ҳ.С. Тожимуҳамедовлар анизол, икки атомли феноллар, уларнинг эфирларини аллиллаш реакцияларини кенгайтириш ва бойитиш бўйича ўз ҳиссаларини қўшишган.

Ушбу изланишларга қадар феноллар ва нафтолларни аллил спирти эфирлари билан аллиллаш реакциялари, аллилфенил, аллилнафтил эфирларининг қайта гуруҳланиш реакциялари тизимли ўрганилмаган. Мазкур диссертация иши феноллар ва нафтолларнинг озик-овқат саноатида, кишлоқ хўжалигида, тиббиётда, фармацевтикада фойдаланиш мумкин бўлган аллил бирикмаларни олиш, шунингдек кам миқдордаги Льюис кислоталарининг янги авлоди иштирокида феноллар ва нафтолларни селектив аллиллаш каби муаммоларни ечишга йўналтирилган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасаси илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-Ф-7-50 рақамли “Фенолларни аллил спирти эфирлари билан аллиллаш” (2017-2020) ва МУ-ФЗ-20171025169-сонли

“Нафтоларнинг аллил эфирлари изомеризациясини ўрганиш” (2018-2019) мавзуларидаги фундаментал лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади феноллар, нафтолар ва уларнинг функционал ҳосилаларини аллиллаш реакцияларининг янги усулларини ишлаб чиқиш, реакция йўналишига катализаторларнинг таъсирини, синтез қилинган бирикмаларнинг биологик хусусиятларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

натрий фенолятнинг аллилгалогенидлар билан реакцияси йўналишига протон ва апротон эритувчиларнинг таъсирини аниқлаш;

фенолни аллилацетат ва аллилэтил эфири билан аллиллаш реакцияларида $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нинг каталитик хусусиятини аниқлаш ва ушбу катализаторни алмашинган феноллар ва нафтоларни аллиллаш реакцияларида қўллаш;

фенолни аллил галогенидлар, аллил спирти, аллилацетат билан аллиллаш реакцияларида нанотузилишли - $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ ни катализатор сифатида қўллаш, катализаторнинг фаоллиги ва самарадорлигини аниқлаш. Олинган натижалар асосида алмашинган фенолларни аллиллаш реакцияларини олиб бориш;

1-нафтол ва 2-нафтол, анизол, 2-нафтилметил эфири, вератрол ва резорциннинг диметил эфирини аллилловчи агентлар - аллил бромид, аллил спирт, аллилацетат билан реакцияларини $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ иштирокида турли муҳитларда олиб бориш;

$\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ ва темир (III) хлорид гексагидратининг каталитик хусусиятининг реакциянинг бориш йўналишига таъсирини солиштириш;

реакцияларнинг натижаларини таққослаган ҳолда оптимал шароитларини таклиф этиш ва маҳсулот унумига реагентларнинг моль нисбатлари таъсирини аниқлаш;

реакция натижасида олинган органик бирикмаларнинг тузилишини физик кимёвий усуллар ёрдамида исботлаш ва уларнинг қўлланилиш соҳаларини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида фенол, 1-нафтол, 2-нафтол, анизол, 2-нафтилметил эфири, икки атомли фенолларнинг диметил эфирлари, аллил галогенидлар, аллил спирти, аллилэтил эфири, аллилацетат ва улар асосида синтез қилинган маҳсулотлар танланган.

Тадқиқотнинг предмети феноллар ва нафтоларни С- ва О-аллиллаш, ароматик ҳалқада электрофил алмашиниш, изомерланиш реакциялари, катализатор ва эритувчилар табиатига кўра феноллар, нафтолар ва уларнинг алмашинган ҳосилаларини аллиллаш реакцияларидаги ўзгаришлар, реакция маҳсулотларининг физик-кимёвий ва биологик хоссаларини аниқлаш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Нозик органик синтез, замонавий фундаментал ва амалий усуллар, хроматография (юпқа қатлам (ЮҚХ), колонкали (КХ) ва газ-суюқлик (ГСХ)), ИҚ- ва ^1H ва ^{13}C ЯМР-

спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия ҳамда биологик тадқиқот усуллари.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор фенолнинг аллилловчи агентлар билан реакциялари темир (III) хлорид гексагидрати ва нанотузилишли $TiO_2 \cdot SiO_2 / FeCl_3$ каталитик системасида олиб борилган, темир (III) хлорид каталитик системасида реакциялар кўпроқ 4-ҳолатга бориши, нанотузилишли $TiO_2 \cdot SiO_2 / FeCl_3$ каталитик системасида эса кўпроқ 2-ҳолатга бориши аниқланган;

илк бор аллил-2-нафтил эфири ва аллил-1-нафтил эфирининг изомерланиш реакциялари темир (III) хлорид ва нанотузилишли $TiO_2 \cdot SiO_2 / FeCl_3$ каталитик системасида олиб борилган, изомерланиш реакцияси темир (III) хлорид иштирокида борганда молекулалараро ва нанотузилишли $TiO_2 \cdot SiO_2 / FeCl_3$ иштирокида ички молекуляр қайта гуруҳланиш орқали маҳсулотлар ҳосил бўлиши аниқланган;

нафтоллар ва фенолларнинг аллил бромид, аллил спирт, аллилэтил эфири, аллилацетат билан катализаторлар иштирокидаги апротон эритувчиларда аллиллаш реакцияларидан ҳосил бўладиган маҳсулот унумига кўра аллилловчи агентларнинг реакцион қобилияти аллилэтил эфир<аллил спирт<аллил бромид<аллилацетат қаторида ортиб бориши исботланган;

аллиллаш реакцияларида катализатор сифатида нанотузилишли $TiO_2 \cdot SiO_2 / FeCl_3$ каталитик системасининг қўлланилиши орто-аллиллаш реакцияларини олиб бориш имконини берган ва маҳсулот унуми Льюис кислоталари қўлланилганга нисбатан юқори бўлиши, 2-нафтилметил эфирини аллил спирт билан аллиллаш реакциясида нанотузилишли $TiO_2 \cdot SiO_2 / FeCl_3$ қўлланилганда C_{1-} углерод атомига бориши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

фенол, 1-нафтол, 2-нафтол, 2-нафтилметил эфири, анизол, вератроллар ва резорциннинг диметил эфирининг турли аллилловчи агентлар билан аллиллаш реакциялари натижасида юқори унум билан О- ва С-аллил маҳсулотлар олинган;

феноллар ва нафтолларни аллиллаш реакцияларида пара-алмашинган маҳсулотлар олишда темир (III) хлорид кристаллогидрати катализатори, орто-алмашинган аллил ҳосилаларини олишда нанотузилишли $TiO_2 \cdot SiO_2 / FeCl_3$ қўлланилган;

биологик фаоллиги юқори бўлган о-алмашинган ҳосилалар синтезида ишлатилган нанотузилишли $TiO_2 \cdot SiO_2 / FeCl_3$ катализаторини аллиллаш реакциялари учун тузилиш хоссали промотор эканлиги аниқланган;

синтез қилинган моддалар - 2-аллилфенол ва 4-аллилнафтол-1 мош донхўраги *Callosobruchus maculatus* га нисбатан биологик фаолликка эга бўлиб, ўсимликларни зараркунандалардан ҳимоя қилишда инсектицид ва 1-аллил-2-нафтол, 2-аллилфеноллар бошоқли дон экинларининг ўсиши жараёнида стимулятор бўлиши аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги. Ишда физик-кимёвий усуллар, хроматография (ЮҚХ, КХ) ИҚ-, 1H ва ^{13}C ЯМР-спектроскопия,

хромато-масс-спектрометрия таҳлили ва квант-кимёвий ҳисоблашлардан (ChemOffice (MM2)) фойдаланилган

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, фенол, анизол, 1-нафтол, 2-нафтол, 2-нафтилметил эфирини аллил спирти ҳосилалари билан аллиллаш реакцияларининг таҳлили асосида олинган натижалардан ароматик бирикмаларда борадиган электрофил алмашилиш реакциялари ёрдамида олиб бориладиган мақсадли синтезларни амалга оширилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти фенол, нафтол ва уларнинг алмашинган ҳосилаларини янги катализатор қўллаган ҳолда селектив аллиллаш орқали инсектицид, ўстирувчанлик хусусиятига эга бўлган бирикмалар олинганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Феноллар ва нафтолларнинг аллил ҳосилаларини самарали синтез қилиш усуллари бўйича олинган илмий натижалар асосида:

инсектицид хусусиятга эга бўлган 1-аллил-2-нафтол олиш учун ишлатиладиган 2-аллилнафтил эфири синтези учун ташкилот стандарти “Ўзстандарт” агентлиги томонидан тасдиқланган. (Ts 02072392-003:2020 “Ўзстандарт” агентлиги стандартлаштириш, сертификатлаштириш ва техник жиҳатдан тартибга солиш илмий тадқиқот институти. 18.08.2020 й). Натижада дуккакли экинлар зараркунандаларига қарши инсектицид хусусиятли препарат ишлаб чиқариш имконини берган;

2-аллилфенол ва аллилфенил эфири Муборак газни қайта ишлаш заводида металл конструкцияларнинг биокоррозиясига қарши ингибитор сифатида жорий этилган. (“Ўзбекнефтегаз” АЖ “Муборак газни қайта ишлаш заводи”нинг 2020 йил 9 сентябрдаги №995/G’К-09-сон маълумотномаси). Натижада, метал конструкция ва қурилмаларининг эксплуатацион хоссаларини ошириш имконини берган;

фенилаллил эфири олиш усуллари ва аллилфенил эфирининг қайта гуруҳланиш реакциялари МУ-ФЗ-20171025111 рақамли “Карбон кислоталарни виниллашнинг илмий асослари ва олинган бирикмаларни хоссалари” мавзусидаги ёш олимлар фундаментал лойиҳасида глутар кислотани ва 2-гидроксиэтан кислоталарини виниллаш реакцияларини ўтказишда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2020 йил 11 сентябрдаги 89-03-3258 сон маълумотномаси). Натижада, ацетилен билан карбон кислоталарни виниллаш реакцияларидан юқори унумлар билан маҳсулотлар олиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертация ишининг асосий натижалари 4 та халқаро ва 8 та Республика илмий-амалий анжуманларида маъруза кўринишида баён этилган ҳамда муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 16 та илмий иш чоп этилган, Ўзбекистон Республикаси Олий

аттестация комиссиясининг фалсафа (PhD) докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 2 та мақола республика ва 2 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 114 бетни ташкил этади ².

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти ёритилган, натижаларни амалиётга жорий қилиш, нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

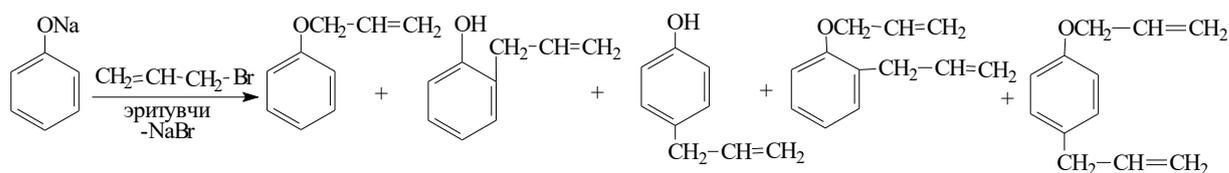
Диссертациянинг «**Аллилфеноллар, аллилнафтоллар синтези, кимёвий ўзгаришлари ва биологик хоссалари**» деб номланган **биринчи бобида** мавзу бўйича хорижий ва маҳаллий адабиётларда алкиллаш, алкениллаш ва қўлланилган катализатор табиатининг реакциялар йўналишларига таъсири каби маълумотлар таҳлили келтирилган. Маълумотлар умумлаштирилган ва илмий-таҳлилий хулосалар чиқарилган ва улар асосида диссертация ишининг мақсади, вазифалари, долзарблиги ва муҳимлиги белгилаб берилган.

Диссертациянинг «**Феноллар ва нафтолларни аллиллаш реакциялари натижалари**» деб номланган **иккинчи бобида** олинган тадқиқот натижалари келтирилган.

Фенолни аллиллаш реакциялари. Фенол молекуласида -С-Н ва -О-Н реакцияларнинг марказларнинг мавжудлиги, уни электрофил реагентлар билан С- ва О-алмашган маҳсулотлар ҳосил қилишига сабаб бўлади. Фенолни О-аллиллаш реакциялари спиртлар иштирокида, С-аллиллаш реакциялари бензолда олиб борилди ва тегишлича унумда (88–92%) маҳсулотлар олинган.

Фенолни аллиллаш ва аллилфенил эфирларининг изомерланиш реакциялари нанотузилишли $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ ва $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ иштирокида юмшоқ шароитда олиб борилди. Аллилфенил эфири синтездан олинган маҳсулот аралашмаси таркиби хромато-масс-спектрометрия усули ёрдамида таҳлил қилинди. Таҳлил натижасида аллилфенил эфир 78 %, 2-аллилфенол 12 %, 4-аллилфенол 0.6 %, аллил-2-аллилфенил эфири 2.4 %, аллил-4-аллилфенил эфир 2% унумлар билан ҳосил бўлиши аниқланди.

² Муаллиф ЎЗМУ кимё факультети органик кимё кафедраси проф.в.б., к.ф.н. Ҳ.С. Тоғжимухамедовга ва ЎЗР ФА ЎМКИ жамоасига диссертация ишини бажарилишида кўрсатган ёрдамлари учун ўзининг самимий миннатдорчилигини билдиради.

