

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

---

**МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ  
УНИВЕРСИТЕТИ**

**ХОЛИҚОВ ТУРСУНАЛИ СУЮНОВИЧ**

**ТУРЛИ ФУНКЦИОНАЛ ГУРУҲЛАР ТУТГАН АРОМАТИК  
КИСЛОТАЛАРНИНГ МУРАККАБ ЭФИРЛАРИ СИНТЕЗИ ВА УЛАРДАН  
ФЙДАЛАНИШ**

**02.00.03-Органик кимё**

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

**Тошкент-2019**

**Докторлик (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора (DSc)**

**Contents of dissertation abstract of doctor (DSc)**

**Холиқов Турсунали Суюнович**

Турли функционал гуруҳлар тутган ароматик кислоталарнинг мураккаб эфирлари синтези ва улардан фойдаланиш.....3

**Холиков Турсунали Суюнович**

Синтез эфиров ароматических кислот, содержащих различные функциональные группы и их использование .....29

**Kholikov Tursunali**

Synthesis of Aromatic Esters acids containing various functional groups and their using.....55

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ  
List of published works.....59

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

---

**МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ  
УНИВЕРСИТЕТИ**

**ХОЛИҚОВ ТУРСУНАЛИ СУҮНОВИЧ**

**ТУРЛИ ФУНКЦИОНАЛ ГУРУҲЛАР ТУТГАН АРОМАТИК  
КИСЛОТАЛАРНИНГ МУРАККАБ ЭФИРЛАРИ СИНТЕЗИ ВА УЛАРДАН  
ФЙДАЛАНИШ**

**02.00.03-Органик кимё**

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

**Тошкент-2019**

**Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.2.DSc/К.31 рақам билан рўйхатга олинган**

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида ik-kimyo.nuu.uz ҳамда «ZiyoNet» ахборот-таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

**Илмий маслаҳатчи:**

**Абдушукуров Анвар Кабирович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:**

**Махсумов Абдулхамид Гафурович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Азизов Умархон Мухтарович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Матчанов Алимжан Давлатбаевич**  
кимё фанлари доктори

**Етакчи ташкилот:**

**Тошкент Фармацевтика институти**

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университет ҳузуридаги DSc.27.06.2017.К.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг «30» декабрь 2019 йил соат 10<sup>00</sup> даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871) 246-07-88; 227-12-24 факс: (+99871) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru )

Докторлик диссертацияси билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (153- рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел:(99871)227-12-24,факс (99824)246-53-21; 246-02-24. e-mail: nauka@nuu.uz). ЎзМУ Маъмурий биноси, 2-қават, 4-хона. Тел.: (99871)236-46-55; факс: (99871)246-02-24.

Диссертация автореферати 2019 йил «18» декабрь куни тарқатилди.

(2019 йил «18» 12 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 ўринбосари к.ф.д., профессор

## КИРИШ (докторлик диссертацияси аннотацияси)

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Бугунги кунда жаҳонда чиқиндисиз технологиялар яратиш ва корхона чиқиндиларидан унумли фойдаланган ҳолда янги препаратлар олиш ва уларни қишлоқ хўжалиги ва тиббиётда турли зарарли ҳашоратлар ва касалликларга қарши қўллаш муҳим амалий аҳамиятга эга. Айниқса, бу борада маҳаллий хомашёлар асосида парфюмерия саноати учун ҳид берувчи воситалар, қўтир ва баъзи каналарга қарши доривор бирикмалар олиш, уларнинг хоссаларини яхшилаш ва қўлланилиш соҳаларини кенгайтириш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда ароматик кислоталарнинг эфирларини олишнинг этерификация ва переэтерификация реакцияларини такомиллаштириш, бу жараёнларга янги катализаторларни қўллаш устида ҳам кўплаб изланишлар олиб борилмоқда. Бугунги кунда ушбу реакцияларда турли оралик металлларнинг тузларидан катализаторлар сифатида фойдаланиш мумкинлиги аниқланган. Бу йўналишда титан ва унинг асосида олинган бирикмалар айниқса кенг қўлланилмоқда. Титаннинг алкокси бирикмалари нафақат этерификация реакцияларида, балки переэтерификация реакцияларида ҳам муҳим аҳамият касб этади.

Бугунги кунда мамлакатимизда озиқ-овқат саноатининг асосий маҳсулотларига қўшимчалар сифатида карбон кислоталарнинг эфирлари кенг қўлланилиб келинмоқда. Бироқ ушбу моддалар табиий маҳсулотлар таркибида кўплаб учрашига қарамадан республикаимизда ишлаб чиқарилмайди ва хорижий давлатлардан олиб келтирилади. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар Стратегиясида<sup>1</sup> “юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни; чиқиндиларни санитария жиҳатдан тозалаш ва утилизация қилиш” га йўналтирилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, ишлаб чиқариш корхоналари чиқиндилари таркибидаги карбон кислоталарнинг турли ҳосилаларини ажратиб олиш ва хоссаларини аниқлаш, олинган бирикмаларни қўшимча жараёнларсиз тозалаш усулларини ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони ҳамда 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибadorлигини ошириш» тўғрисидаги Қарорлари ҳамда

---

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

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 мослиги.** Мазкур тадқиқот республикада фан ва технологиялари ривожланишининг VII. “Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар” устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

**Диссертациянинг мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи<sup>2</sup>.** Ароматик карбон кислоталарнинг мураккаб эфирларини олиш бўйича йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва университетларида, жумладан: Nagoya University (Япония), Istituto Chimica Ormoni C.N.R.Milano Italy (Италия), University of California (АҚШ), Қозон федерал университети (Россия), Zhejiang University (Хитой), University of Perugia (Италия), Rutgers State University of New Jersey (АҚШ), Wrocław University of Technology (Польша), Уфа университети (Россия), Одесса кимё технология университети (Украина), "Салаватнефтеоргсинтез" (Салават-Россия ОАЖ), ZCTS Boryszew S.A. (Польша), Deza A.S. (Чехия), Zaklady Azotowe Kedzierzyn S.A. (Польша), Basf AG (Германия), Optiplast GmbH (Германия) Ўсимлик моддалар кимёси институти, Ўзбекистон Миллий университети, Тошкент кимё технология институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Ароматик карбон кислоталар ва уларнинг эфирларига бўлган талаб ошганлиги боис бу бирикмаларни синтез қилиш ва уларни амалиётга қўллашга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: салицил кислотасининг симметрик дикарбон кислоталар хлорангидридлари билан реакциясидан мураккаб полиангидридлар синтез қилинган (Rutgers State University of New Jersey АҚШ), титан ва гафний тузларини қўллаб эфирларни синтез қилиш усуллари яратилган (Токуо University of Science, Япония), бетулиннинг бензой ва фтал эфирлари 3-О-бензоат аллобетулин ва 3-О-фталат аллобетулин олиш усуллари ишлаб чиқилган (Сибир федерал университети, Россия), фтал кислотасини турли катализаторлар иштирокида спиртлар билан этерификация қилиш натижасида полимер моддаларнинг пластификаторлари синтез қилинган (Wrocław University of Technology Польша), фтал ангидридини 2-этилгексанол ва этиленгликол билан этерификация қилиш орқали ПВХ полимерлари учун самарали пластификаторлар олинган (Россия), икки атомли карбон кислоталарни микротўлқинли нурлантириш билан этерификация усули ишлаб чиқилган (Қозон федерал университети Россия).

---

<sup>2</sup> Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com>. ва бошқа манбаалар материаллари асосида тайёрланган

Дунёда ароматик карбон кислоталар эфирларининг синтези, улардан халқ хўжалиги ва тиббиётда фойдаланиш бўйича қатор, жумладан қуйидаги устивор йўналишларда изланишлар олиб борилмоқда: замбуруғларга, турли ҳашоротларга қарши юқори самарали бирикмаларни синтез қилиш; фтал кислота эфирларининг синтези жараёнларини такомиллаштириш; мураккаб эфирларни синтез қилишда бир босқичли каталитик реакциялардан фойдаланиш; бензой кислота эфирлари синтез жараёнига микротўлқинли нурланишни жорий этиш, Льюис кислоталари асосида олинган суяқ кристаллардан катализаторлар сифатида фойдаланиш, синтез қилинган бирикмалар асосида янги самарали воситалар ишлаб чиқиш.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Карбон кислоталарнинг этерификация реакциялари кўп йиллардан буён ўрганилиб келинаётган жараёнлардан биридир. У органик кимёдаги классик реакциялардан ҳисобланади. Мураккаб эфирлар синтези бўйича кейинги йилларда кўплаб илмий мақолалар чоп этилган, буларга А.Л. Шабанов, С.В. Лисина, Li Yun-Tian, S. Sivakumar, Ming Zhang, Д.Л. Рахманкулов, Д.Н. Аверьянов, К.С. Свирский каби олимларнинг олиб борган илмий ишларини мисол қилиб келтириш мумкин. Бундан ташқари этерификация ва переэтерификация реакцияларида қўлланиладиган катализаторларни кашф этишга бағишланган мақолалар ҳам даврий равишда эълон қилиб борилмоқда. Буларга Ш. Риддленд, J Hinde Wicholas, M. Bakker, каби олимларнинг патентлари ва илмий мақолаларини мисол сифатида келтириш мумкин. Ўзбекистонлик олимлардан Х.М. Шоҳидоятлов ва унинг шогирдлари этерификация реакцияларига гетероҳалқали бирикмаларни катализатор сифатида қўллашган, проф. А.Г.Махсумов ва шогирдлари пропаргил эфирларини олиш устида илмий изланишлар олиб боришган, проф. Қ.Н. Ахмедов раҳбарлигида алкилолфталимидларнинг карбон кислоталар билан этерификация реакциялари олиб борилган.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасаси илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг П-15.17. «Маҳаллий хом ашё асосида кўтирга қарши фаолликка эга бўлган бензилбензоат ва унинг янги дори шаклини олиш» (2005-2008) мавзусидаги амалий лойиҳа асосида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** турли функционал гуруҳлар тутган ароматик карбон кислоталарнинг эфирларини синтез қилишнинг янги усулларини ишлаб чиқиш, уларнинг тузилишларини исботлаш, физикавий ва биологик хусусиятларини аниқлашдан иборат.

#### **Тадқиқотнинг вазифалари:**

фтал кислотаси натрийли тузини алкилгалогенидлар, хлорсирка кислотаси алкил эфирлари билан диметилсульфоксид ва диметилформамид иштирокида алкиллаш реакцияларини олиб бориш ва реакциянинг боришига эритувчининг таъсирини аниқлаш;

фтал ангидридининг алифатик ва ароматик спиртлар билан Льюис кислоталари катализаторлигидаги реакцияларини олиб бориш, катализаторларнинг фаоллигини аниқлаш ва самарали катализаторларни кейинги реакциялар учун қўллаш;

натрий бензоатнинг алкилагалогенидлар ва монохлорсирка кислота эфирлари ҳамда амиди билан борадиган нуклеофил алмашиниш реакцияларини эритувчилар иштирокида олиб бориш, олинган натижаларни п-ҳолатида турли ўринбосарлар тутган бензой кислота тузларига қўллаган ҳолда уларнинг эфирларини синтез қилиш;

бензой кислотасининг ароматик ва алифатик спиртлар билан этерификация реакцияларида  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  тузининг каталитик хусусиятини аниқлаш ва ушбу катализаторни бензой кислота эфирларини переэтерификация реакциясида қўллаш;

натрий салицилат ва натрий антранилатнинг алкилгалогенидлар билан реакцияларини диметилформамаид эритувчиси иштирокида олиб бориш, салицил ва антранил кислоталарининг спиртлари билан реакцияларида темир тузларининг катализаторлик хоссаларини аниқлаш;

реакцияларнинг натижаларини таққослаш, реакцияларнинг оптимал шароитларини таклиф этиш, реакциянинг боришига ва маҳсулот унумига реагентларнинг моллар нисбатлари таъсирини аниқлаш;

реакция натижасида олинган органик бирикмаларнинг тузилишини физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида исботлаш ва уларнинг қўлланилиш соҳаларини белгилаш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида ароматик моно- ва дикарбон-кислоталар, фтал ангидриди, алмашинган бензой кислота ҳосилалари ва уларнинг тузлари, ароматик ва алифатик спиртлар, алкилгалогенидлар, хлорсирка кислотасининг эфирлари ва амиди танланган.

