

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.К.01.03.  
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**ЮЛДАШЕВА МУХАББАТ РАЗЗОҚБЕРДИЕВНА**

**АРОМАТИК БИРИКМАЛАРНИ ГИДРОКСИ-, ГАЛОГЕН  
АЛКИЛАМИДЛАР, ИМИДЛАР ВА НИТРИЛЛАР БИЛАН  
АМИДОАЛКИЛЛАШ**

**02.00.03 - Органик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2017 йил**

**Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)**  
**Content of the abstract dissertation of doctoral sciences (DSc)**

**Юлдашева Муhabбат Раззоқбердиевна**

Ароматик бирикмаларни гидрокси-, галоген алкиламидлар,  
имидлар ва нитриллар билан амидоалкиллаш.....3

**Юлдашева Муhabбат Раззоқбердиевна**

Амидоалкилирование ароматических соединений  
гидрокси-, галоген алкиламидами, имидами и нитрилами.....27

**Yuldasheva Mukhabbat**

Amidoalkylation of aromatic compounds  
hydroxy, halogen alkylamides, imides and nitriles.....51

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....55

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.К.01.03. РАҚАМЛИ  
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**Юлдашева Мухаббат Раззоқбердиевна**

**АРОМАТИК БИРИКМАЛАРНИ ГИДРОКСИ-, ГАЛОГЕН  
АЛКИЛАМИДЛАР, ИМИДЛАР ВА НИТРИЛЛАР БИЛАН  
АМИДОАЛКИЛЛАШ**

**02.00.03 - Органик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2017 йил**

**Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2017.1.DSc/K1 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (ik-kimyo.nuu.uz) ҳамда «Ziyouet» Ахборот таълим порталида (www.ziyouet.uz) жойлаштирилган.

**Илмий маслаҳатчи:** **Абдушукуров Анвар Кабирович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:** **Максумова Айтура Ситдиковна**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Бабаев Баҳром Нуриллаевич**  
кимё фанлари доктори

**Хаитбаев Алишер Хамидович**  
кимё фанлари доктори

**Етакчи ташкилот:** **Самарқанд давлат университети**

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017.K.01.03. рақамли Илмий кенгашнинг 2017 йил «\_\_» \_\_\_\_\_ соат \_\_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (+99871) 227-12-24, факс: (+99824) 246-53-21; 246-02-24. E-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№ \_\_ рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (+99871) 246-67-71.

Диссертация автореферати 2017 йил «\_\_» \_\_\_\_\_ куни тарқатилди.

(2017 йил «\_\_» \_\_\_\_\_ даги \_\_\_\_ рақамли реестр баённомаси).

**Х. Т. Шарипов**

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

**Д. А. Гафурова**

Илмий даражалар берувчи  
илмий кенгаш котиби к.ф.д.

**И. А. Абдугафуров**

Илмий даражалар берувчи илмий  
кенгаш қошидаги илмий семинар  
раиси муовини к.ф.д., профессор

## **Кириш (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Бугунги кунда жаҳонда ароматик углеводородлар, феноллар ва уларнинг эфирлари, карбон кислоталар ҳосилалари асосида синтез қилинадиган антибактериал ва анальгетик хоссали бирикмалар фармацевтикада, галоген, гидроксил, метиламино каби фаол гуруҳ тутган бирикмалар қишлоқ хўжалигида фунгицидлар сифатида, ароматик аминобирикмалар лак-бўёқ ва нефт-газ кимёси соҳаларида кенг миқёсида ишлатилиб келинмоқда. Амидоалкиллаш реакциялари ароматик бирикмалар таркибига амино-, алкил-, карбонил- каби фаол гуруҳларни киритишда юқори самарадорликни намоён қилади.

Мамлакатимиз мустақилликка эришгандан буён кимё саноатида маҳаллий хомашёлар асосида янги турдаги маҳсулотлар ишлаб чиқаришга муҳим эътибор қаратилган, жумладан, нефт-газ саноатини ривожлантиришда муайян натижаларга эришилган. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси саноатни сифат жиҳатдан янги босқичга кўтариш, маҳаллий хомашё манбаларини чуқур қайта ишлаб, тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадаллаштириш, янги турдаги маҳсулотлар ва технологияларни ўзлаштиришни кўзда тутди. Бу борада органик синтез асосида нефт-газни қайта ишлаш саноати металл конструкция ва қурилмаларида биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи бактерияларга қарши биоцидларнинг яратилиши муҳим аҳамият касб этади.

Бугунги кунда жаҳон кимё саноатида фтал, малеин ва сирка кислота ҳосилалари билан феноллар, ароматик углеводородлар ва гетероҳалқали бирикмаларни амидоалкиллаш реакциялари орқали мақсадли тадқиқотларни амалга ошириш муҳим бўлиб, бу борада, қуйидаги масалаларга алоҳида эътибор қаратилмоқда: асимметрик синтезлар учун реагентлар, субстратлар ва катализаторлар олиш, иммуностимуляторлар, диабет ва саратонга қарши фаолликка эга бўлган препаратлар яратиш, турли патоген микроорганизмларга қарши бактерицид хоссали бирикмаларни синтез қилиш ва бу препаратларни олишда юқори самара берадиган усулларни ишлаб чиқиш, фаоллашмаган ароматик бирикмалар билан юмшоқ шароитларда электрофил алмашиниш реакцияларини олиб бориш ва реакция селективлигини ошириш, амидометил гуруҳларнинг у ёки бу ҳолатга йўналтирилиш шароитлари ва изомерланиш жараёнларини аниқлаш долзарб вазифалардан ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442-сон «Ўзбекистон Республикаси саноатининг 2011-2015 йилларда ривожланиш истиқболлари тўғрисида»ги, 2013 йил 30 апрелдаги ПҚ-1961-сон «Маҳаллий истеъмол товарларини ишлаб чиқаришни кўпайтириш ва ассортиментини кенгайтириш бўйича кўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»ги Қарорлари, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-

ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

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

**Диссертация бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи<sup>1</sup>.** Амидоалкиллаш реакциялари ёрдамида турли органик бирикмалар таркибига алкиламид гуруҳини киритишга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, Goethe-Universität Frankfurt am Main (Германия), Institute of Organic and Analytical Chemistry (Франция), University of Wisconsin-Madison (АҚШ), Université du Havre Département de Chimie (Франция), Universidad del País Vasco (Испания), Soochow University (Хитой), Органик кимё ва элементорганик бирикмалар кимёси институти (Россия) ҳамда Ўсимлик моддалари кимёси (Ўзбекистон) институтларида олиб борилмоқда.

Ароматик ва гетероҳалқали бирикмаларнинг амидоалкиллаш реакцияларини олиб боришга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: Фридел-Крафтс реакциялари бўйича амидоалкиллаш ёрдамида юмшоқ шароитда индолил-3-метиламинлар олиш усуллари такомиллаштирилган (Institute of Organic and Analytical Chemistry, Франция); супрамолекуляр кимё учун реагентлар ва субстратлар, металл бирикмалари абсорбцияси учун тиомочевина гуруҳи тутган мунчоқсимон полимерлар яратилган (Goethe-Universität Frankfurt am Main, Германия); стереоселектив оксо- ва оксифталидлаш билан стирол ҳосилаларини синтезлаш усуллари ишлаб чиқилган (University of Wisconsin-Madison, АҚШ); 1,4-бензодиоксан ва икки атомли фенолларнинг эфирларига фармакофор гуруҳлар киритишга оид махсус тадқиқотлар амалга оширилиб, тиббиёт соҳаси учун муҳим бўлган дори-дармон воситалари яратилган (Soochow University, Chinese Academy of Sciences, Хитой).

Дунёда органик молекула таркибига  $-CH_2-NH-CO-$  гуруҳини киритиш орқали, йўналтирилган хусусиятга эга бўлган юқори биологик фаол бирикмалар олиш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: турли юқумли касалликлар келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши, ўсма ва диабетга қарши янги дори шакллари яратиш, мавжуд иммуностимуляторлардан фойдаланган ҳолда уларнинг олиниш усуллари такомиллаштириш, ассиметрик синтезлар учун катализаторлар ва ноёб хосса полимер материаллар учун қўшимчалар яратиш ва бу бирикмаларнинг қўлланилиш соҳаларини кенгайтириш.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Республикада ароматик ва гетероҳалқали бирикмаларни амидоалкиллаш реакцияларини олиб бориш

---

<sup>1</sup> Диссертациянинг мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи <http://www.works.doklad.ru>, <http://www.km.ru>, [www.dissercat.com](http://www.dissercat.com), <http://www.dari.kz>, <http://www.fundamental-research.ru> ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

бўйича бир қатор етакчи олимлар илмий изланишлар олиб борганлар, жумладан, Х.М. Шахидоят, А. Ирисбаев, Ч.Ш. Кадиров, Н.П. Абдуллаевлар томонидан о-, м-, п-ацетотолуидин, п-нитроацетанилид, п-ацетоксиацет-анилидларни N-метилолпирролидон, N-метилолпиперидон, N-метилолметил-олкапролактама билан амидометиллаш реакциялари орқали янги фунгицид ва гербицид хоссали бирикмалар олинган.

Хорижда ушбу йўналишда И.Б. Розенцвейг полигалогенальдегид иминлари асосида алкиламидлар; И.В. Ушакова дибромхлорсирка ва трибромсирка кислота имидлари билан аренлар ҳосилаларни ҳамда тиофенни полихлоральдегидлар билан амидоалкиллаш реакциялари асосида инсектицидлар; С. Wilson John, К. Kavallieratos, В.А. Moyer, S. Elshani, S. Chun, В. Amiri-Eliasii асимметрик синтезлар учун катализаторлар; А.А. Боголюбов, Ю.Б. Чудинов, Ю.А. Айзиналар галогеналкиламидлар, халқасида хромофор гуруҳлар тутган ароматик ва гетероциклик бирикмалар; R. Pick, S.Duda-Johner алканбис-аминлар; R. Sonal, В.Л. Kumar фтал кислота ҳосилалари асосида арилалкоксифталимидлар синтез қилиш бўйича илмий изланишлар олиб борганлар.

Ароматик бирикмаларни  $\alpha$ -амидоалкиллаш реакциялари ва реакция натижасида азот тутган бирикмалар олиш усуллари ҳақидаги маълумотлар ҳозирги пайтдаги мавжуд илмий адабиётларда келтирилган, аммо ароматик углеводородлар, икки атомли фенолларнинг эфирлари ва карбон кислоталарни  $\beta$ -гидроксиэтилмалеинимид,  $\beta$ -гидроксиэтилфталимид, боромметил ва бромэтилфталимидлар билан кам миқдордаги Льюис кислоталари иштирокида селектив амидоалкиллаш реакциялари мунтазам ўрганилмаган.

Мазкур диссертация иши ароматик углеводородлар, икки атомли фенолларнинг эфирлари, карбон кислоталар асосида нефть кимёси саноатида, қишлоқ хўжалигида, тиббиётда фойдаланиш мумкин бўлган амидоалкилбирикмалар олиш, шунингдек, кам миқдордаги Льюис кислоталари иштирокида ароматик бирикмаларни селектив амидоалкиллаш каби муаммоларни ечишга йўналтирилган.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф.3.14.2.11.4.1. «Биологик фаол алкилароматик бирикмалар ва уларнинг функционал ҳосилаларини синтез қилиш усуллари ишлаб чиқиш ва реакцияга киришиш қобилятини ўрганиш» (2002-2007 йй.), Ф3-142. «Ароматик ва гетероҳалқали бирикмалар асосида янги биологик фаол моддаларни мақсадли синтези, уларнинг комплекс ҳосил қилиш, ўстирувчи ва антимиқроб қобилятларининг тадқиқоти» (2007-2011 йй.), ЁФ.7.03. «Ароматик бирикмаларнинг этилолимидлар билан протон ва оз миқдордаги апротон кислоталар иштирокида мақсадли синтезлар тадқиқоти» (2011-2013 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳа доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** ароматик бирикмаларни метилол-, этилол-, бромалкил амидлар, имидлар, параформ ва нитриллар билан амидоалкиллаш

реакцияси маҳсулоти унуми ва изомер таркибига турли омилларнинг таъсири ва маҳсулотларнинг қўлланилиш соҳаларини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

бензол, толуол, *o*-, *m*- ва *p*-ксилоллар, этилбензол, изопропилбензол, бутилбензол изомерларини N-метилолфталимид, N-метилолсукцинимид, β-гидроксиэтилфталимид, β-гидроксиэтилмалеинимид билан протон кислоталар иштирокида моно- ва бис-маҳсулотлар олиш усулларини тадқиқ қилиш ва ароматик углеводородларнинг амидоалкиллаш реакцияларидаги нисбий фаоллик қаторини аниқлаш;

танланган ароматик углеводородларнинг алкилимидли ҳосилаларини синтез қилишда кам миқдордаги Льюис кислоталарини - FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> қўллаш ва синтез жараёнинг энг мақбул шароитларни топиш;

икки атомли фенолларнинг эфирларини N-метилолфталимид, N-бромметилфталимид, N-метилолацетамид, N-метилолхлорацетамид, ацетонитрил, бензонитрил ва параформ билан амидометиллаш реакцияларини ўрганиш ва кимёвий реакцияларнинг боришига ҳарорат, реакция давомийлиги, эритувчилар, катализаторлар ва бошланғич моддалар табиати ва моль нисбатлари таъсирларини аниқлаш;

замонавий физик-кимёвий ва назарий тадқиқот усуллари ёрдамида синтез қилинган моддаларнинг тузилишини тадқиқ қилиш ва реакцияларнинг бориш механизмларини таклиф қилиш;

амидоалкилароматик бирикмаларнинг гидролиз реакциялари орқали тегишли аминларни синтез қилиш;

синтез қилинган бирикмалар орасидан юқумли касалликлар ва металллар биокоррозия жараёнларини келтириб чиқарувчи патоген микроорганизмларга қарши биологик фаол моддаларни аниқлаш ва антибактериал препаратлар сифатида амалиётга тадбиқ этиш бўйича таклифлар киритиш.

**Тадқиқотнинг объекти** метил, этил, пропил, бутил радикаллари тутган ароматик углеводородлар, икки атомли феноллар ва уларнинг эфирлари, карбон кислоталар ва амидоалкилловчи реагентлар.

**Тадқиқотнинг предмети** кимёвий ўзгаришлар, C-амидоалкиллаш, O-амидоэтиллаш, ароматик ҳалқада электрофил алмашиниш, изомерланиш ва гидролиз реакциялари.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Тадқиқотлар жараёнида хроматография, ИҚ-, ПМР-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, элемент анализи, рентген тузилиш анализи, компьютер кимёси ҳисоблаш усуллари каби замонавий назарий ва амалий усуллар қўлланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

илк маротаба ароматик бирикмаларнинг галоген алкилимидлар билан кам миқдордаги Льюис кислоталари иштирокида амидоалкиллаш реакциялари фазовий жиҳатдан селектив бориб, битта моно-алмашинган маҳсулот юқори унум билан (90-97%), агар реагент сифатида β-бромэтилфталимид қўлланилса α-алмашинган изомер маҳсулотлар ҳосил бўлиши аниқланган;

ароматик углеводородлар, икки атомли фенолларнинг эфирлари ва карбон кислоталарнинг N-метилолацетамид, N-метилолхлорацетамид, N-метилолфталимид, N-метилолсукцинимид,  $\beta$ -гидроксиэтилфталимид,  $\beta$ -гидроксиэтилмалеинимид, ацетонитрил, бензонитрил ва параформ билан протон кислоталар иштирокидаги реакциялар натижасида йигирмадан ортиқ фаол алкиламид, алкилимид гуруҳлар тутган ҳосилалари синтез қилинган;

o-, m-, p-ксилоллар, нитромезитилен, бензодиоксан-1,4, резорцин ва гидрохиноннинг эфирларини N-метилолфталимид, N-метилолацетамид, N-метилолхлорацетамид,  $\beta$ -гидроксиэтилфталимид, ацетонитрил, бензонитрил ва параформ билан амидометиллаш реакцияларидан *bis*-ҳосилалар синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилган;

метил, бутил ва нитро гуруҳлари тутган ароматик бирикмаларнинг фталимидометил ҳосилаларини ишқорий муҳитда гидролиз қилиш ёрдамида тегишли бензил аминларини олиш усуллари ишлаб чиқилган;

ароматик бирикма молекуласига амидометил ва имидоэтил каби биологик фаол гуруҳларнинг киритилиши натижасида олинган маҳсулотларнинг *St.aureus*, *Candida*, *E.coli*, *Salm.typhi*, *Ps.aeruginosa*, *Xanthomonas malva-cearum*, *Fusarium oxysporum*, *Aspergillus terreus*, *Penicillium sp.*, *Trichoderma harzianum*, *Pseudomonas stutzeri* каби патоген микроорганизмларга қарши бактерицидлик фаолигига эга бўлиши аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

N-(2,5-диметилбензил) фталимид, 4-(N-фталимидометил) толуол, 4-(N- $\beta$ -фталимидоэтил)учламчи бутил бензол ва бромсирка кислотаси фталимидоэтил эфири, 6,7-диацетиламинометилбензодиоксан-1,4 ларнинг бактерицидлик хоссалари аниқланди ва янги антибиотик препаратлар яратиш учун илмий изланишлар олиб бориш тавсия этилди;

нефт-газ саноатида  $\beta$ -фталимидоэтил бензол ҳосилалари металлларда биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши биоингибитор сифатида,  $\beta$ -ацетоксиалкилимид ҳосиласи ғўза ўсимлиги касалликларига қарши фунгицидлик ва бактерицидлик хоссаларини намоён қилиши кўрсатилди;

ароматик углеводородларни амидоалкиллаш реакциялари натижасида 47 янги модда синтез қилинди ва уларнинг бирламчи аминлари олинди.

**Тадқиқот натижаларининг ишончилиги.** Тадқиқот натижаларининг ишончилиги ишда қўлланилган физик-кимёвий усуллар ИҚ-, ПМР-спектроскопия, рентген тузилиш ва элемент анализ, хромато-масс-спектрометриялар ёрдамида исботланиши, спектрал усуллардан олинган натижалар ChemDraw Ultra дастурида текширилиши билан изоҳланади.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти ароматик бирикмаларни гидрокси, галогеналкилимидлар билан протон, кам миқдордаги Льюис кислоталари иштирокида амидоалкиллаш реакцияларининг таҳлили асосида олинган натижалар ушбу йўналишдаги мақсадли синтезларни такомиллаштиришда фойдаланиш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти бензол ҳалқасида электронодонор  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  ва электроноакцептор  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$  гуруҳлари тутган ароматик бирикмалар молекуласига амидометил ва амидоэтил радикалини киритиш орқали юқори биологик фаолликка эга бўлган нефть-газ саноатида металллар биокоррозиясига ва патоген микроорганизмларга қарши маҳаллий биоцидлар яратишга хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Ароматик бирикмаларнинг алкиламидли ва имидли ҳосилалари асосида янги биологик фаол бирикмалар синтези бўйича олинган илмий натижалар асосида:

ароматик углеводородлар ва алмашинган фенол эфирларини кам миқдордаги  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  иштирокида региоселектив амидоалкиллаш усули Ф-3-116 «Фенолларни хлорацетиллаш бўйича фундаментал тадқиқотлар ҳамда О- ва С- ацил маҳсулотлар олишнинг региоселектив усулини ишлаб чиқиш» мавзусидаги фундаментал лойиҳага жорий этилган (Фан ва технологияларни ривожлантиришни мувофиқлаштириш кўмитасининг 2016 йил 17 ноябрдаги ФТК-03-13/815-сон маълумотномаси). Ишлаб чиқилган усул тупроқ патогени бўлган фузариоз касаллигига қарши бактерицидлик хоссаларини намоён қилувчи янги фенолларнинг ҳосилаларини олиш имконини берган;

ароматик бирикмаларнинг амидоэтил ҳосилалари металл қурилмаларининг биокоррозия жараёнига қарши биоингибиторлар сифатида Фарғона нефтни қайта ишлаш заводида синовдан ўтказилган (Фарғона нефтни қайта ишлаш заводининг 2017 йил 18 январдаги 01-ТИ/11-сон маълумотномаси). Синов натижасида нефть-газни қайта ишлаш металл конструкция ва қурилмалари эксплуатацион самарадорлигининг ошишига хизмат қилган;

бромсирка кислотаси фталиמידоэтил эфирини олиш ташкилот стандарти (Ts 02072392-002:2017) «Ўзстандарт» агентлиги томонидан тасдиқланган. Натижада металллар патоген микроорганизмларга қарши биоцид, фунгицид ва бактерицид хоссали препарат ишлаб чиқариш имконияти яратилган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Диссертация ишининг асосий натижалари халқаро «Современные проблемы органической химии, экологии и биотехнологии» (Россия. Луга, 2001); «XVIII Ulusal kimya kongresi. 5-9 Temmuz.» (Kars, 2004); «Актуальные проблемы химия природных соединений» (Тошкент, 2009); «Техническая химия. От теории к практике» (Россия. Перм, 2016) ва республика миқёсидаги «Кимёнинг долзарб муаммолари ва уни ўқитиш услуги» (Қашқадарё, 2013); «Аёллар фан ва таълим тизимида» (Тошкент, ЎзФА 2013); «Табий бирикмалар асосидаги ресурс тежамкор усуллар» (Гулистон, 2013); «Аналитик кимё ва экологиянинг долзарб муаммолари» (Самарқанд, 2013); «Биоорганик кимё муаммолари» (Наманган, 2014) илмий-амалий анжуманларида маъруза кўринишида баён этилган ҳамда апробациядан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши.** Диссертация мавзуси бўйича жами 21 та илмий иш чоп этилган, Ўзбекистон Республикаси Олий

аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 11 та мақола, жумладан 7 таси республика ва 4 таси хорижий журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши.** Диссертация тузилиши кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 205 бетни ташкил этади.

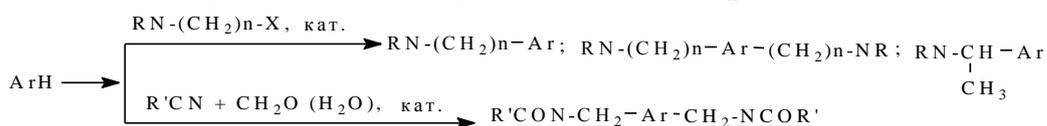
## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

**Кириш** қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект 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 очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Ароматик ва гетероҳалқали бирикмаларни амидоалкиллаш**» деб номланган биринчи бобида электронодонор ва электроноакцептор гуруҳлар тутган ароматик ҳалқани амидоалкиллаш реакциялари шароитлари ва амидоалкилловчи реагент турлари, фталимид ва икки атомли фенолларнинг эфирлари асосида синтез қилинадиган биологик фаол моддалар, уларнинг кимёвий хоссалари ҳамда қўлланилишига оид хорижий ва маҳаллий адабиётлар таҳлили келтирилган.