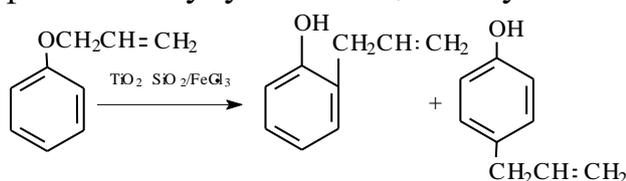


1-жадвал

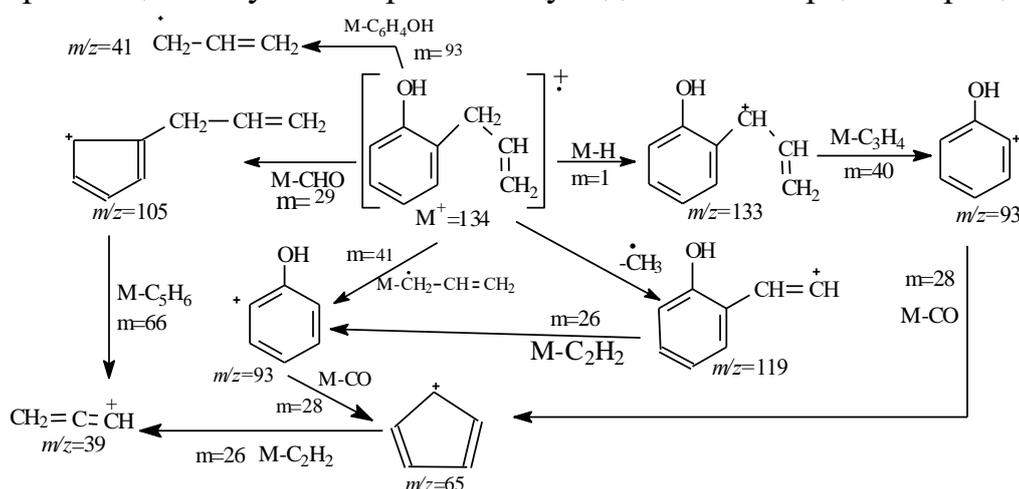
Аллилфенил эфири синтези маҳсулотларининг хромато-масс-спектрометрик таҳлили

Чўкки	Чиқиш вақти, дақиқа	Чўкки майдони, см ²	Концентрация % ларда	Модда
2	3.571	38101630	3.841253	фенол
3	4.247	777644661	78.399	Аллилфенил эфир
4	4.784	120396210	12.13786	2-аллилфенол
5	5.042	6015321	0.60644	4-аллилфенол
6	5.324	23825500	2.401991	Аллил(о-аллил) фенил эфир
7	5.57	20096911	2.026089	Аллил(п-аллил) фенил эфир

Олинган фенилаллил эфирининг $TiO_2 \cdot SiO_2 / FeCl_3$ катализатори иштирокида изомерланиш реакциялари олиб борилганда, кўпроқ о-аллил маҳсулот – 2-аллилфенол 56% унум билан ҳосил бўлганлиги аниқланди.



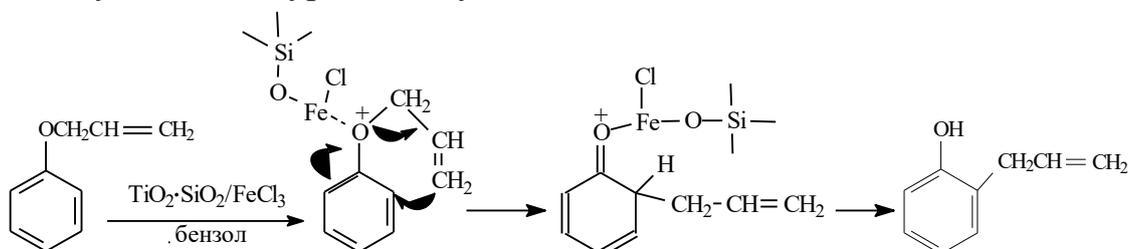
2-Аллилфенолнинг масс-спектрида дастлаб молекуляр ионнинг ҳосил бўлиши ва унга мос ҳолда бўлакли ионларнинг m/z $C_9H_{10}O$: 134, 133, 119, 115; 105; 93, 77, 79; 65; 41; 39 ҳосил бўлганлигини кузатиш мумкин. Бу ионларнинг ҳосил бўлиш жараёнини қуйидаги схема орқали берилди:



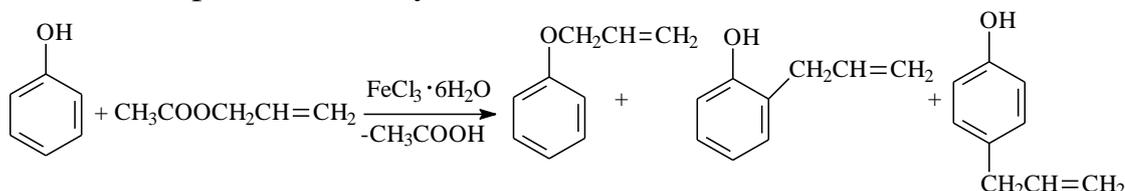
2-Аллилфенолнинг ИҚ-спектрида ароматик ҳалқадаги $\nu_{CH} = 3040.88$ см⁻¹ да, орто-алмашинган $\delta_{CH} = 750$ ва $1171-1219$ см⁻¹ да, $\nu_{C-C} = 1638.20-1597.25$ см⁻¹ да, ядрога боғланган $\nu_{C-O} = 1219.37-1240.15$ см⁻¹ да, -O-CH₂-гуруҳга хос бўлган $\nu_{O-CH_2} = 990.49$ см⁻¹ соҳадаги тебранишларнинг интенсивлигининг йўқолиши ва -OH гуруҳнинг $\nu_{O-H} = 3436.32$ ва $\delta_{OH} = 1329.17$ см⁻¹ соҳаларда намоён бўлиши кузатилди. Унинг ¹HЯМР-спектрида (400 МГц, C₆D₆, протонларнинг кимёвий силжиши, δ , м.у.) 6.5 ва 7.0 д (2H, 3,6-H, ArH), 6.7 ва 6.87 т (2H, 4,5-

H, ArH), 3.2 м (2H, CH₂-Ar), 5 ва 5.2 м (2H, =CH₂), 4.05 м (1H, =CH), 5.45 с (1H, -OH), C¹³ЯМР-спектри (100 МГц, C₆D₆, d, м.у.) 35.14 да аллил гуруҳидаги метилен гуруҳга, 137.19 ва 115.45 винил гуруҳидаги =CH ва =CH₂ хос, 116.15, 121.46, 126.64, 128.22, 131.06, 154.58 да ароматик гуруҳга хос сигналлар кузатилди.

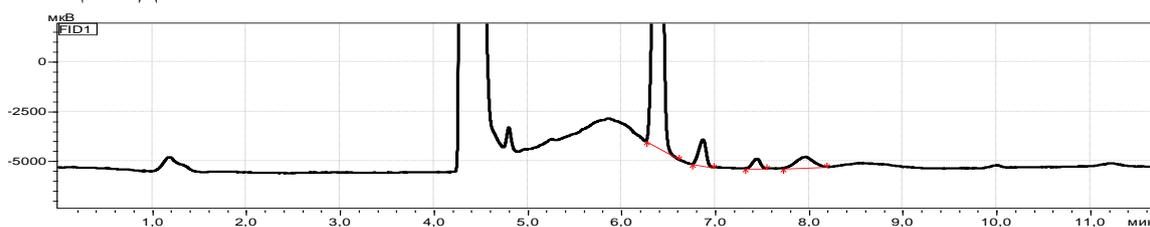
Фенил аллил эфирининг TiO₂·SiO₂/FeCl₃ иштирокидаги изомерланиш реакцияси механизми қисман ички молекуляр қайта гуруҳланиш орқали боришини қуйидагича кўрсатиш мумкин:



Фенолнинг аллил спирти ва унинг эфирлари билан реакциялари Фенолнинг аллил ацетат билан FeCl₃·6H₂O иштирокидаги реакциялар учун реагентлар 5:1:10⁻⁴ нисбатда олинди. Реакция 3-5 соат давомида олиб борилганда дастлаб, аллилфенил эфери ҳосил бўлади. Вақт ўтиши билан унинг қайта гуруҳланиб С-аллил маҳсулотга ўтади. Унда катализатор иштирокида аллилфенил эфирининг молекулалараро қайта гуруҳланиши орқали п-аллилфенол ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган маҳсулот таркиби газ-суюқлик хроматографиясида текширилганда аллилфенил эфир, 2-аллилфенол ва 4-аллилфенол борлиги аниқланди.



1-Расм. Фенолнинг аллилцетат билан реакция маҳсулотлари газ-суюқлик хроматограммаси

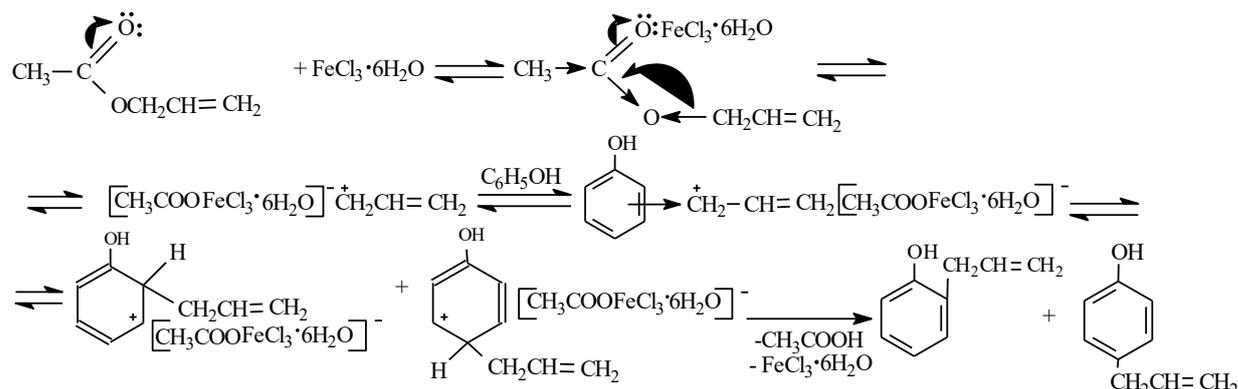
ГСХ (газ суюқлик хроматографияси) Restek (АҚШ) фирмаси Rxi®-624 SilMS асбобида колонка узунлиги 30 м, ички диаметри 0,25 mmID, колонканинг ҳарорати 200°C, SPd1-инжектор ҳарорати 220°C, FID1-детектор ҳарорати 250°C, V_{N₂}=50мл/мин.

Компонентлар: аллифенил эфир-43,3%; 2-аллилфенол-16,3%; 4-аллилфенол-40,4%.

Фенолни аллилацетат билан аллиллаш реакция маҳсулотларининг газ-суюқлик хроматографияси натижалари

Чўққи №	Номи	Чиқиш вақти, мин	Майдони, см ²	Баландлиги	Майдони, %
1	Фенол	6,411	179874	32576	91,581
2	Аллилфенил эфири	6,878	7164	1310	3.648
3	2-Аллилфенол	7,449	2692	479	1.371
4	4-Аллилфенол	7,970	6680	529	3.401
Умумий			196410	34894	100,000

Фенолни $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ аллилацетат билан аллиллаш реакциясининг механизми



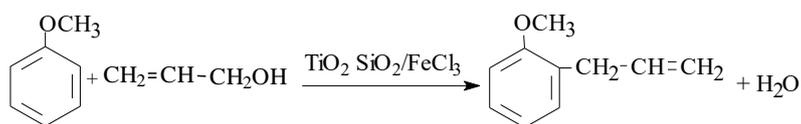
Фенолларни аллиллаш реакциялари аренларда электрофил алмашиниш механизми бўйича боради. Ароматик ҳалқани алкиллашда полиалкиллаш ва дезалкиллаш реакциялари борганлиги сабабли у қайтар реакция ҳисобланади. Реакцияда ди- ва полиалкиллаш миқдорини камайтириш учун фенол кўп миқдорда олинади.

Фенолларни аллил бромид, аллил спирт, аллил ацетат, аллилэтил эфири билан аллиллаш реакциялари $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ ва $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализаторлари иштирокида ўрганилди. Катализатор $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ билан олиб борилган реакцияларда реагентлар эквивалент нисбатда олинганда полиаллиллаш кетмаганлиги ва смола ҳосил бўлмаганлиги кузатилди.

Анизолни аллил спирт билан $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ иштирокида аллиллаш реакциялари вақт ва моль нисбатларда олиб борилди.

Анизолни аллил спирти билан аллиллаш реакцияси натижалари

Моллар нисбати анизол:аллил спирт: катализатор	Реакция ҳарорати, °C	Реакция давомийлиги, соат	Олинган маҳсулот	Унум, %	R _f гексан: этилацетат = 5:1
1:1:10 ⁻⁴	100-120	3	2-аллиланизол	10	0.45
1:1:10 ⁻⁴	100-120	6	2-аллиланизол	22	0.45
1:1:2,4·10 ⁻⁴	100-120	3	2-аллиланизол	62	0.45
1:1:2,4·10 ⁻⁴	100-120	6	2-аллиланизол	70	0.45

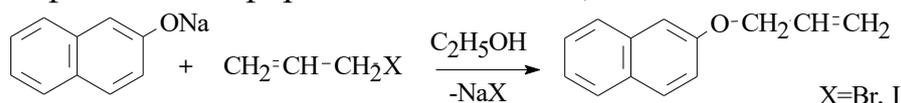


Синтез қилинган реакция маҳсулотининг тузилиши физик-тадқиқот усуллари ёрдамида ўрганилди. Реакция натижасида 2-аллиланизол ҳосил бўлганлиги аниқланди. Анизолни аллиллаш реакцияларининг юқори ҳароратда бориши фенолга нисбатан электрофил алмашиниш реакцияларига барқарорлиги билан тушунтирилди.