**Тадқиқотнинг предмети** ароматик карбон кислоталар турли ҳосилаларининг спиртлар ва алкилгалогенидлар билан алмашиниш реакцияларидаги катализаторлар ва эритувчилар, реакция маҳсулотларининг физик-кимёвий ва биологик хоссалари ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Тадқиқотлар жараёнида нозик органик синтез, замонавий фундаментал ва амалий усуллари, юпқа қатлам, газ-суюқлик, юқори самарали суюқлик хроматографияси, ИҚ- ва ПМР-спектроскопия, рентгентузилиш таҳлили каби замонавий назарий ва амалий усуллар қўлланилган.

**Ишнинг илмий янгилиги** куйидагилардан иборат:

илк бор карбон кислоталар тузларининг алкилгалогенидлар билан реакциясида диметилформамаиднинг каталитик хусусияти аниқланган;

карбон кислоталар тузларининг хлорсирка кислотаси эфирлари ва амиди билан реакциялари олиб борилган ва таркибида тўртта карбонил гуруҳи сақлаган жуфт анион хоссали бирикмалар синтез қилинган;



п-ҳолатида турли ўринбосарлар тутган бензой кислоталар натрийли тузларининг бензилхлорид билан каталитик миқдордаги диметилформаид иштирокидаги реакцияларнинг бориш механизмлари аниқланган;

саноат чиқиндисидан тўғридан-тўғри этерификация реакцияси ёрдамида бензой кислотасининг метил- ва этил эфирларини олишнинг селектив усули яратилган;

турли ароматик карбон кислоталарнинг спиртлар билан этерификация реакциясида Льюис кислоталарининг катализаторлик хусусиятлари аниқланган;

илк бор  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  катализатори иштирокида алкилбензоатларнинг бензил спирти билан қайта эфирланиш реакцияси олиб борилган ва юқори унум билан бензилбензоат олишнинг препаратив усули яратилган;

бензилбензоатни турли шароитларда нитролаш реакцияларини олиб бориш натижасида биологик фаолликни кучайтирувчи нитрогуруҳ тутган ҳосилалари синтез қилиш шароитлари ҳамда маҳсулот таркиби нитроловчи агент табиатига боғлиқлиги аниқланган;

карбон кислоталарнинг натрийли ва калийли тузларининг алкилгалогенидлар билан реакцияларини каталитик миқдордаги диметилформаид эритувчиси ва триэтиламин иштирокида олиб бориш ҳамда бу жараёнда юқори унум билан эфирлар олиш мумкинлиги исботланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

саноат чиқиндиси асосида бензой кислотасининг метил- ва этил эфирларини этерификация реакциялари билан олиш мумкинлиги ва бу реакцияларда олинган эфирларнинг тоза бензой кислотаси иштирокида олинган эфирлардан фарқ қилмаслиги аниқланган;

алкилбензоатларнинг бензил спирти билан  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  катализатори иштирокида переэтерификация реакцияларини олиб бориш ва ушбу катализаторни бошқа ароматик карбон кислоталар ва уларнинг ҳосилаларини этерификация қилишга қўллаш мумкинлиги исботланган;

бензой кислотаси бензил эфирининг қўтир касаллигига қарши самарали ва қулай қўллаш усули топилди ва унинг пектин макромолекуласи билан гидрофоб таъсирлар орқали боғланиши аниқланди, айрим карбон кислота эфирларини металл конструкцияларнинг коррозиясига қарши воситалар сифатида фойдаланиш мумкинлиги исботланган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** турли усул билан олинган моддаларнинг тузилиши бошқа замонавий текшириш усуллари ИҚ-, ПМР-спектроскопия, рентген тузилиш таҳлили ҳамда ГСХ ва ЮССХ усуллари ёрдамида олинган натижалар билан текширилганлиги билан асосланади.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти**

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти саноат чиқиндиси асосида бензой кислотасининг алкил- ва арил эфирларини синтез қилишнинг янги усуллари ишлаб чиқилди, олинган эфирларни каталитик миқдордаги темир

тузлари иштирокида переэтерификация қилиш орқали улардан бошқа эфирлар синтез қилинди, ушбу усул ёрдамида бошқа ароматик карбон кислотлар ва уларнинг ангидридларини спиртлар билан этерификация қилиш мумкинлиги, олинган бирикмаларнинг тузилиши ва тозалигини спектроскопик ва хроматографик усуллар билан аниқлаш орқали ҳамда реакциялар механизмини келтириш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти карбон кислоталар тузларининг диметилформаид, триэтиламин ва тўртламчи аммоний тузлари иштирокида алкилгалогенидлар ва хлорсирка кислотаси эфирлари ҳамда амиди билан реакцияларидан турли бирикмаларнинг олинганлиги, саноат чиқиндисини таркибидоги ароматик карбон кислоталарни эфирларига ўтказиб ажратиб олинганлиги, бензилбензоатнинг пектин билан янги дори шаклини олиш усули ишлаб чиқилганлиги, карбон кислоталар тузларининг бензилхлорид билан каталитик миқдордоги диметилформаид иштирокида реакцияларини амалга ошириш мумкинлиги лаборатория ва саноатда бу усулни қўллашга хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Турли функционал гуруҳлар тутган ароматик карбон кислоталарнинг эфирлари синтези жараёнида олинган илмий натижалар асосида:

бензой кислотасининг бензил эфирини олиш учун ташкилот стандарти (Ts 02072392-001:2019) «Ўзстандарт» агентлиги томонидан тасдиқланган. Натижада кўтир, педикулёз касаллигига қарши қўллаш мумкин бўлган препарат ишлаб чиқариш имконияти яратилган;

ароматик карбон кислота ҳосилаларидан дикарббутоксиметилфталат, дикарбэтоксиметилфталатлар қурилмалардаги коррозия жараёнига қарши ингибиторлар сифатида Муборак газни қайта ишлаш заводида амалиётга жорий қилинган (Муборак газни қайта ишлаш заводининг 2019 йил 22 майдаги 680/68-19.05-сон маълумотномаси). Натижада нефть-газни қайта ишлаш металл конструкция ва қурилмаларнинг эксплуатацион самарадорлигини ошириш имконини берган;

ароматик карбон кислота ҳосилаларидан дикарббутоксиметилфталат, дикарбэтоксиметилфталатлар қурилмалардаги коррозия жараёнига қарши ингибиторлар сифатида “UNG ECONN” МЧЖ Ўзбекистон-Корея қўшма корхонасида амалиётга жорий қилинган (“UNG ECONN” МЧЖнинг 2019 йил 28 ноябрдаги 11-462-28.11-сон маълумотномаси). Натижада совутиш тизимлари, металл қурилма ва конструкцияларининг коррозияга қарши самарадорлигини ошириш имконини берган;

ароматик карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари синтезида Льюис кислоталаридан фойдаланиш натижаларидан ЁФ-7-03 рақамли «Ароматик бирикмаларни этилолимидлар билан протон ва апротон кислоталар иштирокида мақсадли синтезини ўрганиш» мавзусидаги лойиҳада алмашинган бензой кислоталар ва алмашинган сирка кислота ҳосилаларининг мураккаб эфирлари синтези жараёнида фойдаланилган

(Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2019 йил декабрдаги 89-03-2743-сон маълумотномаси). Натижада граммусбат ва грамманфий бактерия микроорганизмларга қарши юқори бактерицидлик хоссага эга бўлган мураккаб эфирларни олиш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 11 та жумладан 3 та халқаро ва 8 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фан доктори диссертациялари асосий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 12 та илмий ишлар чоп этилган шулардан 9 таси республика ва 3 та хорижий журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, олтига боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 187 бетни ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**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 карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари синтези**» деб номланган биринчи бобида ароматик карбон кислоталар эфирларини синтез қилишга бағишланган сўнгги йилларда чоп этилган адабиёт маълумотлари таҳлили келтирилган.

Бу бобдан кўринадики ароматик карбон кислоталарнинг мураккаб эфирларини синтез қилиш бўйича сўнгги йилларда кўплаб илмий тадқиқотлар олиб борилган. Уларнинг аксарият қисми ушбу эфирларни синтез қилишнинг замонавий усулларини ишлаб чиқишга бағишланган. Жумладан, келтирилган маълумотларда этерификация реакцияларида турли металлларнинг бирикмаларидан фойдаланишга бағишланган ишлар ҳам кўпчиликти ташкил этади.

Ўрганилган карбон кислоталар эфирлари орасида фтал кислота эфирлари халқ хўжалигида кўплаб қўлланилган. Бу эфирлар асосан синтетик полимерлар учун пластификаторлик вазифасини бажарганлиги учун уларга талаб катта. Бензой ва салицил кислоталарнинг эфирлари тиббиётда ва парфюмерияда қўлланилиши сабабли улар асосан доривор моддалар олиш учун синтез қилинган.

Диссертациянинг “Фтал кислота эфирларини синтез қилиш” деб номланган иккинчи бобида фтал кислотасининг эфирларини турли усуллар билан синтез қилишга бағишланган илмий тадқиқотлар натижалари келтирилган.

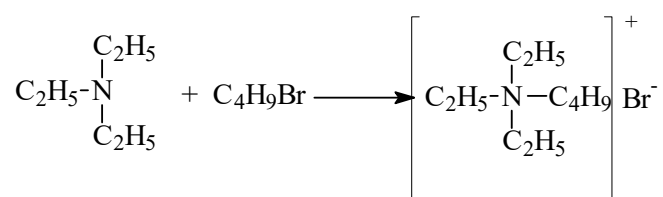
Дастлаб фтал кислотаси натрийли тузининг пропилбромид, бутилбромид ва бензилхлоридлар билан диметилсульфоксид, диметилформамаид эритувчилари ва триэтиламин иштирокидаги реакциялари келтирилган. ДМСО иштирокида олиб борилган тажрибалар натижаларидан пропилбромид ва пропилхлоридга нисбатан бензилхлориднинг реакцияга киришиш фаоллиги юқори эканлиги аниқланган. Бу тажрибаларда пропилбромидда 56%, бутилбромидда 57% ва бензилхлоридда 74% унум билан маҳсулотлар олишга эришилди.

Худди шу тажрибалар диметилформамаид иштирокида олиб борилганда тегишлича 60%, 62%, ва 76% унум билан маҳсулотлар олишга эришилди. Ушбу тажрибалар натижалари бўйича тажриба шароитида диметилформамаид диметилсульфоксидга нисбатан қулай эритувчи эканлиги аниқланган. Тадқиқот давомида маҳсулот унумига вақт, алкилгалогенид ва эритувчи миқдорининг таъсирлари ўрганилди ва реакцияларни олиб боришнинг оптимал шароити сифатида реагентлар миқдори динарийфталат : алкилгалогенид : ДМФА = 1:3:5 нисбатда реакция давомийлиги 5 соат эканлиги аниқланди.

Шунингдек, тадқиқот натижасида диметилформамаиднинг кам миқдорлари ҳам реакциянинг боришига таъсир этиши аниқланган. Бу шароитда фақат ортиқча миқдорда олинган бензилхлорид иштирокида олиб борилган тажрибалардагина ижобий натижаларга эришилди. Бунда динарийфталат:бензилхлорид:диметилформамаид 1:6:0,8 моль нисбатларда олинганда 5 соат давомидаги тажрибаларда 75% унум билан маҳсулот олишга эришилган.

Фтал кислотаси динарийли тузининг алкилгалогенидлар билан реакцияси триэтиламин иштирокида ҳам ўрганилди. Пропилбромид иштирокидаги тажрибаларда деярли натижаларга эришилмади. Триэтиламин билан ортиқча олинган бутилбромид иштирокида олиб борилган тажрибаларда реагентлар нисбати динарий фталат:н-бутилбромид:ТЭА = 1:4:0,05 моль бўлганда 6 соат давомида олиб борилган тажрибаларда 10% га тенг бўлган унум билан маҳсулот олишга эришилди. Буни ушбу шароитда ҳосил бўлган тўртламчи аммоний тузининг қаттиқ фазадаги туз билан кам даражада таъсирлашиши билан тушунтириш мумкин.