Диссертациянинг «**Ароматик бирикмаларни С-амидоалкиллаш**» деб номланган иккинчи бобида ароматик углеводородлар ва фенолларнинг эфирларини танланган амидоалкилловчи реагентлар билан амидоалкиллаш реакциялари баён этилган.

Черняк-Айнхорн реакцияси ёрдамида ароматик углеводородлар ва фенолларнинг эфирларини N-метилолфталимид (N-МФИ), β-гидроксиэтилфталимид (β-ГЭФ), N-метилолсукцинимид (N-МСИ), β-гидроксиэтилмалеинимид (β-ГЭМ), N-бромметилфталимид (N-БМФ), β-бромэтилфталимидлар (β-БЭФ), ацетонитрил, бензонитрил ва параформ билан углерод-углерод боғ ҳосил бўлиши билан борадиган амидоалкиллаш реакциялари асосида арилалкилимидлар ва арилалкиламидлар синтез қилинган ҳамда реакциянинг умумий схемаси қуйидагича тақлиф этилган:



Бунда:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2$ ,  $\begin{matrix} \text{CH}-\text{CO} \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{CO} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{matrix}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{ClCH}_2\text{CO}$ ;  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $n=1,2$ ;

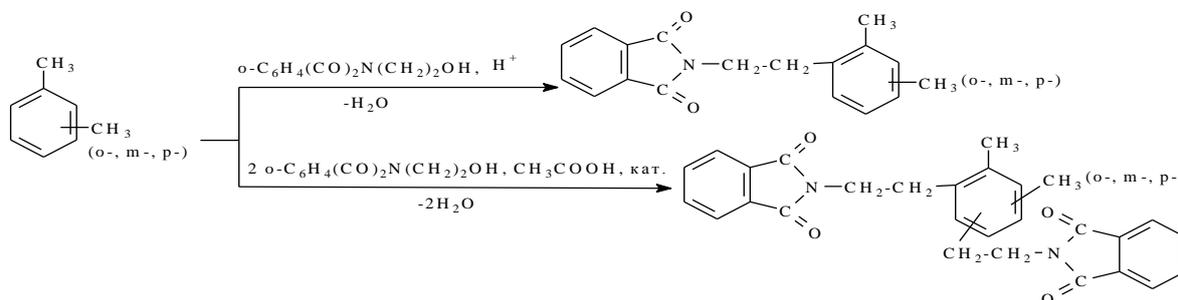
кат.= ПФК,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , КУ-2,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$

X = OH, Br, эритувчилар: бензол, хлороформ, дихлорэтан, тетрахлорметан, ацетон, сирка кислота, изооктан  
ArH = бензол, толуол, этилбензол, о-, м-, п-ксилоллар, бутилбензоллар, мезитилен, нитромезитилен, псевдокумол, динитрофенол, резорцин ва унинг эфирлари, гидрохинон диметилэфири, бензодиоксан-1,4

Бензол ва толуолни N-метилолфталимид (N-МФИ) ва β-гидроксиэтилфталимид (β-ГЭФ) билан протон кислоталар иштирокида

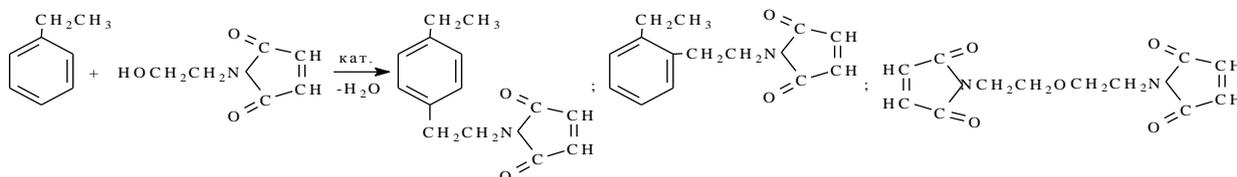
амидоалкиллаш реакцияси натижасида фталимидоалкилбензоллар билан бирга амидоалкилловчи агентнинг оддий эфирлари ҳам ҳосил бўлади ва катализатор миқдорини ошириш оддий эфирнинг ҳосил бўлишини камайтиради. Шунингдек, асослилиги паст бўлган субстратнинг протон кислоталар иштирокида борадиган реакцияларида амидометил маҳсулотлари билан бирга амидометилловчи реагентнинг оддий эфири қандай миқдорда ҳосил бўлиши катализатор турига боғлиқ бўлади. Толуолни N-МФИ билан протон катализаторлар иштирокида амидометиллаш натижасида пара-алмашинган изомер - 4-фталимидометилтолуол ҳосил бўлса, β-ГЭФ билан амидоэтиллаш реакцияси натижасида кам миқдорда 2-фталимидоэтилтолуол (8%) ҳам ҳосил бўлади. Толуолни N-МФИ билан амидометиллаш реакциясида *орто*-изомер ҳосил бўлмаслигининг асосий сабаби, ҳужум қилаётган фталимидометиллол оксоний комплекси ҳосил бўлиши ва ҳажми катта электрофилнинг толуолнинг *орто*-ҳолатига кириши фазовий жиҳатдан қийинлашишидир. β-ГЭФ да эса молекуланинг битта метилен гуруҳи ҳисобига субстратдан узоқлашади ва кам миқдорда *орто*-изомер ҳам ҳосил бўлади. Амидоалкиллаш реакцияларида турли изомерларнинг ҳосил бўлиши фақат ароматик бирикма ва катализатор табиатига боғлиқ бўлмасдан, балки ҳужум қилаётган электрофил реагентнинг ҳажмига ҳам боғлиқ бўлади.

Орто-, мета- ва пара-ксилолларни N-МФИ билан амидометиллашда тегишли моноалмашинган маҳсулот (74-87%) ва сирка кислота эритувчисида β-ГЭФ билан амидоэтиллашда бис-маҳсулотлар (83-88%) ҳосил бўлади.



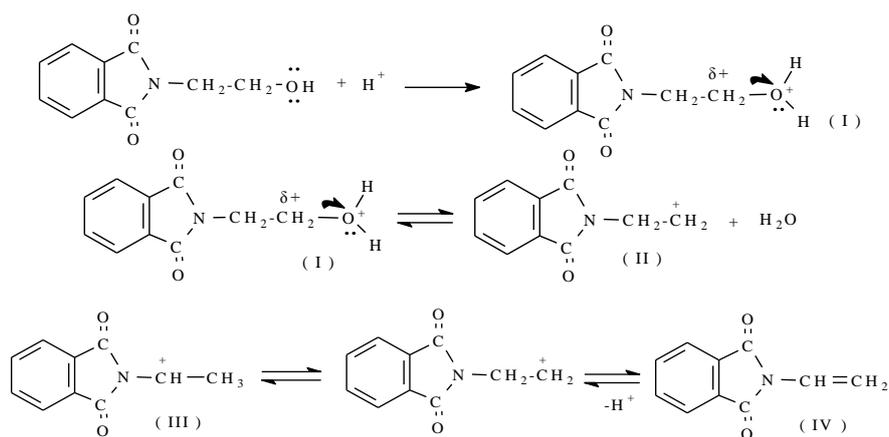
Ксилолларнинг β-ГЭФ билан реакцияларини солиштириш мақсадида, янги амидоалкилловчи реагент β-гидроксиэтилмалеинимид (β-ГЭМ) малеин ангидриди ва моноэтанолламиндан 94% унум билан синтез қилинди. β-Гидроксиэтилмалеинимиднинг ПМР-спектрида гидроксил гуруҳига боғланган метилен гуруҳларидаги иккита водород протонининг триплет сигнали  $\delta = 2,87$  м.у.да (2H, 2CH<sub>2</sub>), азотга боғланган метилен гуруҳи протонларининг триплет сигнали  $\delta = 3,6$  м.у.да (2H, 2CH<sub>2</sub>), кўш боғдаги углерод атомларига боғланган иккита водород протонларининг дублет сигнали  $\delta = 7,82-7,89$  (2H, HC=CH) ва гидроксил гуруҳининг синглет сигнали  $\delta = 5,99$  м.у. (H, -OH) кучсиз соҳаларда кузатилди. ИҚ-спектрда 3448 см<sup>-1</sup> гидроксил гуруҳига хос бўлган деформацион ва валент тебранишлари, 1254, 1067 ва 3230, 3019 см<sup>-1</sup> соҳаларда кўш боғ тутган HC=CH гуруҳининг деформацион ва валент тебранишлари, 1429, 1383, 1346 ва 2966, 2896 см<sup>-1</sup> соҳаларда метилен-CH<sub>2</sub> гуруҳларининг деформацион ва валент тебранишлари, 1719, 1619 см<sup>-1</sup> соҳаларда азотга боғланган карбонил

гурухининг валент тебранишлари борлиги аниқланди. Орто- ва мета-ксилолнинг β-ГЭМ билан реакцияси 120 °С ҳароратда сульфат кислота иштирокида, 6 соат давомида олиб борилганда N-(диметилфенилэтил) малеинимидлар ҳосил бўлади. Субстрат сифатида этил бензол олинганда катализатор турига ва реакцияни олиб бориш шароитига кўра орто- ва пара-алмашинган маҳсулот ёки β-ГЭМнинг оддий эфири ҳосил бўлиши аниқланди:

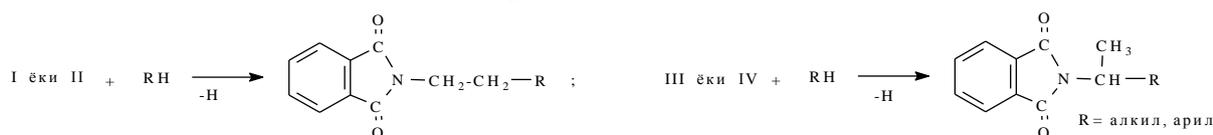


Амидоалкилловчи реагент β-ГЭМ ҳам бирламчи спиртлар каби оддий эфирлар ҳосил қилади. Катализаторнинг кўпроқ миқдорда олиниши реакция натижасида ҳосил бўладиган оддий эфирни парчаланиб туришига ёрдам беради. Ҳароратнинг 115 °С дан оширилиши 4-(N-фталимидометил)-этилбензол унумининг камайишига олиб келади.

Амидоалкилловчи реагент β-ГЭФ ёки β-ГЭМ бирламчи спиртлар каби катализатор таъсирида оксоний комплекс иони ёки карбокатион ҳосил қилиши мумкин:



Реакциянинг қандай оралик босқичлар орқали боришини реакция натижасида ҳосил бўладиган маҳсулотларнинг тузилишига кўра аниқлаш мумкин. Агар, реакция давомида алкил ёки арил гуруҳи β-гидроксиэтилфталимид азот атомига нисбатан β-ҳолатга борса, реакциянинг оксоний комплекс ҳосил қилиш билан бориши, азот атомига нисбатан α-ҳолатга борганда эса, изомеризация жараёни бориб оралик карбокатион ҳосил бўлиши натижасида мос реакция маҳсулоти ҳосил бўлиши кузатилади.



Шунга кўра, биринчи турда борадиган реакция учун катализатор кўп миқдорда олинади. Демак, айтиш мумкинки, концентрланган сульфат кислотада карбокатионнинг барқарорлиги ва электрофиллик хусусияти орасида боғлиқлик бор. Жараёнлар давомида ҳосил бўладиган ион жуфти ёки

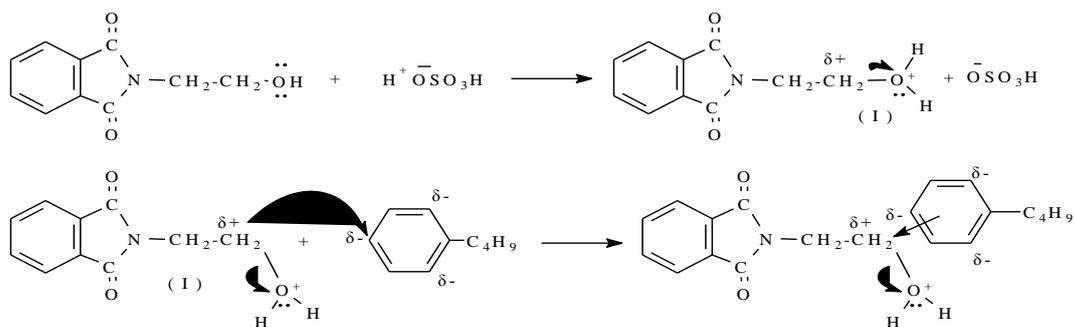
карбокатион асослилик хоссаси турли хил бўлган ароматик бирикмалар билан ҳар хил тезликда реакцияга киришади. Нормалбутил-, изобутил-, учламчибутилбензолларнинг β-ГЭФ билан реакцияси 95-100 °С ҳароратда олиб борилганда 4-(N-β-фталимидоэтил) бутилбензоллар ҳосил бўлади.

1-жадвал

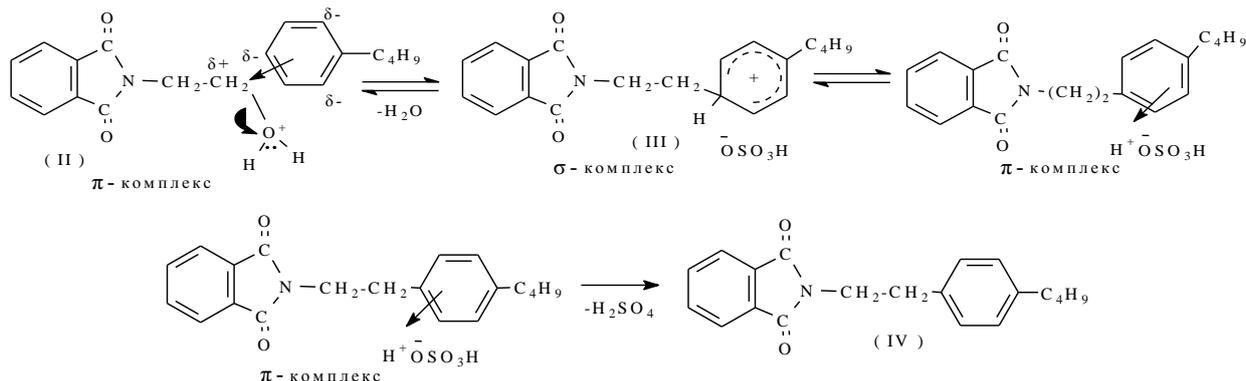
Бензол, толуол, ксилол изомерлари ва этилбензолни гидроксиалкилимидлар билан амидоалкиллаш реакциялари натижалари

№	Суб-г	Агент (эритувчи)	Кат.	Моллар нисбати	Р-я, °С	Модданинг номи, T <sub>суюқ.</sub> °С	Унум %		
1	Бензол	N-МФИ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	85-90	Бензилфталимид, 113-114, Дифталимидометилэфир, 207-208	48, 24		
2			ПФК	3:1:37%			10, 90		
3		β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:1	Фталимидоэтилбензол, 130-133, Дифталимидоэтил эфир, 156-157	24, 68			
4	Толуол	N-МФИ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	4-фталимидометилтолуол, 110-112	40		
5			ПФК	3:1:39%			68		
6			КУ-2	3:1:10%			50		
7		β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	85	2-фталимидоэтилтолуол, 129-132 4-фталимидоэтилтолуол, 143-145	8 45		
8	о-Ксилол	N-МФИ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	N-(2,4-диметилбензил)фталимид, 292-293	71		
9			ПФК	3:1:37%			83		
10			КУ-2	3:1:10%			41		
11		β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-	N-(3,4-диметилфенилэтил)фталимид, 163	74		
12		β-ГЭФ (CH <sub>3</sub> COOH)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:2:3	100	3,5-бис(фталимидоэтил)-1,2-ксилол, 77	84		
13			ПФК	1:2:37%			85		
14		β-ГЭМ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:1	120	N-(3,4-диметилфенилэтил)малеинимид, 172-174	35		
15	м-Ксилол	N-МФИ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	N-(3,4-диметилбензил)фталимид, 300-301	74		
16			ПФК	3:1:37%			90		
17			КУ-2	3:1:10%			45		
18		N-Метиол-сукцинимид	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:6	100	N-(3,4-диметилбензил)малеинимид, 175-178	61		
19		β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	N-(2,4-диметилфенилэтил)фталимид, 153	87		
20		β-ГЭФ (CH <sub>3</sub> COOH)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:2:3			100	2,4-бис(фталимидоэтил)-1,5-ксилол, 80	86
21			ПФК	2:1:37%	88				
22		β-ГЭМ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:3:1	120	N-(2,4-диметилфенилэтил)малеинимид, 192-194	51		
23	п-Ксилол	N-МФИ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	N-(2,5-диметилбензил)фталимид, 295-297	64		
24			ПФК	3:1:37%			70		
25			КУ-2	3:1:10%			38		
26		β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	N-(2,5-диметилфенилэтил)фталимид, 158	74		
27		β-ГЭФ (CH <sub>3</sub> COOH)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:2:3			100	2,5-бис(фталимидоэтил)1,4-ксилол, 74	83
28			ПФК	1:2:37%					85
29	Этилбензол	β-ГЭМ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1:1	80	2-(β-малеинимидоэтил)этилбензол, 4-(β-малеинимидоэтил)этилбензол, 280-282	(6), 38		
30				6:1:3	100		52		
31		β-ГЭМ (бензол)	КУ-2	1:1:14%	80-85	42			
31		β-ГЭМ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4:1:3	120	50			

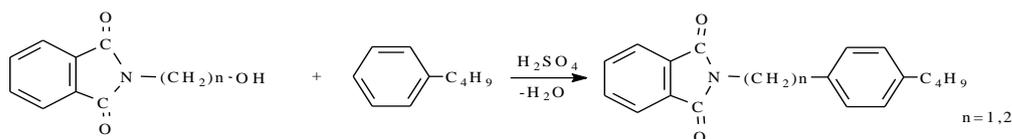
Бу реакцияларнинг йўналишини ҳосил бўлган маҳсулотлар асосида қуйидагича тушунтириш мумкин. Бутил бензоллар билан N-МФИ, β-ГЭФ реакцияларидан N-(фенилалкил)фталимид ҳосил бўлиш схемасини қуйидагича тасвирлаш мумкин. N-МФИ ёки β-ГЭФнинг гидроксил гуруҳини тақсимланмаган электронлар жуфти кучли кислотали муҳитда катализатор протони билан таъсирлашади ва оксоний комплексини ҳосил қилади (I):



Комплекс (I) нинг ҳосил бўлиши метилен гуруҳидаги углерод атоми мусбат заряди қийматининг қисман ортишига олиб келади.



Бу комплекс (I) бутилбензол билан  $\text{S}_E(\text{Ar})_2$  механизмда таъсирлашиши натижасида (II)  $\pi$ - ва (III)  $\sigma$ -комплекслар ҳосил қилиш орқали ароматик ҳалқага электрофил хужум қилади ва синхрон реакция натижасида охири маҳсулот (IV) ҳосил бўлади. Бутилбензолларнинг N-МФИ билан реакциялари хлороформ эритувчисида, сульфат кислота иштирокида  $120\text{--}125^\circ\text{C}$  ҳароратда олиб борилганда 4-(N-фталимидометил)бутилбензоллар ҳосил бўлади. Бутилбензолларни N-МФИ ва  $\beta$ -ГЭФ билан амидоалкиллаш реакциясининг умумий реакция тенгламаси қуйидагича:



Мезитиленни конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  иштирокида амидоэтиллаш реакцияси яхши натижа бермайди. Мезитиленнинг фаоллиги сабабли, сульфат кислота сульфоловчи вазифасини ҳам бажаради ва юқори ҳароратда қўшимча реакциялар боради. Шу сабабли, мезитилен ва псевдокумолни амидоэтиллашда катализатор п-толуолсульфокислотадан (п-ТСК) фойдаланилди. Нитро мезитиленнинг N-метилолфталимид билан реакцияси бирга икки моллар нисбатида фосфат кислота иштирокида  $120^\circ\text{C}$  да олиб борилган реакция натижасида бис-амидометиллаш кетиши аниқланди ва 2,4,6-триметил 3,5-ди-(N-фталимидометил)нитро бензол 65% унум билан ажратиб олинди.

Бундан ҳулоса қилиш мумкинки, агар ароматик ҳалқада фақат кучли йўналтирувчи электронодонор гуруҳлар бўлиб, бензол ҳалқасидаги манфий заряд қиймати ортган бўлса, сульфат кислота каби кучли протон катализаторлар иштирокидаги реакцияларни паст ҳароратда олиб бориш

яхши натижа беради. Шунингдек, ароматик ҳалқада электронодонор гуруҳлар билан бирга ҳалқанинг манфий заряд қийматини камайтирувчи нитрогуруҳ каби электроноакцептор гуруҳ жойлашган бўлса, реакция бориши учун каттикроқ шароит талаб қилинади. Ароматик углеводородлар амидоалкиллаш учун сульфат кислотадан ташқари КУ-2, ПФК, сульфат ва фосфат кислота аралашмасидан, ҳамда толуолсульфоқислоталардан фойдаланиш мумкин.

Бутилбензоллар, мезитилен, нитромезитилен ва псевдокумолни гидроксиалкилимидлар билан амидоалкиллаш реакцияларининг натижалари қуйидаги 2-жадвалда берилди.