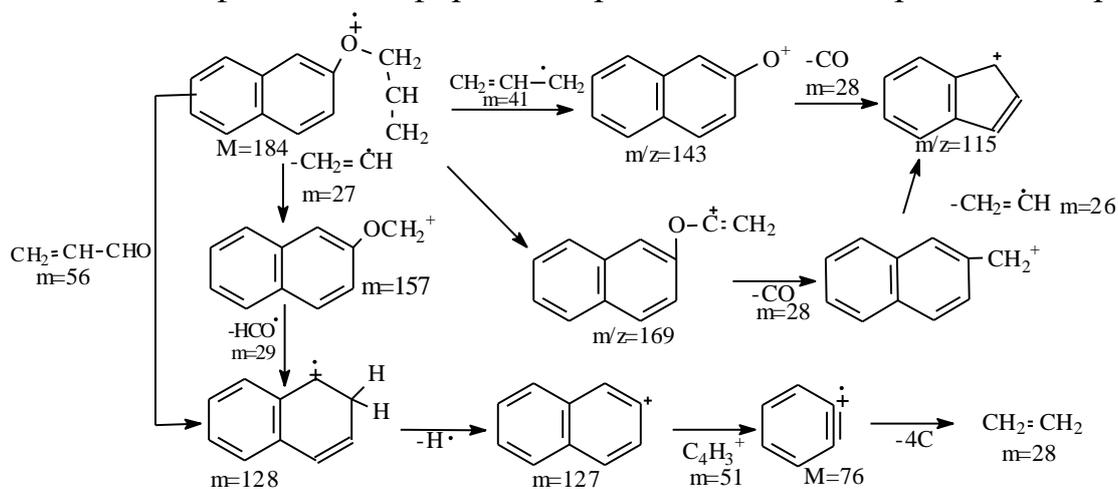
2-Аллиланизол ИҚ-спектри таҳлили (ютилиш частоталари cm^{-1} соҳада): 751, 1172 1496, 1587, 2945, 1599. H^1 ЯМР -спектридаги сигналлари (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.у.): 3.24 м (2Н, CH_2), 3.81 с (3Н, OCH_3), 4.838, 5.00-5.20 д (2Н, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.884 м (1Н, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.803, 6.82, 7.14, 7.17 (1Н, ароматик ҳалқадаги CH), C^{13} ЯМР-спектри (100 МГц, CDCl_3 , d , м.у.) 49, 55.442, 63.913, 114.795, 121.511, 129.271, 130.352, 138.827, 161.004

2-Нафтолни аллиллаш реакциялари

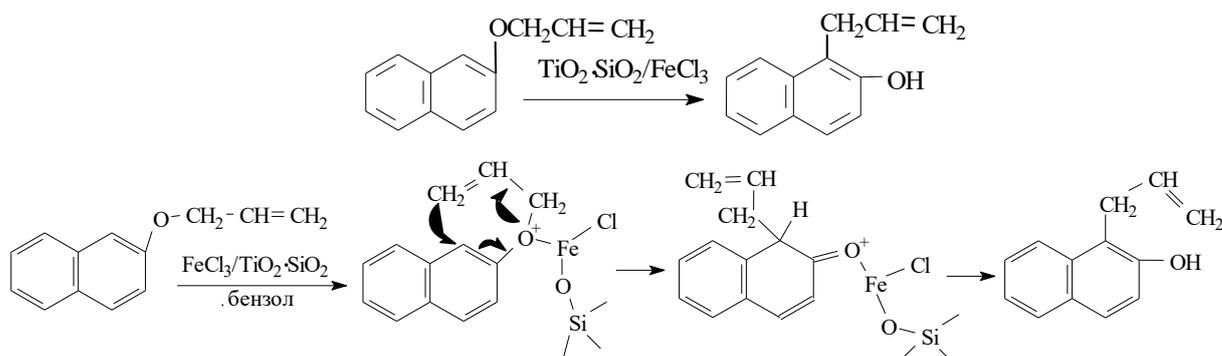
Натрий этилат ва 2-нафтолнинг реакциясидан олинган натрий 2-нафтолятнинг аллил бромид этил спирт эритмасидаги реакциясидан юқори унум билан 2-нафтилаллил эфири синтез қилинди;



Олинган 2-нафтилаллил эфирининг хромато-масс-спектри натижалари



Олинган эфирининг изомерланиш реакцияси ва унинг механизми



2-Нафтолни аллиллаш реакцияларида гидроксил гуруҳи ва ароматик ҳалқанинг келишилган йўналтириш сабабли фақат 1-аллил-2-нафтол ҳосил бўлади. Реакция йўналиши катализатор табиатига боғлиқ бўлмайди.

Катализатор сифатида $TiO_2 \cdot SiO_2 / FeCl_3$ қўлланилганда $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ га нисбатан реакцияларда 1-аллил-2-нафтолнинг юқори унум билан ҳосил бўлиши аниқланди. Буни темир (III) хлориднинг нанокатализатор юзасига адсорбцияланиши ва аллилловчи агент билан комплекс ҳосил қилиши натижасида полиаллиллаш реакциясининг боришининг камайиши билан тушунтириш мумкин.

4-Жадвал

2-Нафтолни турли аллилловчи агентлар билан реакциялари

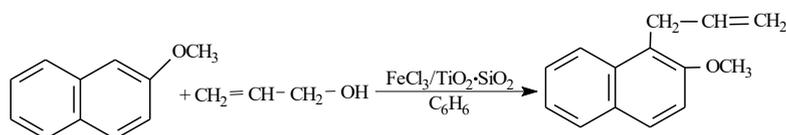
Аллилловчи реагент (эритувчи)	Катализатор, реакция давомийлиги 3 соат	Олинган маҳсулот	Реакциянинг умумий унуми
Аллил спирт (бензол)	$TiO_2 \cdot SiO_2 / FeCl_3$	1-аллил-2 -нафтол	35%
Аллилэтил эфири (бензол)	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	1-аллил-2-нафтол :2-нафтилаллил эфири=3:1	42%
Аллилэтил эфири (бензол)	$TiO_2 \cdot SiO_2 / FeCl_3$	1-аллил-2-нафтол:2-нафтилаллил эфири=3:1	65%,
Аллилацетат (хлороформ)	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	1-аллил-2-нафтол	74%
Аллилацетат (бензол)	$TiO_2 \cdot SiO_2 / FeCl_3$	1-аллил-2-нафтол	80%

1-Аллил-2-нафтолнинг ИҚ-спектри таҳлили (ютилиш частоталари cm^{-1} соҳада): ОН гуруҳининг валент тебранишлари 3422, ароматик ҳалқадаги С-Н боғининг валент тебранишлари 3022, орто- алмашинган ароматик ҳалқадаги С-С боғларининг валент тебранишлари 1628, аллил гуруҳидаги қўшбоғда С=С боғининг деформацион тебранишлари 812, аллил гуруҳида метилен гуруҳининг деформацион тебранишлари 746 да кузатилди. H^1 ЯМР -спектри таҳлили: (400 МHz, $CDCl_3$, протонларнинг кимёвий силжиши, δ , м.у.): 1-Аллил-2-нафтолнинг ароматик ҳалқадаги протонлари 7.08 да 7.32, 7.47 да триплет сигналлари, 7.66, 7.78, 7.89 соҳаларда дублет сигналлари, ароматик ҳалқага боғланган метилен гуруҳининг протонлари 3.85 (2H) мультиплет сигналлари, аллил гуруҳидаги қўшбоғга боғланган метилен гуруҳи 5.05 ва 5.10 соҳада мультиплет сигналлари, аллил гуруҳидаги –СН гуруҳининг протонлари 6.06 да мультиплет сигналлари, -ОН гуруҳининг протони 5.13 да синглет сигналлари кузатилди. C^{13} ЯМР-спектри (100 МHz, $CDCl_3$, d, м.у.) 29.3, 116.0, 116.8, 118.0, 123.0, 123.2, 126.5, 128.4, 128.6, 129.5, 133.3, 135.8, 151.2. Хромато-масс-спектридаги бўлакли ионларнинг m/z $C_{13}H_{12}O$: 184.0888; интенсив пиклар: 184.0891 (M+, 100), 170 (7), 169(58), 115(45), 63(25), 28(80).

2-Нафтолни аллиллаш реакциялари натижаларига асосланиб, 1-нафтолни аллиллаш реакциялари ўрганилди. 2-Нафтолдан фарқли равишда 1-нафтолда изомерларнинг ҳосил бўлиши кузатилади. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ билан олиб борилган реакцияларда 4-алмашинган, $TiO_2 \cdot SiO_2 / FeCl_3$ қўлланилганда 2-алмашинган изомерлар кўпроқ ҳосил бўлади.

Реакциялар Льюис кислоталари билан молекулалараро, нанотузилишли $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ катализатор билан қисман ички молекуляр механизмда боради.

2-Нафтилметил эфирининг аллил спирт билан $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ катализаторлигидаги реакцияси реагентларнинг $1:1:2.4 \cdot 10^{-4}$ моллар нисбатда, бензол эритувчилигида, магнитли аралаштиргичда, 5 соат давомида олиб борилганда 75% унум билан маҳсулот ҳосил бўлганлиги кузатилди.



5-Жадвал

2-Нафтилметил эфири (неролин)ни аллил спирти билан аллиллаш реакцияси

Моллар нисбати неролин: аллил спирт: кат-р	Реакция вақти, соат	Олинган маҳсулот	Унум, %	R _f , (гексан: этилацетат 5:1)
1:1:10 ⁻⁴	3	1-аллил-2-нафтил метил эфири	45	0,93
1:1:10 ⁻⁴	4	1-аллил-2-нафтил метил эфири	63	0,93
1:1:2,4·10 ⁻⁴	5	1-аллил-2-нафтил метил эфири	75	0,93
1:1:2,4·10 ⁻⁴	6	1-аллил-2-нафтил метил эфири	75	0,93

Резорциннинг диметил эфирини ва вератролни аллиллаш

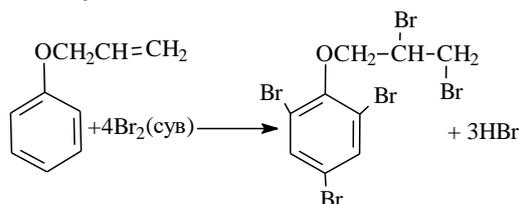
Резорциннинг диметил эфирини ва вератролни аллиллаш реакциялари аллил спирти: $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ 1:0.001 моль миқдорда олиниб реакциялар 100-110°C 9 ва 5 соат давомида олиб борилди ва тегишлича 68 ва 74 % унум билан маҳсулот олишга эришилди. Резорциннинг диметил эфир маҳсулот унуми вератрол маҳсулот унумидан паст бўлиши кузатилди. Буни реакциянинг дастлабки босқичида аллилловчи агентнинг катализатор билан ҳосил қилган комплекс иони ҳажмининг катталиги ва молекуланинг қулай ҳолатга ҳужуми билан тушунтирилади.

Олиб борилган тажриба натижалари асосида аллилловчи агентларнинг реакция қобилияти қатори қуйидагича ортиб бориши аниқланди: аллилэтил эфир < аллил спирт < аллил галогенидлар < аллил ацетат.

Диссертациянинг «Синтез қилинган бирикмаларнинг кимёвий ва биологик хоссалари» деб номланган учинчи бобида, синтез қилинган бирикмаларнинг кимёвий ва биологик хоссаларини ўрганишдан олинган натижалар келтирилган.

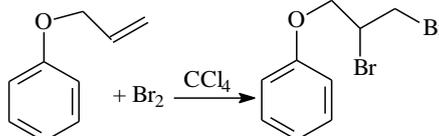
Аллилфенил эфири, анизол ва 1-аллил-2-нафтолларнинг кимёвий хоссалари. Аллилфенил ва аллил-2-нафтил эфирлари, аллилнафтоллар ҳамда аллилфеноллар биологик фаол моддалар бўлиши билан бир қаторда органик синтезда муҳим оралиқ маҳсулотлар ҳисобланади. Бундай бирикмаларда ароматик ҳалқага электрофил алмашилиш реакцияларини олиб бориш билан бир қаторда қўшбоғга электрофил бирикиш реакцияларини олиб бориш мумкин. Биз кейинги тажрибаларда аллилфенил, аллилнафтил эфирлар, аллилфеноллар, аллил нафтолларни бромлаш реакцияларини олиб бордик.

Аллилфенил эфирининг бромли сув билан реакцияси олиб борилди, ок чўкманинг ҳосил бўлганлиги кузатилди.

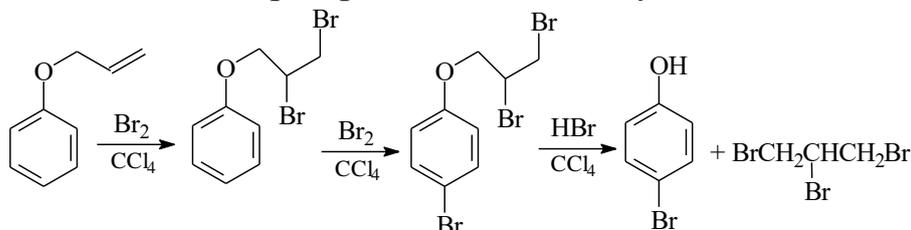


Олинган модда - 2,4,6-трибром-1-(2,3-дибромопропил)фенилаллил эфирининг суюқланиш ҳарорати 74-75°C $R_f=0.718$ (гексан:этилацетат:метанол=1:3:2).

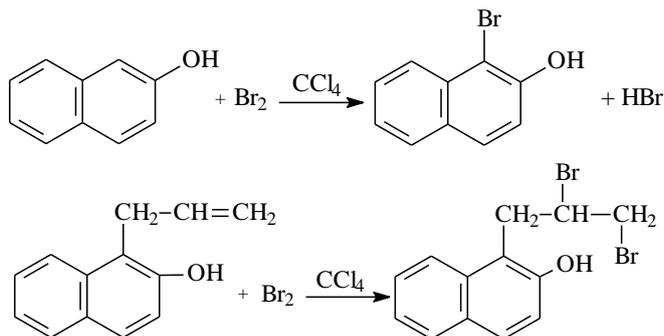
Аллилфенил эфирининг бромнинг тетрахлорметандаги эритмаси билан реакциясидан 2,3-дибромопропилфенил эфири ҳосил бўлганлиги аниқланди:



Олинган модданинг ИҚ-спектрида 1749 cm^{-1} соҳада моноалмашган ароматик ҳалқа обертон соҳасидаги ютилиш частоталари ароматик ҳалқада бром алмашиниш бўлмаганлигини кўрсатади, 1153 cm^{-1} соҳада моноалмашинган ароматик ҳалқадаги С-Н боғининг текис деформацион тебранишлари, 667, 553 cm^{-1} соҳада С-Вr боғининг валент тебранишлари кузатилди. Кейинги реакциялар учун аллилфенил эфири ва бром 1:2, 1:3 ва 1:4 моллар нисбатида олинди. Реакцияларда дастлаб, бромнинг қўшбоғга бирикиши, кейинги босқичда ароматик ҳалқанинг п-ҳолатига электрофил алмашиниши, ажралиб чиққан водород бромиднинг алкилфенил эфирини гидролизлаши натижасида 4-бромфенолнинг ҳосил бўлади:

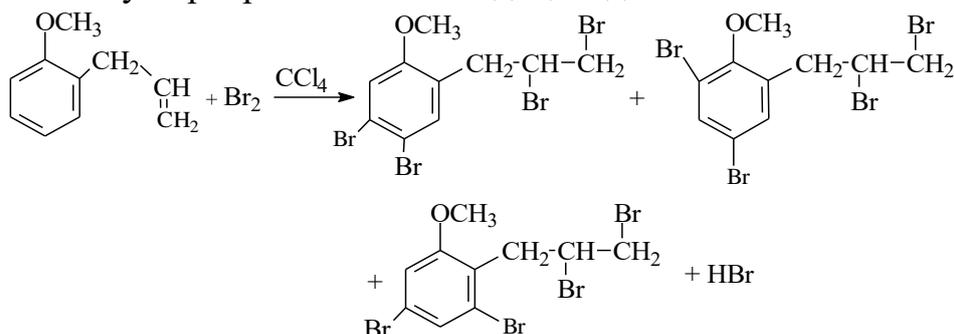


1-Аллил-2-нафтол ва 2-нафтолни бромлаш реакциялари тетрахлорметанда олиб борилганда, 1-аллил-2-нафтолда қўшбоғга бирикиш, 2-нафтолда эса ароматик ҳалқада алмашиниш реакциясининг бориши кузатилди. Олинган 1-(2,3-дибромопропил)-2-нафтолнинг суюқланиш ҳарорати 100-102°C.