Триэтиламиннинг бутилбромид билан реакция шароитида тўртламчи туз ҳосил қилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



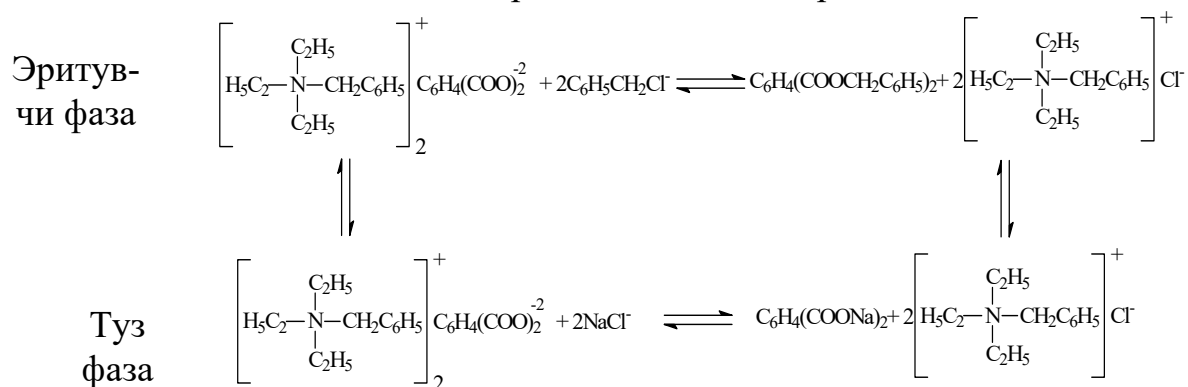
Бензилхлориднинг динатрий фталат билан реакциясини триэтиламин иштирокида бензол эритмасида олиб борилганда эса натижалар олдинги келтирилган тажрибаларга нисбатан анча юқори бўлди. Юқорида таъкидланганидек, триэтиламин реакция аралашмада бензилхлорид билан таъсирлашиб тўртламчи аммоний тузни ҳосил қилади ва ҳосил бўлган бу туз фазалараро катализатор вазифасини ўтайди.

Реакция 4 соат давомида магнитли аралаштиргичда олиб борилди. Реакция тугагач бензол ва ортиқча бензилхлорид ҳайдаб олинди. Қолдиқ эса сув билан ювилди. Бунда эфир қатлами ҳосил бўлади. Бу қатламни сувли қисмдан ажратиб  $\text{CaCl}_2$  ёрдамида қуритилди ва ҳайдаб тозаланди. Энг юқори унум 52 фоизни ташкил этди.

Кейинги тажрибалар ортиқча олинган бензилхлорид иштирокида қайнатиш билан олиб борилди. Олдинги тажрибадан фарқли равишда бу тажрибада фтал кислота тузининг кўпроқ эриши ва реакция тезлигининг юқорилиги кузатилди ва бунда 4 соат давомида 75% унум билан маҳсулот олишга эришилди.

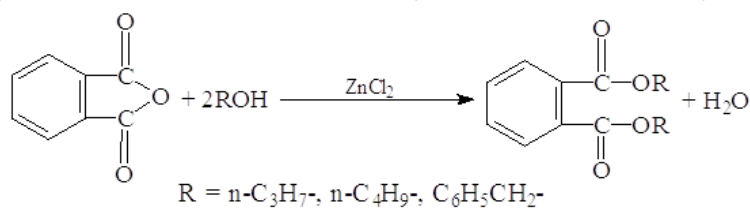
Триэтиламин иштирокисиз реакциянинг бориш бормаслигини текшириш мақсадида ҳар иккала ҳолда ҳам триэтиламин қўшмасдан 3 соатлик тажрибалар олиб борилди ва бу ҳолатда маҳсулот ҳосил бўлмадлиги аниқланди.

#### Динатрий фталатнинг бензилхлорид билан ТЭА иштирокидаги реакциясининг Старкс цикли

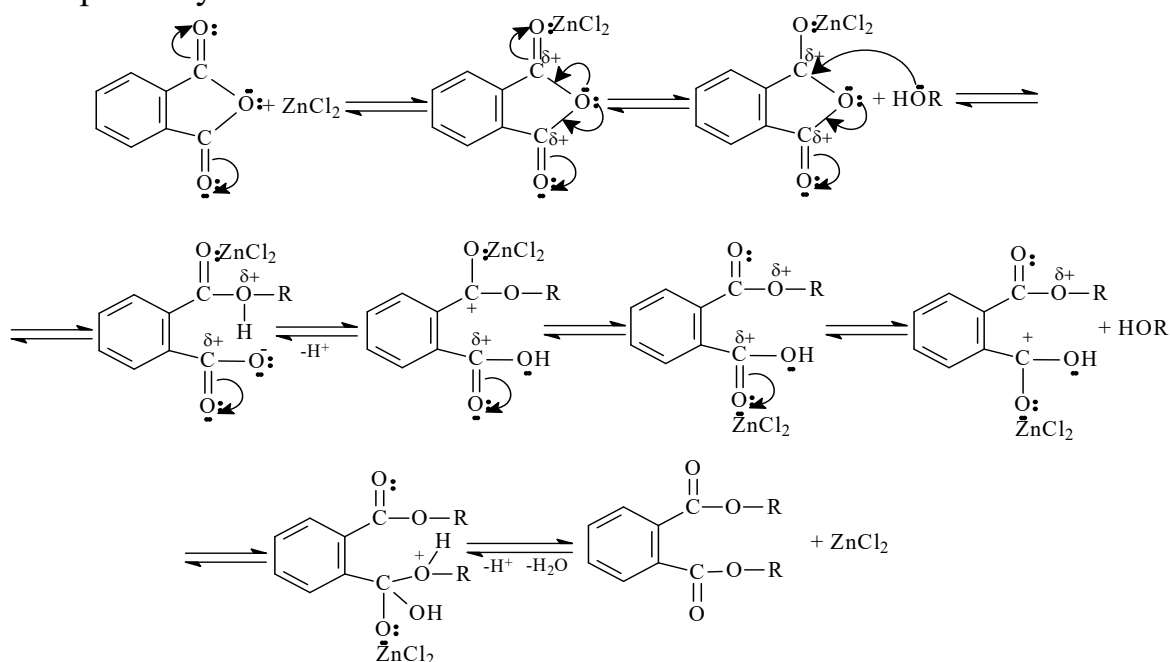


Кейинги тажрибаларда фтал кислота эфирларини фтал ангидридини  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ва  $\text{ZnCl}_2$  тузлари иштирокида пропил, бутил ва бензил спиртлари билан этерификация реакциялари орқали синтез қилиш устида тадқиқотлар олиб борилди. Ўтказилган тажрибалар натижасида  $\text{ZnCl}_2$  тузи иштирокида 6 соат давомида 43% унум билан дипропилфталат, 58% унум билан дибутилфталат ва 60% унум билан дибензилфталат олиш мумкинлиги аниқланди.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  иштирокидаги тажрибаларда эса 6 соат давомида дипропилфталат 64%, дибутилфталат 65%, дибензилфталат 78% унум билан ҳосил бўлиши кўрсатилди. Тажриба натижалари кўрсатиб турибдики, бу шароитда  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  нинг катализаторлик хусусияти юқорироқ бўлар экан.

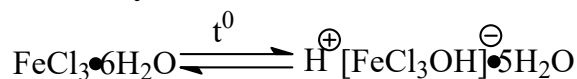
Фтал ангидридининг  $ZnCl_2$  иштирокидаги спиртлар билан этерификация реакцияси тенгламасини қуйидагича ёзиш мумкин:



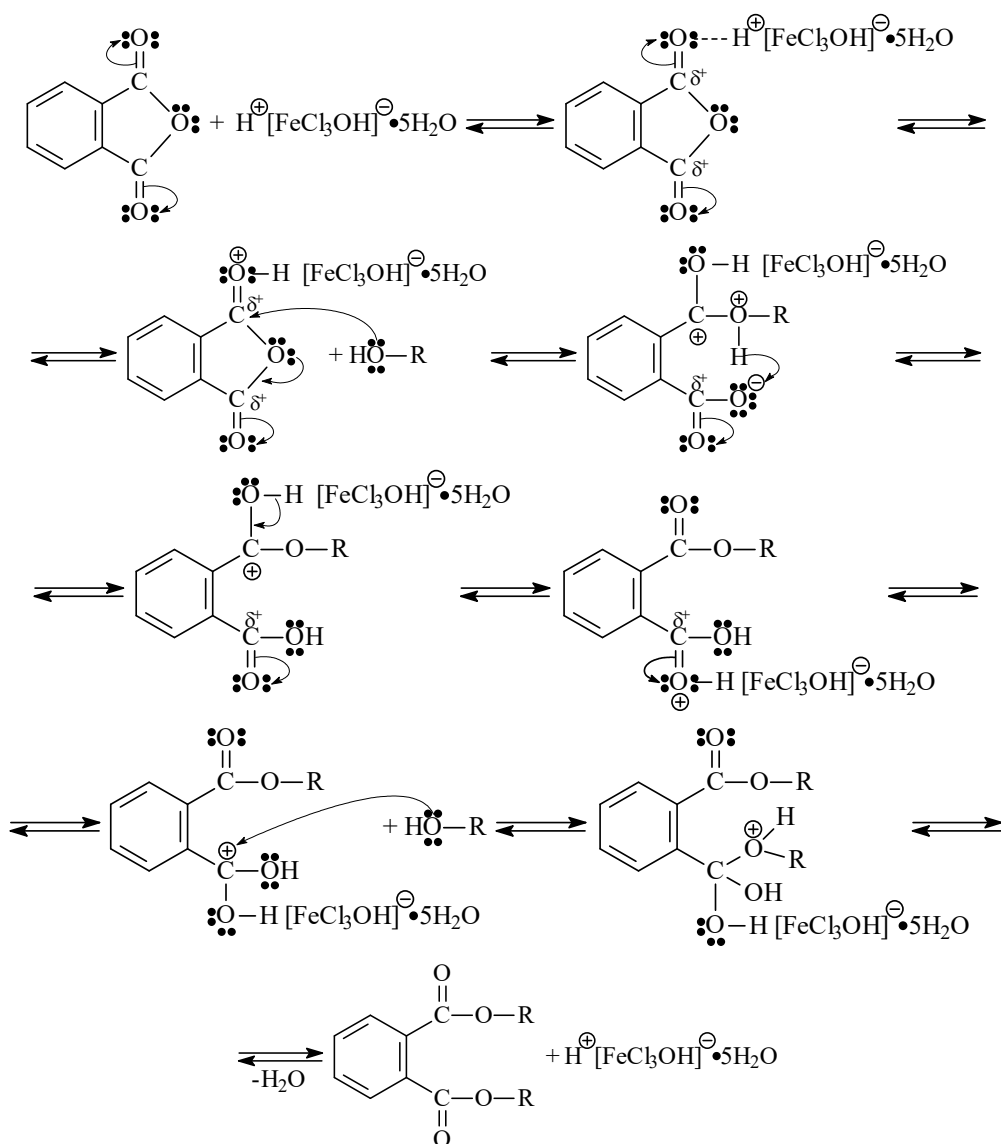
Рух тузлари Льюис кислоталари қаторига кирганлиги сабабли уларда вакант орбиталлар мавжуд, шу сабабли улар кислота молекуласидаги кислород атомига акцептор сифатида боғланиши мумкин. Ушбу фикрлардан фойдаланган ҳолда фтал ангидридининг  $ZnCl_2$  иштирокидаги спиртлар билан этерификация реакцияси механизмини схематик равишда қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Рух хлорид тузи учун таклиф этилган механизмга ўхшаш ҳолда темир тузи иштирокида олиб борилган реакция механизмини тасвирлаш мумкин. Лекин шу билан бир қаторда альтернатив механизм сифатида қуйидаги механизмни таклиф этиш мумкин. Дастлаб  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  тузи температура таъсирида қуйидаги ҳолатга ўтади:



Ҳосил бўлган комплексдаги протон этерификация реакцияси учун катализаторлик вазифасини бажаради.



Юқорида келтирилган тажриба натижаларидан хулоса қилиш мумкинки, келтирилган тажриба шароитларида фтал кислотасининг тегишли эфирларини синтез қилиш мумкин бўлар экан. Келтирилган усуллардан самаралироқ усул сифатида динатрий фталатнинг алкилгалогенидлар билан ДМФА эритувчиси иштирокидаги ва фтал ангидридининг спиртлар билан  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  катализатори иштирокидаги этерификация реакцияларини таклиф этиш мумкин.