2-жадвал

Бутилбензоллар, мезитилен, нитромезитилен ва псевдокумолни гидроксиалкилфталимидлар билан амидоалкиллаш реакциялари натижалари

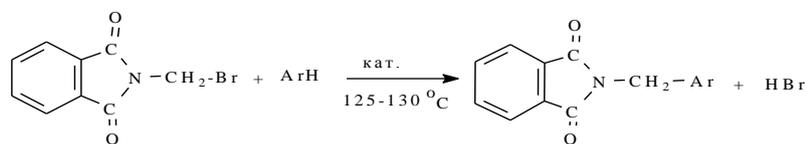
№	Суб-г	Агент (эритувчи)	Кат.	Мол. нисбати	Р-я, °С да	Модданинг номи, T <sub>суюқ</sub> , °С	Ун ум %
1	н-Бутил-бензол	β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	4-(β-фталимидоэтил)нормал бутилбензол, 165-167	68
2	Изобутил бензол	N-МФИ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5:1:3	85-90	4-(фталимидометил)изо бутилбензол, 233-235	67
3		β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5:1:3	95-100	4-(β-фталимидоэтил)изо бутилбензол, 138-140 <sup>0</sup> С	72
4	Учламчи бутил-бензол	N-МФИ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5:1:3	85-90	4-(фталимидометил)учламчи бутилбензол, 204	67
5		β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	4-(β-фталимидоэтил)учламчи бутилбензол, 145-146	61
6		β-ГЭМ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	4-(β-малеинимидоэтил)учламчи бутилбензол	57
7	Мезити-лен	N-МФИ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2:1:3	80-85	N-(2,4,6-триметилбензил)фталимид, 156	65
8		β-ГЭФ (бензол)	п-ТСК	1:0,2:2	85-90	N-(2,4,6-триметилфенилэтил)фталимид, 124-125	78
9	Нитроме зитилен	N-МФИ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:1:3	120	2,4,6-триметил-3,5-ди-(фталимидометил) нитро бензол, 156	65
10		β-ГЭФ (ДМФА)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1:2	120	2,4,6-триметил-3-(β-фталимидоэтил) бензол, 134-135	58
11	Псевдо-кумол	β-ГЭФ	п-ТСК	2:1:1	75-80	N-(2,3,6-триметилфенилэтил)фталимид, 118-119	58

Ароматик бирикмаларни алкиллаш ва ациллаш реакциялари кам миқдордаги металллар ва уларнинг тузлари иштирокида Ўзбекистонлик олимлар – проф. А.Р. Абдурасулева, проф. К.Н. Аҳмедов, проф. А.К. Абдушукуровлар томонидан кенг ўрганилган. Олимлар феноллар ва уларнинг эфирларини алкиллаш ва ациллаш реакцияларини кам миқдордаги FeCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ТСА, ТАА штирокида олиб бориб юқори унум билан маҳсулотлар олишган. Биз ҳам кам миқдордаги катализаторларни амидоалкиллаш реакциясида қўллаш мумкинлигини исботлаш мақсадида о-, м-, п-ксиллар, бутилбензолларни N-бромметилфталимид (N-БМФ) ва β-бромэтилфталимид (β-БЭФ) билан кам миқдордаги металл тузлари ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub> иштирокида амидоалкиллаш реакцияларини ўргандик. Дастлаб, N-МФИнинг гидроксил гуруҳини фосфор (III) бромид ёрдамида бромга алмаштириш реакциялари олиб борилди ва N-бромметилфталимид 98% унум билан олинди.

Ксилол изомерлари, бутилбензоллар ва N-БМФ билан каталитик миқдордаги металл тузлари  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3 \cdot 12H_2O$ ,  $FeCl_3$ ,  $SnCl_2$  иштирокида амидометиллаш реакцияси натижасида ҳосил бўладиган маҳсулотлар 90-96% унумни ташкил қилади. Ксилол изомерларининг N-БМФ билан кам миқдордаги Льюис кислоталари иштирокида амидометиллаш реакцияси селектив бориши натижасида моно маҳсулот ҳосил бўлади.

Кейинги реакциялар бутилбензоллар орасида реакцияга киришиш қобилияти юқориқ бўлган учламчи бутилбензол ва N-БМФ билан  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  иштирокида олиб борилди. Реакция учун реагентлар учламчи бутилбензол, N-БМФ ва катализатор  $3:1:10^{-3}-2,64 \cdot 10^{-2}$  моллар нисбатида олинди. Реакциялар  $125-155^\circ C$  ҳароратда,  $HBr$  ажралиши тугагунча олиб борилди ва моно-маҳсулот – 65-75% унум билан олинди. Иккиламчи бутилбензол билан реакция  $135^\circ C$  ҳароратда олиб борилганда маҳсулот 4-(N-фталимидометил)иккиламчи бутилбензол 72% унум билан ҳосил бўлди. N-БМФ билан нормал бутилбензол реакцияси ҳам  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  иштирокида олиб борилди ва 73% унум билан мономаҳсулот 4-(N-фталимидометил)нормал бутилбензол синтез қилиб олинди.

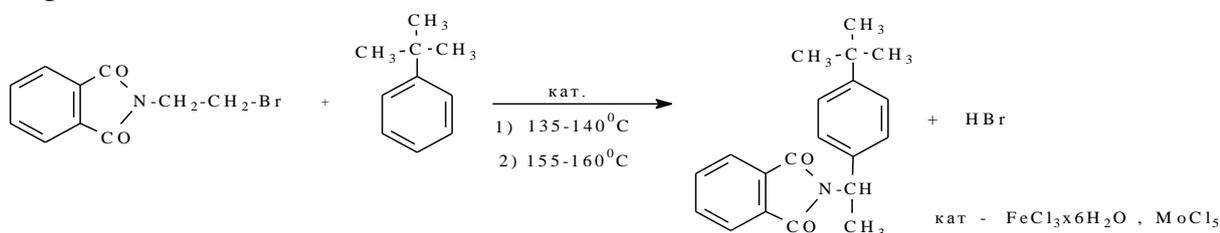
Мезитилен ва псевдокумолни N-БМФ билан  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  катализатори иштирокидаги амидометиллаш реакцияси учун реагентлар  $3:1:2,64 \cdot 10^{-4}$  моллар нисбатида,  $130-140^\circ C$  да олиб борилганда ҳам фақат моно-алмашинган маҳсулотлар- 2-(N-фталимидометил)-1,3,5-триметилбензол - 85%, 2-(N-фталимидометил)-1,4,5-триметилбензол 82% унумлар билан ҳосил бўлади. Ароматик бирикмаларни N-БМФ билан амидометиллаш рақциясининг умумий кўриниши қуйидагича:



кат. =  $FeCl_3$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 12H_2O$ ,  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_2$

ArH = толуол, о-, м-, п-ксилоллар, бутилбензоллар, мезитилен, псевдокумол

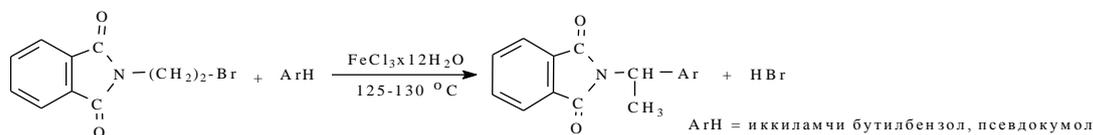
Учламчи бутилбензолни  $\beta$ -БЭФ билан кам миқдордаги Льюис кислоталари иштирокида амидоалкиллаш реакцияси қуйидагича умумий тенглама орқали ифодаланди:



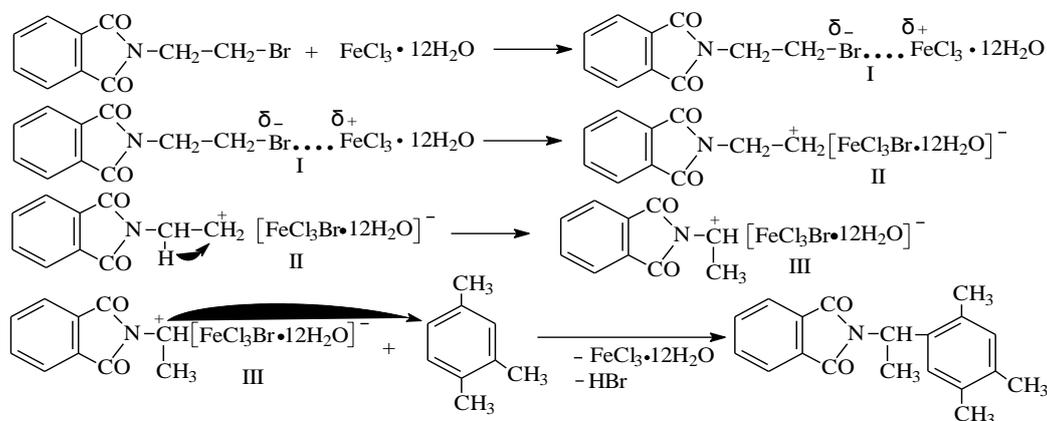
4-( $\alpha$ -Фталимдоэтил) учламчи бутилбензолнинг ИҚ-спектрида ўзига хос ютилиш  $cm^{-1}$  соҳаларида: 1230 1,2-алмашинган ароматик ҳалқанинг; 1169, 1187 1,4- алмашинган ароматик ҳалқанинг ясси деформацион тебранишлари; 712, 721 1,2-алмашинган, 865, 803  $cm^{-1}$  1,4-алмашинган ароматик ҳалқанинг ясси бўлмаган тебранишлари; 1600 ароматик ҳалқа  $C=C$  боғининг тебранишлари; 2912  $-CH_3$  гуруҳининг симметрик валент ва 2948 ассимметрик

валент тебранишлари; 1393, 1355 -CH<sub>3</sub> гуруҳининг симметрик деформацион, 1325 -CH гуруҳининг деформацион ва 1713, 1770 амид боғининг валент тебранишлари кузатилди.

Иккиламчи бутилбензол ва псевдокумолни β-БЭФ билан FeCl<sub>3</sub>•12H<sub>2</sub>O иштирокида амидометиллаш реакцияси натижасида тегишли 4-(α-фталимиδοэтил)иккиламчи бутилбензол ва 2-(α-фталимиδοэтил)-1,4,5-триметилбензол ҳосил бўлиши аниқланди:



Демак, ароматик углеводородлардан ксилол изомерлари, бутилбензоллар, мезитилен ва псевдокумолни N-БМФ билан амидометиллаш реакциялари стереоселектив бориб, моно-алмашинган маҳсулотлар ва β-БЭФ билан амидоэтиллаш реакциясида изомерланишга учраган моно-алмашинган α-фталимиδοэтилбензоллар ҳосил бўлади. Псевдокумолнинг β-БЭФ билан кам миқдордаги катализатор иштирокида амидоэтиллаш реакциясида изомер маҳсулот ҳосил бўлишини қуйидагича тушунтириш мумкин. Псевдокумолни β-БЭФ билан реакцияси ион жуфтларини ҳосил қилиш билан боради. Дастлаб β-БЭФ катализатор билан фазовий ажратилган комплекс ҳосил қилади (I). Комплекс (I) зич ион жуфти (II) га ўтади. Зич ион жуфтида гидрид кўчиш ҳисобига изомерланган радикал тутган ион жуфти (III) ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган комплекс ион (III) билан псевдокумолнинг реакцияси натижасида α-алмашинган маҳсулотлар ҳосил бўлади.

Олиб борилган реакциялар натижалари асосида қуйидагича хулосалар қилиш мумкин, ароматик углеводородлар ва икки атомли фенолларнинг эфирларини гидроксиамидлар ва имидлар билан амидоалкиллаш реакциялари учун ҳозирги пайтгача қўлланилган H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> билан бир қаторда КУ-2 катионити, полифосфат кислота ва толуол сульфокислотадан фойдаланиш мумкин. Ароматик углеводороддан толуол, ксилол ва бутилбензол изомерларини галогеналкилимидлар билан кам миқдордаги FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>•12H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>2</sub> катализаторлари иштирокида амидоалкиллаш мумкин. Ксилол изомерларини N-БМФ билан FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>•12H<sub>2</sub>O катализаторлари иштирокидаги реакцияларида о-, м- ва п-

ксилолларнинг амидометил маҳсулотлари юқори унумлар билан ҳосил бўлади.

3-жадвал

Ксилол изомерлар, бутилбензоллар, мезитилен ва псевдокумолни бромалкилфталимидлар билан кам миқдордаги Льюис кислоталари иштирокида амидоалкиллаш реакциялари

№	Суб-т	Аг-ент	Катализатор (эритувчи)	Моллар нисбати	Р-я, °С да	Модданинг номи, T <sub>свюк.</sub> °С	Унум %
1	Толуол	N-БМФ	FeCl <sub>3</sub> •12H <sub>2</sub> O	6:1:2,64•10 <sup>-4</sup>	90	Бензилфталимид, 114	83
2	o-Ксилол		ZnCl <sub>2</sub>	3 : 1: 7,4•10 <sup>-3</sup>	130-140	N-(3,4-диметилбензил)фталимид, 292-293	91
3			FeCl <sub>3</sub> •12H <sub>2</sub> O	3 : 1: 2,64•10 <sup>-4</sup>	130-140		94
4			FeCl <sub>3</sub> (1,2-дихлорэтан)	3 : 1: 2,64•10 <sup>-4</sup>	95-100		83
5			FeCl <sub>3</sub>	3 : 1: 2,64•10 <sup>-4</sup>	130-140		90
6			SnCl <sub>2</sub>	3 : 1: 2,64•10 <sup>-4</sup>	130-140		58
7	m-Ксилол	N-БМФ	ZnCl <sub>2</sub>	3 : 1: 7,4•10 <sup>-3</sup>	130-140	N-(2,4-диметилбензил)-фталимид, 300-301	90
8			FeCl <sub>3</sub>	3 : 1: 2,64•10 <sup>-4</sup>	130-140		93
9			FeCl <sub>3</sub> •12H <sub>2</sub> O	3 : 1: 2,64•10 <sup>-4</sup>	130-140		95
10			SnCl <sub>2</sub>	3 : 1: 2,64•10 <sup>-4</sup>	130-140		76
11	p-Ксилол	N-БМФ	ZnCl <sub>2</sub>	3 : 1: 7,4•10 <sup>-3</sup>	130-140	N-(2,5-диметилбензил)-фталимид, 295-297	83
12			FeCl <sub>3</sub>	3 : 1: 2,64•10 <sup>-4</sup>	95-100		76
13			FeCl <sub>3</sub> •12H <sub>2</sub> O	3 : 1: 2,64•10 <sup>-4</sup>	95-100		73
14			FeCl <sub>3</sub> •12H <sub>2</sub> O (тетрахлорметан)	3 : 1: 2,64•10 <sup>-4</sup>	130-140		85
15			SnCl <sub>2</sub>	3 : 1: 2,64•10 <sup>-4</sup>	130-140		48
16	n-Б.Б.	β-БЭФ	FeCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	3:1:1•10 <sup>-2</sup>	140-145	4-(α-фталимидоэтил)-нормал бутилбензол, 97	49
17	Иккиламчи Б.Б.	N-БМФ	FeCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	3:1:1•10 <sup>-2</sup>	120-125	N-(4-фталимидометил)-иккиламчи бутилбензол, 209-210	72
18		β-БЭФ	FeCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	3:1:1•10 <sup>-2</sup>	140-145	4-(α-фталимидоэтил)-иккиламчи бутилбензол, 90-91	56
19	Учламчи Б.Б.	N-БМФ	FeCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	3:1:1•10 <sup>-2</sup>	120-125	N-(4-фталимидометил)-учламчи бутилбензол, 204	72
20		β-БЭФ	FeCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	3:1:1•10 <sup>-2</sup>	140-145	4-(α-фталимидоэтил)-учламчи бутилбензол 85-87	62
21		β-БЭФ	MoCl <sub>5</sub>	3:1:1•10 <sup>-2</sup>	140-145		67
22	Мезитилен	N-БМФ	FeCl <sub>3</sub> •12H <sub>2</sub> O	3 : 1: 2,64•10 <sup>-4</sup>	130-140	N-(2,4,6-триметилбензил)фталимид, 280-282	85
23	Псевдокумол	N-БМФ	FeCl <sub>3</sub> •12H <sub>2</sub> O	3,8:1:5,28•10 <sup>-4</sup>	130-140	N-(2,4,6-триметилбензил)фталимид, 278-279	82
24		β-БЭФ	FeCl <sub>3</sub> •12H <sub>2</sub> O	3,8:1:5,28•10 <sup>-4</sup>	130-140	N-(4-α-фталимидоэтил)-2,4,5-триметилбензол, 66	60

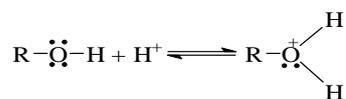
Нормалбутилбензол (н-Б.Б.), иккиламчи бутилбензол (иккиламчи Б.Б.), учламчи бутилбензол (учламчи Б.Б.)

Икки атомли феноллар ва уларнинг эфирларини амидоалкиллаш реакцияларини давом эттириб, биз кейинги ишларимиз учун биринчи гуруҳ ўринбосарлари келишилган ҳолда жойлашган резорцин ва унининг моно-, диметил эфирларини N-МАН, N-МХА билан амидоалкиллаш реакцияларини этил спирти эритмасида олиб бордик. Реакциялар H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> иштирокидаги 15-20<sup>0</sup>С ҳароратда 2 кун давомида олиб борилганда 4,6-диацетаминометил-1,3-диметоксибензол 59%, 4,6-дихлорацетаминометил-1,3-диметоксибензол 64% унумни ташкил қилди. Амидометиллаш учун ацетонитрил, бензонитрил ва параформ катализатор сифатида ПФКдан фойдаланганда 4,6-диацетиламинометил-1,3-диметоксибензолнинг 77%, 4,6-добензоиламинометил-1,3-диметоксибензолнинг 94% унум билан ҳосил бўлиши аниқланди.

Резорциннинг монометил эфирини ацетонитрил ва параформ билан ПФК катализатори иштирокидаги реакциясида эса 4,6-диацетиламинометил-3-метоксифенол 62,5% унум билан ҳосил бўлади. Гидрохиноннинг диметил эфирини амидометиллаш реакцияси реагентлар параформ, бензонитрил, субстратнинг 2:2:1 моллар нисбатида ПФК катализатори иштирокида 90-95<sup>0</sup>С ҳароратда тўрт соат давомида олиб борилганда 2,5-дибензоиламинометил-1,4-диметоксибензол 65% унум билан олинди. Икки атомли фенол эфирларини ацетонитрил, бензонитрил ва параформ билан ПФК катализатори иштирокидаги реакцияларидан юқори унумлар билан диамидометил маҳсулотлар ҳосил бўлади. Реакциянинг бориши, маҳсулотнинг изомер таркиби ва унуми амидоалкилловчи реагентнинг турига ва фаоллигига, субстратнинг тузилишига, катализаторлар табиатига ва реакцияни олиб бориш ҳароратига боғлиқ бўлади.

Диссертациянинг «**Карбон кислоталарни β-гидроксиэтилфталимид билан о-амидоалкиллаш**» деб номланган учинчи бобида ароматик карбон кислоталар - бензой, пара-нитробензой, пара-бромбензой, мета-йодбензой кислоталарни ва алифатик карбон кислоталар сирка, монохлорсирка, монобромсирка, пропион, каприл, адипин ва фосфат кислоталарнинг β-гидроксиэтилфталимид билан этерификация реакциялари таҳлил қилинган.

Адабиёт маълумотларидан бизга маълумки, бензой кислотани ҳона ҳароратида метилолфталимид билан сульфат кислота иштирокида С-амидометиллаш реакцияси боради ва ароматик ҳалқага мета-алмашинган ҳосила- 3-фталимидометилбензой кислота ҳосил бўлади. Лекин, шу шароитда бензол ҳалқасига фталимидоэтил радикалини киритиб бўлмайди ва асосий маҳсулот сифатида β-гидроксиэтилфталимиднинг оддий эфири ҳосил бўлади. Эфир ҳосил бўлиши қайтар жараён бўлганлиги сабабли, реакция мувозанатининг мураккаб эфир ҳосил бўлиш томонга силжишига муҳитдан сувнинг чиқарилиб юборилиши ҳам аҳамиятли бўлади. Карбон кислоталарнинг β-ГЭФ билан реакцияларида минераль кислотани кўп миқдорда ишлатиш спирт кислородининг протонлашишига олиб келади ва спиртнинг нуклеофиллик хоссасини камайтиради:

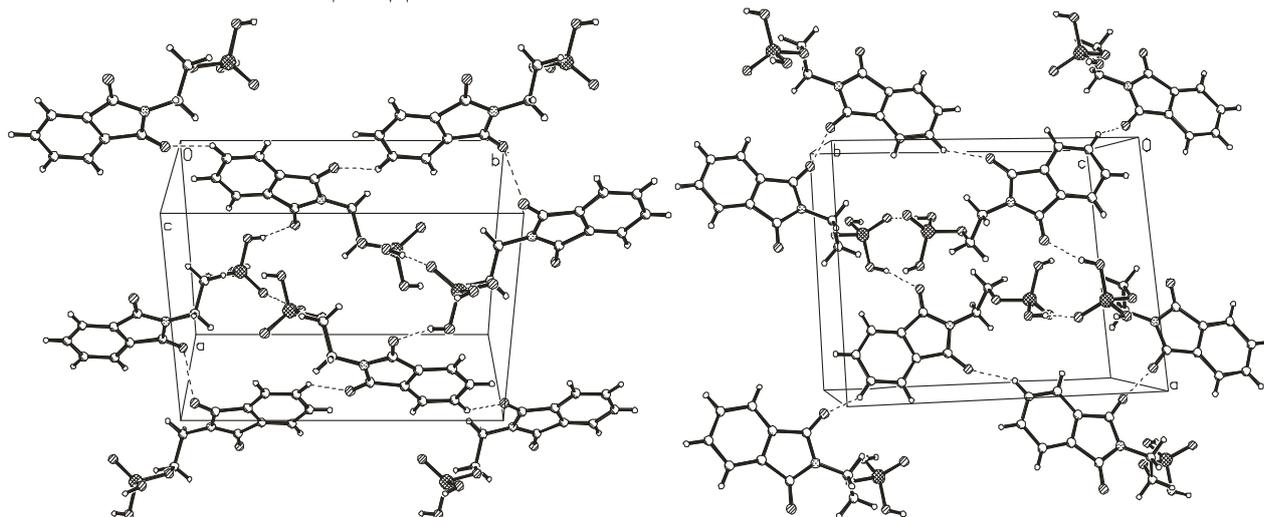


О-Амидоалкиллаш реакциялари бензол эритувчисиди 80 °С ҳароратда ўрганилди ва тегишли мураккаб эфирларни синтез қилиш усуллари аниқланди. Тажрибалар натижасида бензой кислотанинг фталимидоэтил эфири, п-бромбензой кислотанинг фталимидоэтил эфири, м-йодбензой кислотанинг фталимидоэтил эфири, п-нитробензой кислотанинг фталимидоэтил эфири 24-35% унумлар билан, β-ацетоксиэтилфталимид 78%, монохлорсирка, монобромсирка кислоталарнинг фталимидоэтил эфирлари 97-99% , пропион ва каприл кислоталарнинг фталимидоэтил эфири 29-35%, адипин ва олеин кислоталарнинг фталимидоэтил, малеинимидоэтил эфирлари 22-55% унумлар билан синтез қилинди ва бензол ҳалқасида келишилган ҳолатда электронодонор ўринбосар бўлса карбоксил гуруҳи С атомидаги мусбат

заряд қиймати камайиб О-нуклеофил алмашилиш қийинлашиб бориши, ароматик халқада электроноакцептор гуруҳи тутган кислоталарда О-нуклеофил алмашилиш осон бориши илмий асослаб берилди.