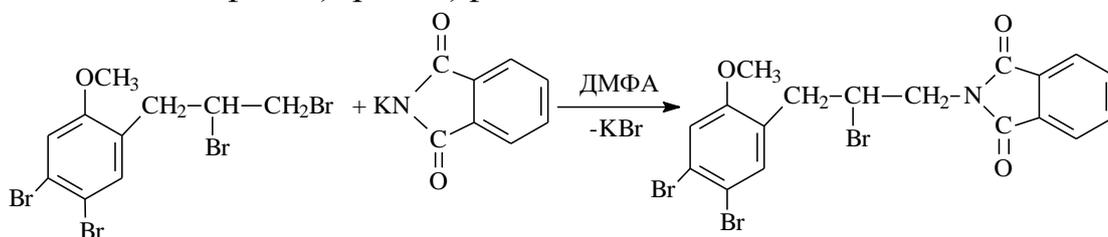
Олинган ҳар иккала модданинг тузилиши ИҚ-спектри орқали ўрганилганда, 1,2-алмашинган ароматик ҳалқага хос бўлган обертон соҳаси 1-бром-2-нафтолда 1680, 1888.31 см^{-1} да, 1-(2,3-дибромпропил)-2-нафтолда эса 1680, 1953.89 см^{-1} да, С-Br боғининг валент тебранишлари эса 1-(2,3-дибромпропил)-2-нафтолда 621.08 см^{-1} да, 1-бром-2-нафтолда 640.37 см^{-1} да кузатилди.

2-Аллиланизолни бромлаш реакцияларида эса ҳам қўшбоғга бирикиш, ҳам ароматик ҳалқада алмашиниш реакциялари борганлиги кузатилди. Реакциянинг шиддат билан бориши ва ажралаётган водород бромиднинг индикатор рангини ўзгартириши билан тасдиқланди.



Реакция натижасида изомерлар аралашмаси ҳосил бўлди. $R_f=0.75, 0.33$ ва 0.2 (бензол:метанол=5:1). Аллил ва метокси гуруҳларининг келишилмаган йўналтириши ҳисобига изомерлар ҳосил бўлиши кузатилди.

Олинган бром маҳсулотлар билан синтезларни давом эттирган ҳолда 1,2-Дибром-4-(2,3-дибромпропил)-5-метоксибензолнинг калий фталимид билан ДМФА эритувчилигида реакцияси олиб борилди ва N-(2-бromo-3-(4,5-дибром-2-метоксифенил)пропил)фталимид синтез қилинди:



Олинган модданинг суяқланиш температураси $210-213^\circ\text{C}$. Синтез қилинган модданинг тузилиши ИҚ-спектроскопия усули орқали таҳлил қилинганда, имид гуруҳнинг 3184 см^{-1} да валент ва 1305.81 см^{-1} да деформацион тебранишлари, 1772.58 ва 1718.58 см^{-1} да 1,2,4,5-алмашинган ароматик ҳалқанинг обертон соҳаси, $1602,85 \text{ см}^{-1}$ да ароматик ҳалқанинг валент тебранишлари, ароматик ҳалқадаги $-\text{CH}$ боғининг 3061 см^{-1} да валент ва 1051 см^{-1} да деформацион тебранишлари кузатилди.

Шундай қилиб, бромлаш реакцияси орқали мақсадли галогеналкилфеноллар ва галогеналкилфенил эфирларининг синтез усуллари ишлаб чиқилди.

Моддаларнинг биологик хоссалари Ўсимлик моддалари кимёси институти Органик синтез ва ўсимликларни муҳофаза қилиш бўлими лабораториясида дуккакли экинлардан мош донхўраги (*Callosobruchus*

maculates)га қарши инсектицид фаоллиги (Эталон сифатида Ципермитрен инсектициди $1 \cdot 10^{-3}$ ва $1 \cdot 10^{-4}$ %) ўрганилган.

6-Жадвал

Дуккали экинлардан мош донхўраги (*Callosobruchus maculates*)га қарши инсектицид фаоллиги

№	Шифри	Кимёвий номи	Концентрацияси	Инсектицид фаоллиги
1.	Г-1	Аллилфенил эфир	$1 \cdot 10^{-3}$ %, $1 \cdot 10^{-4}$ %	21%, 28,6%
2.	Г-2	2-Аллил нафтил эфир	$1 \cdot 10^{-3}$ %, $1 \cdot 10^{-4}$ %	30%, 0.5%
3.	Г-3	1-Аллил-2-нафтол	$1 \cdot 10^{-3}$ %, $1 \cdot 10^{-4}$ %	18,2%, 31,6%
4.	Г-4	4-Аллиланизол	$1 \cdot 10^{-3}$ %, $1 \cdot 10^{-4}$ %	23.8%, 25%
5.	Г-5	1-Аллил-2-нафтилметил эфир	$1 \cdot 10^{-3}$ %, $1 \cdot 10^{-4}$ %	17,4%, 40.4%
6.	Г-6	2-Аллилфенол	$1 \cdot 10^{-3}$ %, $1 \cdot 10^{-4}$ %	42,8%; 33,3%
7.	Г-7	4-Аллил-нафтол-1	$1 \cdot 10^{-3}$ %, $1 \cdot 10^{-4}$ %	66,7%, 45,8%;
		Ципермитрен	$1 \cdot 10^{-3}$ %, $1 \cdot 10^{-4}$ %	56,5%; 38,1%

Жадвалдан кўришиб турибдики, 2-Аллилфенол эталонга яқин натижани ва 4-аллилнафтол-1 эталондан 10% юқори инсектицидликни намоеън этган. Бирламчи лаборатория таҳлили хулосасига кўра, Г-6 ва Г-7 билан шифрланган 2-Аллилфенол ва 4-аллилнафтол-1 *Callosobruchus maculates* га нисбатан биологик фаолликка эга бўлиб, ўсимликларни зараркундалардан химоя қилишга қўллаш мумкин.

Синтез қилинган моддаларнинг биологик фаоллигини ўрганиш бўйича уларни ўстирувчанлик фаоллигини текшириш натижалари

Буғдойнинг қишки Татьяна навига нисбатан ўстирувчанлик хусусиятини ўрганиш натижаларига кўра 1-Аллил-2-нафтол (Г-3) $1 \cdot 10^{-4}$ %, $1 \cdot 10^{-5}$ % концентрациялари ва 2-Аллилфенол (Г-6) $1 \cdot 10^{-4}$ %, $1 \cdot 10^{-5}$ % концентрациялари биологик фаоллик намоеън қилган ва бирламчи лаборатория таҳлили хулосасига кўра уларни ўсимликларни ўстириш стимулятори сифатида қўллаш мумкин.

7-Жадвал

Буғдойнинг қишки Татьяна нави майсаларининг униб чиқиши ва ўсишига таъсири

Тажриба вариантлари	Меъёрий ишлатиш конц-си, %	Ўсиш энергияси %	Унувчанлик, %	Л-буғдой илдизи, см	Л-буғдой поясининг узунлиги см
Г-3 1-Аллил-2-нафтол	$1 \cdot 10^{-4}$	100	100	5,3±0,4	3,3±0,6
	$1 \cdot 10^{-5}$	100	100	4,3±0,6	2,6±0,5
Г-6 2-Аллилфенол	$1 \cdot 10^{-4}$	100	100	3,8±0,1	2,8±0,4
	$1 \cdot 10^{-5}$	100	100	4,2±0,4	3,1±0,4
Хосил эталон	$1 \cdot 10^{-4}$	100	100	3,8±0,4	2,5±0,6
	$1 \cdot 10^{-5}$	100	100	3,5±0,1	2,4±0,8
Назорат	б/о	60,0	73,3	1,3±0,3	1,3±0,5

Диссертациянинг “Феноллар ва нафтолларни аллил ҳосилалари синтези” деб номланган тўртинчи боби тажрибалар қисми бўлиб унда тадқиқот усуллари, аллилфенил ва аллилнафтил эфирларининг синтези, уларнинг қайта гуруҳланиши, феноллар ва нафтолларни аллиллаш реакциялари ва олинган маҳсулотларнинг кимёвий ўзгаришларини олиб бориш усуллари келтирилган.

ХУЛОСАЛАР

1. Натрий фенолятнинг аллилгалогенидлар билан реакциялари протонли эритувчиларда олиб борилди ва электрофил алмашилиш орқали аллилфенил эфири, диалмашиланган ва изомер маҳсулотлар, протон эритувчиларда эса асосан аллилфеноллар олиш усуллари таклиф этилди.
2. Илк бор фенолни аллилацетат ва аллилэтил эфири билан реакциялари $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ иштирокида олиб борилган ва асосан ароматик ҳалқага С-аллиллаш маҳсулоти - 4-аллилфенол олишнинг самарали усули тавсия этилди.
3. Илк бор фенол, нафтоллар, анизол, 2-нафтилметил эфири, резорциннинг диметил эфири, вератролни аллил спирти, аллилэтил эфири, аллилацетат билан реакцияларида нанотузилишли $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ катализатор қўлланилган ва реакция ароматик ядронинг орто-ҳолатига селектив кетиши имконини берган.
4. Натрий 1-нафтолят ва натрий 2-нафтолятларнинг аллил бромид билан аллиллаш реакциясининг самарали усули ишлаб чиқилган ва юқори унум билан аллил-2-нафтил эфири ва аллил-1-нафтил эфирлари синтез қилинган, олинган бирикмаларнинг қайта гуруҳланиш реакцияларида нанотузилишли $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ катализаторини қўллаш таклиф этилган.
5. Феноллар ва нафтолларни аллиллаш реакциялари темир (III) хлорид кристаллогидрати иштирокида борганда молекулалараро ва нанотузилишли $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ билан қисман ички молекуляр қайта гуруҳланиш орқали ўтиши ва реакция механизмлари таклиф этилган. Нанотузилишли $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ катализатори аллиллаш реакциялари учун тузилиш хоссали промотор сифатида тавсия этилган.
6. Феноллар ва нафтолларни аллиллаш реакцияларида аллилловчи агентлар - аллил бромид, аллил спирт, аллил этил эфири, аллилацетатларнинг турли эритувчилар ва катализаторлар иштирокида аллиллаш реакцияларидаги маҳсулот унумига кўра реакция қобилияти қуйидаги қаторда ортиб бориши кўрсатилган: аллилэтил эфир < аллил спирт < аллил бромид < аллил ацетат
7. Синтез қилинган моддалардан 2-аллилфенол ва 4-аллилнафтол-1ларнинг дуккакли экинлардан мош донхўрагига *Callosobruchus maculatus* га нисбатан юқори биологик фаолликка эга бўлиб, зараркунандаларга қарши инсектицидлик, 1-аллил-2-нафтол, 2-аллилфеноллар эса бошоқли дон экинлари учун ўстирувчанлик хоссали препаратлар олиш имконини берган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.12.2019К.01.03
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

АЗИМОВА ГУЛЬМИРА ЗАЙНИДДИНОВНА

**АЛЛИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА И НАФТОЛА, СВОЙСТВА
АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ**

02.00.03-Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2020

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В 2018.4. PhD/K144.

Диссертация выполнена в Национальном Университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета www.ik-kimyو.nuuz.uz и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziynet.uz.

Научный руководитель: Юлдашева Мухаббат Раззоқбердиевна
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: Абдугафуров Иброхимжон Азизович
доктор химических наук, доцент

Элмуродов Бурхон Жураевич
доктор химических наук, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Ташкентский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится «30» 12 20 20 года в «11⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел: (998 71) 227-12-24; факс: (998 71) 246-53-21, 246-02-24. e-mail: d.gafurova@nuu.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за №182 (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел: (998 71) 227-12-24; факс: (998 71) 246-53-21, 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

Автореферат диссертации разослан «19» 12 20 20 года.

(реестр протокол рассылки №16 от 19 12 2020 года).




Х.Т. Шарипов
Председатель научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор


Д.А. Гафурова
Ученый секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней, д.х.н.


А. К. Абдушукуров
Председатель научного семинара при научном
совете по присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день фенолы и их производные, в том числе синтезированные на основе их аллилирования, широко используются в медицине при приготовлении лекарственных препаратов, в качестве антиоксидантов, пищевых добавок и эссенций в пищевой промышленности, антрактанты-отдушки, гербицидов в сельском хозяйстве. Аллильные производные нафтолов и ароматических полиолов являются физиологически активными веществами и играют особую роль в качестве лекарственных средств, обладающих антибактериальными и антиоксидантными свойствами.

В мире в химической промышленности особое внимание уделяется проведению целенаправленных исследований по аллилированию ароматических соединений, фенолов, нафтолов, полиолов, гетероциклических соединений аллиловым спиртом и его эфирами, аллилгалогенидами, аллилтозилатом, аллилфосфонатами. В частности, получение синтонов, субстратов и катализаторов для физиологически активных веществ; создание препаратов, характеризующихся активностью против туберкулезных палочек и ингибированием циклооксигеназы I и II; средств защиты сельскохозяйственных продуктов и растений и разработка высокоэффективных методов получения таких веществ приобретает важное значение. В связи с этим проводятся научные исследования по проведению реакций аллилирования фенолов и нафтолов в мягких условиях, выбору селективных катализаторов и получению новых эффективных биологически активных соединений.

В нашей стране в последние годы достигнуты значительные результаты в обеспечении взаимозависимости образования и индустриализации, а также производства природных и синтетических органических веществ для аграрного сектора на основе местного сырья. Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан ставит задачи «поднять промышленность на качественно новый уровень, ускорить производство готовой продукции, освоить и усовершенствовать технологии для новых видов продукции путем глубокой переработки местного сырья»³. В связи с этим важное значение имеют научные исследования, направленные на использование новых катализаторов, которые определяют направление реакций; получение аллилнафтиловых эфиров, аллилфенолов и аллилнафтолов; повышение селективности реакций, получение соединений с высокими инсектицидными и фунгицидными свойствами.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан от 10 апреля 2019 года № УП-5707 «О дальнейших мерах по ускоренному развитию фармацевтической отрасли республики в 2019 – 2021 годах», Постановлениях Президента Республики Узбекистан от 12 августа

³ Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «О стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах».

2020 года №ПП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям «химия» и «биология» от 6 ноября 2020 года №ПП-4884 «О дополнительных мерах по дальнейшему совершенствованию системы образования и воспитания», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологии VII «Химическая технология и нанотехнология».