Олинган бирикмаларнинг ИҚ-спектрлари таҳлил қилинганда  $1599 \text{ см}^{-1}$  соҳада диалмашган ароматик ҳалқага тегишли бўлган кучли ютилиш,  $3071 \text{ см}^{-1}$  соҳада диалмашган ароматик ҳалқага тегишли бўлган кучсиз ютилиш,  $1470 \text{ см}^{-1}$  соҳада диалмашган ароматик ҳалқага тегишли бўлган ўртача ютилиш максимуми кузатилади.  $2900 \text{ см}^{-1}$  соҳада  $\text{CH}_3$ -гурухининг кучли ютилишига тегишли,  $1380\text{-}1450$  соҳада метил гуруҳига тегишли кучсиз ва ўртача ютилиш чўққилари кузатилади.  $1731 \text{ см}^{-1}$  соҳада фтал кислотасининг мураккаб эфирларига тегишли кучли ютилиш максимумлари кузатилади.  $1382 \text{ см}^{-1}$  соҳада н-пропил гуруҳига тегишли ютилиш максимуми мавжуд.

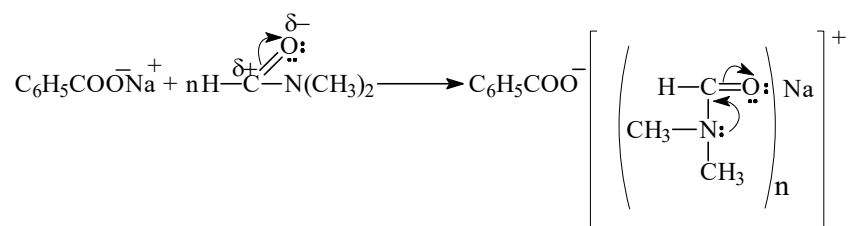
Диссертациянинг “**Бензой кислота эфирларини олиш**” деб номланган учинчи бобида бензой кислотаси асосида бензилбензоат олиш ва п-ҳолатида турли ўринбосарлар тутган бензой кислоталар натрийли тузларининг бензилхлорид билан реакциялари натижалари келтирилган.

Бензой кислотасининг бензил эфирини олиш учун бензилхлориднинг натрий бензоат билан реакцияси ҳар хил эритувчилар иштирокида олиб борилди: этанол, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформаид эритмаларида, эритувчисиз, ортиқча олинган алкилгалогенид ҳамда триэтиламин ёки тўртламчи аммоний тузлари иштирокида.

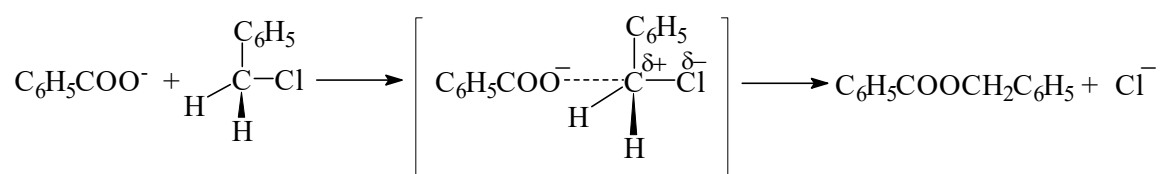
Юқорироқ натижаларга реакцияларни диметилформаид билан олиб борилганда эришилди. Реакция ДМФА эритмасида юқори унум билан тез кетади. Эритувчи миқдори маҳсулот унумига сезиларли таъсир кўрсатади. Унинг миқдорини натрий бензоатга нисбатан беш мартадан саккиз мартагача орттирилганда бензилбензоат унуми 81% дан 93% гача ортади.

Маълумки, ДМФА юқори температурада парчаланаяди. Ортиб қолган ДМФАни реакция аралашмадан ҳайдаб олиш вақтида унинг катта қисми йўқотилади. Унинг сарфини камайтириш мақсадида биз реакцияларни кам миқдордаги ДМФА иштирокида, 70<sup>0</sup>С да 4 соат давомида аралаштириш билан олиб бордик. Бу тажрибаларда бензил хлорид натрий бензоатга нисбатан олти барабар кўп олинди. Ўтказилган тажрибалар бу усулнинг самарадорлигини кўрсатди. ДМФА миқдорини 1 моль натрий бензоатга нисбатан 0,2 молдан 2 молгача оширилганда, бензилбензоат унумининг 7% дан 94% гача ортиши кузатилди. Реагентларнинг моляр нисбатлари натрий бензоат: бензилхлорид: ДМФА= 1:6:0,2 бўлганда реакция аралашмани 1-4 соат давомида қайнатиб олиб борилганда бензилбензоат унумининг 72% дан 94% гача ортиши кузатилди.

Олинган натижалар асосида кам миқдордаги ДМФА натрий бензоат билан бензилхлориднинг реакциясида катализатор вазифасини ўтайди деган хулосага келиш мумкин ва каталитик таъсирини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин.



Ҳосил бўладиган сольват  $C_6H_5COO^-$  ионининг органик қаватга ўтишини ва унинг бензилхлорид билан реакцияга киришишини осонлаштиради.





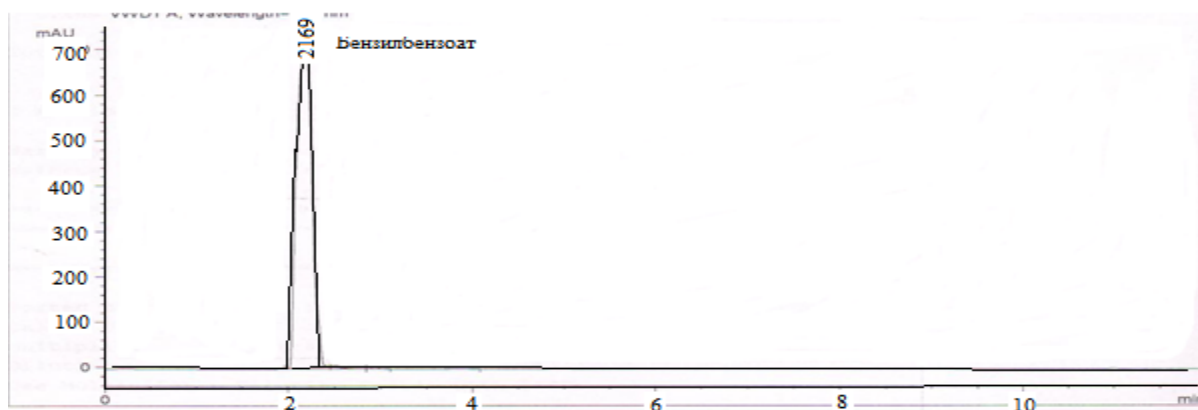
Триэтиламиннинг натрий бензоат билан бензил хлориднинг реакциясига каталитик таъсир ўтказиши адабиётлардан маълум. Реакция давомийлигининг бензилбензоат унумига таъсирини ўрганиш мақсадида реакцияларни турли вақт давомида олиб борилди. Бунда реакция вақтининг ортиши билан маҳсулот унуми 94% гача ортади.

Тўртламчи аммоний тузлари билан реакциялар ҳам худди юқоридагидек шароитларда олиб борилди, бунда катализатор сифатида тетраметил- ва тетраэтиламмоний бромидлар ишлатилди. Триэтиламин иштирокидаги реакциялардан фарқ қилиб, бу ҳолда маҳсулот унуми катализатор миқдорини маълум чегарагача орттирилганда ортиб бориши кузатилди. Ўтказилган тажрибалар натижасида бензилбензоат олишнинг препаратив усуллари ишлаб чиқилди.

Шунингдек, бензилбензоатни метил- ва этилбензоатларнинг бензил спирти билан переэтерификация реакциялари орқали ҳам олиш мумкин.

Адабиётда келтирилган маълумотларда метилбензоатни бензил спирти билан переэтерификациялаш орқали бензилбензоат олиш реакциясида 78% унум билан маҳсулот олинган. Бу реакцияда катализатор сифатида кўрғошин ацетат ишлатилган. Метилбензоатни бензил спирти билан переэтерификациялаш усулини такомиллаштириш мақсадида янги катализатор қўлланилди ва 90% ҳамда ундан юқори унум билан бензилбензоат олинди. Реакцияда катализатор сифатида биринчи марта кам миқдордаги  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ишлатилди. Ўтказилган тажрибаларнинг натижаси ушбу шароитнинг нафақат метилбензоат, балки этилбензоат билан олиб бориладиган реакцияларга ҳам татбиқ қилиниши мумкинлигини кўрсатди.

Олиб борилган тажрибалар натижасида бензилбензоатни олишнинг янги усули ишлаб чиқилди. 1 моль метилбензоатга  $10^{-3}$  моль катализатор қўлланилган тажрибаларда реагентларнинг нисбати ва реакциялар давомийлигининг бензилбензоат унумига таъсири ўрганилди. Реакция реагентларнинг моль нисбати метилбензоат (ёки этилбензоат): бензил спирти=1:2 бўлиб, 5 соат давомида олиб борилган ҳолатдаги шароит оптимал шароит эканлиги аниқланди. Олинган бензилбензоатнинг тозалиги ЮССХ усулида текширилди.

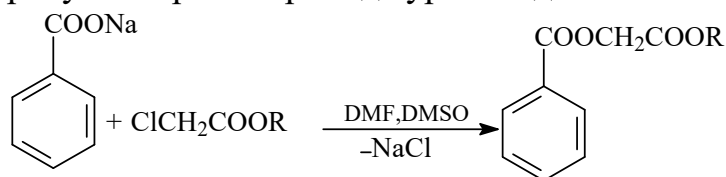


1-Расм. Бензилбензоатнинг юқори самарали суяқлик хроматограммаси



$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  иштирокида олиб борилган тажрибаларда эса энг юқори унум 4 соатда қайд этилди. Бу шароитда пропилбензоат 74%, изоамилбензоат 72%, бензилбензоат 78% унум билан ҳосил бўлиши кузатилди. Юқоридаги тажрибалардан фарқ қилиб ушбу тажрибаларда смолаланиш маҳсулотлари ҳосил бўлмади. Ушбу натижалар шуни кўрсатадики,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  иштирокидаги тажрибалар нисбатан секин боради, ушбу усулни ароматик спиртларнинг мураккаб эфирларини олишга қўллаш самаралироқ бўлиши мумкин.

Шунингдек, тажрибалар давомида натрий бензоатнинг хлорсирка кислотаси метил-, этил-, бутил-, изоамил-, бензил эфирлари ва амиди билан реакцияларини эритувчилар иштирокида ўрганилди.



$\text{R} = \text{CH}_3\text{-}, \text{C}_2\text{H}_5\text{-}, \text{C}_4\text{H}_9\text{-}, i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-}, \text{NH}_2\text{-}.$

Бензой кислотасининг эфирларини олиш учун натрий бензоатга диметилсульфоксид ва диметилформамид эритмаларида монохлорсирка кислотаси эфирлари таъсир эттирилди. Диметилсульфоксид иштирокида олиб борилган тажрибаларда 1 моль натрий бензоатга 3 моль монохлорсирка кислотаси эфири олиб 5 моль диметилсульфоксид иштирокида тажрибалар олиб борилди. Тажрибалар реакция аралашмани қайнатиш билан турли вақт давомида олиб борилди. Аввалги бобларда таъкидланганидек, диметилсульфоксид нуклеофил алмашилиш реакциялари учун яхши эритувчи бўлиши билан бир қаторда унинг маълум камчиликлари ҳам мавжуд бўлиб, юқори ҳароратларда парчланади. Шу сабабли ҳам натрий бензоат ва монохлорсирка кислотаси эфирлари билан олиб борилган тажрибаларда эритувчи сифатида диметилсульфоксиддан фойдаланилганда реакция унуми 5 соат давомида тегишлича: хлорсирка кислотаси метил эфирида 67%, этил эфирида 71%, бутил эфирида 69%, изоамил эфирида 68%, ва амидида 80% ни ташкил этди.