Ушбу бобда ароматик углеводородлар, икки атомли фенол эфирлари ва карбон кислоталар асосида синтез қилинган амидоалкил бирикмаларнинг тузилиши ИҚ-, ПМР-спектроскопиялари, рентген тузилиш анализ ва хромато-масс-спектрометри ёрдамида олинган натижалар таҳлил қилинди.

Фосфат кислота фталимидоэтил эфири кисталининг тузилиши рентген анализи орқали ўрганилганда молекулаларнинг қуйидаги ҳолатда жойлашганлиги аниқланди:



1-Расм. Молекула ўрами

4-Жадвал

Фосфат кислота фталимидоэтил эфири кристалининг рентген тузилишини ўрганиш натижасида олинган асосий кристаллографик катталиклари ва характеристикаси

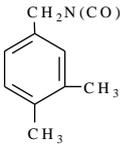
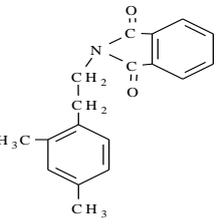
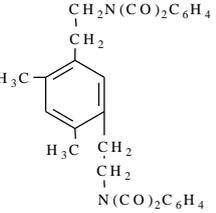
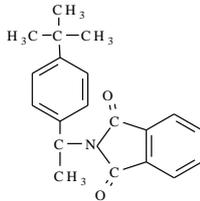
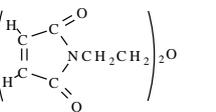
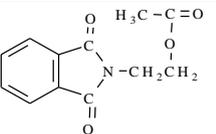
Молекуляр формуласи	$C_{10}H_{10}NO_6P$	$\Gamma$	90.0
$M_r$ /гмол <sup>-1</sup>	271.16	$V, \text{Å}^3$	1124.3(4)
Сингония	Моноклин	$\rho, \text{г/см}^3$	1.602
Температура, К	298(2)	Кристалл ўлчами (мм)	0.40x0.25x0.25
Тўлқин узунлиги	1.54184	Сканирлаш майдони $2\theta$	$4.19 \leq \theta \leq 75.77^\circ$
Фазовий гуруҳлар	$P 2_1/c$	$\mu_{\text{exp}} (\text{см}^{-1})$	2.413
$Z$	4	Аксланиш сони	2259
$a, \text{Å}$	10.947(2)	$I > 2\sigma(I)$ билан аксланиш сони	1943
$b, \text{Å}$	13.651(3)	$R_1 (I > 2\sigma(I))$ ва умумий)	0.0397 (0.0455)
$c, \text{Å}$	7.814(2)	$WR_2$	0.1102 (0.1151)
$A$	90.0	$S$	1.049
$\beta$	105.67(3)	Электрон зичлигининг Фаркловчи чўкки ( $e\text{Å}^{-3}$ )	0.277 и $-0.338$

Бензол гомологларининг фталимидометил гуруҳи тутган ҳосилаларидан хромато-масс-спектрометрида бўлакли ионларнинг ҳосил бўлиши асосан қайта гуруҳланиш орқали нейтрал молекулалар  $CO$ ,  $HCN$  нинг, фталимидоэтил гуруҳи тутган ҳосилалардан эса  $CO$ ,  $HCN$  лардан ташқари ацетилен ва этилен молекулаларининг ажраб чиқиши билан боради. Бўлакли ионлар ҳосил бўлишининг охириги босқичларида асосан  $C_6H_4NCH_2^+$ ,  $C_6H_4N^+$  бўлакли ионларнинг ва ундан  $C_6H_7^+$  ионининг ҳосил бўлиши билан

парчаланиш тугайди. Баъзи ҳолларда  $\text{HNCCN}^+$  каби массаси кичик бўлган бўлакли ион ҳосил бўлиши мумкин.

5-жадвал

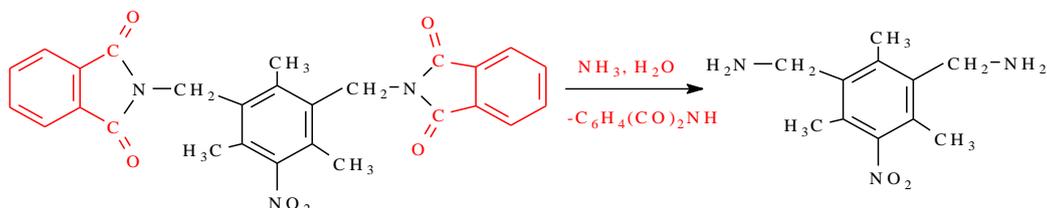
Баъзи арилалкилимидларнинг хромато-масс-спектрометри ва ИҚ-, ПМР-спектрлари натижалари

Модда	Ионлар m/z		$\delta$ , м.у		$\text{cm}^{-1}$
	236	209, 105, 77	CH <sub>2</sub>	4-	789, 720 (1,2-Ar), 873, 860 (Ar), 1600, 1520 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ , ArH), 3050, 3020 ( $\nu\text{C}-\text{H}$ , ArH), 1700, 1769 (-N-CO-), 2853 ( $\nu\text{sCH}_2$ ), 2920 ( $\nu\text{asCH}_2$ ), 1470 ( $\delta\text{CH}_2$ ).
	174	160, 104, 77; 148, 133, 105, 77	ArH	4,6 д 6,5- 7,3 м	
	264	207, 130, 77	CH <sub>2</sub>	4,6 с	725 (1,2-Ar), 837 (1,2,4-Ar), 1612, 1542 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ , ArH), 3080 ( $\nu\text{C}-\text{H}$ , ArH), 1710, 1766 ( $\delta\text{N}-\text{CO}$ -), 2980 ( $\nu\text{asCH}_3$ ), 2883 ( $\nu\text{sCH}_3$ ), 1440 ( $\delta\text{asCH}_3$ ), 1388 ( $\delta\text{sCH}_3$ ), 2920 ( $\nu\text{asCH}_2$ ), 2850 ( $\nu\text{sCH}_2$ ), 1473 ( $\delta\text{CH}_2$ )
	207	131, 130, 77	CH <sub>3</sub>	2,2 с	
	105	77	ArH	7 с, 7,8 м	
	260	130, 75, 40; 183, 40	CH <sub>2</sub>	3,75- 4,2 т	784, 740 (1,2-Ar, $\delta\text{C}-\text{H}$ ), 883, 868, 857 (1,2,4-Ar, $\delta\text{C}-\text{H}$ ), 1615, 1599 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ , ArH), 3066, 3007 ( $\nu\text{C}-\text{H}$ , ArH), 1774, 1713 ( $\delta\text{N}-\text{CO}$ -), 2964 ( $\nu\text{asCH}_3$ ), 2900 ( $\nu\text{sCH}_3$ ), 1448 ( $\delta\text{asCH}_3$ ), 1362 ( $\delta\text{sCH}_3$ ), 2947 ( $\nu\text{asCH}_2$ ), 2845 ( $\nu\text{sCH}_2$ ), 1467 ( $\delta\text{CH}_2$ )
	160	105, 104, 77	CH <sub>3</sub>	2,5 с	
	146	104, 76	ArH	7,7 с	
	119	91, 77		7,85 д	
	278	251, 98; 208, 77; 174	CH <sub>2</sub>	3,71- 3,82 т	784, 720 (1,2-Ar, $\delta\text{C}-\text{H}$ ), 877 (1,3,4,5-Ar, $\delta\text{C}-\text{H}$ ), 1619 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ , ArH), 3060, 3020 ( $\nu\text{C}-\text{H}$ , ArH), 1738 ( $\delta\text{N}-\text{CO}$ -), 2983 ( $\nu\text{asCH}_3$ ), 2950 ( $\nu\text{sCH}_3$ ), 1462 ( $\delta\text{asCH}_3$ ), 1371 ( $\delta\text{sCH}_3$ ), 2896 ( $\nu\text{asCH}_2$ ), 2850 ( $\nu\text{sCH}_2$ ), 1430 ( $\delta\text{CH}_2$ )
	263	247, 147		4,18 т	
	224	209, 105, 77;	CH <sub>3</sub>	1,82 с	
	217	187	ArH	7,78- 7,85 м	
	173	160, 148, 132			
	307	174, 160, 133, 117, 76, 57, 43	CH	4,55 м	712, 721 (1,2-Ar, $\delta\text{C}-\text{H}$ ), 865, 803 (1,4-Ar, $\delta\text{C}-\text{H}$ ), 1600 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ , ArH), 3060, 3020 ( $\nu\text{C}-\text{H}$ , ArH), 1713, 1700 ( $\delta\text{N}-\text{CO}$ -), 2948 ( $\nu\text{asCH}_3$ ), 2912 ( $\nu\text{sCH}_3$ ), 1393 ( $\delta\text{asCH}_3$ ), 1355 ( $\delta\text{sCH}_3$ ), 11325 ( $\delta\text{CH}$ )
	174	160, 148, 133, 104, 77, 50	ArH	1,21 с 3,25 с 7,23- 8,05 м	
	264	140, 124	CH <sub>2</sub>	2,87 т	1231, 1275 ( $\delta\text{HC}=\text{C}-\text{H}$ ), 2536 ( $\nu\text{HC}=\text{CH}$ ), 1740 (-N-CO-), 2930, 2850 ( $\nu\text{CH}_2$ ), 1445 ( $\delta\text{CH}_2$ )
	124	110, 98, 82, 54	HC	3,6 т 7,82-с	
	189	77	CH <sub>2</sub>	3,8 т	722 (1,2-Ar, $\delta\text{C}-\text{H}$ ), 1612 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ , ArH), 3090 ( $\nu\text{C}-\text{H}$ , ArH), 1715, 1700 ( $\delta\text{CO}-\text{NH}$ -), 3460 ( $\nu\text{CO}-\text{NH}$ -), 1392 ( $\delta\text{CH}_3$ ), 2938 ( $\nu\text{asCH}_3$ ), 2872 ( $\nu\text{asCH}_2$ ), 1425 ( $\delta\text{asCH}_2$ ), 1466 ( $\delta\text{sCH}_2$ )
	173	160, 132, 104, 77	CH <sub>3</sub>	4,25 т 1,8 с	
	87	71, 59, 43	ArH	7,75 м	

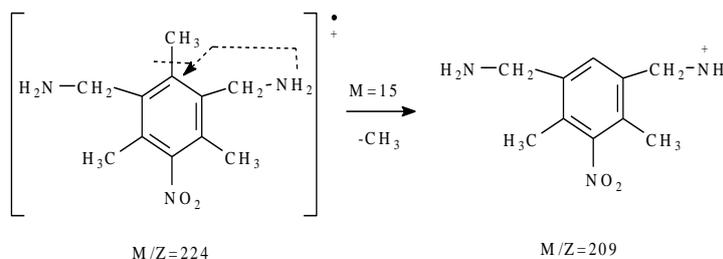
Диссертациянинг «Арилалкиламинлар синтези ва ароматик амидоалкил ҳосилаларининг мумкин бўлган қўлланилиш соҳалари» деб номланган тўртинчи бобида арилалкиламинлар синтези ва арилалкилимидларнинг қўлланилиш соҳалари ҳақидаги маълумотлар келтирилган.

Ароматик бирикмаларни амидоалкиллаш реакциялари натижасида ҳосил бўлган 4-(N-фталимидометил)-1,3-диметилбензол, 2-(N-фтал-

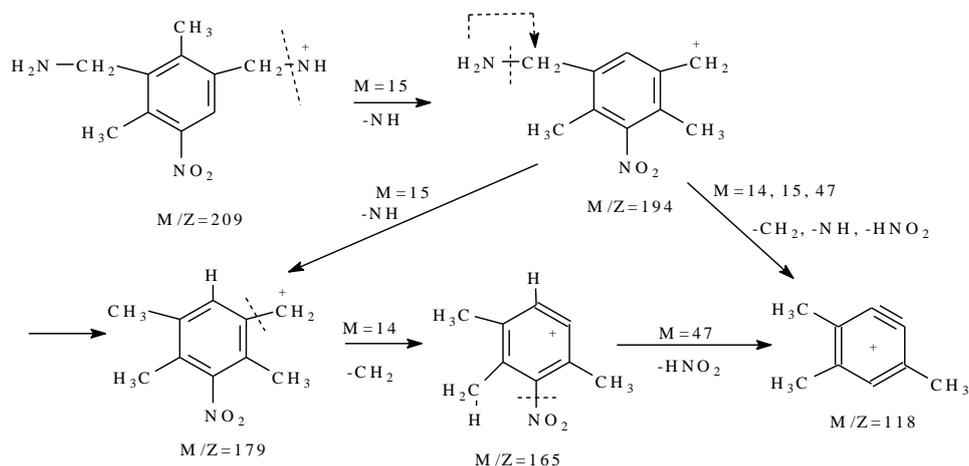
имидометил)-1,4-диметилбензолларни, 4-(N-фталимидометил) 4-учламчи бутилбензол ва 2,6-бис-(N-фталимидометил)-1,3,5-триметил-4-нитробензолнинг калий гидроксид ва аммиакнинг сувли эритмасида гидролизи ўрганилди ва 93-98% унумлар билан арилалкиламинлар олинди. 2,6-бис-(N-фталимидометил)-1,3,5-триметил-4-нитробензол 25%-ли аммиакли сув ёрдамида гидролиз қилинганда тегишли диамин 98% унум билан ҳосил бўлиши, реакция учун аммиак мол миқдорда олинганлиги сабабли арилалкиламин билан бирга фталимид ҳосил бўлиши аниқланди:



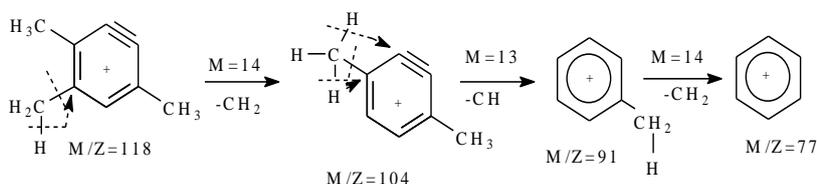
1,3,5-Триметил-2,6-ди-(аминометил)-4-нитробензолнинг хромато-масс-спектрометрини куйидагича таҳлил қилинди: 25.802-минутда  $m/z=224$  молекуляр иони намоён бўлади ва молекуляр иондан  $m/z=209$  га тенг бўлган бўлакли ион ҳосил бўлади:



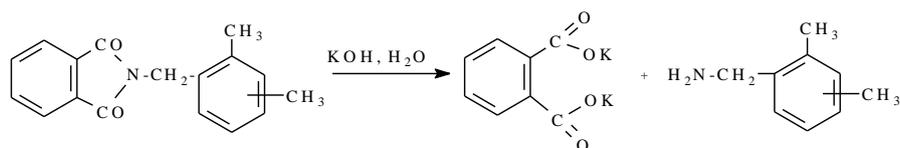
$m/z=209$  га тенг бўлган ион кетма кетликда метин, амин ва нитритларнинг ҳосил бўлиб парчаланишидан бир нечта бўлакли ионларни ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган бўлакли ионлар миқдорининг асосий қисми  $m/z=118$  бўлган ионга тўғри келади ва бу ион ҳам навбатдаги ионларга парчаланadi:

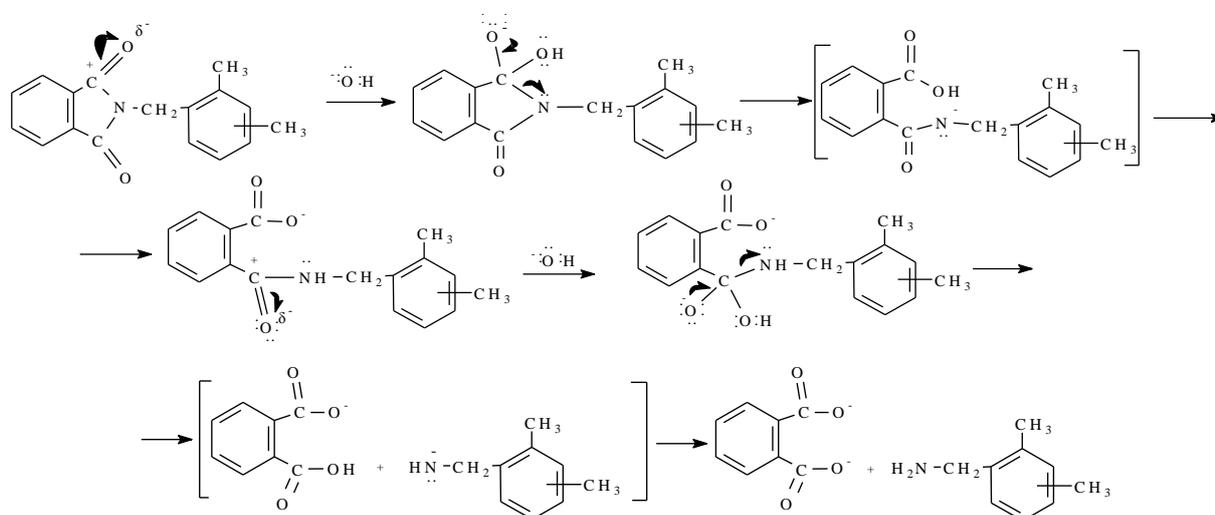


Фталимидометилксиллоларнинг калий гидроксид иштирокида гидролиз реакцияси тенгламаси қуйидаги умумий тенглама орқали боради:



Гидролизлаш учун аммиакдан фойдаланилса фтал кислотанинг амиди ҳосил бўлади, лекин бу амид тез парчаланиб фталимид ёки фтал кислота ҳосил бўлади. Фталимид ҳосилаларидан 1,3,5-триметил-2,6-диаминометил-4-нитробензол, 2,4-диметилбензиламин, 2,5-бензиламин синтез қилиш натижасида фталимид ва фтал кислота ҳосил бўлиши олинган аммиакнинг миқдорига боғлиқ бўлади.

Арилалкиламинлар ҳосил бўлиш реакцияси механизми қуйидагича таклиф қилинди:



Дастлаб, гидроксил гуруҳи карбонил гуруҳига бирикишидан углерод азот боғи узилади. Ўз навбатида кучли мусбат зарядланган иккинчи карбонил гуруҳиган гидроксил гуруҳининг ҳужуми осонлашади ва электрон булутининг қайта тақсимланишидан углерод азот боғи узилади.

Тошкент тиббиёт академияси микробиология кафедрасида, ЎЗР ФА ЎМКИ Фитотоксикология лабораториясида ва ЎЗР ФА Микробиология институти олимлари ҳамкорлигида синтез қилинган янги моддаларнинг биологик фаоллиги ўрганилди. Ароматик бирикмаларни амидоалкиллаш реакциялари натижасида синтез қилинган баъзи янги моддаларнинг касалхона ичи юқумли касалликларини - ичак инфекциялари, замбуруғли ва коккли касалликларни келтириб чиқарувчи грамманфий *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, *Pseudomonas aeruginosa* ва граммусбат *Staphylococcus aureus*, *Candida* бактерияларга қарши, ҳамда ғўза ўсимлигининг патоген микроорганизмлари *Xanthomonas malvacearum*, *Fusarium oxysporum* микроорганизмларига бактерицидлик ва бактериостатик фаоллиги аниқланди.

Синтез қилинган янги моддаларнинг металлар биокоррозиясини келтириб чиқарувчи *Pseudomonas*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*

бактериялар ва замбуғларнинг ўсиши ва ривожланишига қарши фаоллиги аниқланди ва ўрганилган моддаларнинг нефт-газ саноатида металллар биокоррозиясини келтириб чиқарувчи микоорганизмларга қарши қўллаш мумкинлиги кўрсатилди.

Диссертациянинг «Тажриба қисм» деб номланган бешинчи бобида тадқиқотни олиб бориш учун зарур кимёвий бирикмалар синтези, ароматик углеводородларни С-амидоалкиллаш усуллари ва ҳосил бўлган бирикмалардан бирламчи аминлар синтези, карбон кислоталарни О-амидоэтиллаш реакцияларини ўтказиш усуллари келтирилган.

## ХУЛОСАЛАР

1. Ароматик углеводородлар - бензол, толуол, ксилол изомерлари, бутилбензоллар ва мезитиленининг N-метилолфталимид билан протон кислоталар иштирокида амидометиллаш реакцияларида углеводородларнинг реакцияга киришиш қобилияти қуйидаги қатор бўйича ортиб бориши кўрсатилди: бензол < толуол < бутилбензоллар < *n*-ксилол < *o*-ксилол < *m*-ксилол < мезитилен

2. Ароматик бирикмаларни N-бромметилфталимид билан кам миқдордаги FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> катализаторлари иштирокида селектив амидометиллаш бориши аниқланди ва субстратнинг реакцияга киришиш қобилиятдан қатъий назар юқори унумлар (95-97%) билан моно-алмашинган амидометил маҳсулотлар олиш усуллари таклиф қилинди.

3. Бензолни β-гидроксиэтилимидлар билан амидоэтиллаш реакцияларида асосий маҳсулотдан ташқари β-гидроксиалкилимидларнинг оддий эфирлари ҳосил бўлиши, толуол ва этилбензолни β-гидроксиэтилимидлар билан амидоэтиллаш реакцияларида пара-алмашинган маҳсулот билан бирга кам миқдорда орто-алмашинган ҳосилалари ҳам ҳосил бўлиши, бензодиоксан-1,4, нитромезитилен ва ксилол изомерларини амидоэтиллашда катализатор сифатида полифосфат кислотадан фойдаланилганда бис-маҳсулотлар ҳосил бўлади.

4. Бензодиоксан-1,4, мезитилен, псевдокумол ва изомер бутилбензолларни β-бромэтилфталимид билан кам миқдордаги FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O иштирокидаги амидоалкиллаш реакцияси натижасида α-фталимидоэтилбензоллар синтез қилинди. Таклиф қилинган реакция механизми ёрдамида α-фталимидоэтилбензоллар ҳосил бўлишида β-бромэтилфталимиднинг металл тузлари билан ҳосил қиладиган ион комплексидаги мусбат заряднинг кўчиши муҳим омил эканлиги кўрсатилди.