Степень изученности проблемы. Реакция аллилирования фенола является одной из классических реакций органической химии. Реакции аллилирования сначала проводили в отсутствие катализаторов с дальнейшим использованием кислот Льюиса, а в настоящее время – с участием металлокомплексных катализаторов. В частности, проведены научные исследования зарубежными учеными В. Halligudi, Hung-Ming Yang, Biswanath Das, Ramesh Kotikalapudi, Mandala Anitha, Jubaraj B. Baruah, R. Zadnurd по использованию цеолита, амберлиста-15, хлорида цинка, трифлата цезия, меди, хлорида и хлоратов меди, хлоридов висмута и сурьмы в реакциях аллилирования; Jimmy A. van Rijn, Angela den Dunnen, Emile Kuntz, Naofumi Tsukada, Masanari Kimura, Miki Fukasaka, Yuzuki Tada, Christopher A. Discolo, Amit Saha, John Leazer - по использованию металлокомплексов палладия, родия, иридия, индия; Elizabeth M. Sanford, И.М. Рахимова, Б.И.Вороненко, В.М. Котлов, С.С. Вершинин, Gagik Torosyan, Dipakranjan Mal, Thierry Ollevier по перегруппировке аллилфениловых эфиров и извлечению аллилфенолов. В развитие этого направления в нашей стране внесли свой вклад И.П. Цукерваник, С.Г. Мельникова, И.С. Никифорова и Х.С.Тожимухамедов за счёт расширения и обогащения реакций аллилирования анизол, двухатомных фенолов и их сложных эфиров.

До этих исследований реакции аллилирования фенолов и нафтолов сложными эфирами аллилового спирта, перегруппировки аллилфениловых, аллилнафтиловых эфиров систематически не изучались. Данная диссертационная работа посвящена решению проблем по получению аллильных соединений фенолов и нафтолов, которые могут быть использованы в пищевой промышленности, сельском хозяйстве, медицине, фармацевтике, а также в селективном аллилировании фенолов и нафтолов с участием малых количеств нового поколения кислот Льюиса.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование проводилось в рамках плана научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана по фундаментальным исследованиям ОТ-Ф-7-50 «Аллилирование фенолов эфирами аллилового спирта» (2017-2020 гг.) и МУ-ФЗ-20171025169 «Изучение изомеризации аллиловых эфиров нафтолов» (2018-2019 гг.).

Целью диссертации является разработка новых методов осуществление реакций аллилирования фенолов, нафтолов и их функциональных производных определение влияния катализаторов на направление реакции, биологических свойств синтезированных соединений.

Задачи исследования:

определение влияния протонных и апротонных растворителей на направление реакций фенолята натрия с аллилгалогенидами;

определение каталитических свойств $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в реакциях аллилирования фенола аллилацетатом и аллилэтиловым эфиром и применение этого катализатора в реакциях аллилирования замещенных фенолов и нафтолов;

применение наноструктурированных систем $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ в качестве катализаторов в реакциях аллилирования фенола аллилгалогенидами, аллиловым спиртом, аллилацетатом; определение активности и эффективности этого катализатора. Проведение реакций аллилирования замещенных фенолов на основании полученных результатов;

проведение реакции 1-нафтола и 2-нафтола, анизол, 2-нафтилметилового эфира, вератрола и диметилового эфира резорцина с аллилирующими агентами - аллилбромидом, аллиловым спиртом, аллилацетатом в различных средах в присутствии $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$;

сравнение влияния каталитических свойств $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ и гексагидрата хлорида железа (III) на направление реакции;

предложить оптимальные условия путем сравнения результатов реакций и определить влияние мольных соотношений реагентов на выход продукта;

доказать строение органических соединений, полученных в результате проведенных реакции, методами физико-химических исследований и определение областей их применения.

Объектом исследования были: фенол, 1-нафтол, 2-нафтол, анизол, 2-нафтилметилвый эфир, диметилвые эфиры двухатомных фенолов, аллилгалогениды, аллиловый спирт, аллилэтиловый эфир, аллилацетат и продукты, синтезированные на их основе.

Предметом исследования являются С- и О-аллилирование фенолов и нафтолов, электрофильное замещение в ароматическом кольце, реакции изомеризации и аллилирования фенолов, нафтолов и их метаболитов в зависимости от природы катализатора и растворителей, определение физико-химических и биологических свойств продуктов реакций.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы тонкий органический синтез, современные фундаментальные и экспериментальные методы, тонкослойная (ТСХ), колоночная (КХ) и газожидкостная (ГЖХ) хроматография, ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия и биологические методы анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые проведены реакции фенола с аллилирующими агентами в каталитической системах гексагидрат хлорида железа (III) и

наноструктурные $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$, реакции в каталитической системе хлорид железа (III) в основном протекает в положение 4, с наноструктурным $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ – в положении 2 в ароматическом ядра;

впервые проведены реакции изомеризации аллил-2-нафтилового эфира и аллил-1-нафтилового эфира в каталитических системах хлорида железа (III) и наноструктурных $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$, выявлено, что реакция изомеризации протекает в присутствии хлорида железа (III) как межмолекулярная и $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ через внутримолекулярную перегруппировку;

доказано, усиление реакционной способности аллилирующих агентов в ряду <аллиловый спирт <аллилбромид <аллилацетат в реакции аллилирования нафтолов и фенолов в апротонных растворителях в присутствии катализаторов;

использование каталитической системы наноструктурных $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ в реакциях аллилирования позволило проводить их селективно относительно орто-аллилирования и с повышенным выходом продукта, чем при использовании кислот Льюиса, а реакция 2-нафтилметилового эфира с аллиловым спиртом протекает с участием атома углерода C_1 при использовании наноструктурного катализатора $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$;

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

получены О- и С-аллильные продукты с высоким выходом в реакции аллилирования фенола, 1-нафтола, 2-нафтола, 2-нафтилметилового эфира, анизол, вератрола и диметилового эфира резорцина различными аллилирующими агентами;

использован в качестве катализатора кристаллогидрат хлорида железа (III) для получения пара-замещенных аллильных производных при аллилирование фенолов и нафтолов, а для получения орто-замещенного продукта использован нанокатализатор;

выявлено промотирующие свойства наноструктурного катализатора $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ использованного при синтеза орто-замещенных производных обладающих высокой биологической активностью;

определено, синтезированные вещества - 2- и 4-аллилнафтол-1 обладают биологической активностью в отношении четырёхпятистой зерновка *Callosobruchus maculatus*, относящейся к бобовым культурам, проявляют инсектицидные свойства при защите растений от вредителей и 1-аллил-2-нафтол, 2-аллилфенол действуют как стимуляторы роста зерновых культур.

Достоверность полученных результатов исследования обоснована тем, что в исследовании использованы физико-химические методы, такие как хроматография (ТСХ, КХ), ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, хроматомасс-спектрометрия, результаты которых проверены с использованием программы кванто химических расчётов (ChemOffice (MM2)).

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость исследования объясняется тем, что результаты, полученные на основе анализа реакций аллилирования фенола, анизол, 1-нафтола, 2-нафтола, 2-нафтилметилового эфира аллильными производными, используются в целевых синтезах с использованием реакций электрофильного замещения в ароматических соединениях.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что соединения с инсектицидными, бактерицидными и стимулирующими свойствами были получены селективным аллилированием фенола, нафтола и их замещенных с использованием новых катализаторов.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов, полученных вследствие изучения синтеза аллильных производных фенолов и нафтолов:

стандарт организации по синтезу 2-аллилнафтилового эфира, используемого для производства 1-аллил-2-нафтола, обладающего инсектицидными свойствами утвержден агентством “Узстандарт” (Ts 02072392-003:2020 НИИ стандартизации, сертификации и технического регулирования Агентства «Узстандарт» от 18 августа 2020 года). Результаты дали возможность производить инсектициды против вредителей бобовых культур;

2-аллилфенол и аллилфениловый эфир внедрены на Мубарекском газоперерабатывающем заводе в качестве ингибиторов биокоррозии металлических конструкций (Справка Мубарекского газоперерабатывающего завода ОАО «Узбекнефтегаз» от 9 сентября 2020 года №995/G'K-09). Результаты дали возможность улучшить эксплуатационные свойства металлических конструкций и устройств;

методы получения фенилаллиловых эфиров и реакции перегруппировки аллилфениловых эфиров использованы в рамках фундаментального проекта молодых ученых МУ-ФЗ-20171025111 «Научные основы винилирования карбоновых кислот и свойства полученных соединений» (Справка Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан от 11 сентября 2020 года № 89-03-3258.) при проведении винилирования глутаровой кислоты и 2-гидроксиэтана. Результаты дали возможность проводить винилирование карбоновых кислот ацетиленом с высокими выходами.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования обсуждены на 4 международных и 8 республиканских научно-технических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 16 научных работ. Из них 4 научные статьи, в том числе 2 в республиканских и 2 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций (PhD).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 114 страниц⁴.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность темы диссертации, формулируются цель и задачи, объект и предмет исследования, приводится соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике Узбекистан, научная новизна, научная и практическая значимость результатов, надежность, апробации приведенные свидетельство и публикации полученных результатов.

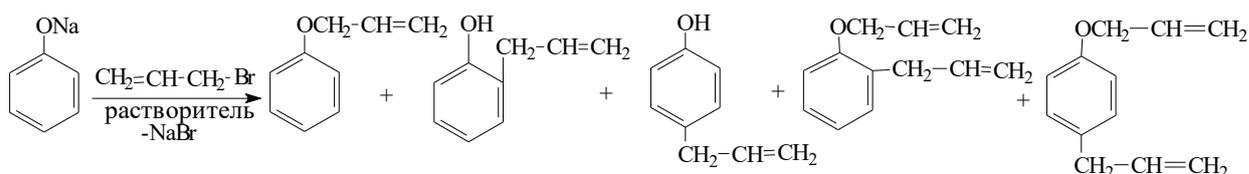
В первой главе диссертации под названием «Синтез, химическая модификация и биологическая активность аллилфенолов и аллилнафтолов» приводится анализ данных по алкилированию, алкенилированию и влиянию природы используемых катализаторов на направление реакций, опубликованных в зарубежной и отечественной литературе. Обобщены данные и сделаны научно-аналитические выводы, на основании которых определены цель, задачи, актуальность и важность диссертации.

Во второй главе диссертации под названием «Результаты реакций аллилирования фенолов и нафтолов» представлены результаты полученных исследований.

Реакции аллилирования фенола. Реакционные центры -С-Н и -О-Н в молекуле фенола позволяют образовывать на его основе С- и О-замещенные продукты с электрофильными реагентами. Реакции О-аллилирования фенола проведены в присутствии спиртов, реакции С-аллилирования - в бензоле и получены соответствующие продукты (88–92%).

Реакции аллилирования фенола и изомеризации аллилфениловых эфиров проводили в мягких условиях в присутствии наноструктурированных катализаторов $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Состав реакционной смеси, полученной при синтезе аллилфениловых эфиров, анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Анализ показал, что выход продуктов синтеза составляет: аллилфенилового эфира 78%, 2-аллилфенола 12 %, 4-аллилфенола 0,6 %, аллил (о-аллил) фенилового эфира 2,4 %, аллил (п-аллил) фенилового эфира соответственно.



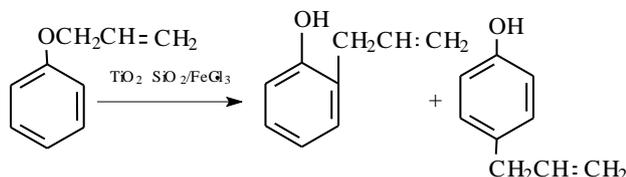
⁴ Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н., и.о.профессора кафедры органической химии химического факультета Таджимухамедову Х.С. и коллективу ИХРВ АН РУз за помощь в подготовке диссертации.

Таблица-1

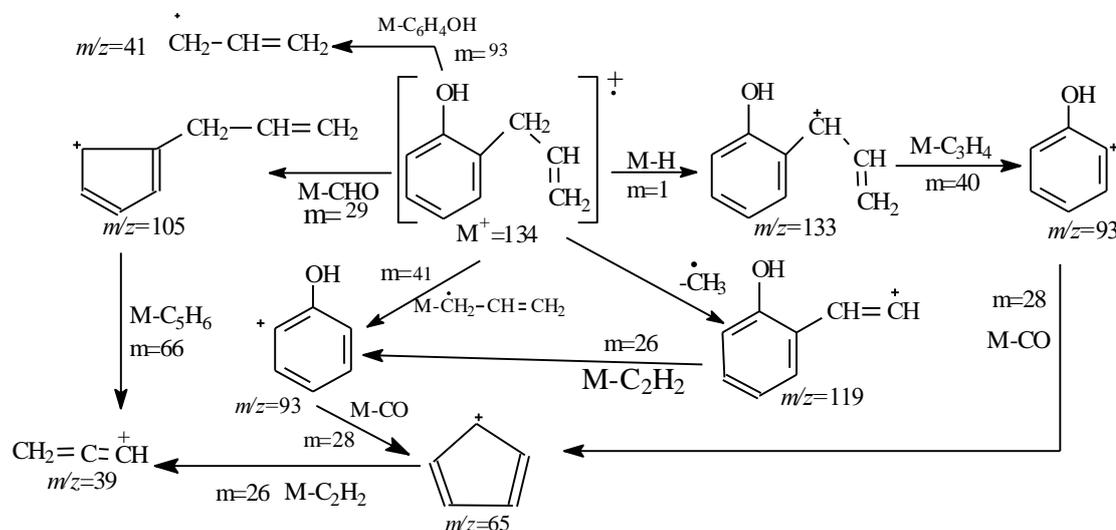
Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа продуктов синтеза аллилфенилового эфира

Пик	Время выхода, мин	Площадь пика	Концентрация, %	Вещество
2	3.571	38101630	3.841253	фенол
3	4.247	777644661	78.399	Аллилфениловый эфир
4	4.784	120396210	12.13786	2-аллилфенол
5	5.042	6015321	0.60644	4-аллилфенол
6	5.324	23825500	2.401991	Аллил(о-аллил) фениловый эфир
7	5.57	20096911	2.026089	Аллил(п-аллил) фениловый эфир

В ходе изомеризации полученного эфира в присутствии катализатора $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ установлено, что в основном образуется о-аллильный продукт - 2-аллилфенол с выходом 56%.