Худди шу тажрибаларни диметилформамид иштирокида олиб борилганда маҳсулот унумининг маълум даражада ўзгариши сезилди. Бунинг асосий сабабини диметилформамидда бензой кислота тузларининг эрувчанлиги яхши бўлиши ва реакция аралашманинг гомоген муҳит ҳосил қилиши билан тушунтириш мумкин. Тажрибани бир соат мобайнида олиб борилганда маҳсулот унуми диметилсульфоксиддагига нисбатан ҳар бир бирикмада 10% дан кўпроқ ошганлиги кузатилди. Реакция вақтини ҳар соатга оширилганда, мос равишда маҳсулот унуми ҳам ошиб борди ва энг оптимал натижа барча бирикмаларда 5 соатда олинди ва тегишлича 70%, 73%, 69%, 68%, 82% унум билан маҳсулотлар олинди. Худди шу шароитда хлорсирка кислотаси бензил эфирида 72% унум билан маҳсулот олинди. Карббензилоксиметилбензоат сариқ кристалл модда этил спиртида эритилди

ва қайта кристалланди. Олинган кристалл модданинг суёқланиш температураси 45<sup>0</sup>С.

п-Алмашган бензой кислоталарнинг бензил эфирларини олиш мақсадида п-нитро-, п-хлор-, п-амино-, п-бромбензой кислоталар натрийли тузларининг бензилхлорид билан реакциялари ўрганилган. Бензой кислота молекуласига турли функционал гуруҳларни киритиш йўли билан унинг хоссаларини ўзгартириш мумкин. Шу билан бирга п-ХС<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СОО<sup>-</sup> анионининг нуклеофил алмашиниш реакцияларидаги хоссалари ҳам ўзгаради.

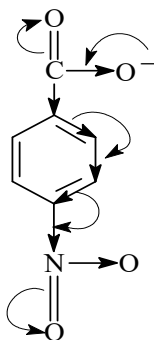
п-Алмашган бензой кислоталарнинг нуклеофил алмашиниш реакцияларига киришиш қобилятини ўрганиш ҳамда бензилбензоатнинг янги ҳосилаларини олиш мақсадида п-нитро-, п-хлор-, п-амино-, п-бромбензой кислоталари натрийли тузларининг бензил хлорид билан реакцияси 70<sup>0</sup>С ҳароратда, каталитик миқдордаги диметилформаид иштирокида ўтказилди. Олиб борилган тажрибалар п-нитробензой кислотанинг натрийли тузи бу шароитда реакцияга киришмаслигини кўрсатди.

п-Хлор-, п-амино-, п-бромбензой кислоталарнинг натрийли тузлари бензил хлорид билан п-ХС<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СООНа: С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СН<sub>2</sub>Сl: ДМФА реагентларнинг моль нисбатлари 1:6:2 бўлганда, 70<sup>0</sup>С ҳароратда 5 соат давомида реакцияга киришиб мос равишда 65%, 83% ва 94% унум билан маҳсулот ҳосил қилиши кузатилди.

Реакцион аралашмани қайнатиш йўли билан олиб борилган тажриба натижалари тузларнинг 1 молига 0,2 моль ДМФА етарли эканини кўрсатди. Бу шароитда олиб борилгани реакциялар натижасида тегишлича 75%, 88% ва 88% унум билан маҳсулот олинди.

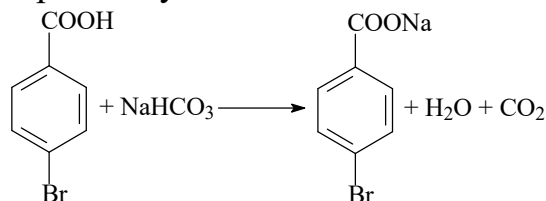
п-Нитробензой кислотанинг натрийли тузи реакцион аралашмани қайнатиш ва қўшилаётган эритувчи миқдорини ошириб бориш йўли билан реакцияга киришиши аниқланди. Бунда реагентларнинг моль нисбатлари п-NO<sub>2</sub>С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СООНа: С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СН<sub>2</sub>Сl: ДМФА=1:6:2 бўлиб, реакция 4 соат давомида олиб борилганда энг юқори унум 86% бўлиши кузатилди.

п-NO<sub>2</sub>С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СООНа реакцион қобилятининг бошқа тузларга нисбатан пастлигини нитрогуруҳнинг карбоксилат анионнинг электрон зичлигига кўрсатадиган -I ва -M таъсирлари билан изоҳлаш мумкин.

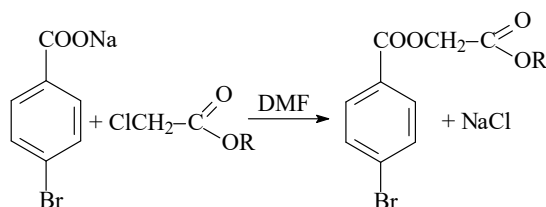


Бунинг натижасида кучли кислотанинг натрийли тузининг ионлилик даражаси юқори бўлади ва унинг органик эритувчиларда эриши камаяди.

п-Бромбензой кислотаси натрийли тузининг хлорсирка кислотаси эфирлари билан реакциялари ҳам аввалги тажрибалар каби олиб борилди. Бунда ҳам дастлаб п-бромбензой кислотасининг натрий гидрокарбонат билан реакциясидан унинг натрийли тузи синтез қилиб олинди.



Бунинг учун п-бромбензой кислотасидан тортиб олиниб, газ ажралиши тугагунча натрий гидрокарбонатнинг сувли эритмасига қўшилди. Олинган сувли эритма паст ҳароратда оҳиста қуритилди. Олинган туз оқ рангли кристалл модда бўлиб, унуми 86% ни ташкил этди. Олинган тузнинг хлорсирка кислота эфирлари билан реакцияси диметилформаид эритувчиси иштирокида олиб борилди. Реакция тенгламаси:



R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-, NH<sub>2</sub>-.

Бензой кислотасидан фарқ қилиб, п-бромбензой кислотасида олиб борилган тажрибалар бир мунча тезроқ бориши кузатилди. Буни ароматик ҳалқадаги бром атомининг кислота кучини ошириши натижасида карбоксил гуруҳдаги кислород атомининг нуклеофиллиги ошиши билан тушунтириш мумкин.

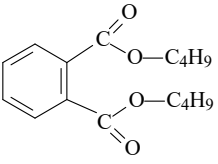
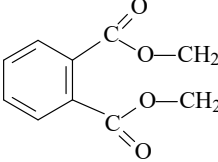
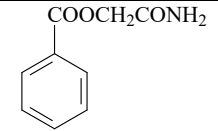
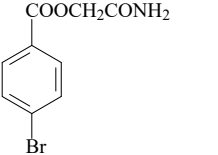
1-жадвал

Натрий п-бромбензоатнинг монохлорсирка кислотаси эфирлари билан ДМФА эритмасидаги реакцияси маҳсулот унумига вақтнинг таъсири

Реагентларнинг моль нисбатлари: натрий п-бромбензоат : монохлорсирка кислотаси эфири:эритувчи	Реакция вақти, соат	Маҳсулот унуми, %		
		2-бутокси-2-оксиэтил-4-бромбензоат	2-бензилокси-2-оксиэтил-4-бромбензоат	2-амино-2-оксиэтил-4-бромбензоат
1:3:5	1	40	38	53
1:3:5	2	46	44	62
1:3:5	3	60	57	65
1:3:5	4	68	65	71
1:3:5	5	70	67	71
1:3:5	6	70	67	72



Фтал ва бензой кислоталар баъзи ҳосилаларининг ИҚ-, ПМР-спектрлари  
натижалари

	(2H ArH (3'6')), 2H ArH (4,5) , 2 (2H OCH <sub>2</sub> ), 2(2H OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 2( 2H CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 2( 3H -CH <sub>3</sub> )	7.58 к. 7.35 к. 4.19 т., 3.41 т. 1.62 м., 1.4 м. 1.3 м., 1.25м. 0.85 т.	$\nu_{as}CH_3=2959\text{ см}^{-1}$ , $\nu_sCH_3=2873\text{ см}^{-1}$ $\nu_{C=O}=1732\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{C=C}=1600\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{as}C-O-C=1288\text{ см}^{-1}$ $\nu_sC-O-C=1124\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{CH}=1074-1042\text{ см}^{-1}$ , $\delta_{CH}=743\text{ см}^{-1}$ (1,2 диалмашган бензол ҳалқаси).
	(2H ArH (3'6')) 2H ArH (4,5), 2H (-CH <sub>2</sub> ), 2H ArH 2(2',5'), 2H ArH 2(3',4',5'),	7.98 дд. 7.30 т. 4.00 с. 7.26 д. 7.22 т.	$\nu_{C=O}=1723\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{C=C}=1602\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{as}C-O-C=1273\text{ см}^{-1}$ , $\nu_sC-O-C=1028\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{CH}=1070\text{ см}^{-1}$ , $\delta_{CH_2}=1455\text{ см}^{-1}$ , $\delta_{CH}=738\text{ см}^{-1}$ (1,2 диалмашган бензол ҳалқаси).
	(2H ArH (2,5)) (H ArH (4)) (2H ArH (3,5)) 2H (-CH <sub>2</sub> )	8,05 дд. 7,56 т. 7,42 т. 4.73 с.	$\nu_{NH_2}=3428-3204\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{C=O}=1722\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{N-C=O}=1686\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{C-N}=1597\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{as}C-O-C=1271\text{ см}^{-1}$ $\nu_sC-O-C=1029\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{CH}=1072\text{ см}^{-1}$ , $\delta_{CH}=712\text{ см}^{-1}$ (моноалмашган бензол ҳалқаси).
	(2H ArH (2,5)) 2H ArH (3,5)) 2H (-CH <sub>2</sub> )	7.93 д. 7.61 д. 4.72 с.	$\nu_{NH_2}=3436-3201\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{C=O}=1733\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{N-C=O}=1673\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{C-N}=1588\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{as}C-O-C=1266\text{ см}^{-1}$ , $\nu_sC-O-C=1067\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{CH}=1013\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{C-Br}=627-512\text{ см}^{-1}$ , $\delta_{CH}=850\text{ см}^{-1}$ (1,4 диалмашган бензол ҳалқаси),

Диссертациянинг “Салицил ва антранил кислоталар эфирларининг синтези” деб номланган 4-бобида салицил ва антранил кислоталарнинг эфирларини олиш устида олиб борилган тажрибалар келтирилган. Ушбу тажрибалар натижасида натрий салицилатнинг бутилбромид, изоамилбромид ва бензилхлорид билан ДМФА иштирокидаги реакциялари ҳамда салицил кислотасининг бутил, изоамил ва бензил спиртлари билан  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  катализатори иштирокидаги реакциялари ёрдамида тегишли эфирлар синтез қилиш мумкинлиги келтирилган. Реакциялар натижасида диметилформаид иштирокида тегишлича 79%, 81%, 83% унум билан маҳсулотлар олишга эришилган бўлса бу натижалар этерификация реакциясида 81%, 79%, 84% ни ташкил этган.

Олинган бирикмаларнинг ИҚ- спектрлари таҳлил қилинганда  $3185\text{ см}^{-1}$  ютилиш соҳасида  $OH^{\square}$  гуруҳига тегишли бўлган валент тебранишлар

натижасида ҳосил бўлган кенг интенсив чўққининг сақланиб қолганига гувоҳ бўламиз,  $3064\text{ см}^{-1}$ ,  $3030\text{ см}^{-1}$  ютилиш соҳаларида модда таркибидаги ароматик ҳалқадаги  $=\text{C}-\text{H}$  боғларига тегишли бўлган паст интенсивлик ютилиш чизиқларини кўриш мумкин.  $2952\text{ см}^{-1}$  ютилиш соҳасида  $-\text{CH}_3$  гуруҳига тегишли асимметрик валент тебранишларга тегишли,  $2840\text{ см}^{-1}$  ютилиш соҳасида эса  $-\text{CH}_2$  гуруҳига тегишли бўлган симметрик валент тебранишларни кўриш мумкин.  $1672\text{ см}^{-1}$  ютилиш соҳасида  $>\text{C}=\text{O}$  гуруҳига тегишли бўлган интенсив валент тебранишлар,  $1613$ ,  $1586$ ,  $1485$ ,  $1384\text{ см}^{-1}$  каби ютилиш соҳаларида эса ўртача интенсивликдаги ароматик ҳалқага тегишли бўлган ҳалқа тебранишни кузатиш мумкин.  $1031$ ,  $1088\text{ см}^{-1}$  соҳада эса  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2$ ,  $(-\text{C}-\text{O}-\text{C})$  боғига тегишли бўлган симметрик валент тебранишлари кузатилади.