5. Резорциннинг моно-, резорцин ва гидрохиноннинг диметил эфирларини N-метилолацетамид, N-метилолхлорацетамид, ацетонитрил, бензонитрил ва параформ билан протон кислоталар иштирокида амидометиллаш реакциялари натижасида диалмашинган ҳосилаларини синтез қилишнинг препаратив усуллари ишлаб чиқилади.

6. Ароматик карбон кислоталар- бензой, п-нитробензой, п-бромбензой, м-йодбензой кислоталарни ва алифатик карбон кислоталар сирка, монохлорсирка, монобромсирка, пропион, каприл, адипин кислоталарни О-амидоэтиллаш натижасида тегишли мураккаб эфирларни синтез қилганда монохлорсирка, монобромсирка кислоталарнинг фталимидоэтил эфирлари 97-99% унум билан ҳосил бўлиши кўрсатилди.

7. Учламчи бутилбензол, нитромезитилен, мета- ва пара-ксилолларни амидоалкиллаш реакциялари асосида синтез қилинган бирикмаларни ишқорий муҳитдаги гидролиз қилиш орқали тегишли бензиламинларни- 2,4-диметилбензиламин, 2,5-диметилбензиламин, 4-учламчибутилбензиламин, 2,4,6-триметил-5,3-диаминометилнитробензолни олиш усули таклиф қилинди.

8. Ароматик бирикмаларни амидоалкиллаш реакциялари натижасида синтез қилинган баъзи янги моддаларнинг касалхона ичи юқумли касалликларини - ичак инфекциялари, замбуруғли ва коккли касалликларни келтириб чиқарувчи грамманфий ва граммубат бактерияларга қарши бактерицидлик ва бактериостатик фаоллиги аниқланди.

9. Синтез қилинган янги препаратлар- 4-(N-фталимидоэтил)учламчи бутилбензол, монобромсирка кислотаси фталимидоэтилэфири нефть ва нефть маҳсулотларини қайта ишлаш саноатида металл конструкция ва қурилмаларида биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши фаоллик намоён қилиши кўрсатилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ  
УЧЕННЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc 27.06.2017.К.01.03. ПРИ  
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**ЮЛДАШЕВА МУХАББАТ РАЗЗОКБЕРДИЕВНА**

**АМИДОАЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ГИДРОКСИ-, ГАЛОГЕН АЛКИЛАМИДАМИ, ИМИДАМИ И  
НИТРИЛАМИ**

**02.00.03 – Органическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ  
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАКУ (DSc)**

**Ташкент – 2017**

**Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за B2017.1.DSc/K1**

Диссертация выполнена Национальном университете Узбекистана

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице научного совета по адресу ik-kimyo.nuu.uz и информационно-образовательном портале «Ziyonet» (www.ziyonet.uz).

**Научный консультант:** **Абдушукуров Анвар Кабирович**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Максумова Айтура Ситдиковна**  
доктор химических наук, профессор

**Бабаев Бахром Нуриллаевич**  
доктор химических наук

**Хаитбаев Алишер Хамидович**  
доктор химических наук

**Ведущая организация:** Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г. в \_\_\_ часов на заседании Научного совета DSc 27.06.2017.K.01.03. при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (99871)227-12-24, факс:(99824)246-53-21; 246-02-24. E-mail: chem0102@mail.ru Административное здание Национального университета Узбекистана).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № \_\_\_\_). Адрес: 100095, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Административное здание Национального университета Узбекистана.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 года.  
(протокол рассылки № \_\_\_ от \_\_\_\_\_ 2017 года).

**Х.Т.Шарипов**  
Председатель Научного совета по  
присуждению ученых степеней,  
д.х.н., профессор

**Д.А.Гафурова**  
Ученый секретарь Научного совета по  
присуждению ученых степеней, д.х.н.

**И.А.Абдугафуров**  
Заместитель председателя при  
Научном совете по присуждению  
ученых степеней, д.х.н.

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора наук (DSc))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** На сегодняшний день в мире широко используются антибактериальные и анальгетические вещества, синтезированные на основе ароматических углеводов, фенолов и их эфиров, производных карбоновых кислот в фармацевтике; соединения содержащие такие активные группы как галоген, гидроксильные, метиламино применяются в сельском хозяйстве в качестве фунгицидов. Также ароматические аминосоединения используются в лакокрасочной, нефтегазовой и химических отраслях. Реакции амидоалкилирования проявляют высокую эффективность при введении в молекулы ароматических соединений активных групп как amino-, алкильные и карбонильные.

За годы независимости нашего государства особое внимание уделяется химическому производству новых продуктов на основе местного сырья, в том числе достигнуты значительные результаты в развитии нефтегазовой промышленности. Для дальнейшего развития Республики Узбекистан в Стратегии действий при переходе на новый качественный уровень промышленности, принято во внимание переработка источников местного сырья, глубокое ускорение выпуска новой продукции. В этом же смысле нужно подчеркнуть создание биоцидов на основе целенаправленного органического синтеза, используемые против микроорганизмов, которые вызывают биокоррозию металлических конструкций и оборудования в производстве и переработке нефти и газа.

На сегодняшний день во всем мире актуальной задачей является проведение направленных исследований реакций амидоалкилирования фенолов, ароматических углеводов, гетероциклических соединений производными фталевой, малеиновой и уксусной кислот с целью уделения особого внимания следующим задачам: получение субстратов, реагентов и катализаторов для асимметрического синтеза; создание препаратов проявляющих активность против диабета и рака, иммуностимуляторов, синтезу соединений с бактерицидными свойствами против патогенных микроорганизмов и разработке эффективных методов получения этих препаратов, проведение реакций электрофильного замещения не активированных ароматических соединений в мягких условиях и повышение их селективности в данных реакциях, определению условий ориентации амидоалкильных групп и их изомеризации.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в постановлениях и указах Президента Республики Узбекистан ПП-1442 от 15 декабря 2010 года «Перспективы развития производства на 2011-2015 годы в Республике Узбекистан», ПП-1961 от 30 апреля 2013 года «О дополнительных мерах по увеличению производства и расширению ассортимента отечественных потребительских товаров», УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

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

**Обзор международных научных исследований по теме диссертации<sup>1</sup>.** Научные исследования, направленные введению амидоалкильных групп в молекулу органических соединений осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе, Goethe-Universität Frankfurt am Main (Германия), Institute of Organic and Analytical Chemistry (Франция), University of Wisconsin-Madison (США), Université du Havre Département de Chimie (Франция), Universidad del País Vasco (Испания), Soochow University (Китай), Институт органической химии и химии элементоорганических соединений (Россия), Институт химии растительных веществ (Узбекистан).

В результате проведенных в мире исследований по амидоалкилированию ароматических и гетероциклических соединений получены ряд научных результатов, в том числе: усовершенствованы методы синтеза индолил-3-метиламинов с помощью амидоалкилирования в мягких условиях по реакции Фриделя-Крафтса (Institute of Organic and Analytical Chemistry, Франция), созданы реагенты и субстраты для супрамолекулярной химии, гранулированные полимеры, содержащие тиомочевинной группы для абсорбции ионов металлов (Goethe-Universität Frankfurt am Main, Германия), разработаны методы синтеза получения производных стирола оксо- и оксифталимированием (University of Wisconsin-Madison, США), созданы лекарственные препараты, имеющие важное значение для медицины, на основе специальных исследований по введению фармакофорных групп в молекулы эфиров двухатомных фенолов и 1,4-бензодиоксана (Soochow University, Chinese Academy of Sciences, Китай)

В мире по получению целе направленных биологически активных веществ введением  $-CH_2-NH-CO-$  группы в молекулу органического соединения по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том числе: создание новых лекарственных форм против микроорганизмов вызывающих различные инфекционные заболевания, против диабета и рака, усовершенствование способов получения иммуностимуляторов с использованием существующих возможностей, создание катализаторов для асимметрического синтеза и добавок для полимерных материалов, обладающих уникальными свойствами и расширение сферы применения этих соединений.

**Степень изученности проблемы.** В нашей Республике проведением реакций амидоалкилирования ароматическими и гетероциклическими соединениями, занимались такие ведущие ученые республики как, Х.М. Шахидоятов, А. Ирисбаев, Ч.Ш. Кадиров, Н.П. Абдуллаев и др которые

---

<sup>1</sup> Научно-исследовательские комментарии по теме диссертационной работы разработаны приведенным данным в источниках <http://www.works.doklad.ru>, <http://www.km.ru>, [www.dissercat.com](http://www.dissercat.com), <http://www.dari.kz>, <http://www.fundamental-research.ru> и др.

получили новые вещества фунгицидными и гербицидными свойствами путём амидометилирования о-, м-, п-ацетотолуидинов, п-нитроацетанилида, п-ацетоксиацетанилида N-метилолпирролидона, N-метилолпиперидона, N-метилолкапролактама.

В этом направлении за рубежом проводились исследования: И.Б. Розенцвейг - получение алкиламинов на основе полигалогенальдегидиминов; И.В. Ушаковой - амидоалкилирование производных аренов алкил амидами дихлоруксусной и трибромуксусных кислот, получение инсектицидов амидаалкилированием тиофена производными полихлоральдегидаов; С. Wilson John, К. Kavallieratos, В.А. Moyer, Elshani, S. Chun, В. Amiri-Elias катализаторы для асимметрического синтеза; А.А. Боголюбов, Ю.Б. Чудинов, Ю.А. Айзина галогеналкиламины, ароматические и гетероциклические соединения, содержащие в цикле хромофорные группы; R. Pick, S.Duda-Johner - алканбис-амины, R. Sonal, В.Л. Kumar - синтез арилоксифталиимидов на основе производных фталевой кислоты.

В современной научной литературе имеются данные о реакциях  $\beta$ -амидоалкилирования ароматических соединений и о методах получения азотсодержащих соединений на основе этих реакций, однако отсутствуют данные о реакциях амидоалкилирования ароматических углеводородов, эфиров двухатомных фенолов  $\beta$ -гидроксималеинимидом,  $\beta$ -гидроксиэтилфталиимидом, бромметил- и броэтилфталиимидами в присутствии малых количеств кислот Льюиса.

Данная диссертационная работа посвящена решению проблемы получения соединений, используемых в сельском хозяйстве, нефтехимической промышленности и медицине, амидоалкилированием ароматических углеводородов, эфиров двухатомных фенолов и карбоновых кислот, а также проблеме селективного амидоалкилирования ароматических соединений в присутствии малых количеств кислот Льюиса.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментальных проектов Национального университета Узбекистана по теме Ф.3.14. 2.11.4.1. «Разработка метода синтеза и исследование реакционной способности алкилароматических соединений и их функциональных производных, обладающих биологической активностью» (2002-2007 гг.), Ф3-142. «Целенаправленный синтез новых биологически активных веществ на основе ароматических и гетероциклических соединений, изучение их комплексообразующей способности, антимикробной и ростостимулирующей активности» (2007-2011 гг.), ЁФ.7.03. «Исследование целенаправленного синтеза ароматических соединений амидоалкилированием этилол-имидами в присутствии протонных и апротонных кислот» (2011-2013 гг.)

**Целью исследования** является определение реакций амидоалкилирования ароматических соединений метилольным-, этилольным, бромалкильным амидами, имидами, параформом и нитрилами; изучение

влияния различных факторов на выхода и изомерный состав продуктов, определение областей применения полученных продуктов.

**Задачи исследования:**

исследование методов получения моно- и бис продуктов при амидоалкилировании о-, м-, и п-ксилолов, этилбензола, изопропилбензола и изомеров бутилбензола N-метилолфталимидом, N-метилолсукцинимидом, β-гидроксиэтилфталимидом и β-гидроксиэтилмалеинимидом в присутствии протонных кислот и определение ряда относительной активности ароматических углеводов в реакциях амидоалкилирования;

использование малых количеств кислот Льюиса FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> при синтезе алкиламидных производных выбранных ароматических углеводов и выбор оптимальных условий их синтеза;

определение влияния температуры, продолжительности реакций, природы растворителей и катализаторов, а также соотношения реагентов на ход реакций, амидометилирования эфиров двух атомных фенолов N-метилолфталимидом, N-бромметилфталимидом, N-метилолацетамидом, N-метилолхлорацетамидом, ацетонитрилом, бензонитрилом и параформом;

установление строения полученных продуктов современными физико-химическими и теоретическими методами исследования и выявление возможных механизмов реакций их синтеза;

синтез соответствующих аминов гидролизом амидоалкильных соединений;

определение биологически активных веществ против патогенных микроорганизмов, вызывающих инфекционные заболевания, биокоррозию металлов и предложить их в качестве антибактериальных препаратов для применения в практике.

**Объектом исследования** являются ароматические углеводороды, содержащие метил-, этил-, пропил- и бутил радикалы; двухатомные фенолы и их эфиры, карбоновые кислоты и амидоалкилирующие реагенты.

**Предмет исследования** составляет химические превращения, С-амидоалкилирование, О-амидоэтилирование, электрофильное замещение в ароматическом кольце, реакции изомеризации и гидролиза.

**Методы исследования:** использованы современные и экспериментальные методы: хроматография, ИК-и ПМР- спектроскопия, хромато-масс спектрометрия, элементный анализ, рентгенструктурный анализ и компьютерные вычислительные методы.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

впервые показано, что амидоалкилирование ароматических углеводов галогеналкилимидами в присутствии кислот Льюиса протекает стереоселективно и образуются монозамещенные продукты с высокими выходами (90-97%); если в качестве реагента использовать β-гидроксиэтилфталимида, то образуются α-замещенные изомеризованные продукты;

синтезированы более 20 биологических активных вещества в результате реакций ароматических углеводов, эфиров двухатомных фенолов и

карбоновых кислот N-метилолацетамидом, N-метилолхлорацетамидом, N-метилолфталимидом, N-метилолсукцинимидом,  $\beta$ -гидроксиэтилфталимидом,  $\beta$ -гидроксиэтилмалеинимидом, ацетонитрилом, бензонитрилом и параформом в присутствии протонных кислот;

разработаны методики получения бис производных о-, м-, п-ксилолов, нитромезитилена бензодиоксана -1,4, эфиров резорцина и гидрохинона амидоалкилированием их N-метилолфталимидом, N-метилолацетамидом, N-метилолхлорацетамидом,  $\beta$ -гидроксиэтилфталимидом, ацетонитрилом, бензонитрилом и параформом;

разработаны методы получения соответствующих бензиламинов гидролизом в щелочной среде фталимидометилпроизводных ароматических углеводов, содержащих метил-, бутил- и нитро- группы;

определена бактерицидная активность продуктов, полученных введением в молекулы ароматических соединений биологические активные группы типа амидометильной и имидоэтильной относительно патогенных микроорганизмов как *St.aureus*, *Candida*, *E.coli*, *Salm.typhi*, *Ps.aeruginosa*, *Xanthomonas malvacearum*, *Fusarium oxysporum*, *Aspergillus terreus*, *Penicillium sp.*, *Trichoderma harzianum*, *Pseudomonas stutzer*.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

полученные соединения N-(2,5-диметилбензил)фталимида, 4-(N-фталимидометил)толуола, 4-(N- $\beta$ -фталимидоэтил)третбутилбензола, фталимидоэтилового эфира бромуксусной кислоты, и 6,7-диацетиламинометилбензодиоксана-1,4, обладающие бактерицидными свойствами были рекомендованы для использования в дальнейших исследованиях с целью разработки новых антибиотических препаратов;

производные  $\beta$ -фталимидоэтилбензола проявили биоингибиторную активность против микроорганизмов, вызывающих биокоррозии оборудования нефте-газовой промышленности; а производные  $\beta$ -ацетоксиалкилимида-фунгицидную и бактерицидную активности против болезней хлопчатника;

в результате амидоалкилирования ароматических углеводов синтезирован 47 новых веществ и получено их первичные амины.

**Достоверность полученных результатов** обоснована экспериментальными результатами, полученными физико-химическими методами, ИК- и ПМР-спектроскопией, рентгенструктурным и элементным анализами, хромато-масс-спектрометрией и сопоставлением с данными программы ChemDraw Ultra.

**Научная и практическая значимость научного исследования.** Научная значимость объясняется использованием результатов амидоалкилирования ароматических соединений гидрокси-, галогеналкилимидами в присутствии малых количествах кислот Льюиса и их усовершенствованием при проведении в дальнейших при целевых синтезов.

Практическая значимость научного исследования заключается в получении биологически активных веществ, проявляющих активность против патогенных микроорганизмов и биокоррозии металлов в нефтехимической промышленности, путем введения амидометильного и

амидоэтильного радикалов в молекулы ароматических углеводов, содержащие в ароматическом кольце электронодонорные (-CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -OH, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) и электроноакцепторные (-NO<sub>2</sub>, -COOH) группы.

#### **Внедрение результатов исследования.**

На основании полученных результатов по изучению свойств синтезированных новых биологически активных соединений на основе алкиламидных и имидных производных ароматических углеводов выявлено следующее:

метод региоселективного амидоалкилирования ароматических углеводов и замещенных фенолов в присутствии FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O применением при поддержке фундаментального проекта Ф-3-16 «Фундаментальные исследования по хлорацетилированию фенолов и разработка региоселективных методов О- и С-ацилпродуктов» (справка Комитета по развитию науки и технологии от 17.11.2016 г. № ФТК -03-13/815). Разработанная методика дала возможность получать новые производные фенолов, проявляющие бактерицидные свойства против болезни фузариоз почв;

проведены испытания синтезированных амидоэтильных производных ароматических углеводов на Ферганском нефтеперерабатывающем заводе в качестве биоингибиторов биокоррозии металлов (справка от 18.01.2017 г. № 01-ТИ/11). Результаты исследования послужили основой для повышения защитных свойств металлических конструкций и установок при переработке нефти и газа от коррозий;

на метод получения фталимиодоэтилового эфира бромуксусной кислоты получен организационный стандарт (Ts 02072392-002:2017) агентством «Узстандарт». В результате появилась возможность разработки препаратов биоцидов, обладающих фунгицидными и бактерицидными свойствами против патогенных микроорганизмов металлов.

**Апробация результатов исследования.** Результаты работы доложены на Международных конференциях: «XVIII Ulusal kimya kongresi. 5-9 Temmuz.» (Kars, 2004); «Актуальные проблемы химии природных соединений» (Ташкент, 2009); «Техническая химия. От теории к практике» (Россия. Пермь, 2016) и Республиканских конференциях: «Актуальные проблемы химии и методы ее преподавания» (Кашкадарё, 2013); «Женщины в сфере науки и образования» (Ташкент, АН РУз 2013); «Ресурсоберегающие методы на основе природных соединений» (Гулистан, 2013); «Актуальные проблемы аналитической химии и экологии» (Самарканд, 2013); «Проблемы биоорганической химии» (Наманган, 2014).

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликована всего 21 научная работа. Из них 11 статей, в том числе 7 в республиканских и 4 в зарубежных журналах рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

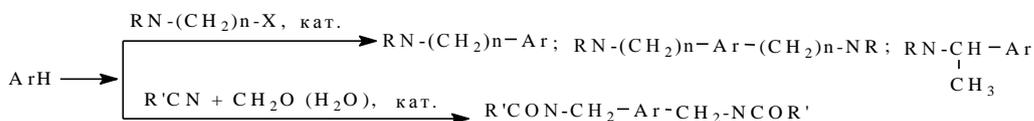
**Структура и объем диссертации.** Структура диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объем диссертации составляет 205 страниц.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Амидоалкилирование ароматических и гетероциклических соединений**» приводится обзор международных и отечественных научных исследований по теме диссертации, посвященной проблеме амидоалкилирования ароматического кольца, содержащего электронодонорные и электроноакцепторные заместители, условиям реакций и типам амидоалкилирующих реагентов; биологической активности веществ, синтезированных на основе фталимида и эфиров двух атомных фенолов; их химическим свойствам, а также применению.

Во второй главе диссертации «**С-амидоалкилирование ароматических углеводов**» приведены реакции амидоалкилирования ароматических углеводов и эфиров фенолов выбранными амидоалкилирующими реагентами. Реакциями амидоалкилирования ароматических углеводов и эфиров фенолов N-метилолфталимидом (N-МФИ), β-гидроксиэтилфталимидом (β-ГЭФ), N-метилолсукцинимидом (N-МСИ), β-гидроксиэтилмалеинимидом (β-ГЭМ), N-бромметилфталимидом (N-БМФ), β-бромэтилфталимидом (β-БЭФ), ацетонитрилом, бензонитрилом и параформом (реакции Черняка – Айнхорна), протекают с образованием новой углерод-углеродной связи, синтезированы арилалкиламиды и предложена нижеприведенная схема проведенных реакций:



Где: R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>,  $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CO} \\ || \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$ , CH<sub>3</sub>CO, ClCH<sub>2</sub>CO; R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; n = 1, 2;

кат. = ПФК, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, КУ-2, FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, MoCl<sub>5</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NCl

X = OH, Br, растворители: бензол, хлороформ, дихлорэтан, тетрачлорметан, ацетон, уксусная кислота, изооктан; ArH = бензол, толуол, этилбензол, о-, м-, п-ксилолы, бутилбензолы, мезитилен, нитромезитилен, псевдокумол, динитрофенол, резорцин и его эфиры, гидрохинон и его эфиры, бензодиоксан-1,4

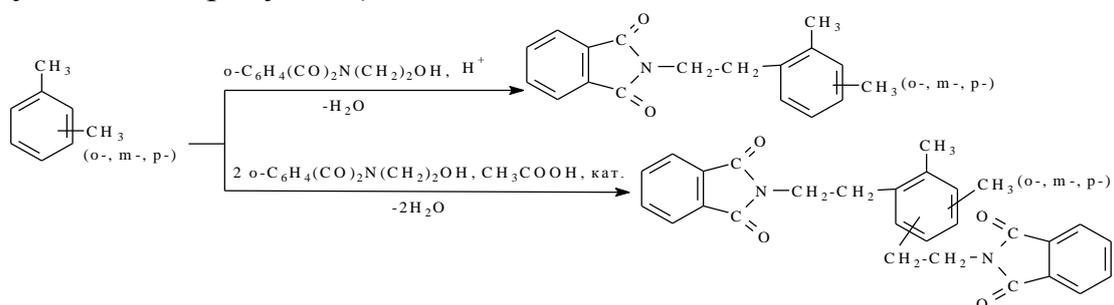
При проведении амидоалкилирования бензола, толуола N-МФИ и β-ГЭФ в присутствии кислот наряду с фталимидоалкилбензолами образуются простые эфиры амидоалкилирующих реагентов. Увеличение количества катализатора приводит к уменьшению их образования. Количества

амидометильных продуктов и простых эфиров амидоалкилирующих реагентов при реакциях низкоосновных субстратов в присутствии протонных катализаторов зависят от типа катализатора.