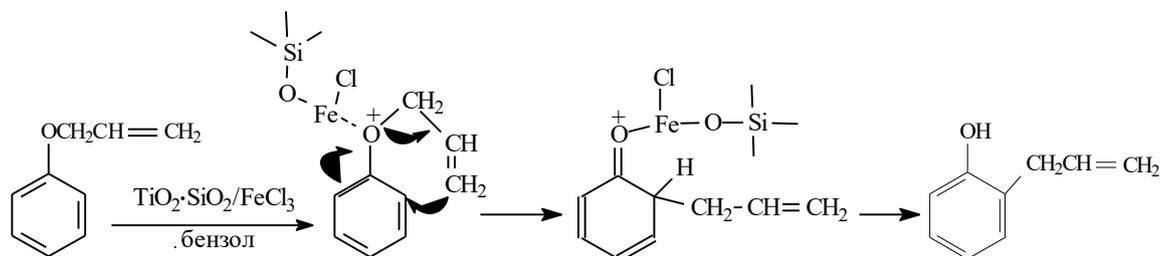
В масс-спектре 2-аллилфенола обнаружено образование молекулярного иона и соответствующих фрагментированных ионов m/z $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$: 134.073165; 134, 133, 119, 115; 105; 93, 77, 79; 65; 41; 39. Процесс образования этих ионов представлен следующей схемой:



В ИК-спектре наблюдались потеря интенсивности колебаний $\nu_{\text{CH}}=3040,88 \text{ см}^{-1}$, орто-замещенного $\delta_{\text{CH}} = 750$ и $1171-1219 \text{ см}^{-1}$, соединенного к ядру $\nu_{\text{C-C}} = 1219.37-1240.15 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{O-CH}_2}=990.49 \text{ см}^{-1} = 990,49 \text{ см}^{-1}$, характерной для $-\text{O-CH}_2$ -группы, и появление $-\text{OH}$ группы в областях $\nu_{\text{O-H}}= 3436,32$ и $\delta_{\text{OH}}=1329,17 \text{ см}^{-1}$ для ароматического кольца в составе 2-аллилфенола. В $^1\text{ЯМР}$ спектрах (400 МГц, C_6D_6 , химическое сдвиге протонов, δ , м.д.) 6.5 и 7.0 д (2H, 3,6-Н, ArH), 6.7 и 6.87 т (2H, 4,5-Н, ArH), 3.2 м (2H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 5 и 5.2 м (2H, $=\text{CH}_2$), 4.05 м (1H, $=\text{CH}$), 5.45 с (1H, $-\text{OH}$). В ^{13}C ЯМР-спектре обнаружены сигналы (100 МГц, C_6D_6 , d, м.д.) метиленовой

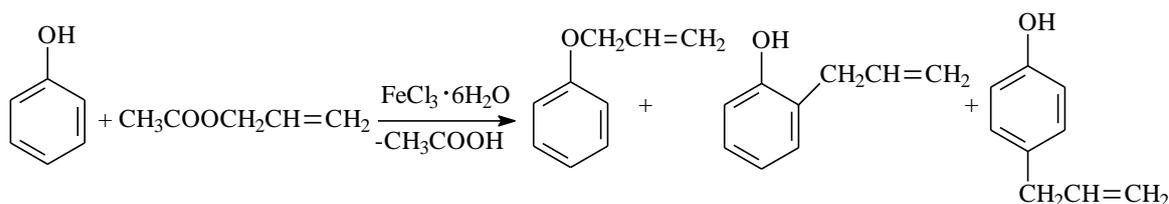
группы в аллильной группе при 35.14, =CH и =CH₂ виниловой группы при 137.19 и 115.45, ароматической группы при 116.15, 121.46, 126.64, 128.22, 131.06, 154.58.

Механизм реакции фенилаллилового эфира в присутствии кислоты Льюиса, импрегнированной на поверхность оксидов металлов, предлагается в виде следующей схемы:



Реакции аллилирования фенола аллилацетатом.

Реагенты для реакций фенола с аллилацетатом в присутствии FeCl₃·6H₂O были использованы в соотношении 5:1:10⁻⁴. При проведении реакции в течение 3-5 часов сначала образуется аллилфениловый эфир. С течением времени он перегруппировывается и переходит в С-аллильный продукт. При этом образуется п-аллилфенол путем межмолекулярной перегруппировки в присутствии катализатора:



Исследование состава полученного продукта с помощью газожидкостной хроматографией выявило присутствие аллилфенилового эфира, 2- и 4-аллилфенолов.

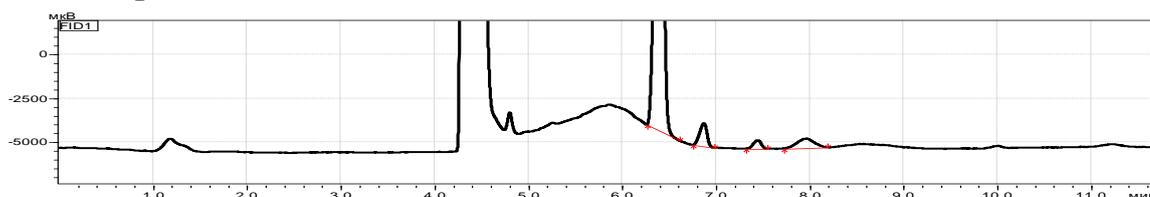


Рисунок-1. Газожидкостная хроматограмма продуктов реакции фенола с аллилацетатом

ГЖХ (исследование на приборе Rxi-624SilMS фирмы Restek США. Условия ГЖХ: длина колонки 30 м с внутренним диаметром 0,25 mmID, температура колонки-200⁰С, температура SPd1-инжектора-220⁰С, температура FID1-220⁰С, V_{N2}=50мл/мин)

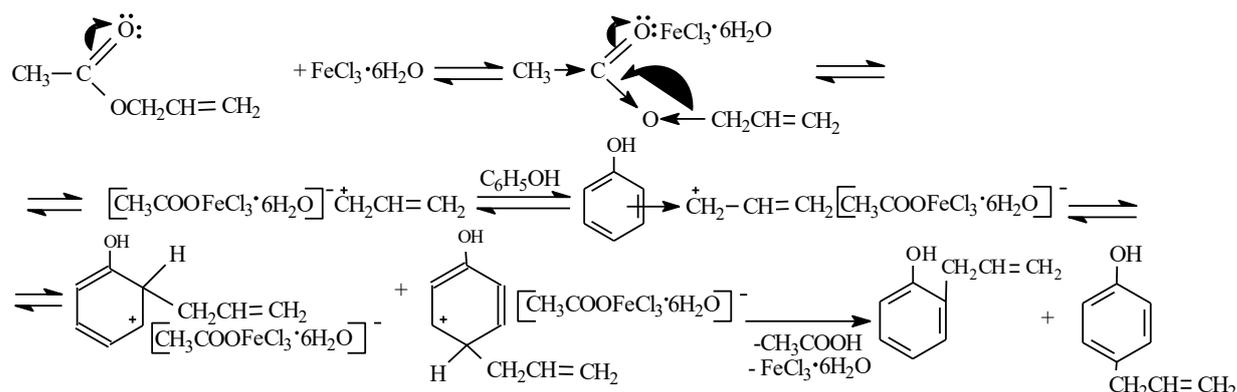
Выявлено, что среди компонентов в смеси изомеров 2- и 4-аллифенолов: аллифениловый эфир - 43,3%; 2-аллилфенол-16,3%; 4-аллилфенол -40,4%

Таблица-2

Результаты газо-жидкостной хроматографии аллилирования фенола продуктами реакции аллилацетата

Пик №	Название	Время выхода, мин	Площадь, см ²	Высота	Площадь, %
1	Фенол	6,411	179874	32576	91,581
2	Аллилфениловый эфир	6,878	7164	1310	3.648
3	2-Аллилфенол	7,449	2692	479	1.371
4	4-Аллилфенол	7,970	6680	529	3.401
Общий			196410	34894	100,000

Механизм реакции аллилирования фенола аллилацетатом в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



Реакции аллилирования фенолов протекают по механизму электрофильного обмена в аренах. Алкилирование ароматического кольца является обратимой реакцией поскольку происходят полиалкилирование и дезалкилирование. В реакции получают большие количества фенола, снижающие степень полиалкилирования.

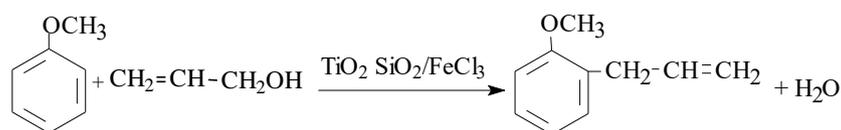
Изучены реакции аллилирования фенолов аллилбромидом, аллиловым спиртом, аллилацетатом, аллилэтиловым эфиром в присутствии катализаторов $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В реакциях с катализатором $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ было замечено, что когда реагенты были получены в эквивалентных пропорциях, полиаллирование не происходило и смола не образовывалась.

Аллилирования анизола аллиловым спиртом в присутствии $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ проводили в различных условиях.

Таблица-3

Условия и результаты реакций аллилирования анизола аллиловым спиртом

Мольное соотн. анизол:аллиловый спирт: катализатор	Тем-ра р-ции, °С	Продолжительность реакции, ч	Полученный продукт	Выход, %	R _f гексан: этилацетат = 5:1
1:1:10 ⁻⁴	100-120	3	2-аллиланизол	10	0.45
1:1:10 ⁻⁴	100-120	6	2-аллиланизол	22	0.45
1:1:2,4·10 ⁻⁴	100-120	3	2-аллиланизол	62	0.45
1:1:2,4·10 ⁻⁴	100-120	6	2-аллиланизол	70	0.45

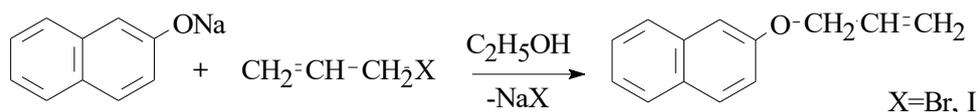


Строение синтезированных продуктов изучено физическими методами исследования. Выявлено образование 2-аллиланизола. Протекание аллилирования анизола при высоких температурах объяснялось его устойчивостью к реакциям электрофильного обмена по сравнению фенолу.

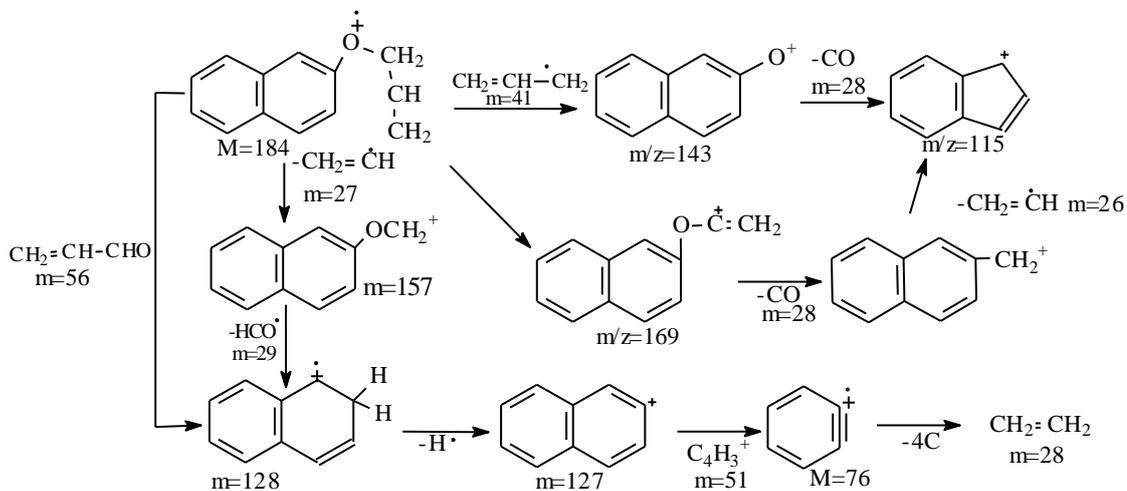
Анализа ИК-спектра 2-аллиланизола (частоты поглощений в см^{-1}): 751, 1172 1496, 1587, 2945, 1599. Сигналы в ^1H ЯМР-спектрах (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 3.24 м (2H, CH_2), 3.81 с (3H, OCH_3), 4.838, 5.00-5.20 д (2H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.884 м (1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.803, 6.82, 7.14, 7.17 (1H, CH в ароматическом ядре), в ^{13}C ЯМР-спектрах (100 МГц, CDCl_3 , d , м.д.) 49, 55.442, 63.913, 114.795, 121.511, 129.271, 130.352, 138.827, 161.004.

Реакции аллилирования 2-нафтола

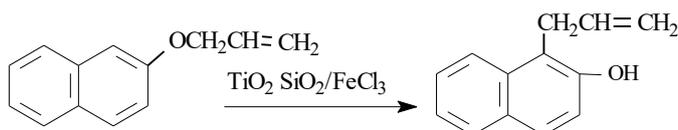
Нафтилаллиловый эфир был синтезирован с высоким выходом реакцией 2-нафталата натрия с аллилбромидом натрия в этиловом спирте, полученного в результате реакции этилата натрия и 2-нафтола;



Результаты хромато-масс-спектрологии полученного 2-нафтилаллилового эфира



Реакция изомеризации полученного эфира и её предлагаемый механизм



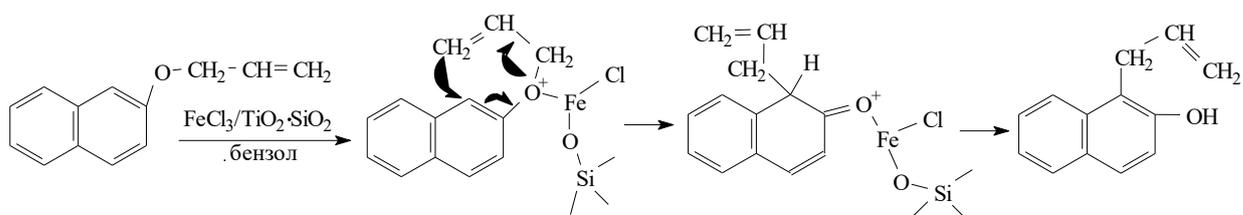


Таблица-4

Условия и полученные результаты аллилирования 2-нафтола различными агентами

Аллилирующий реагент (растворитель)	Катализатор, прод. реакции -3 ч	Полученный продукт	Выход, %
Аллиловый спирт (бензол)	TiO ₂ ·SiO ₂ /FeCl ₃	1-аллил-2-нафтол	35
Аллилэтиловый эфиры (бензол)	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1-аллил-2-нафтол : 2-нафтилаллиловый эфир=3:1	42
Аллилэтиловый эфиры (бензол)	TiO ₂ ·SiO ₂ /FeCl ₃	1-аллил-2-нафтол:2-нафтилаллиловый эфир=3:1	65
Аллилацетат (хлороформ)	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1-аллил-2-нафтол	74
Аллилацетат (бензол)	TiO ₂ ·SiO ₂ /FeCl ₃	1-аллил-2-нафтол	80

В реакциях аллилирования 2-нафтола из-за согласованной ориентации гидроксильной группы и ароматического кольца образуется только 1-аллил-2-нафтол.