Бензил салицилат молекуласи ИҚ- спектрида  $3185\text{ см}^{-1}$  ютилиш соҳасида  $\text{OH}^\square$  гуруҳига тегишли бўлган чўққининг бутилсалицилат молекуласидан фарқ қилиб нисбатан озроқ сурилганлигини, кенглиги ва интенсивлигининг камайганлигини  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ - радикалининг  $\text{C}_4\text{H}_9$ - радикалига нисбатан фазода кенг жой эгаллаганлиги билан тушунтириш мумкин. Бундан ташқари  $2962\text{ см}^{-1}$  соҳада  $\text{Ar}-\text{CH}_2$ - гуруҳига тегишли симметрик валент тебранишлари  $1614$ ,  $1586$ ,  $1486\text{ см}^{-1}$  соҳаларда ароматик ҳалқага тегишли бўлган ютилиш чизиқларининг интенсивлигининг ортганлиги кузатилади. Шунингдек,  $701$ ,  $757\text{ см}^{-1}$  соҳаларда ароматик ҳалқага тегишли бўлган валент тебранишлар интенсивлигининг ортганлиги ҳам кузатилади. Бу эса иккинчи маҳсулот таркибида ароматик ҳалқа ҳиссасининг ортганлигини билдиради.

Антранил кислотаси эфирларининг синтези ҳам юқоридаги тартибда олиб борилган ва юқоридаги каби натижаларга эришилган.

Диссертациянинг 5-боби “**Бензилбензоатнинг кимёвий реакциялари**” деб номланган ва унда бензилбензоатнинг фенол билан реакциялари ва бензилбензоатни нитролаш натижалари келтирилган. Бензилфеноллар фенолларнинг муҳим ҳосиласи бўлиб, гербицидлар, фунгицидлар, акарицидлар ва репеллент композициялар олишда ишлатилади.

Бензилбензоатнинг бензиллаш қобилятини ўрганиш мақсадида фенолнинг бензилбензоат билан реакцияси кам микдордаги  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  катализаторлигида ўрганилди ва тажриба натижалари худди шу шароитда бензилацетат билан олиб борилган реакцияларнинг натижалари билан солиштирилди.

Ўтказилган тажрибалар  $60-70^\circ\text{C}$  да бензилбензоат фенол билан деярли реакцияга киришмаслиги ва  $1,5-2$  соатдан сўнг  $1-2\%$  бензилфенил эфири ҳосил бўлишини кўрсатди.

Бензилбензоатдан фарқли равишда бензилацетат Ушбу шароитда реакцияга тўла киришди ва юқори унум билан бензилфеноллар ҳосил қилди.

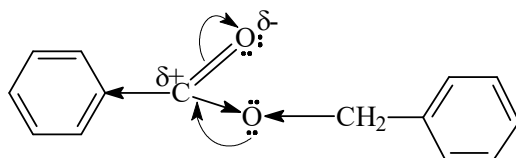


Бензилбензоатнинг фенол билан каталитик миқдордаги  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
иштирокидаги реакцияси натижалари

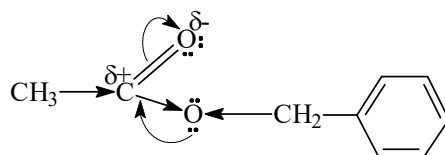
№	Реакция температураси, °С	Реакция давомийлиги	Маҳсул от унуми, %	ГСХ бўйича маҳсулот таркиби, %			0,5 о-/п-
				Бензил-фе-ниэфир	о-бен-зил-фенол	п-бензил-фенол	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	60	3	3	100	-	-	-
2	80	3	9	23	47	30	0,78
3	100	3	48	4	60	36	0,8
4	120	3	98	2	60	38	0,81
5	140	3	98	-	64	36	0,87
6	160	3	98	-	65	35	0,92

100-180<sup>0</sup>С да уч соат давомда бензилбензоат билан қатор реакциялар ўтказилди. Тажрибалар натижаларига кўра, ҳарорат ошиши билан бензилбензоатнинг реакция қобилияти ошиши ва тегишлича 9% дан 98% гача унум билан маҳсулот ҳосил бўлиши кузатилди. Юқори ҳароратда асосан о- ва п-бензилфеноллар аралашмаси ҳосил бўлади ва 0,5 о-/п-изомерларнинг нисбати 0,78 дан 0,92 гача ошади. Бензилацетат билан 60-160<sup>0</sup>С да олиб борилган тажрибалар бу шароитда фақат о- ва п-бензилфенолларнинг ҳосил бўлишини ва изомерларнинг 0,5 о-/п- нисбати 0,56 дан 0,78 гача ўзгаришини кўрсатди. Бензилфенил эфири реакция шароитида тўлалигича о- ва п-бензилфенолларга изомерланади ҳамда маҳсулот таркибида қолмайди.

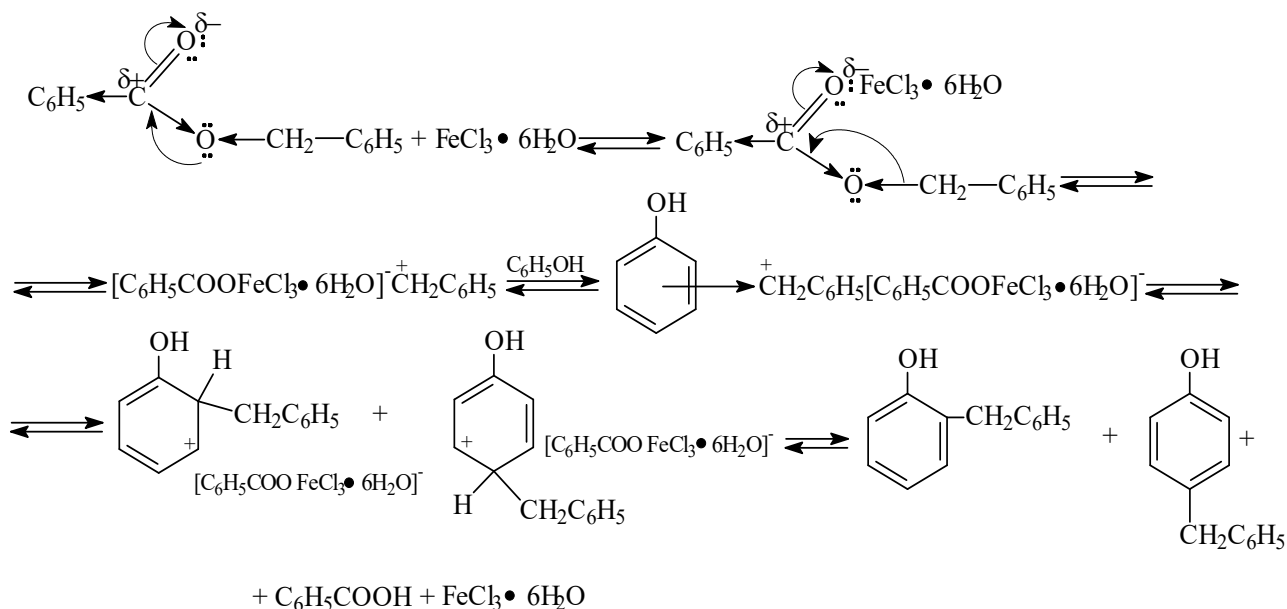
Бензилацетатнинг бензилбензоатга нисбатан фаоллигини унинг  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  билан осон комплекс ҳосил қилиши орқали тушунтириш мумкин. Фенил гуруҳининг –I эффеќти ҳисобига бензилбензоат молекуласи карбонил атомидаги кислороднинг электрон зичлиги камаяди, натижада эфирнинг катализатор билан комплекс ҳосил қилиш қобилияти сусаяди.



Бензилацетат молекуласидаги  $\text{CH}_3$ - гуруҳининг +I таъсири туфайли карбонил кислородининг электрон зичлиги ошади ва катализатор билан осон комплекс ҳосил қилади.



Келтирилган реакцияларда маҳсулот ҳосил бўлиш схемасини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

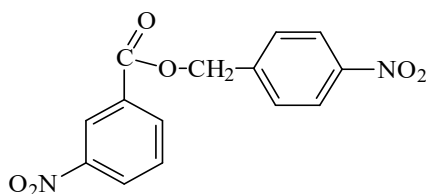


Бензол ядросида нитрогуруҳ тутган бензилбензоатнинг янги ҳосилаларини олиш мақсадида бензилбензоатни нитролаш реакциялари ўрганилди.

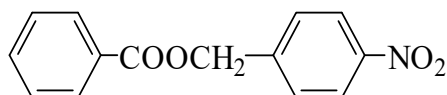
Бензилбензоатни нитролаш 0-5<sup>0</sup>С температураларда олиб борилди. Бензилбензоат молекуласида реакция қобилияти турлича бўлган иккита бензол ҳалқаси мавжуд. Бензил спирти ядроси электрофил алмашиниш реакцияларига осон киришади, шу сабабли ҳам нитробензилбензоатларнинг ҳосил бўлиши кутилган эди. Аммо ўтказилган тажрибалардан нафақат нитробензил ҳосилалар, балки нитробензой кислота ҳосилалари ҳам ҳосил бўлиши аниқланди. Бензилбензоатни нитроловчи аралашма билан нитролаш маҳсулотини ЮҚХ ёрдамида текширилганда икки хил маҳсулотнинг ҳосил бўлганлиги аниқланди. Улардан биринчисининг суюқланиш ҳарорати 104-105<sup>0</sup>С, R<sub>f</sub>=0,37 (Silufol, система бензол:ацетон, очқич: йод буғлари).

ИҚ-спектрида:  $\nu_{as}CH_2=2920\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_sCH_2=2850\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O}=1720\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C}=1602\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{as}NO_2=1525\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_sNO_2=1342-1270\text{ см}^{-1}$ , соҳада;  $\delta_{CH}=854\text{ см}^{-1}$  (1,4 диалмашган бензол ҳалқаси),  $\delta_{CH}=1070\text{ см}^{-1}$  (1,3 диалмашган бензол ҳалқаси). ПМР спектрида (ДМСО, СНС<sub>13</sub>, ГМДС,  $\delta$ , м.у.)  $\delta=8,0-8,5$  м.у. (5 ArH (2,4,6,3'5'))(мультиплет),  $\delta=7,5-7,8$  м.у. (3 ArH (3,2'6')) (мультиплет),  $\delta=5,3$  м.у. (2H OCH<sub>2</sub>) (синглет) ҳолида кузатилган.

ИҚ- ва ПМР-спектрлари маълумотларига асосланган ҳолда, бу модда 3,4'-динитробензилбензоат эканлиги аниқланди.



Иккинчи модданинг суюқланиш ҳарорати 88-89<sup>0</sup>С, R<sub>f</sub>=0,58. Унинг тузилишини 4-нитробензилхлориднинг натрий бензоат билан реакцияси ёрдамидаги муқобил синтези билан аниқланди. Олинган маҳсулот ва иккинчи модда бир хил бўлиб қуйидаги тузилишга эга:



Бунда иккинчи модда бензой кислотанинг п-нитробензил эфири учун ИҚ-спектрида қуйидаги ютилиш максимумлари кузатилди:  $\nu_{as}CH_2=2926\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_sCH_2=2854\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O}=1723\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C}=1602\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{as}NO_2=1524\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_sNO_2=1340-1270\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{CH}=855\text{ см}^{-1}$  (1,4 диалмашган бензол ҳалқаси),  $\delta_{CH}=712\text{ см}^{-1}$  (моноалмашган бензол ҳалқаси). ПМР спектрида (ДМСО, СНС1<sub>3</sub>, ГМДС,  $\delta$ , м.у.)  $\delta=8.3$  м.у. (2Н ArН (3'5')),  $\delta=8.0$  м.у. (2Н ArН (2,6)),  $\delta_{4,3,5,2',6'}=7.5-7.8$  м.у. (5Н ArН (4,3,5,2',6)) (мультиплет),  $\delta=5.4$  м.у. (2Н ОСН<sub>2</sub>) (синглет) ҳолида кузатилган.

Хроматографик константалар: 1- модда учун R<sub>f</sub>=0,37; 2-модда учун R<sub>f</sub> = 0,58 эканлиги аниқланди (система: бензол:ацетон=5:1; очкич йод буғлари).

Бензилбензоатни концентрланган нитрат кислота билан ўша шароитда нитролашда фақат 4-нитробензилбензоат ҳосил бўлади.