При проведении амидометилирования толуола N-метилолфталимидом в присутствии протонных катализаторов образуется *para*-замещённый продукт- 4-фталимидометилтолуол, а в случае β-гидроксиэтилфталимидом одновременно образуются малые количества 2-фталимидоэтилтолуола (8%). При амидометилировании толуола N-МФИ образуется только *para*-замещённое производное, при этом орто-изомер не образуется из-за большого объема атакующего оксониевого фталымидного комплекса, вступление которого в *ortho*-положение толуола пространственно затруднено. При наличии одной метиленовой группы β-гидроксиэтилфталимид удаляется из субстрата и образуются малые количества *ortho*-изомера.

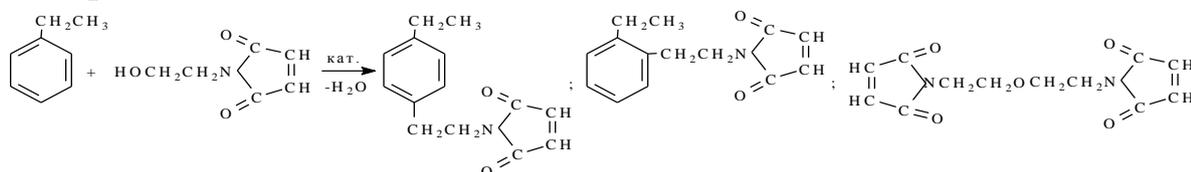
Следовательно, образование разных изомерных продуктов и их выходы в реакциях амидоалкилирования зависят не только от природы ароматических соединений и катализатора, но также играют важную роль активности и объема электрофильного реагента.

В реакциях амидометилирования орто-, мета- и пара-ксилолов N-МФИом образуются соответствующие моно-замещённые продукты (74-87%); в отличие от амидоэтилирования β-ГЭФом в растворе уксусной кислоты образуются бис-продукты (83-88%):



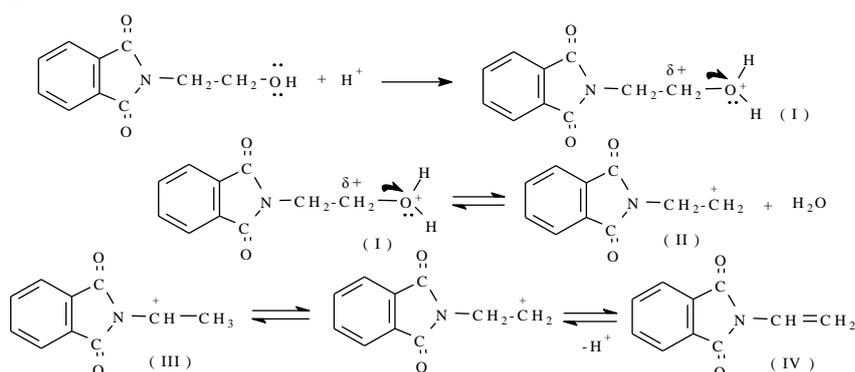
С целью сравнения реакции амидоалкилирования с известными амидоалкилирующими реагентами синтезирован новый амидоалкилирующий реагент- β-гидроксиэтилмалеинимид (β-ГЭМ) из малеинангидрида и моноэтаноламина с 94% выходом. В ПМР спектре β-ГЭМ появляются характерные сигналы: триpletные сигналы двух протонов водорода метиленовых групп связанных с гидроксильной группой δ= 2,87 м.д. (2H, 2CH<sub>2</sub>), триpletные сигналы протонов метиленовых групп, связанных атомом азотом 3,6 м.д. (2H, 2CH<sub>2</sub>), дублетные сигналы двух протонов возле двойной связи δ= 7,82-789 (2H, HC=CH) и синглетные сигналы гидроксильных групп δ= 5,99 м.у. (H, -OH) на слабых зонах. В ИК-спектре имеются следующие полосы поглощения: при 3448 см<sup>-1</sup> характерные колебания гидроксильной группы, при 1254, 1067 и 3230, 3019 см<sup>-1</sup> характерные полосы поглощения двойной связи HC=CH; 1429, 1383, 1346 и 2966, 2896 см<sup>-1</sup> характерные для деформационных и валентных колебаний CH<sub>2</sub> метиленовых групп, при 1719, 1619 см<sup>-1</sup> проявляются характерные

полосы поглощения валентных колебаний амидных связей. Реакция орто- и мета-ксилолов с  $\beta$ -ГЭМ проводится в присутствии серной кислоты при  $120^\circ\text{C}$  в течении 6 часов с образованием N-(диметилфенилэтил)малеинимида. Установлено, что в зависимости от условий проведения реакции или типа используемого катализатора при использовании этилбензола в качестве субстрата образуются орто- и пара-замещённые продукты или простой эфир  $\beta$ -гидроксиэтилмалеинимида:

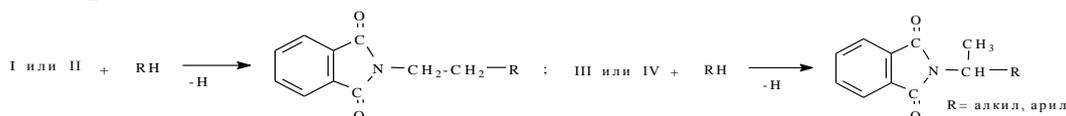


Амидоалкилирующий реагент  $\beta$ -ГЭМ тоже образует простой эфир как первичные спирты. Большие количества катализатора приводят к разложению простого эфира, образующего в процессе реакции. Повышение температуры до  $115^\circ\text{C}$  приводит к снижению выхода 4-(N-фталимидометил)этилбензола.

Амидоалкилирующий реагент под воздействием катализатора может образовать оксониевый комплексной ион или карбокатион аналогично первичным спиртам:



На основе анализа структур образующихся продуктов, можно определить промежуточные стадии реакции. При присоединении алкила и арила в  $\beta$ -положение относительно атома азота  $\beta$ -гидроксиэтилфталимида, то образуются оксониевый ион. В случае присоединения на  $\alpha$ -положении происходит процесс изомеризации и в результате образуется промежуточный карбокатион и наблюдается образование соответствующих изомерных продуктов реакции:



По этому, согласно выше сказанному для первого типа реакции необходимо брать большие количества катализатора. И можно сказать, что есть связь устойчивости и электрофильности карбокатиона на концентрированную серную кислоту. Образовавшиеся в процессе карбокатион или иные пары реагируют с разной скоростью с ароматическими соединениями, обладающими различными основными свойствами. При

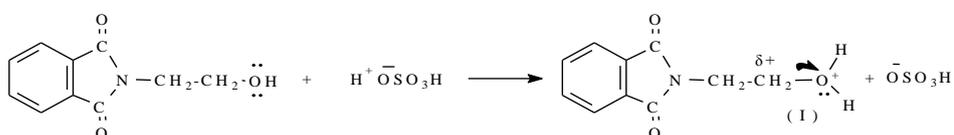
проведении реакции н-, изо- и трет-бутилбензолов с β-ГЭФом при температуре 96-100 °С получены 4-(N-β-фталимиδοэтил) бутилбензолы.

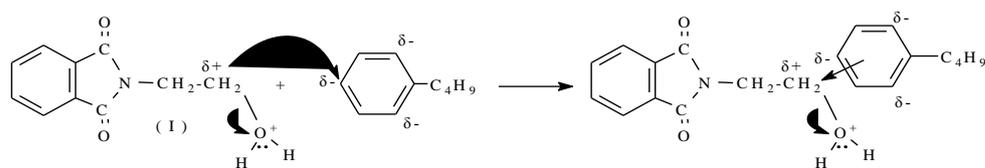
Таблица 1

Результаты реакции амидоалкилирования бензола, толуола, изомерных ксилолов и этилбензола гидроксиалкилимидами

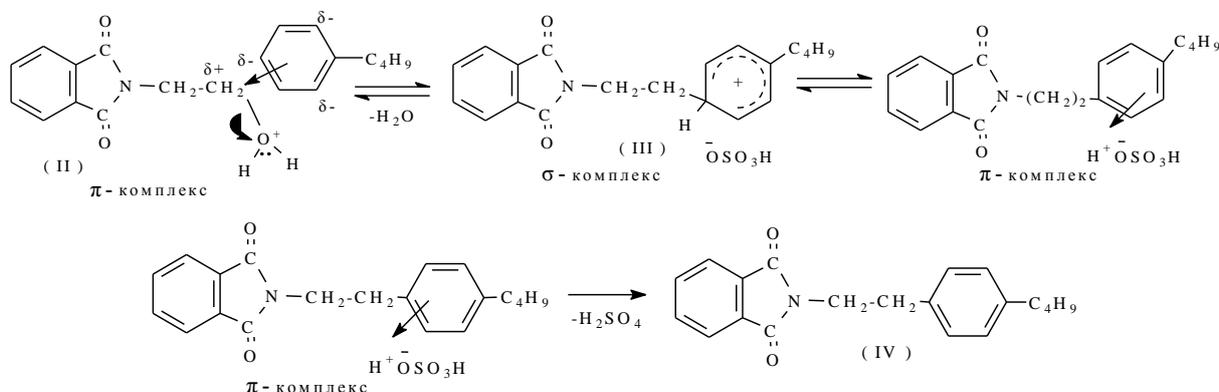
№	Суб-т	Агент (раст-тель)	Катал изатор	Молные соотнош ение	Р-я, °С	Название веществ, T <sub>плав.</sub> °С	Выход, %	
1	Бензол	N-МФИ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	85-90	Бензилфталимид, 113-114, Дифталимидометилловый эфир, 207-208	48, 24	
2			ПФК	3:1:37%			10, 90	
3		β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:1			Фталимиδοэтилбензол, 130-133, Дифталимиδοэтилловый эфир, 156-157	24, 68
4	Толуол	N-МФИ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	4-фталимиδοметилтолуол, 110-112	40	
5			ПФК	3:1:39%			68	
6			КУ-2	3:1:10%			50	
7		β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3			2-фталимиδοэтилтолуол, 129-132 4-фталимиδοэтилтолуол, 143-145	8 45
8	о-Ксилол	N-МФИ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	N-(2,4-диметилбензил)фталимид, 292-293	71	
9			ПФК	3:1:37%			83	
10			КУ-2	3:1:10%			41	
11		β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	N-(3,4-диметилфенилэтил)фталимид, 163	74	
12		β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:2:3	100	3,5-бис(фталимиδοэтил)-1,2-ксилол, 77	84	
13		(CH <sub>3</sub> COOH)	ПФК	1:2:37%			85	
14		β-ГЭМ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:1	120	N-(3,4-диметилфенилэтил)малеинимид, 172-174	35	
15		м-Ксилол	N-МФИ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	N-(3,4-диметилбензил)фталимид, 300-301	74
16	ПФК			3:1:37%	90			
17	КУ-2			3:1:10%	45			
18	N-Метиол-сукцинимид		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:6	100	N-(3,4-диметилбензил)малеинимид, 175-178	61	
19	β-ГЭФ		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	N-(2,4-диметилфенилэтил)фталимид, 153	87	
20	β-ГЭФ		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:2:3			2,4-бис(фталимиδοэтил)-1,5-ксилол, 80	86
21	(CH <sub>3</sub> COOH)		ПФК	2:1:37%				88
22	β-ГЭМ		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:3:1	120	N-(2,4-диметилфенилэтил)малеинимид, 192-194	51	
23	п-Ксилол	N-МФИ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	N-(2,5-диметилбензил)фталимид, 295-297	64	
24			ПФК	3:1:37%			70	
25			КУ-2	3:1:10%			38	
26		β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	N-(2,5-диметилфенилэтил)фталимид, 158	74	
27		β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:2:3			2,5-бис(фталимиδοэтил)1,4-ксилол, 74	83
28		(CH <sub>3</sub> COOH)	ПФК	1:2:37%				85
29		Этилбензол	β-ГЭМ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1:1	80	2-(β-малеинимиδοэтил)этилбензол, 4-(β-малеинимиδοэтил)этилбензол, 280-282	(6), 38
30					6:1:3			100
31	β-ГЭМ (бензол)		КУ-2	1:1:14%	80-85	42		
31	β-ГЭМ		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4:1:3	120	50		

Ход этой реакции можно объяснить на основе образовавшихся продуктов. Схему образования N-(фенилалкил)фталимида из бутилбензолов N-МФИ и β-ГЭФ можно представить следующим образом: Неподделенная электронная пара гидроксильной группы N-МФИ или β-ГЭФ в сильно кислотной среде взаимодействует с протоном катализатора с образованием оксониевого комплекса (I):



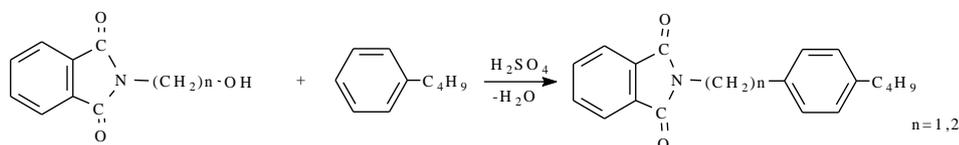


Образование комплекса (I) приводит к частичному увеличению положительного заряда атома углерода в метиленовой группе:



Этот комплекс облегчает атаку электрофила в ароматическое кольцо и в результате взаимодействия с бутилбензолом образующий (II)  $\pi$ - и (III)  $\sigma$ -комплексы по механизму  $S_E(\text{Ar})_2$  и конечном счете приводит к образованию продукта (IV).

При проведении реакции бутилбензолов с N-МФИом в присутствии серной кислоты при температуре 120-125 °С получен 4-(N-фталимидометил)бутилбензолов. Общая схема реакции амидометилирования бутилбензолов N-МФИ и  $\beta$ -ГЭФ следующая:



Амидоэтирование мезитилена в присутствии серной кислоты не даёт хороших результатов. Из-за активности мезитилена серная кислота реагирует как сульфорирующий реагент и при высоких температурах протекают побочные реакции. По этому была использована п-толуолсульфо кислота для амидоэтирования мезитилена и псевдокумола.

Определено, что в реакции нитромезитилена с N-метилофталимидом при их соотношении 1:2 в присутствии фосфорной кислоты при температуре 120°C образуется 2,4,6-триметил 3,5-ди-(N-фталимидометил)нитробензол с выходом 65%. Можно сделать вывод, что если в ароматическом кольце присутствуют только сильно электронодонорные группы, тогда увеличивается отрицательные заряды в бензольном кольце, при этом присутствие сильного протонного катализатора как серная кислота дает хорошие результаты при низкой температуре. Если в ароматическом ядре находятся группы с электроноакцепторными свойствами, как нитрогруппы, тогда в кольце уменьшается отрицательный заряд и чтобы провести реакцию требуются жесткие условия. Для амидоалкилирования ароматических

углеводородов кроме серной кислоты можно использовать КУ-2, ПФК, смесь серной и фосфорной кислот, а также толуолсульфокислоту.

Результаты реакции амидоалкилирования бутилбензолов, мезитилена, нитромезитилена и псевдокумола гидроксиалкилимидом приведены табл. 2

Таблица 2

Результаты реакции амидоалкилирования бутилбензолов, мезитилена, нитромезитилена и псевдокумола гидроксиалкилфталимидом

№	Суб-г	Агент (растворитель)	Кат.	Мол. соотношение	Р-я, при °С	Название веществ, T <sub>плав.</sub> °С	Выход %
1	н-Бутилбензол	β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	4-(β-фталимидоэтил)нормал бутилбензол, 165-167	68
2	Изобутилбензол	N-МФИ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5:1:3	85-90	4-(фталимидометил)изо бутилбензол, 233-235	67
3		β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5:1:3	95-100	4-(β-фталимидоэтил)изо бутилбензол, 138-140 <sup>0</sup> С	72
4	Трет.бутилбензол	N-МФИ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5:1:3	85-90	4-(фталимидометил)трет.бутилбензол, 204	67
5		β-ГЭФ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	4-(β-фталимидоэтил)трет.бутилбензол, 145-146	61
6		β-ГЭМ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3:1:3	95-100	4-(β-малеинимидоэтил)-трет.бутилбензол	57
7	Мезитилен	N-МФИ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2:1:3	80-85	N-(2,4,6-триметилбензил)фталимид, 156	65
8		β-ГЭФ (бензол)	п-ТСК	1:0,2:2	85-90	N-(2,4,6-триметилфенилэтил)фталимид, 124-125	78
9	Нитромезитилен	N-МФИ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:1:3	120	2,4,6-триметил-3,5-ди-(фталимидометил) нитро бензол, 156	65
10		β-ГЭФ (ДМФА)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1:2	120	2,4,6-триметил-3-(β-фталимидоэтил) бензол, 134-135	58
11	Псевдокумол	β-ГЭФ	п-ТСК	2:1:1	75-80	N-(2,3,6-триметилфенилэтил)фталимид, 118-119	58

Учёными Узбекистана проф. А.Р. Абдурасулевой, проф. К.Н. Ахмедовом, проф. А.К. Абдушукуровым широко изучены реакции алкилирования и ацилирования ароматических соединений в присутствии каталитических количеств металлов и их солей. Проведением алкилирования и ацилирования фенолов и их эфиров в присутствии малых количеств FeCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, TCA, TAA ими получены продукты с высокими выходами.

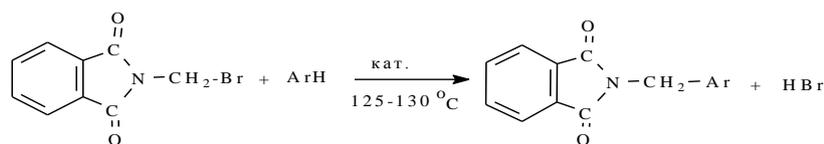
С целью установления возможности их применения проведено амидометилирование о-, м-, п-ксилолов и бутилбензолов N-бромметилфталимидом и β-бромэтилфталимидом в присутствии малых количеств - ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>. Проведено замещение гидроксильной группы N-МФИ на бром с помощью бромида фосфора (III) и получен N-бромметилфталимид с выходом 98%.

При проведении реакции амидоалкилирования изомеров ксилола и бутилбензола в присутствии малых количеств ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub> и SnCl<sub>2</sub> получены продукты с 90-96% ным выходом. В результате селективного амидометилирования изомеров ксилола N-бромметилметилфталимидом с использованием малых количеств кислот Льюиса образуются монопродукты.

Проведена реакция N-БМФ с трет.бутилбензолом и показано, что в присутствии  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , он является более реакционноспособным, чем остальные бутилбензолы.

Трет.бутилбензол, N-БМФ и катализаторы были взяты при молярном соотношении  $3:1:10^{-3}-2,64 \cdot 10^{-4}$ , температура 125-155 °С, реакцию проводили до прекращения выделения  $\text{HBr}$  и был получен моно-продукт с выходом 75%. Реакция вторичного бутилбензола при температуре 125-155 °С приводила к образованию 4-(N-фталимидометил)втор.бутилбензола с выходом 72%. Реакция н-бутилбензола с N-БМФ в присутствии  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  также проводила к образованию моно-продукта 4-(N-фталимидометил)н-бутилбензола с выходом 73%.

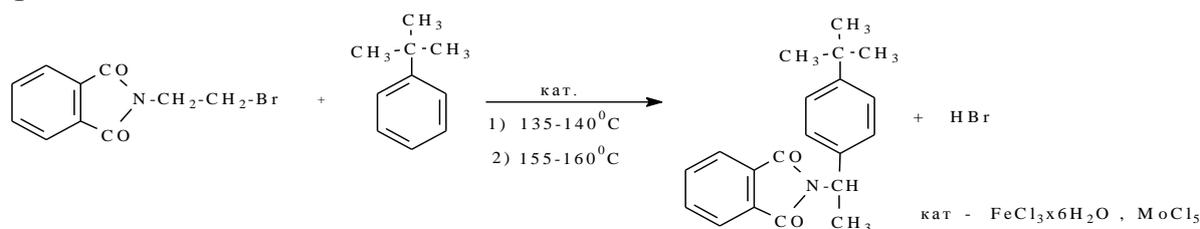
Амидометилирование мезитилена и псевдокумола N-БМФом в присутствии малых количеств  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при их мольном соотношении  $3:1:2,64 \cdot 10^{-4}$  приводит к образованию только моно-продуктов 2-(N-фталимидометил)-1,3,5-триметилбензола и 2-(N-фталимидометил)-1,4,5-триметилбензол с выходом 85% и 81% соответственно. Реакции амидометилирования ароматических соединений N-БМФом проводили по следующей схеме:



кат. =  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$

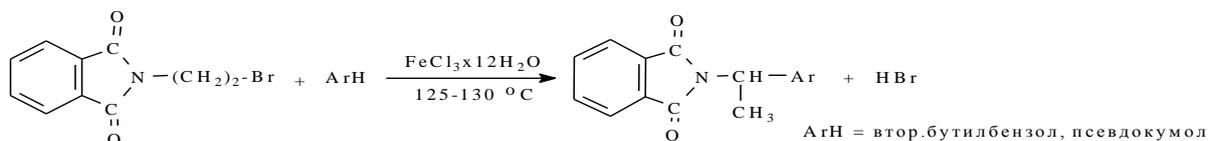
$\text{ArH}$  = толуол, о-, м-, п-ксилолы, бутилбензолы, мезитилен, псевдокумол

Уравнение реакции амидоалкилирования трет.бутилбензола  $\beta$ -БЭФом в присутствии малых количеств кислот Льюиса выражается следующим образом:



В ИК-спектре 4-( $\alpha$ -Фталимдоэтил) трет.бутилбензола присутствуют следующие характерные полосы поглощения: характерная для плоских колебаний C-H связей 1,4-дизамещенного бензольного ядра при 1169, 1187  $\text{см}^{-1}$ ; при 1230  $\text{см}^{-1}$  1,2-дизамещенного бензольного ядра и неплоских колебаний бензольного ядра при 712, 721  $\text{см}^{-1}$ ; при 865, 803  $\text{см}^{-1}$  1,4-дизамещенного бензольного ядра; 1600  $\text{см}^{-1}$  характерные колебания C=C связей бензольного ядра. При 2912  $\text{см}^{-1}$  характерные полосы для симметричных валентных и 2948  $\text{см}^{-1}$  для асимметричных валентных колебаний метильных  $-\text{CH}_3$  групп; 1393  $\text{см}^{-1}$ , 1355  $\text{см}^{-1}$  симметричные деформационные колебания метильных  $-\text{CH}_3$  групп; 1325  $\text{см}^{-1}$  деформационные колебания  $-\text{CH}$  группы и при 1713, 1770  $\text{см}^{-1}$ , характерные полосы поглощения валентных колебаний амидных связей.