При использовании TiO₂·SiO₂/FeCl₃ в качестве катализатора было обнаружено, что 1-аллил-2-нафтол образуется с высокими выходами в реакциях с FeCl₃·6H₂O. Это снижает протекание реакции поляризации в результате адсорбции хлорида железа (III) на поверхности нанокатализатора и образования комплекса с аллилирующим агентом.

Анализ ИК-спектра 1-аллил-2-нафтола (частоты поглощения в см⁻¹ области): валентные колебания ОН группы при 3422, валентные колебания С-Н связи в ароматическом кольце при 3022, валентные колебания С-С связи при 1628, деформационные колебания двойной С=С связи аллильной группы при 812, деформационные колебания метиленовой группы в аллильной группе при 746 см⁻¹. Анализ ¹H ЯМР-спектра: (400 МГц, CDCl₃, химическое смещение протонов, δ, м.д.): обнаружены соответствующие протонам в ароматическом кольце 1-аллил-2-нафтола триплетные сигналы 7.08, 7.32, 7.47, дублетные сигналы при 7.66, 7.78, 7.89, протоны метиленовой группы, связанные с ароматическим кольцом 3.85 (2H) мультиплетные сигналы, мультиплетные сигналы связанной к двойной связи в аллильной группе при 5.05 и 5.10, протоны группы -СН в аллильной группе 6.06, синглетные сигналы протонов ОН группы при 5.13. ¹³C ЯМР спектры (100 МГц, CDCl₃, d, м.д.) 29.3, 116.0, 116.8, 118.0, 123.0, 123.2, 126.5, 128.4, 128.6, 129.5, 133.3, 135.8, 151.2. В хромато-масс-спектре для фрагментированных ионов *m/z* C₁₃H₁₂O: 184.0888; интенсивные пики: 184.0891(M⁺, 100), 170(7), 169(58), 115(45), 63(25), 28(80).

Изученно аллирование 2- и 1-нафтолов. В отличие от 2-нафтола в 1-нафтола наблюдается образование изомеров из-за несогласованной

ориентации. Реакции с $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дают больше 4-замещенных изомеров, тогда как $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ использует больше 2-замещенных изомеров.

Реакции протекают кислотами Льюиса по межмолекулярными, внутримолекулярному механизму с наноструктурными $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$. Взаимодействие 2-нафтилметилового эфира с аллиловым спиртом на катализаторе $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ показало, что продукты образуются в мольном соотношении $1:1:2,4 \cdot 10^{-4}$ бензоле при проведенных реакции в течение 5 часов с выходом 75%.

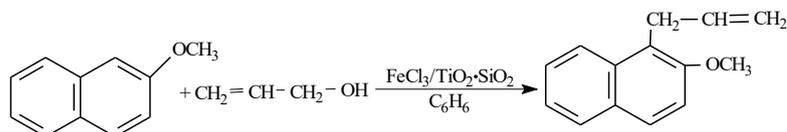


Таблица-5

Реакции 2-нафтилметилового эфира (неролина) с аллиловым спиртом

Мольное соотношение: неролин: аллил спирт: кат-р	Продол. реакции, час	Полученный продукт	Выход, %	R_f , (гексан: этилацетат 5:1)
$1:1:10^{-4}$	3	1-аллил-2-нафтил метил эфири	45	0.93
$1:1:10^{-4}$	4	1-аллил-2-нафтил метил эфири	63	0.93
$1:1:2,4 \cdot 10^{-4}$	5	1-аллил-2-нафтил метил эфири	75	0.93
$1:1:2,4 \cdot 10^{-4}$	6	1-аллил-2-нафтил метил эфири	75	0.93

Аллилирование диметилловых эфиров резорцина и вератрола

Реакции аллилирования диметилловый эфиров резорцина и вератрола аллиловым спиртом в мольном соотношении $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ $1:0.001$ проводили при $100-110^\circ\text{C}$ в течение 9 и 5 часов и получены продукты с выходом 68 и 74% соответственно. Выход продукта диметилового эфира резорцина был ниже, чем выход продукта вератрола, что объясняется размером объема комплексного иона, образованного аллилирующим агентом с катализатором на начальной стадии реакции и атакой молекулы на благоприятное состояние.

По результатам экспериментов установлено, что реакционная способность аллилирующих агентов увеличивается в следующем ряду: аллилэтиловый эфир < аллиловый спирт < аллилгалогениды < аллилацетат.

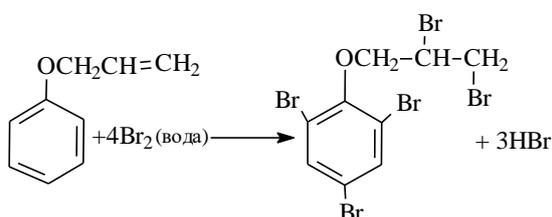
В третьей главе диссертации «Химические и биологические свойства синтезированных соединений» представлены результаты исследования химических и биологических свойств синтезированных соединений.

Химические свойства аллилфенилового эфира, анизолы и 1-аллил-2-нафтола.

Аллилфениловые и аллил-2-нафтиловые эфиры, аллилнафтолы и аллилфенолы являются биологически активными веществами, а также важными промежуточными продуктами в органическом синтезе. В таких соединениях можно проводить реакции электрофильного обмена по ароматическому кольцу, а также электрофильного присоединения по

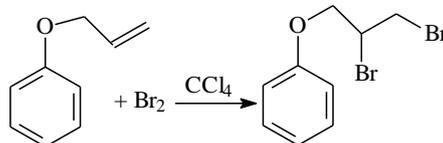
двойной связи. В последующих экспериментах были проведены реакции их бромирования.

Проведена реакция аллилфенилового эфира с бромированной водой. Наблюдено образование белого осадка:

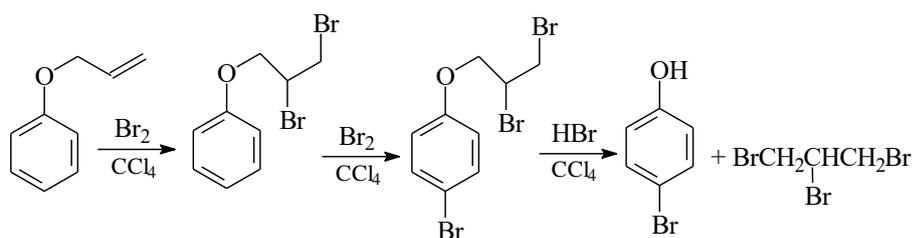


Полученное вещество – 2,4,6-трибром-1-(2,3-дибромпропил)-фенилаллиловый эфир имеет температуру плавления 74-75⁰С, $R_f=0,718$ (гексан:этилацетат:метанол=1:3: 2).

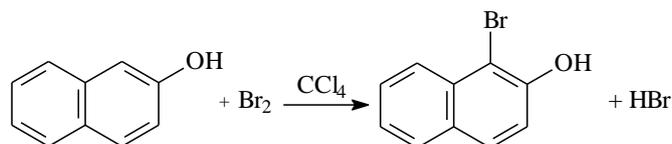
Выявлено образование 2,3-дибромпропилфенилового эфира при реакции аллилфенилового эфира с раствором брома в тетрахлорметане:

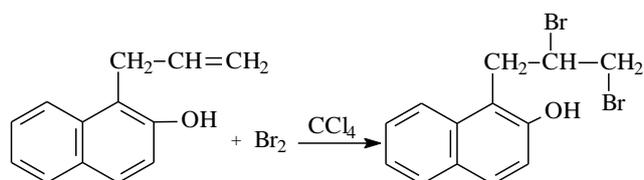


В ИК-спектре полученного вещества частоты поглощения в области обертона ароматического кольца при 1749 см⁻¹ указывают на отсутствие обмена брома в ароматическом кольце, наблюдаются плоские деформационные колебания С-Н связи в монозамещенном ароматическом кольце в области 1153 см⁻¹, плоские валентные колебания С-Br связи в области 667, 553 см⁻¹. наблюдались. Для последующих реакций аллилфениловый эфир и бром получали в мольных соотношениях 1:2, 1:3 и 1:4. В реакциях сначала бром связывается с двойной связью, на следующей стадии - электрофильный обмен ароматического кольца в п-состояние, гидролиз алкилфенилового эфира выделившегося бромистого водорода с образованием 4-бромфенола:



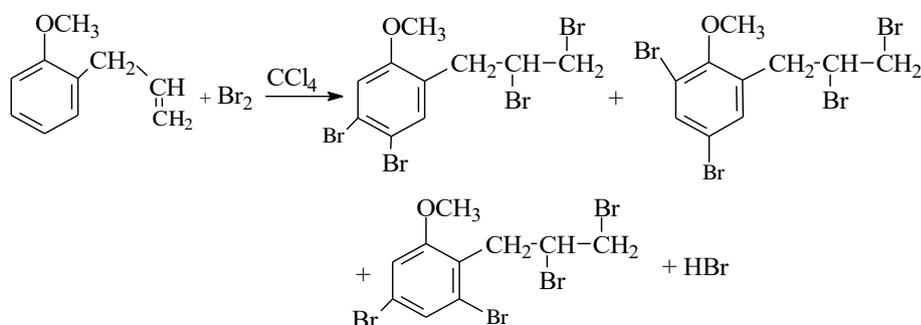
При проведении бромирования в тетрахлорметане наблюдается присоединение по двойной связи в 1-аллил-2-нафтоле и процесс обмена в ароматическом кольце 2-нафтола. Температура плавления полученного 1-(2,3-дибромпропил) -2-нафтола составляет 100-102⁰С.





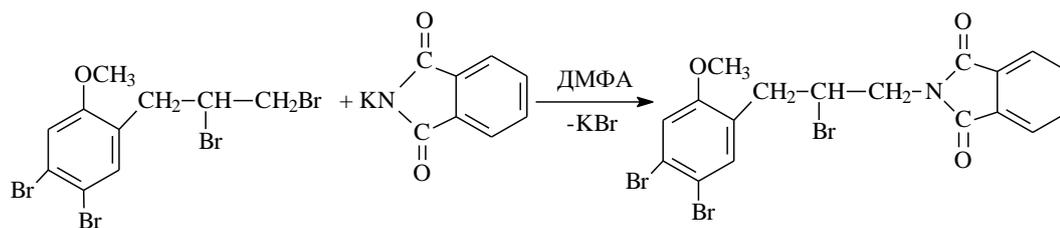
При исследовании структуры обоих веществ ИК-спектроскопически были обнаружены: обертоная область, характерная для 1,2-замещенного ароматического кольца, была обнаружена в 1-бром-2-нафтоле при 1680, 1888,31 см^{-1} и в 1-(2,3-дибромпропил)-2-нафтоле при 1680, 1953,89 см^{-1} , валентные колебания С-Br связи наблюдались 621,08 см^{-1} в 1-(2,3-дибромпропил)-2-нафтоле и при 640,37 см^{-1} в 1-бром-2-нафтоле.

При бромировании 2-аллилизотола наблюдаются реакции как присоединения к двойной связи, так и обмена в ароматическом кольце. Это подтверждалось бурным протеканием реакции и изменением окраски выделившегося бромистого водорода:



В результате образуется смесь изомеров. $R_f = 0,75, 0,33$ и $0,2$ (бензол:метанол=5:1), из-за несогласованной ориентации аллильной и метоксигрупп.

Проводена реакция 1,2-дибром-4-(2,3-дибромпропил)-5-метоксибензола с фталимидом калия в растворителе ДМФА и синтезирован N-(2-бром-3-(4,5-)дибром-2-метоксифенил)пропил)фталимид:



Температура плавления полученного вещества 210-213°C. При ИК-спектроскопическом анализе его структуры наблюдаются: валентные колебания при 3184 см^{-1} и деформационные колебания при 1305,81 см^{-1} имидной группы, обертоная область 1,2,4,5-замещенных ароматического кольца наблюдалось при 1772,58 и 1718,58 см^{-1} , валентные колебания ароматического кольца при 1602,85 см^{-1} , валентные колебания -СН связи в ароматическом кольце при 3061 см^{-1} и деформационные колебания при 1051 см^{-1} .

Таким образом, разработаны методы синтеза целевых галогеналкилфенолов и галогеналкилфениловых эфиров реакцией

бромирования. Определение биологических свойств синтезированных веществ проводилось в отделе Органического синтеза и защита растений Института химии растительных веществ АН РУз, активность инсектицида в отношении четырёхпятнистой зерновки (*Callosobruchus macularis*) из бобовых (инсектицид Ципермитрен в качестве стандарта $1 \cdot 10^{-3}\%$ и $1 \cdot 10^{-4}\%$).

Таблица-6
Активность инсектицида против четырёхпятнистой зерновки (*Callosobruchus macularis*)

№	Шифр	Химическое название	Концентрация	Активность инсектицида
1.	Г-1	Аллилфениловый эфир	$1 \cdot 10^{-3}\%$, $1 \cdot 10^{-4}\%$	21%, 28,6%
2.	Г-2	2-Аллил нафтиловый эфир	$1 \cdot 10^{-3}\%$, $1 \cdot 10^{-4}\%$	30%, 0,5%
3.	Г-3	1-Аллил-2-нафтол	$1 \cdot 10^{-3}\%$, $1 \cdot 10^{-4}\%$	18,2%, 31,6%
4.	Г-4	4-Аллиланизол	$1 \cdot 10^{-3}\%$, $1 \cdot 10^{-4}\%$	23,8%, 25%
5.	Г-5	1-Аллил-2-нафтилметиловый эфир	$1 \cdot 10^{-3}\%$, $1 \cdot 10^{-4}\%$	17,4%, 40,4%
6.	Г-6	2-Аллилфенол	$1 \cdot 10^{-3}\%$, $1 \cdot 10^{-4}\%$	42,8%; 33,3%
7.	Г-7	4-аллил-нафтол-1	$1 \cdot 10^{-3}\%$, $1 \cdot 10^{-4}\%$	66,7%, 45,8%;
		Ципермитрен	$1 \cdot 10^{-3}\%$, $1 \cdot 10^{-4}\%$	56,5%; 38,1%

Как видно из табл., 2-аллилфенол показал результат, близкий к стандарту, а 4-аллилнафтол-1 показал на 10% больше, чем стандарт. Согласно результатам первичного лабораторного анализа 2- и 4-аллилнафтол-1, зашифрованные как Г-6 и Г-7, обладают биологической активностью в отношении макулятов *Callosobruchus* и могут использоваться для защиты растений от вредителей в высоких концентрациях.