## ХУЛОСАЛАР

1. Диметилформамиднинг карбон кислоталар тузлари билан алкилгалогенидлар орасидаги реакцияларда каталитик хусусиятни намоён қилиши аниқланди. Ушбу усул ёрдамида карбон кислоталар эфирларини олишнинг самарали усули таклиф этилган.
2. Карбон кислота тузларининг ортиқча миқдорда олинган алкилгалогенидлар билан триэтиламин иштирокидаги реакциялари олиб борилди. Реакция шароитида триэтиламиннинг алкилгалогенидлар билан тўртламчи аммоний тузлари ҳосил қилиши ҳисобига фаол каталитик хусусиятни намоён қилиши аниқланди. Оралик босқичда триэтиламиннинг иштирокини кўрсатувчи Старкс цикли таклиф қилинди.
3. Саноат чиқиндисидан тўғридан-тўғри этерификация реакцияси ёрдамида бензой кислотасининг метил- ва этил эфирларини олишнинг усули таклиф қилинди. Метил- ва этилбензоатларнинг бензил спирти билан переэтерификация реакцияси биринчи марта FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O катализатори иштирокида бориши аниқланди ва юқори унум билан бензилбензоат

олишнинг препаратив усули ишлаб чиқилди ва бу усулни этерификация реакциялари учун тавсия этилди.

4. Тадқиқотлар натижаси турли карбон кислоталарнинг спиртлар билан этерификация реакциясида  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ва  $\text{ZnCl}_2$  тузлари фаол каталитик хусусиятга эга эканлигини кўрсатди. Бунда  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  тузининг  $\text{ZnCl}_2$  га нисбатан каталитик фаоллиги юқори бўлиши унинг осон комплекс ҳосил қилиши билан изоҳланди.
5. Бензилбензоатни турли шароитларда нитролаш реакциялари ўрганилди ва унинг нитрогуруҳ тутган ҳосилаларини олиш шароитлари аниқланди ҳамда маҳсулот таркиби нитроловчи агент характериға боғлиқлиги кўрсатилди.
6. Тадқиқотлар натижасида ишлаб чиқилган кам миқлорда ДМФА иштирокидаги эфирлар синтези усули п-алмашган бензой кислоталарнинг эфирларини синтез қилишға тавсия этилди.
7. Ароматик карбон кислота ҳосилаларидан дикарббутоксиметилфталат, дикарбэтоксиметилфталатлар қурилмалардаги коррозия жараёниға қарши ингибиторлар сифатида Муборак газни қайта ишлаш заводи ва “UNG ECONN” МЧЖ Ўзбекистон Корея қўшма корхонасида жорий қилинган.

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

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА  
ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА**

**ХОЛИКОВ ТУРСУНАЛИ СУЮНОВИЧ**

**СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ,  
СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ И ИХ  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ**

**02.00.03 – Органическая химия**

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

**Тошкент-2019**

**Тема докторской диссертации (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2017.2.DSc/K.31.**

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу Научного совета ik-kimyo.nuu.uz. и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziynet.uz.

**Научный консультант**

**Абдушукуров Анвар Кабирович**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Махсумов Абдулхамид Гафурович**  
доктор химических наук, профессор

**Азизов Умархон Мухтарович**  
доктор химических наук, профессор

**Матчанов Алимжан Давлатбаевич**  
доктор химических наук

**Ведущая организация**

**Ташкентский фармацевтический институт**

Защита диссертации состоится « 30 » декабря 2019 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03. при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4, Тел.: (99871)246-07-88, (99871)277-12-24; факс: (99871) 246-53-21. e-mail: chem0102@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за № 153. 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел.: (99871)246-67-71).

Автореферат диссертации разослан « 18 » декабря 2019 г.  
(протокол рассылки № 17 от « 18 » декабря 2019 г.)

**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 научного семинара при  
Научном совете по присуждению учёных степеней  
д.х.н., профессор

## ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** На сегодняшний день в мире создание новых безотходных технологий и получение новых препаратов с эффективным использованием отходов предприятий и успешное использование их в сельском хозяйстве и медицине против различных вредителей и болезней имеет важное практическое значение. Особенно важным в этом направлении является использование местного сырья для получения парфюмерных препаратов, отдушек для мыл, новых лекарственных соединений против чесотки и других болезней, улучшение их свойств и расширение их использования.

Во всем мире ведутся научные исследования по усовершенствованию получения сложных эфиров реакциями этерификации, переэтерификации, алкилированием солей карбоновых кислот, с применением новых катализаторов в этих процессах. На сегодняшний день установлено, что соли различных переходных металлов могут быть использованы в качестве катализаторов в этих реакциях. В этом направлении широко применяются титан и соединения на его основе. Алкоксисоединения титана применяются не только в реакциях этерификации но также имеет важное значение в реакциях переэтерификации.

На сегодняшний день эфиры карбоновых кислот широко применяются в качестве добавок к основным продуктам пищевой промышленности. Однако несмотря на то, что эти вещества встречаются в составе многих природных продуктов, они не производятся в нашей республике и привозятся из зарубежья. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан<sup>1</sup> определены актуальные задачи, направленные “на производство готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, основанной на глубокой переработке высокотехнологичных перерабатывающих производств, прежде всего местного сырья, санитарной переработки и утилизации отходов”. В связи с этим, извлечение из отходов промышленности различных производных карбоновых кислот и определение их свойств, разработка методов очистки полученных соединений без дополнительных процессов имеет важное значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан № 4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Постановлениями Президента Республики Узбекистан ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан» и ПП - 4256 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан УП №4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии Действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

химической промышленности», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики.** Диссертация выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике: VII. «Химия, химическая технология и нанотехнология.»

**Обзор международных научных исследований по теме диссертации<sup>2</sup>.** Научные исследования, направленные на получение сложных эфиров ароматических карбоновых кислот, осуществляется в ведущих научных центрах и университетах мира, в том числе: Nagoya University (Япония), Istituto Chimica Ormoni C.N.R.Milano Italy (Италия), University of California (АКШ), Казанском Федеральном университете (Россия), Zhejiang University (Хитой), University of Perugia (Италия), Rutgers State University of New Jersey (АКШ), Wrocław University of Technology (Польша), Уфимском университете (Россия), "Салаватнефтеоргсинтез" (Салават-Россия ОАО), ZCTS Boryszew S.A. (Польша), Deza A.S. (Чехия), Zaklady Azotowe Kedzierzyn S.A. (Польша), Basf AG (Германия), Optiplast GmbH (Германия) Одесском химико-технологическом университете (Украина), Институте химии растительных веществ, Национальном университете Узбекистана, Ташкентском химико-технологическом институте (Узбекистан).

С увеличением потребности ароматических карбоновых кислот и их эфиров, в мире проведен ряд научных исследований по синтезу и применению этих соединений, был получен ряд результатов, включая следующие: синтезированы полиангидриды реакцией салициловой кислоты хлорангидридами симметричных карбоновых кислот (Rutgers State University of New Jersey, США), создана методика синтеза эфиров с применением солей титана и гафния (Tokyo University of Science, Япония), разработана методика получения эфиров бетулина бензойной и фталевой кислот 3-О-бензоат аллобетулина и 3-О-фталат аллобетулина (Сибирский федеральный университет, Россия), синтезированы пластификаторы полимеров реакцией фталевой кислоты спиртами в присутствии различных катализаторов (Wrocław University of Technology Польша), получены эффективные пластификаторы ПВХ полимеров этерификацией фталевого ангидрида 2-этилгексанолом и этиленгликоля (Россия), разработана методика этерификации двухосновных кислот микроволновым излучением (Казанский федеральный университет, Россия).

Во всем мире по синтезу сложных эфиров ароматических карбоновых кислот и применению их в народном хозяйстве и медицине осуществляется ряд приоритетных направлений в частности: синтез высокоэффективных соединений против грибов и различных насекомых; улучшение процессов синтеза эфиров фталевых кислот; использование одностадийных каталитических реакций в синтезе сложных эфиров; введение

---

<sup>2</sup> Обзор международных научных исследований по теме диссертации подготовлен по материалам <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com>. и других источников



микроволнового излучения для синтеза эфиров бензойной кислоты; использование жидких кристаллов, полученных на основе кислот Льюиса в качестве катализаторов, разработка эффективных препаратов на основе синтезированных соединений.

**Степень изученности проблемы.** Реакции этерификации карбоновых кислот изучаются в течение многих лет. Она является одной из классических реакций в органической химии. В последние годы по синтезу сложных эфиров опубликовано достаточно много научных статьи, примером являются исследовательские работы А.Л. Шабанова, С.В. Лисиной, Li Yun-Tian, S. Sivakumar, Ming Zhang, Д.Л. Рахманкулова, Д.Н. Аверьянова, К.С.Свирского и многих других. Кроме этого периодически публикуются статьи посвященные разработке катализаторов, применяемых в реакциях этерификации и переэтерификации. В качестве примеров можно привести патенты и научные статьи ученых как Ш. Риддленда, J. Hinde Wicholas, M. Bakker. Ученых из Узбекистана Х.М. Шохидоятов и его ученики применяли для реакции этерификации гетероциклические соединения в качестве катализаторов, проф. А.Г. Махсумов и его ученики занимались синтезом пропаргиловых эфиров, под руководством К.Н. Ахмедова проводились реакции этерификации алкилофталимидов карбоновыми кислотами.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательской работы прикладного проекта Национального университета Узбекистана П-15.17. «Получение бензилбензоата и его новой лекарственной формы, обладающей противочесоточной активностью на основе местного сырья» (2005-2008)

**Целью исследования** является разработка новых методов синтеза эфиров ароматических карбоновых кислот содержащих различные функциональные группы, установление их структуры, изучение физических и биологических свойств.

**Задачи исследования:**

осуществление реакции алкилирования натриевой соли фталевой кислоты алкилгалогенидами, алкиловыми эфирами хлоруксусной кислоты в присутствии диметилсульфоксида и диметилформамида, определение влияния природы растворителя на течение реакции;

проведение реакций фталевого ангидрида алифатическими и ароматическими спиртами в присутствии кислот Льюиса, определение активности катализаторов и применение эффективных катализаторов в следующих реакциях;

проведение реакций нуклеофильного замещения бензоата натрия алкилгалогенидами, эфирами и амидом монохлоруксусной кислоты в присутствии растворителей, применение результатов полученных опытов к реакциям солей п-замещенных бензойных кислот для синтеза их сложных эфиров;

определение каталитических свойств  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в реакциях этерификации бензойной кислоты алифатическими и ароматическими спиртами и применение данного катализатора в реакциях переэтерификации эфиров бензойной кислоты;

осуществление реакции натриевых солей антраиловой и салициловой кислот алкилгалогенидами в присутствии диметилформаида в качестве растворителя, изучение каталитических свойств солей железа в реакциях этерификации этих кислот со спиртами;

сопоставление результатов реакций, определение оптимальных условий для проведенных опытов, исследование зависимости выхода получаемых продуктов от природы и соотношения реагентов.

подтверждение строения полученных веществ физико-химическими методами и определение областей их применения.

**Объектами исследования** являются ароматические моно- и дикарбоновые кислоты, фталевый ангидрид, производные и соли замещенных бензойных кислот, ароматические и алифатические спирты, алкилгалогениды, эфиры и амид хлоруксусной кислоты.

**Предметом исследования** являются катализаторы и растворители в реакциях замещения производных ароматических карбоновых кислот, физико-химические и биологические свойства полученных продуктов.

**Методы исследования.** В ходе исследований использованы современные фундаментальные и прикладные методы тонкого органического синтеза, тонкослойная, газожидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматография, методы ИК- и ПМР-спектроскопии, рентгенструктурный анализ.