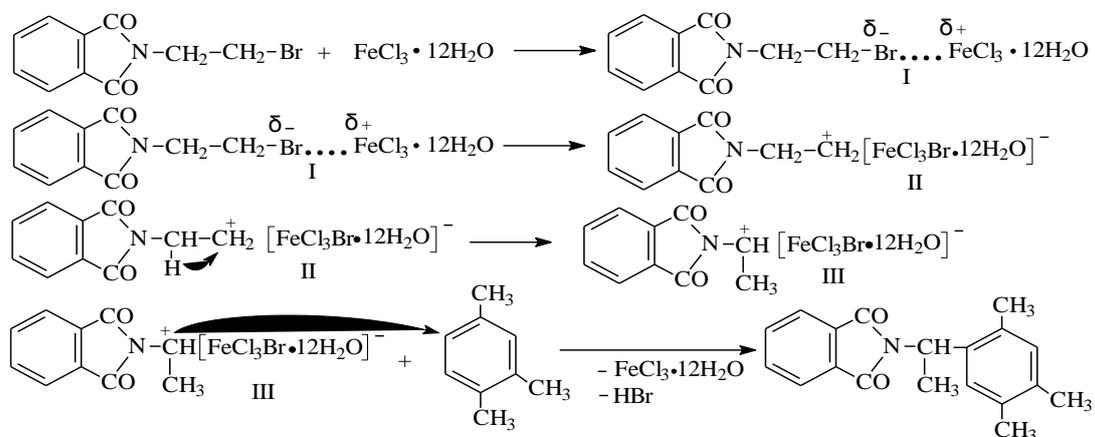
В результате реакции амидоалкилирования втор.бутилбензола и псевдокумола β-БЭФом в присутствии FeCl<sub>3</sub>•12H<sub>2</sub>O образуются соответственно 4-(α-фталимидоэтил)втор.бутилбензол и 2-(α-фталимидоэтил)-1,4,5-триметил-бензол:



Таким образом, реакция амидометилирования ароматических углеводородов - изомерных ксилолов и бутилбензолов, мезитилена и псевдокумола N-БМФом протекает региоселективно с образованием моно-замещенных продуктов и в реакциях амидоэтилирования β-БЭФом происходит изомеризация и образуются моно-замещенные α-фталимидо-этилбензолы.

Образование изомерных продуктов при реакции амидоэтилирования псевдокумола β-ФБЭом в присутствии малых количеств катализаторов можно объяснить следующим:

Реакция псевдокумола β-БЭФом происходит с образованием ионных паров. Сначала взаимодействие β-БЭФ с катализатором протекает с образованием пространственно-разделенной ионной пары (I), приходящей в контактную ионную пару (II):



При взаимодействии псевдокумола с комплексным ионом (III) образуются α-замещенные продукты. В результате проведённых исследований можно заключить следующее: для реакции амидоалкилирования ароматических углеводородов и эфиров двухатомных фенолов гидроксиамидами и имидами наравне с используемой до сегодняшнего дня H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> может использоваться катионит КУ-2, полифосфорную и толуолсульфо кислоту в качестве катализатора. Из ароматических углеводородов толуол, изомерные ксилолы и бутилбензолы можно амидоалкилировать в галогеналкилимидами в присутствии малых количеств FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>•12H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>2</sub> в качестве катализаторов. В реакциях изомерных ксилолов в присутствии катализаторов FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>•12H<sub>2</sub>O образуются производные о-, м- и п-ксилолов с высоким выходом.

Таблица 3

Реакция амидоалкилирования изомерных ксилолов, бутилбензолов, мезитилена и псевдокумола бромалкилфталимидами в присутствии малых количеств кислот Льюиса

№	Суб-г	Агент	Катализатор (растворитель)	Молные соотношения	Р-я, °С	Названия веществ, $T_{\text{плав.}}^{\circ\text{C}}$	Выход %
1	Тол.	N-БМФ	$\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$6:1:2,64 \cdot 10^{-4}$	90	Бензилфтал-имид, 114	83
2	о-Ксилол		$\text{ZnCl}_2$	$3:1:7,4 \cdot 10^{-3}$	130-140	N-(3,4-диметилбензил)фталимид, 292-293	91
3			$\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$3:1:2,64 \cdot 10^{-4}$	130-140		94
4			$\text{FeCl}_3$ (1,2-дихлорэтан)	$3:1:2,64 \cdot 10^{-4}$	95-100		83
5			$\text{FeCl}_3$	$3:1:2,64 \cdot 10^{-4}$	130-140		90
6			$\text{SnCl}_2$	$3:1:2,64 \cdot 10^{-4}$	130-140		58
7	м-Ксилол	N-БМФ	$\text{ZnCl}_2$	$3:1:7,4 \cdot 10^{-3}$	130-140	N-(2,4-диметилбензил)-фталимид, 300-301	90
8			$\text{FeCl}_3$	$3:1:2,64 \cdot 10^{-4}$	130-140		93
9			$\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$3:1:2,64 \cdot 10^{-4}$	130-140		95
10			$\text{SnCl}_2$	$3:1:2,64 \cdot 10^{-4}$	130-140		76
11	п-Ксилол	N-БМФ	$\text{ZnCl}_2$	$3:1:7,4 \cdot 10^{-3}$	130-140	N-(2,5-диметилбензил)-фталимид, 295-297	83
12			$\text{FeCl}_3$	$3:1:2,64 \cdot 10^{-4}$	95-100		76
13			$\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{CCl}_4$ )	$3:1:2,64 \cdot 10^{-4}$	95-100		73
14			$\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$3:1:2,64 \cdot 10^{-4}$	130-140		85
15			$\text{SnCl}_2$	$3:1:2,64 \cdot 10^{-4}$	130-140		48
16	н-Б.Б.	$\beta$ -БЭФ	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$3:1:1 \cdot 10^{-2}$	140-145	4-( $\alpha$ -фталимидоэтил)-нормал бутилбензол, 97	49
17	Втор. Б.Б.	N-БМФ	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$3:1:1 \cdot 10^{-2}$	120-125	N-(4-фталимидометил)-втор. бутилбензол, 209-210	72
18		$\beta$ -БЭФ	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$3:1:1 \cdot 10^{-2}$	140-145	4-( $\alpha$ -фталимидоэтил)-втор. бутил-бензол, 90-91	56
19	Трет. Б.Б.	N-БМФ	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$3:1:1 \cdot 10^{-2}$	120-125	N-(4-фталимидометил)-трет. бутилбензол, 204	72
20		$\beta$ -БЭФ	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$3:1:1 \cdot 10^{-2}$	140-145	4-( $\alpha$ -фталимидоэтил)-трет. бутилбензол 85-87	62
21		$\beta$ -БЭФ	$\text{MoCl}_5$	$3:1:1 \cdot 10^{-2}$	140-145		67
22	Мезитилен	N-БМФ	$\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$3:1:2,64 \cdot 10^{-4}$	130-140	N-(2,4,6-триметилбензил)фталимид, 280-282	85
23	Псевдокумол	N-БМФ	$\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$3,8:1:5,28 \cdot 10^{-4}$	130-140	N-(2,4,6-триметилбензил)фталимид, 278-279	82
24		$\beta$ -БЭФ	$\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$3,8:1:5,28 \cdot 10^{-4}$	130-140	N-(4- $\alpha$ -фталимидоэтил)-2,4,5-триметилбензол, 66	60

Нормал.бутилбензол (н-Б.Б.), втор.бутилбензол (втор. Б.Б.), трет.бутилбензол (трет. Б.Б.)

Продолжая реакции амидоалкилирования двухатомных фенолов и их эфиров, для дальнейших работ были использованы резорцин с заместителями первой группы и их моно-, диметилвые эфиры с N-МАО, N-МХА и проведены реакции амидоалкилирования в спиртовом растворе. Реакции проводили в присутствии серной кислоты при температуре 15-20<sup>0</sup>С в течение двух суток, выход 4,6-диацетаминметил-1,3-диметоксибензола составил 59%, 4,6-дихлорацетаминметил-1,3-диметоксибензола 64%. При использовании ацетонитрила, бензонитрила и параформа для амидометилирования и в присутствии ПФК в качестве катализатора, выход 4,6-диацетиламинметил-1,3-диметоксибензола составил 77%, 4,6-добензоиламинметил-1,3-диметоксибензола 94%.

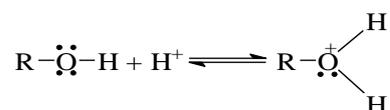
В результате реакции монометилового эфира резорцина с ацетонитрилом и параформом в присутствии ПФК выход 4,6-диацетиламинометил-3-метоксифенола составил 62,5%. Амидометилирование диметилового эфира гидрохинона в присутствии катализатора ПФК, выход 2,5-добензоиламинометил-1,4-диметоксибензола составил 65%.

В результате реакций двухатомных эфиров фенолов с ацетонитрилом, бензонитрилом и параформом в присутствии катализатора ПФК, образуются диамидометилы с высоким выходом.

Ход реакции, изомерный состав продуктов реакций и выход продуктов реакции зависят от типа амидоалкилирующего реагента и его активности, от строения субстрата, природы катализатора и температуры реакции.

В третьей части диссертации **“О-Амидоалкилирование карбоновых кислот β-гидроксиэтилфталимидом”** проанализированы реакции этерификации β-гидроксиэтилфталимида с ароматическими карбоновыми кислотами: бензойной, пара-нитробензойной, мета-йодбензойной кислот, алифатическими карбоновыми кислотами: уксусной, монохлоруксусной, монобромуксусной, пропионовой, каприловой, адипиновой и неорганической – ортофосфорной кислотой.

Из литературных данных известно, что при комнатной температуре в присутствии метилолфталимида и серной кислоты протекает реакция С-амидометилирования и образуется мета-производная - 3-фталимидометилбензойная кислота. Но при этих условиях нельзя внедрить радикал фталымидоэтила в бензольное кольцо, в качестве основного продукта образуется простой эфир β-гидроксиэтилфталимида. Процесс образования эфира обратимый процесс, поэтому для того чтобы равновесие сдвинулось в сторону образования сложного эфира необходимо удалять воду из реакционной среды. Использование в больших количествах минеральных кислот в реакциях карбоновых кислот с β-ГЭФ приводит к протонированию атома кислорода спирта и уменьшению нуклеофильных свойств спирта:



Реакция о-амидоалкилирования изучена бензоле в качестве растворителя при температуре 80°C и определены способы синтеза соответствующих сложных эфиров. В итоге экспериментов получены фталимидоэтиловые эфиры бензойной, п-бромбензойной, м-йодбензой кислоты, п-нитробензой кислот с выходами продуктов 24-35%, фталимидоэтиловые эфиры β-ацетоксиэтилфталимида (78%), монохлор-уксусной и монобромуксусной кислот-97-99%, пропион и каприловой кислот-29-35%, фталимидоэтиловый и малеинимидоэтиловые эфиры адипиновой и олеиновой кислот получены с выходами 22-55%. Научно обосновано то обстоятельство, когда в бензольном кольце имеются электродонорные группы, уменьшается положительный заряд у атома углерода карбоксильной группы.

В этой части проанализированы ИК-, ПМР-спектры амидоалкиловых соединений, синтезированных на основе двухатомных эфиров фенолов и карбоновых кислот.

В результате изучения рентгенструктурных данных фталымидоэтилового эфира фосфатной кислоты был сделан вывод о строении его молекулы:

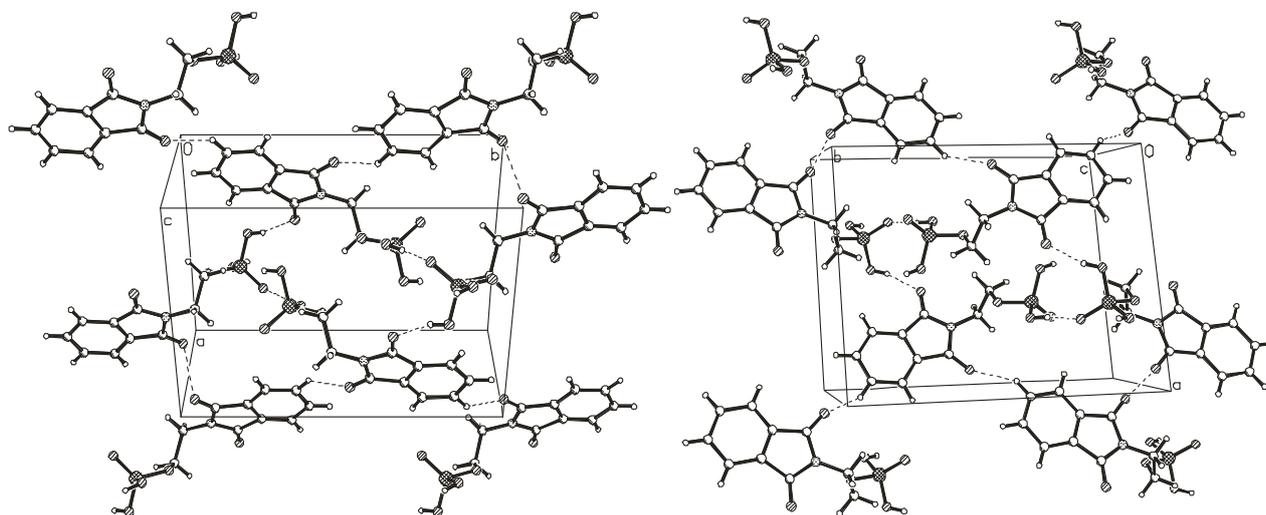


Рисунок 1. Упаковка молекул

Таблица 4

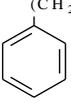
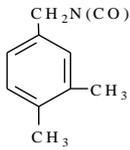
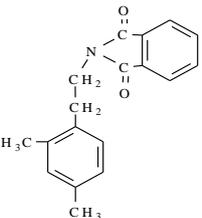
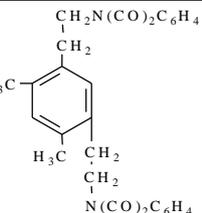
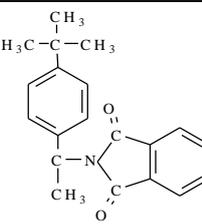
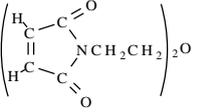
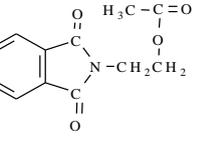
Основные кристаллографические величины и характеристики рентгенструктурного анализа кристаллов фталымидоэтилового эфира фосфатной кислоты

Молекулярная формула	$C_{10}H_{10}NO_6P$	$\Gamma$	90.0
$M_r/\text{гмол}^{-1}$	271.16	$V, \text{\AA}^3$	1124.3(4)
Сингония	Моноклинная	$\rho, \text{г/см}^3$	1.602
Температура, К	298(2)	Размеры кристалла (мм)	0.40x0.25x0.25
Длина волны	1.54184	Область сканирование $2\theta$	$4.19 \leq \theta \leq 75.77^\circ$
Пространственная группа	$P 2_1/c$	$\mu_{\text{exp}} (\text{см}^{-1})$	2.413
Z	4	Число отражений	2259
$a, \text{\AA}$	10.947(2)	Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	1943
$b, \text{\AA}$	13.651(3)	$R_1 (I > 2\sigma(I))$ и общее)	0.0397 (0.0455)
$c, \text{\AA}$	7.814(2)	$WR_2$	0.1102 (0.1151)
$A$	90.0	$S$	1.049
$\beta$	105.67(3)	Разностные пики элек-тронной плотности ( $e\text{\AA}^{-3}$ )	0.277 и $-0.338$

Образование отдельных ионов из производных с содержанием фталимидометилловых групп бензольных гомологов протекает с выделением нейтральных молекул CO, HCN, из производных с содержанием фталимидоэтиловых групп; кроме CO, HCN выделяются молекулы ацетилена и этилена. С образованием отдельных ионов  $C_6H_4NCH_2^+$ ,  $C_6H_4N^+$  и из них образованием  $C_6H_7^+$  ионов расщепление заканчивается. В некоторых случаях может образоваться ион с меньшей молекулярной массой  $HNCCN^+$ .

Таблица 5

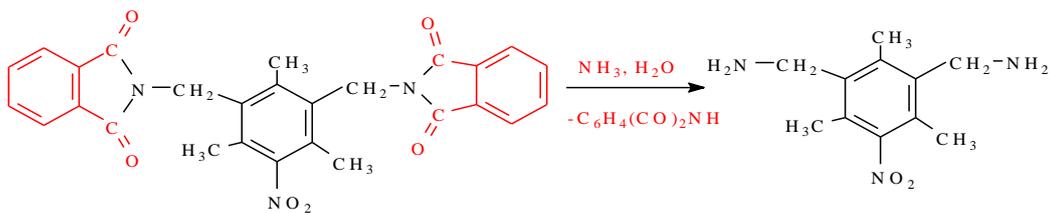
Результаты ИК-, ПМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии арилалкилимидов

Вещества	Ионы m/z		$\delta$ , м.д		$\text{cm}^{-1}$
	236	209, 105, 77	CH <sub>2</sub>	4,4,6 д	789, 720 (1,2-Ar), 873, 860 (Ar), 1600, 1520 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ , ArH), 3050, 3020 ( $\nu\text{C}=\text{H}$ , ArH), 1700, 1769 (-N-CO-), 2853 ( $\nu\text{SCH}_2$ ), 2920 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ), 1470 ( $\delta\text{CH}_2$ ).
	174	160, 104, 77; 148, 133, 105, 77	ArH	6,5-7,3 м	
	264	207, 130, 77	CH <sub>2</sub>	4,6 с	725 (1,2-Ar), 837 (1,2,4-Ar), 1612, 1542 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ , ArH), 3080 ( $\nu\text{C}=\text{H}$ , ArH), 1710, 1766 ( $\delta\text{N-CO-}$ ), 2980 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 2883 ( $\nu\text{SCH}_3$ ), 1440 ( $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 1388 ( $\delta\text{SCH}_3$ ), 2920 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ), 2850 ( $\nu\text{SCH}_2$ ), 1473 ( $\delta\text{CH}_2$ )
	207	131, 130, 77	CH <sub>3</sub>	2,2 с	
	105	77	ArH	7 с, 7,8 м	
	260	130, 75, 40; 183, 40	CH <sub>2</sub>	3,75-4,2 т	784, 740 (1,2-Ar, $\delta=\text{C-H}$ ), 883, 868, 857 (1,2,4-Ar, $\delta=\text{C-H}$ ), 1615, 1599 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ , ArH), 3066, 3007 ( $\nu\text{C}=\text{H}$ , ArH), 1774, 1713 ( $\delta\text{N-CO-}$ ), 2964 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 2900 ( $\nu\text{SCH}_3$ ), 1448 ( $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 1362 ( $\delta\text{SCH}_3$ ), 2947 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ), 2845 ( $\nu\text{SCH}_2$ ), 1467 ( $\delta\text{CH}_2$ )
	160	105, 104, 77	CH <sub>3</sub>	2,5 с	
	146	104, 76	ArH	7,7 с	
	119	91, 77		7,85 д	
	278	251, 98; 208, 77; 174	CH <sub>2</sub>	3,71-3,82 т	784, 720 (1,2-Ar, $\delta=\text{C-H}$ ), 877 (1,3,4,5-Ar, $\delta=\text{C-H}$ ), 1619 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ , ArH), 3060, 3020 ( $\nu\text{C}=\text{H}$ , ArH), 1738 ( $\delta\text{N-CO-}$ ), 2983 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 2950 ( $\nu\text{SCH}_3$ ), 1462 ( $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 1371 ( $\delta\text{SCH}_3$ ), 2896 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ), 2850 ( $\nu\text{SCH}_2$ ), 1430 ( $\delta\text{CH}_2$ )
	263	247, 147	CH <sub>3</sub>	4,18 т	
	224	209, 105, 77; 187	ArH	1,82 с	
	173	160, 148, 132		7,78-7,85 м	
	307	174, 160, 133, 117, 76, 57, 43	CH	4,55 м	712, 721 (1,2-Ar, $\delta=\text{C-H}$ ), 865, 803 (1,4-Ar, $\delta=\text{C-H}$ ), 1600 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ , ArH), 3060, 3020 ( $\nu\text{C}=\text{H}$ , ArH), 1713, 1700 ( $\delta\text{N-CO-}$ ), 2948 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 2912 ( $\nu\text{SCH}_3$ ), 1393 ( $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 1355 ( $\delta\text{SCH}_3$ ), 11325 ( $\delta\text{CH}$ )
	174	160, 148, 133, 104, 77, 50	ArH	1,21 с	
	264	140, 124	CH <sub>2</sub>	2,87 т	1231, 1275 ( $\delta\text{HC}=\text{C-H}$ ), 2536 ( $\nu\text{HC}=\text{CH}$ ), 1740 (-N-CO-), 2930, 2850 ( $\nu\text{CH}_2$ ), 1445 ( $\delta\text{CH}_2$ )
	124	110, 98, 82, 54	HC	3,6 т	
	189	77	CH <sub>2</sub>	3,8 т	722 (1,2-Ar, $\delta=\text{C-H}$ ), 1612 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ , ArH), 3090 ( $\nu\text{C}=\text{H}$ , ArH), 1715, 1700 ( $\delta\text{-CO-NH-}$ ), 3460 ( $\nu\text{-CO-NH-}$ ), 1392 ( $\delta\text{CH}_3$ ), 2938 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 2872 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ), 1425 ( $\delta_{\text{as}}\text{CH}_2$ ), 1466 ( $\delta\text{SCH}_2$ )
	173	160, 132, 104, 77	CH <sub>3</sub>	4,25 т	
	87	71, 59, 43	ArH	1,8 с	

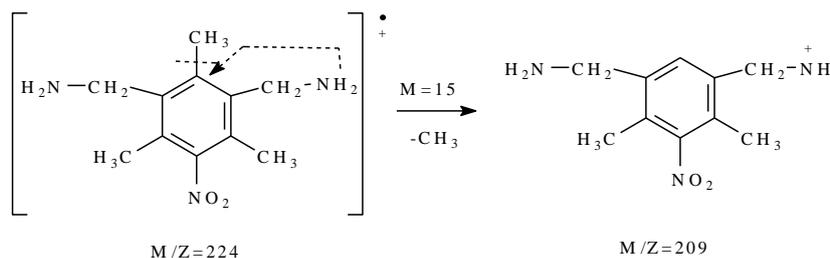
Четвертая глава диссертации “Синтез арилалкиламинов и области применения производных ароматических амидоалкилов” посвящена синтезу арилалкиламинов и областям их применения.