Результаты исследования биологической активности синтезированных веществ и их рост-стимулирующей активности

По результатам изучения относительных ростовых свойств пшеницы у озимого сорта Татьяна аллилфенолы 1-аллил-2-нафтол с шифром Г-3 при концентрациях $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-5}\%$ и 2-аллилфенол с шифром Г-6 при концентрациях $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-5}\%$ проявили биологическую активность и по результатам первичного лабораторного анализа могут использоваться в качестве стимуляторов роста растений.

Таблица-7
Влияние пшеницы на всхожесть пшеницы и рост сорта озимая Татьяна.

Варианты эксперимента	Концентрация нормы, %	Энергия роста, %	Прорастание, %	Л-корень пшеницы, см	Л- длина стебля пшеницы, см
Г-3 1-Аллил-2-нафтол	$1 \cdot 10^{-4}$	100	100	5,3±0,4	3,3±0,6
Г-3 1-Аллил-2-нафтол	$1 \cdot 10^{-5}$	100	100	4,3±0,6	2,6±0,5
Г-6 2-Аллилфенол	$1 \cdot 10^{-4}$	100	100	3,8±0,1	2,8±0,4
Г-6 2-Аллилфенол	$1 \cdot 10^{-5}$	100	100	4,2±0,4	3,1±0,4
Эталонный урожай	$1 \cdot 10^{-4}$	100	100	3,8±0,4	2,5±0,6
Эталонный урожай	$1 \cdot 10^{-5}$	100	100	3,5±0,1	2,4±0,8
Контроль	б/о	60,0	73,3	1,3±0,3	1,3±0,5

В четвертой главе диссертации “Синтезы аллильных производных фенолов и нафтолов” описаны методы исследования, синтезы аллилфенилового и аллилнафтилового эфиров, их изомеризация, реакции аллилирования фенолов и нафтолов и методы химических превращений полученных продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены реакции фенолята натрия с аллилгалогенидами в протонных растворителях и предложены способы получения аллилфенилового эфира, дизамещенных и изомерных продуктов электрофильным обменом и преимущественно аллилфенолов в протонных растворителях.

2. Впервые реакции фенола с аллилацетатом и аллилэтиловым эфиром проведены в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и рекомендован эффективный метод получения преимущественно продукта С-аллилирования в ароматическом кольце – 4-аллилфенола.

3. Впервые в реакциях фенола, нафтолов, анизол, 2-нафтилметилового эфира, диметилового эфира резорцина, вератрола с аллиловым спиртом, аллилэтиловым эфиром, аллилацетатом использован наноструктурированный катализатор $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ и выявлена возможность протекания селективной реакции в орто-положении ароматического ядра.

4. Разработан эффективный метод реакции аллилирования 1-нафтолата натрия и 2-нафталата натрия аллилбромидом и синтезированы с высокими выходами аллил-2-нафтиловый эфир и аллил-1-нафтиловый эфир, в реакциях перегруппировки полученных соединений предложено использовать наноструктурный катализатор $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$.

5. Предложены реакции аллилирования фенолов и нафтолов и их механизмы, протекающие в присутствии кристаллогидрата хлорида железа (III) через межмолекулярные перегруппировки, а в присутствии наноструктурного катализатора $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ через частично внутримолекулярную перегруппировку. Наноструктурированный катализатор $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ рекомендован как структурный промотор для реакций аллилирования.

6. Показано, что в реакциях аллилирования фенолов и нафтолов в присутствии различных растворителей и катализаторов реакционная способность аллилирующих агентов увеличивается в следующем порядке: аллилэтиловый эфир < аллиловый спирт < аллилбромид < аллилацетат.

7. Среди синтезированных веществ 2-аллилфенол и 4-аллилнафтол-1 обладают высокой биологической активностью по отношению к четырёхпятнистой зерновке *Callosobruchus maculatus* из бобовых растений и инсектицидными свойствами против вредителей, появилась возможность использовать 1-аллил-2-нафтол и 2-аллилфенолы как препараты-стимуляторы роста зерновых культур.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc.03/30.12.2019K.01.03
IN ACCORDANCE OF ACADEMIC DEGREES
AT THE NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN NAMED AFTER MIRZO
ULUGBEK**

AZIMOVA GULMIRA ZAYNIDDINOVNA

**ALLYLATION OF PHENOLS AND NAPHTHOLS, PROPERTIES OF
ALLYL DERIVATIVES**

02.00.03 – Organic chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
ON CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent – 2020

The title of the doctoral of philosophy (PhD) dissertation has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2018.4.PhD/K144

The dissertation has been prepared at the National University of Uzbekistan.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online www.ik-kimyo.nuuz.uz and on the website of "ZiyoNet" information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisor: **Yuldasheva Mukhabbat**
Doctor of Chemical Sciences, dosent

Official opponents: **Abdugafurov Ibrohim**
Doctor of Chemical Sciences, dotsent

Elmuradov Burkhon
Doctor of Chemical Sciences

Leading organization: Tashkent chemical-technological institute

The defense of the dissertation will take place on «30» 12 2020 in «11⁰⁰» at the meeting of Scientific council DSc.03/30.12.2019K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, Universitetical street, 4. Phone: (998 71) 227-12-24, Fax: (998 71) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:(chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registreded at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under №122 (Address: 100174, Universitetical street, 4. Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (998 71) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on «19» 12 2020 year

Protocol at the register № 16 dated «19» 12 2020 year



Kh. Sharipov
Kh. Sharipov
Chairman of the Scientific Council for
awarding of the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

D. Gafurova
D. Gafurova
Scientific Secretary of the Scientific Council
for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences

A. Abdushukurov
A. Abdushukurov
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of research work is elaboration new methods for the implementation of reactions of allylation of phenols, naphthols and their functional derivatives, determination the effect of catalysts on the direction of the reaction and the biological properties of the obtained compounds.

The objects of the research were: phenol, 1-naphthol, 2-naphthol, anisole, 2-naphthyl methyl ether, dimethyl ethers of dihydric phenols, allyl halides, allyl alcohol, allyl ethyl ether, allyl acetate and products synthesized on their base.

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time reactions of phenol with allylating agents were carried out in the catalytic systems of iron (III) chloride hexahydrate and nanostructured $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{FeCl}_3$, the reactions in the catalytic system iron (III) chloride mainly proceed in position 4, with nanostructured $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{FeCl}_3$ - in position 2 in aromatic ring;

for the first time isomerization reactions of allyl-2-naphthyl ether and allyl-1-naphthyl ether were carried out in catalytic systems of iron (III) chloride and nanostructured $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{FeCl}_3$; it was revealed that the isomerization reaction proceeds in the presence of iron (III) chloride as intermolecular and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{FeCl}_3$ - through intramolecular rearrangement;

it has been shown that the reactivity of allylating agents has increased in the series <allyl alcohol <allyl bromide <allyl acetate at allylation of naphthols and phenols in aprotic solvents in the presence of catalysts;

the use of a nanostructured catalytic system - $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{FeCl}_3$ at allylation reactions made it possible to carry out them selectively with respect to ortho-allylation and with increased product yield than at using Lewis acids, and the reaction of 2-naphthyl methyl ether with allyl alcohol proceeds with the participation of the C1 carbon atom at using nanostructured catalyst $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{FeCl}_3$.

Implementation of research results. Based on the results obtained as a result of studying the synthesis of allyl derivatives of phenols in naphthols:

the standard of the organization for the synthesis of 2-allylnaphthyl ether used for the production of 1-allyl-2-naphthol with insecticidal properties was obtained (Ts 02072392-003: 2020 Scientific Research Institute of Standardization, Certification and Technical Regulation of the Uzstandard Agency dated August 18, 2020). The results made it possible to produce insecticides against pests of legumes;

allylphenol 2 and allylphenyl ether have been tested at the Mubarek Gas Processing Plant as inhibitors of biocorrosion of metal structures (Reference from the Mubarek Gas Processing Plant of Uzbekneftegaz OJSC dated September 9, 2020 No. 995 / G'K-09). The results made it possible to improve the operational properties of metal structures and devices;

methods of obtaining phenylallyl ethers and rearrangement reactions of allyl phenyl ethers were used in the framework of the fundamental project of young scientists MU-FZ-20171025111 "Scientific bases of vinylation of carboxylic acids and properties of the obtained compounds" (Certificate of the Ministry of Higher and Secondary Specialized Education of the Republic of Uzbekistan dated

September 11, 2020 No. 89- 03-3258.) For the vinylation of glutaric acid and 2-hydroxyethane. The results made it possible to carry out vinylation of carboxylic acids with acetylene with high yields.

The structure and scope of the thesis. The thesis consists of introduction, four chapters, conclusion, bibliography and appendix. The volume of the thesis is 114 pages

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Azimova G.Z., Yuldasheve M.R., Tadjimuhamedov Kh.S. Influence of a nanostructural catalyst in the synthesis of allylnaphthols // «Austrian Journal of Technical and Natural Sciences». Austria. -2020. -№ 5-6. P.32-36 (02.00.00, №2)
2. Азимова Г.З., Тожимухамедов Х.С., Юлдашева М.Р. Аллилирование фенола и нафтола аллилацетатом присутствию малых количеств водного хлорида железа (III) // Universum. Химия и биология (электронный научный журнал). Российская Федерация. -2019. -№1 (55), -С 39-42 (02.00.00, №2).
3. Azimova G.Z., Musayev X.B., Tadjimuhamedov Kh.S., Yuldasheva M.R., Ruzimurodov O.N., Akbarov H.I. Influence of nanostructural catalyst in the synthesis of allylphenyl ether and of its isomerization products // Chemistry and chemical technology. Tashkent. -2019. №4. P. 40-45. (02.00.00, №3)
4. Азимова Г.З., Юлдашева М.Р. Гидроксibenзой кислота изомерларини β-гидроксиэтилфталимид билан сульфат кислота ва FeCl₃·6H₂O иштирокида амидоэтиллаш реакциялари // ЎзМУ хабарлари. Тошкент. -2017. -№3/1. 347-349 б. (02.00.00, №12)

II бўлим (II часть; II part)

5. Azimova G.Z., Yuldasheva M.R., Tadjimuhamedov Kh.S. Allylation of methoxybenzene and methoxynaphthalene // Journal of Critical Reviews (JCR). - 2020, -V7, -№12. P.2349-2353
6. Azimova G.Z., Tojjimuhamedov H.S. Allylation of phenols with allylacetate // Materials of international scientific – practical conference for undergraduate and master students “SCIENTIFIC RESEACH IS A TOOL FOR NEW DEVELOPMENT OPPORTUNITIES”. -Shymkent. -2018. -P.129-131
7. Александрова Е.Ю., Таджимухамедов Х.С., Азимова Г.З. Новый метод получения аллилфенола // «Научная мысль XXI века: Результаты фундаментальных и прикладных исследований» -Самара -2018. Стр. 153-156
8. Александрова Е.Ю., Таджимухамедов Х.С., Азимова Г.З. Получение аллилацетата. // «Научная мысль XXI века: Результаты фундаментальных и прикладных исследований». - Самара. - 2018. С.151-153
9. Азимова Г.З., Мухамеджанова З.З., Тожимухамедов Х.С., Қудратов Ғ.Н., Тўраева Х.К. 2-нафтилэфирининг синтези ва унинг изомерланиши // “Замонавий инновация: ацетилен бирикмалари кимёси ва кимёвий технологияси. Нефтькимё. Катализ” халқаро конференция материаллари. – Тошкент. -2018. –Б.307-308.
10. Азимова Г.З., Тожимухамедов Х.С. Фенолни аллилацетат билан аллиллаш // Ёш олимлар тадқиқотларида инновацион ғоялар ва технологияларнинг

ўрни. Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги миқёсида ўтказилган илмий-амалий анжуман материаллари. –Тошкент. -2018. –Б.13-14.

11. Азимова Г.З., Мухамеджанова З.З., Тожимухамедов Х.С., Қудратов Ғ.Н. 2-Нафтолни аллилацетат билан аллиллаш // Н.Т. Туробовнинг 70 йиллик юбилейига бағишланган ХХI-аср Аналитик кимёси: Муаммолари ва ривожланиш истиқболлари илмий-амалий анжумани материаллари. - Тошкент. -2018. –Б.58-59 б.

12. Азимова Г.З., Мухамеджонова З.З., Таджимухамедов Х.С., Қудратов Ғ.Н. Нафтол-2-ни аллиллаш // Тошмухамедов С.О. таваллудининг 80 йиллигига бағишланган Кимёнинг долзарб муаммолари мавзусидаги профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари. - Тошкент. – 2019. –Б.45-46.

13. Зокиров С.О., Таджимухамедов Х.С., Азимова Г.З., Тонготаров М.Н. Нафтол-1-ни аллиллаш // Тошмухамедов С.О. таваллудининг 80 йиллигига бағишланган Кимёнинг долзарб муаммолари мавзусидаги профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари. - Тошкент. -2019. –Б.39-40.

14. Азимова Г.З., Мухамеджанова З.З., Мансуров Д. Анизолни аллил спирти билан селектив аллиллаш // Кимё факультети профессор – ўқитувчилари ва ёш олимлари ўртасида олиб бориладиган анъанавий “Ўзбекистонда кимё фанининг ривожланиши ва истиқболлари” мавзусидаги илмий-амалий анжумани материаллари. -Тошкент. -2020. –Б.59.

15. Азимова Г.З., Мухамеджанова З.З., Мелиева Н. 2-Нафтилметил эфирини $\text{FeCl}_3/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ каталитик системасида аллиллаш // Кимё факультети профессор – ўқитувчилари ва ёш олимлари ўртасида олиб бориладиган анъанавий “Ўзбекистонда кимё фанининг ривожланиши ва истиқболлари” мавзусидаги илмий-амалий анжумани материаллари. -Тошкент. -2020. –Б.60.

16. Азимова Г.З., Тўлаганова М. 3-Хлорфенолни квант-кимёвий ҳисоблаш // Т.М. Бабаев илмий педагогик фаолиятининг 50 йиллигига бағишланган “Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари” мавзусидаги профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари. -Тошкент. - 2020. –Б.274-275.

Автореферат “_____” таҳририяида таҳрирдан ўтказилди.

Босишга рухсат этилди: _____ йил.
Қоғоз бичими 60x84 1/16. Адади __-нуса.
Буюртма №_____

“_____” босмахонасида чоп этилди.
Тошкент ш.