Образованные в результате реакций амидоалкилирования ароматических соединений 4-(N-фталимидометил)-1,3-диметилбензол, 2-(N-фталимидометил)-1,4-диметилбензол, 4-(N-фталимидометил) 4-трет.бутилбензол и 2,6-бис-(N-фталимидометил)-1,3,5-триметил-4-нитробензолы- были подвергнуты гидролизу в водных растворах гидроокисией калия и аммиака и получены арилалкиламины с выходом 93-98%. Было найдено, что при гидролизе 2,6-

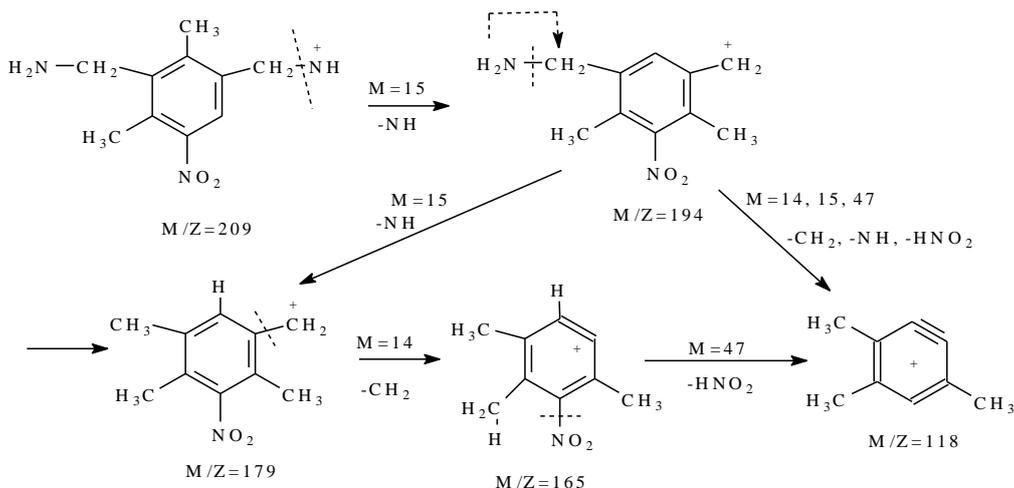
бис-(N-фталимидометил)-1,3,5-триметил-4-нитробензола 25%ной аммиачной водой образуется диамин с выходом 98%, а в избытке аммиака вместе с арилалкиламином образуется также фталимид:



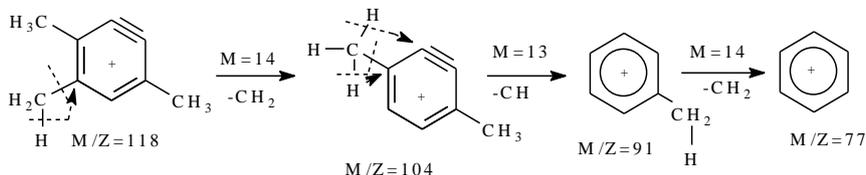
Хромато-масс-спектр 1,3,5-Триметил-2,6-ди-(аминометил)-4-нитробензола имеет следующую расшифровку: при 25.802-минутах проявляется молекулярный ион  $m/z=224$  и молекулярный ион  $m/z=209$ :



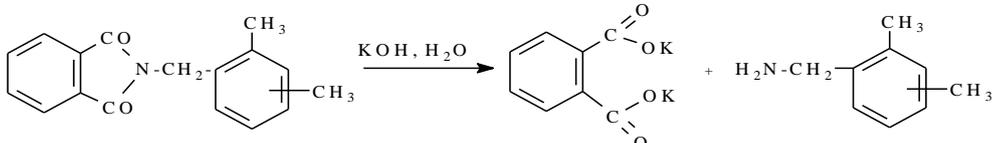
при последовательном расщеплении иона  $m/z=209$ , образуются метин, амин и нитриты:



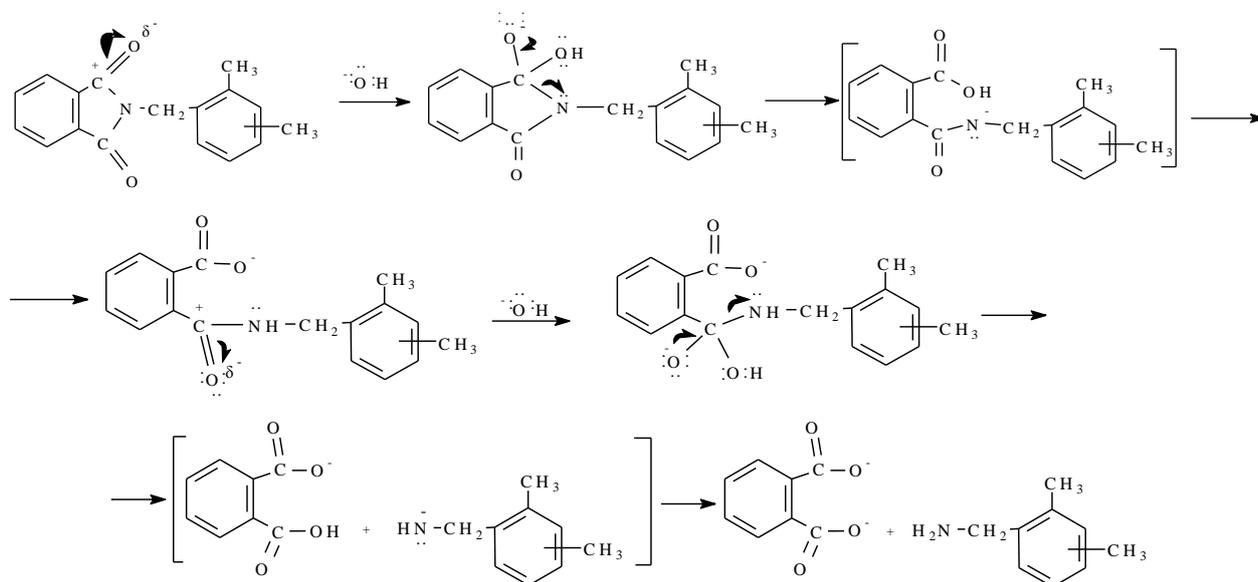
Основная часть остаточных ионов приходится на  $m/z=118$  и он расщепляется на следующие ионы:



Реакция гидролиза фталимидометилксилолов в присутствии гидроксида калия изображается следующим образом:



Если использовать для гидролиза аммиак то образуется амид фталевой кислоты, который быстро расщепляется на фталимид и фталевую кислоту. В процессе синтеза 1,3,5-триметил-2,6-диаминометил-4-нитробензол, 2,4-диметилбензиламина, 2,5-бензиламина из производных фталимида выход фталимида и фталевой кислоты зависит от количества аммиака. Механизм реакции образования арилалкиламинов можно представить следующим образом:



В начале из-за присоединения гидроксильных групп к карбонильным, углерод-азотная связь разрывается. В итоге облегчается атака гидроксильных групп на карбонильные группы и из-за перегруппировки электронного облака обрывается связь углерод – азот.

Изучена биологическая активность новых веществ, на кафедре микробиологии Ташкентской медицинской академии, в лабораториях Фитотоксикологии ИХРВ АН РУз и в Институте микробиологии АН РУз. Определены бактерицидная и бактериостатическая активности синтезированных препаратов на грамотрицательные микроорганизмы *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, *Pseudomonas aeruginosa*, вызывающих кишечно-инфекционные, грибковые и кокковые заболевания; грамположительные микроорганизмы *Staphylococcus aureus*, *Candida*, и патогенные микроорганизмы хлопчатника *Xanthomonas malvacearum*, *Fusarium oxysporum*.

Определена активность этих препаратов на рост и развитие бактерий и грибов *Pseudomonas*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, которые вызывают биокоррозию металлов; показана возможность применения этих веществ против микроорганизмов, вызывающих биокоррозию металлов, применяющихся в нефте-газовой промышленности.

В пятой части диссертации «**Экспериментальная часть**» приведены методы синтеза необходимых химических веществ, методы С-амидоалкилирования углеводов, синтеза первичных аминов из образованных соединений, методы проведения реакций о-амидоэтилирования карбоновых кислот.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что в реакциях амидоалкилирования бензола, толуола, изомерных ксилолов, бутилбензолов и мезитилена N-метилолфталимидом в присутствии протонных кислот активность углеводородов увеличивается в следующем ряду: бензол < толуол < бутилбензолы < п-ксилол < о-ксилол < м-ксилол < мезитилен.

2. Показана возможность селективного амидометилирования ароматических соединений N-бромметилфталимидом в присутствии малых количеств  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  и предложена методика получения монозамещенных амидометилпродуктов с высоким выходом (95-97%) независимо от реакционной способности субстрата.

3. Показано образование простых эфиров  $\beta$ -гидроксиалкилимидов помимо основного продукта при амидоэтилировании бензола  $\beta$ -гидроксиэтилиимидом, амидоэтилировании толуола и этилбензола  $\beta$ -гидроксиэтилиимидом, образование малых количеств орто-замещенных производных вместе с пара-замещенными продуктами, образование биспродуктов при использовании полифосфорной кислоты в качестве катализатора при амидоэтилировании бензодиоксана -1,4, нитромезитилена и изомерных ксилолов.

4. В результате амидоалкилирования бензодиоксана-1,4, мезитилена, псевдокумола и изомерных бутилбензолов  $\beta$ -бромэтилфталимидом в присутствии малых количеств  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  синтезированы  $\alpha$ -фталимидоэтилбензолы. С помощью предложенного механизма реакции показано, что образование  $\alpha$ -фталимидоэтилбензолов является основным фактором перехода положительного заряда в комплексе, образованного из  $\beta$ -бромэтилфталимида и солей металлов.

5. Разработаны препаративные методы синтеза дизамещенных продуктов в результате реакций амидометилирования монометилового эфира резорцина, диметиловых эфиров резорцина и гидрохинона N-метилолхлорацетамидом, ацетонитрилом, бензонитрилом и параформом в присутствии протонных кислот в качестве катализатора.

6. Показано, что при синтезе соответствующих сложных эфиров в результате O-амидоэтилирования ароматических карбоновых кислот-бензойной, п-нитробензойной, п-бромбензойной, м-йодбензойной, алифатических карбоновых кислот – уксусной, монохлоруксусной, монобромуксусной кислот образуются фталимидоэфиры монохлоруксусной, монобромуксусной кислот с выходом 97-99%.

7. Предложена методика получения 2,4-дибензиламина, 2,5 – диметилбензиламина, 4-трет.бутилбензиламина, 2,4,6-триметил-5,3-диаминометилнитробензола гидролизом в щелочной среде соответствующих

продуктов, полученных амидоалкилированием третбутилбензола, нитромезитилена, мета- и пара-кислотов.

8. Установлена бактерицидная и бактериостатическая активность некоторых синтезированных новых веществ против грамм-отрицательных и грамм-положительных бактерий, вызывающих внутрибольничные инфекционные заболевания – кишечные инфекции, грибковые и кокковые заболевания.

9. Определена биологическая активность синтезированных новых препаратов – 4-( N-фталимидоэтил)третбутилбензола, фталимидоэтилового эфира монобромуксусной кислоты против микроорганизмов, вызывающих биокоррозию металлических установок и конструкций нефтеперерабатывающих производств.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES  
DSc.27.06.2017.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY UZBEKISTAN**

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**YULDASHEVA MUKHABBAT**

**AMIDOALKYLATION OF AROMATIC COMPOUNDS  
HYDROXY, HALOGEN ALKYLAMIDES, IMIDES AND NITRILES**

**02.00.03 - Organic chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT  
FOR THE DOCTOR OF CHEMICAL SCIENCES (DSc)**

**Tashkent – 2017**

**The title of the doctoral dissertation (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2017.1.DSc/K1**

The dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian) is available online of the scientific council ik-kimyo.nuu.uz and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal www.ziynet.uz.

**Scientific consultant:** **Abdushukurov Anvar**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Official opponents:** **Maksumova Aytura**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Babaev Bakhrom**  
Doctor of Chemical Science

**Xaitbaev Alisher**  
Doctor of Chemical Science

**Leading organization:** Samarkand state University

The defense of the dissertation will take place on «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 in «\_\_\_» at the meeting of Scientific council DSc 27.06.2017.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, street Universitetical 4. Ph.: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under №\_\_\_ (Address: 100174, 4 University street, Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 year

Protocol at the register № \_\_\_\_\_ dated «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 year

**Kh. Sharipov**  
Chairman of the scientific council  
awarding scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

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

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

## INTRODUCTION (abstract of doctoral dissertation)

**The aim of research work** is amidoalkylation of aromatic compounds by methylol-, ethylol-, bromalkyl amides, imides, paraform and nitriles; investigations of the yield of products, influence of various factors on isomeric composition and determination of yields of using of obtained products.

**The object of the research work** aromatic hydrocarbons containing methyl, ethyl, propyl and butyl radicals; diatomic phenols and their esters, carboxylic acids and amidoalkylating reagents.

**Scientific novelty of the research work** is as follows:

it was shown here for the first time that amidolakylation of aromatic hydrocarbons by halogen alkylimides in the presence of Lewis acid has proceeded stereoselectivity and a monosubstituted products with a high yield (90-97%) are formed; when  $\beta$ -hydroxyethylphthalimide is used  $\alpha$ -substituted isomeric products have been obtained;

the amidoalkylation aromatic hydrocarbons, ethers of diatomic phenols and carboxylic acids N-methylolacetamide, N-methylolchloroacetamide, N-methylolphthalimide, N-methylolsuccinimide,  $\beta$ -hydroxyethylphthalimide,  $\beta$ -hydroxyethylmaleinimide, acetonitrile, benzonitrile and paraform. In the presence of protonic acids synthesized more than 20 biologically active substances;

the methods for the preparation of bis derivatives have been developed o-, m-, p-xylenes, nitromesitylene, benzodioxane-1,4, esters of resorcinol and hydroquinone amidoalkylation with N-methylolphthalimide, N-methylolacetamide, N-methylolchloroacetamide,  $\beta$ -hydroxyethylphthalimide, acetonitrile, benzonitrile and paraform;

the methods of preparation of the corresponding benzylamine by hydrolysis in an alkaline medium of phthalimide methyl derivatives of aromatic hydrocarbons containing methyl, butyl and nitro groups have been elaborated;

it is shown that products obtained by introducing in aromatic compounds such groups as amidomethyl and imidoethyl, have show bactericidal activity concerning pathogenic microorganisms as *St.aureus*, *Candida*, *E.coli*, *Salm.typhi*, *Ps.aeruginosa*, *Xanthomonas malvacearum*, *Fusarium oxysporum*, *Aspergillus terreus*, *Penicillium sp.*, *Trichoderma harzianum*, *Pseudomonas stutzeri*

### **Implementation of the research results.**

Based on the scientific results obtained on the basis of alkylamid and imid derivatives of the aromatic compounds by synthesis of new biological active compounds:

with the participation of little amount of aromatic hydrocarbons and  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  of substituted phenol esters the regioselective amidalkylation method is used in the fundamental research project F-3-116 "Fundamental researches of phenols chlorineacetylation and development the regoselective method for obtaining O- and C- acyls" (Information statement of The Committee of development of science and technologies from 17<sup>th</sup> November 2016 №FTK-03-13/815). The method developed gave the possibility to obtain new derivatives of phenol which have bactericide properties against wilt;

the amid ethyl derivatives of the aromatic compounds are used as anti bio-corrosion tool of metal devices at Ferghana petroleum refining plant (information statement № 01-ТН/11 from 18<sup>th</sup> January 2017). The results of the research are served for increasing of efficiency of the oil-gas refining metal constructions usage;

the stanadard of obtaining the phthalimidethyl ester of bromine-acetum acid (Ts 02072392-002:2017) is certified by the agency of “Uzstandard”. As a result it is created the possibility to produce the medicine with biocide, fungicide and bactericide properties against metal pathogen microorganisms.

**The structure and volume of the thesis.** Dissertation consists from on an introduction, five chapters, conclusions, list of used litratureare application. The volume of the dissertation is 205 pages

## ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

### Список опубликованных работ

#### List of published works

#### I бўлим (I часть; I part)

1. Ахмедов К.Н., Окманов Р.Я., Юлдашева М.Р. Бензодиоксан-1,4ни  $\beta$ -гидрокси- ва  $\beta$ -бромэтилфталимид билан амидоалкиллаш // Вестник НУУз. - Ташкент, 2009. - №3. -С. 67-69. (02.00.00. №12).
2. Ахмедов К.Н., Юлдашева М.Р., Абдурахимова О.М.  $\beta$ -Гидроксиэтил-малеинимид ҳосилаларини олиш // Ўзбекистон кимё журнали. -Тошкент, 2013. -№5. Б. 14-17. (02.00.00. №6).
3. Ахмедов К.Н., Юлдашева М.Р. Мезитилен ва псевдокумолнинг фталимида алкил ҳосилалари синтези // ДАН. РУз. -Ташкент, 2013. - №4. -С. 42-45. (02.00.00. №8).
4. Ахмедов К.Н., Юлдашева М.Р., Акромов Д.Х. Синтез сложных эфиров  $\beta$ -гидроксиэтилфталимида с ароматическими кислотами // Узб.хим.журн. – Ташкент, 2014.- №4. –С. 10-12. (02.00.00. №6).
5. Юлдашева М.Р. Учламчи бутил бензолнинг янги ҳосилалари синтези // Вестник НУУз. -Ташкент, 2015. - №3/1. -С. 182-185. (02.00.00. №12).
6. Юлдашева М.Р., Мараимова У.Р. Нормал бутил ва изо бутил бензолларни амидоалкиллаш // Вестник НУУз. -Ташкент, 2015. - №3/2. -С. 263-265. (02.00.00. №12).
7. Yuldasheva M.R. Amidoalkylation of aromatic hydrocarbons by methylol and ethylol derivatives of imides // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. Austria, 2016. -№5-6. -pp. 76-78. (02.00.00. №2).
8. Yuldasheva M.R. Synthesis and analysis of aryl methyl amines // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. Austria, 2016. -№9-10. -pp.104-107. (02.00.00. №2).
9. Юлдашева М.Р. Амидоалкилирование толуола, диметилового эфира резорцина и ксилолов  $\beta$ -гидроксиэтилимидами // Universum: химия и биология. Россия, 2017. -№ 1 (31). –С. 1-3. (02.00.00. №2).
10. Юлдашева М.Р. Амидометилирование 2,4-динитрофенола, двух-атомных фенолов и их эфиров // Universum: химия и биология. Россия, 2017. -№ 2 (31). - С. 1-3. (02.00.00. №2).
11. Юлдашева М.Р. Ксилол изомерлари ва бутилбензолларни N-бромметилфталимид билан амидоалкиллаш // Вестник СамДУ. - Самарканд, 2017. - №1. -С. 63-65. (02.00.00. №9).

#### II бўлим (II часть; II part)

12. Ахмедов К.Н., Юлдашева М.Р., Исломова Ю.У. Синтез биологически активных веществ реакции амидоалкилирования // Международная научная конференция «Актуальные проблемы химия природных соединений».Тез. докл: -Ташкент. 2009. –С. 199 с
13. Ахмедов К.Н., Юлдашева М.Р., Эшметов Р. Амидоалкилирование бензола и п-ацетотолуидина // Международная научная конференция

«Актуальные проблемы химии природных соединений». Тез. докл.: -Ташкент. 2009. –С. 199.

14. Юлдашева М.Р., Турсунов А.Р.  $\beta$ -Гидроксиэтилмалеинимиднинг изобутилбензол билан реакцияси // «Кимё фанининг долзарб муаммолари». Кимё факультети Акад.О.С.Содиқовва проф. Ҳ.Р. Рахимовлар таваллудининг 100 йиллигига бағишланади илмий-амалий анжумун материаллари тўплами: - Тошкент. 2013. -Б. 117-118.

15. Ахмедов К.Н., Юлдашева М.Р. Мезитилен ва псевдокумолда борадиган электрофил алмашилиш реакциялари // «Аёллар фан ва таълим тизимида». Республика илмий-назарий конференцияси материаллари: - ЎзФА. 2013. -Б. 168-170.

16. Ахмедов К.Н., Юлдашева М.Р., Абдурахманова О.М. Амидоэтил гурухи тутган бирикмалар тузилишини ўрганишда амидоалкиллаш реакцияларининг роли // «Аёллар фан ва таълим тизимида». Республика илмий-назарий конференцияси материаллари: -ЎзФА. 2013. -Б. 165-168.

17. Юлдашева М.Р., Халиков Т.С. Synthesis and analysis of phthalimide derivatives // European Applied Sciences №2. 2016. –С. 86-87.

18. Юлдашева М.Р. Малеинимиднинг янги ҳосилалари синтези // «Биоорганик кимё фани муаммолари». Ёш кимёгар олимлар анжумани материаллари: -Наманган. 2014. 1-том.-Б. 173-175.

19. Юлдашева М.Р., У.Р. Мараимова. Амидоалкилирование нормального и изо-бутил бензола // «Актуальные проблемы химии природных соединений». : Тез. докл.: -Тошкент. АН РУ ИХРВ. 2015. –С. 198.

20. Юлдашева М.Р. Амидоалкилирования п-крезола // «Техническая химия. От теории к практике». Международная конференция. Тез. докл.: - Россия. Перм. 2016. –С. 132.

21. Юлдашева М.Р., Охундадаев А.К. Синтез арилэтильные производные имидов // «Техническая химия. От теории к практике». Международная конференция. Тез. докл.: -Россия. Перм. 2016. –С. 133.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журналида таҳрирдан ўтказилди.

Бичими 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Ризограф босма усули. Times гарнитураси.  
Шартли босма табағи: 3,75. Адади 100. Буюртма № 22.

«ЎзР Фанлар Академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилган.  
Босмахона манзили: 100170, Тошкент ш., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.