**Научная новизна исследования заключается** в следующем:

впервые определены каталитические свойства диметилформаида в реакциях солей карбоновых кислот алкилгалогенидами;

проведены реакции солей карбоновых кислот с амидом и эфирами хлоруксусной кислоты и синтезированы вещества дианионного характера, содержащие четыре карбонильные группы;

определены механизмы реакций солей п-замещенных бензойных кислот с хлористым бензилом в присутствии каталитических количеств диметилформаида;

создан селективный метод получения метилового и этилового эфиров бензойной кислоты непосредственно с использованием производственного отхода;

выявлены каталитические свойства кислот Льюиса в реакциях этерификации различных ароматических карбоновых кислот со спиртами;

впервые осуществлена реакция переэтерификации алкилбензоатов бензиловым спиртом в присутствии катализатора  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и разработан препаративный метод получения бензилбензоата с высоким выходом;

определены условия синтеза производных содержащих нитрогруппу усиливающий биологическую активность в результате проведенных реакций

нитрования бензилбензоата в различных условиях и зависимость продуктов от характера нитрующей смеси;

доказана возможность проведения реакции натриевых и калиевых солей карбоновых кислот в присутствии каталитических количеств диметилформаида и триэтиламина и получения эфиров с высоким выходом.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

установлено, что метиловые и этиловые эфиры бензойной кислоты могут быть получены на основе промышленных отходов реакциями этерификации, и они не отличаются от продуктов, полученных из чистой бензойной кислоты;

доказана протекание реакции переэтерификации метил- и этилбензоатов бензиловым спиртом в присутствии катализатора  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и возможность применения данного катализатора для этерификации других карбоновых кислот и их производных;

найден удобный метод применения бензинового эфира бензойной кислоты против болезни - чесотки, и указано что, связь между бензилбензоатом и пектином осуществляется за счет гидрофобных взаимодействий, доказано возможность использования некоторых эфиров карбоновых кислот в качестве антикоррозионных агентов в металлических конструкциях.

**Достоверность полученных результатов** обосновывается тем, что экспериментальные результаты, полученные разными методами доказаны современными и другими методами исследования такими как ИК-, УФ-, ПМР-спектроскопии, рентгеноструктурным анализом, хроматографическими методами исследования.

**Научная и практическая значимость результатов исследований.**

Научная значимость результатов исследований объясняется тем что, разработаны новые методики получения алкиловых и ариловых эфиров бензойной кислоты, переэтерификацией полученных эфиров в присутствии каталитических количеств солей железа синтезированы новые эфиры, возможностью проведения реакции этерификации других ароматических карбоновых кислот и их ангидридов на основе этой методики, определением чистоты и структуры полученных эфиров методами хроматографии и спектроскопии, а также определением механизмов реакций.

Практическая значимость результатов исследований получения различных соединений реакцией солей карбоновых кислот с алкилгалогенидами, амидом и эфирами хлоруксусной кислоты в присутствии диметилформаида, триэтиламина и четвертичных аммониевых солей, выделение ароматических карбоновых кислот в составе отходов производства в виде сложных эфиров, разработка получения новой лекарственной формы бензилбензоата с пектином, осуществление реакции солей карбоновых кислот в присутствии каталитических количеств диметилформаида и применении этих методов в лаборатории и производстве.

**Внедрение результатов исследований.** На основе выполненных работ в результате синтеза эфиров ароматических карбоновых кислот, содержащих различных функциональных групп:

стандарт организации на получения бензилбензоата (Ts 02072392-001:2019) утвержден институтом Стандартов. В результате появилось возможность производства препаратов против кожной болезни чесотки и педикулёза;

из производных ароматических карбоновых кислот дикарббуксиметилфталат и дикарбэтоксиметилфталат внедрены в практику на “Мубарекском заводе по переработке газа” для предотвращения коррозии металлов ( Справка Мубарекского завода по переработке газа № 680/68-19.05 от 22 мая 2019 года). Результаты дали возможность увеличения эксплуатационной эффективности металлических установок и конструкций переработки нефти и газа;

из производных ароматических карбоновых кислот дикарббуксиметилфталат и дикарбэтоксиметилфталат были использованы в Узбекско-Корейском совместном предприятии ООО “UNG ECONN” против коррозии металлических конструкций ( Справка ООО “UNG ECONN” 11-462-28.11 от 28 ноября 2019 года) Результаты дали возможность увеличение эффективности металлических конструкций холодильных систем.

результаты применения кислот Льюиса в синтезе сложных эфиров ароматических карбоновых кислот использованы в рамках проекта ЁФ-7-03 «Изучении направленного синтеза ароматических соединений этилолимидами в присутствии протонных и апротонных кислот» (справка МинВУЗа от) Результаты дали возможность получения сложных эфиров проявляющих высокую активность против грамположительных и грамотрицательных бактерий.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования доложены и обсуждены на 11 научно-практических конференциях в том числе 3 международных и 8 республиканских.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 12 научных работ в том числе 9 в республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикаций основных научных результатов докторских диссертаций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 187 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** диссертация обоснована актуальность и необходимость исследования, изложены цели и задачи, объекты и предметы исследования,

показано соответствие исследования актуальным направлениям развития науки и технологии Республики, описаны научная новизна и практические результаты, раскрыты научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, опубликованные работы и структура диссертации.

В первой главе диссертации **«Синтез сложных эфиров ароматических карбоновых кислот»** проанализированы литературные данные, опубликованные в последние годы.

Из материалов этой главы видно, что в последнее время опубликовано много научных работ по синтезу сложных эфиров ароматических карбоновых кислот. Основная часть этих работ посвящена разработке современных методов синтеза этих эфиров. В частности, существует также много работ использованию различных соединений металлов в реакциях этерификации.

Среди изученных сложных эфиров карбоновых кислот эфиры фталевой кислоты широко используются в народном хозяйстве. Эти эфиры пользуются большим спросом, поскольку они служат пластификаторами для синтетических полимеров. Эфиры бензойной и салициловой кислот используются в медицине и парфюмерии, они в основном синтезируются для получения лекарств.

Во второй главе диссертации под названием **“Синтез эфиров фталевой кислоты”** приведены результаты научных исследований, посвященные синтезу эфиров фталевой кислоты различными способами.

Приведены результаты реакций натриевой соли фталевой кислоты с бромистым пропилом, бромистым бутилом и хлористым бензилом в присутствии диметилформаида, диметилсульфоксида и триэтиламина. Результаты опытов в ДМСО показали, что в этих условиях реакционная способность хлористого бензила превышает другие использованные алкилгалогениды. При этом получены продукты с выходом 56% с бромистым пропилом, 57% с бромистым бутилом и 74% с хлористым бензилом.

В аналогичных опытах, проведенных в присутствии диметилформаида, получены продукты с выходами 60%, 62%, и 76% ными выходами соответственно. Результаты опытов показали, что ДМФА является хорошим растворителем по отношению ДМСО.

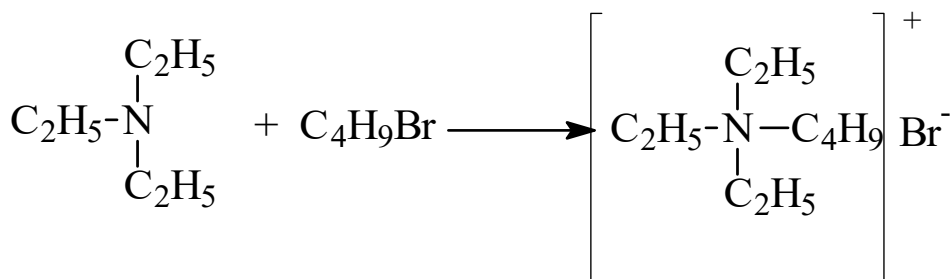
Исследование влияния времени, количества алкилгалогенида и растворителя на выход продукта показало, что оптимальными условиями для проведения реакции являются продолжительность реакции 5 ч при соотношении динатрийфталат: алкилгалогенид: ДМФА 1: 3: 5.

Исследование также показало, что малые количества диметилформаида также влияют на ход реакции. В этих условиях положительные результаты были получены в экспериментах только с избыточным количеством бензилхлорида. В этих условиях при соотношении

реагентов динатрийфталат: бензилхлорид: диметилформаид 1: 6: 0,8 моль выход продукта составил 75% в 5-часовых экспериментах.

Взаимодействие динатриевой соли фталевой кислоты с алкилгалогенидами также изучали в присутствии триэтиламина. В экспериментах с пропилбромидом практически не было достигнуто никаких результатов.. В экспериментах в присутствии триэтиламина и избыточного бутилбромида при соотношении реагентов соотношение реагентов динатрий фталат:н-бутилбромид:ТЭА = 1:4:0,05 был получен продукт максимальный выход которого составил 10% при 6-часовой продолжительности. Это можно объяснить тем фактом, что соль четвертичного аммония, образующаяся в этих условиях, мало взаимодействуют с солью в твердой фазе.

Образование раствора четвертичной соли при реакции с триэтиламином с бутилбромидом можно представить следующим образом.:



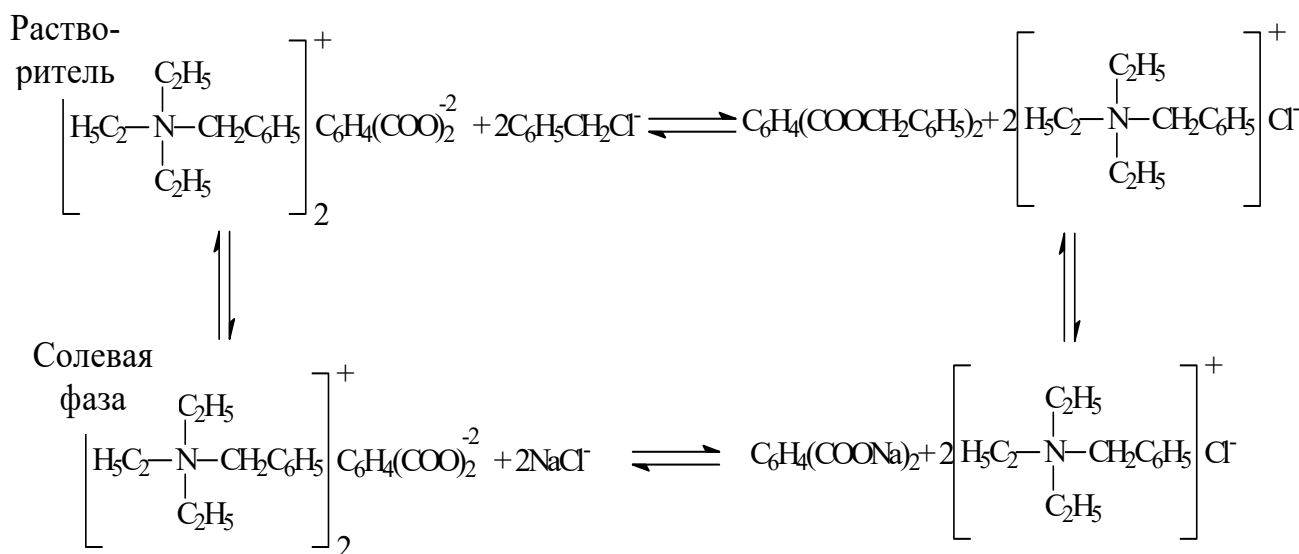
При проведении реакции бензилхлорида с динатрий фталатом в растворе бензола с участием триэтиламина были получены намного лучшие результаты, чем в предыдущих экспериментах. Как указано выше, триэтиламин взаимодействует с бензилхлоридом в реакционной смеси с образованием соли четвертичного аммония, которая действует как межфазный катализатор.

Реакцию проводили течение 4 часов на магнитной мешалке. После завершения реакции бензол и избыточное количество хлористого бензила перегоняли. Остаток промывали водой. При этом образуется эфирный слой, который отделяли от водного, и высушивали над  $\text{CaCl}_2$  и очищали перегонкой. Самый высокий выход составил 52%.

Следующие опыты проводили кипячением в присутствии избытка хлористого бензила. В отличие от предыдущих экспериментов, в этом эксперименте показано, что растворимость соли фталевой кислоты увеличивалась, и скорость реакции была выше, выход продукта составил 75% в течение 4 часов.

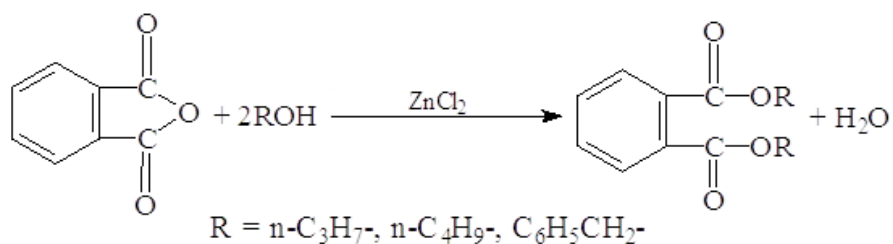
С целью определения протекает ли реакции без участия триэтиламина нами были проведены в обоих условиях реакции в течении 3 часов, установлено, что без триэтиламина в этих условиях продукт не образуется.

Цикл Старкса реакции реакции динатрий фталата с хлористым бензилом в присутствии ТЭА

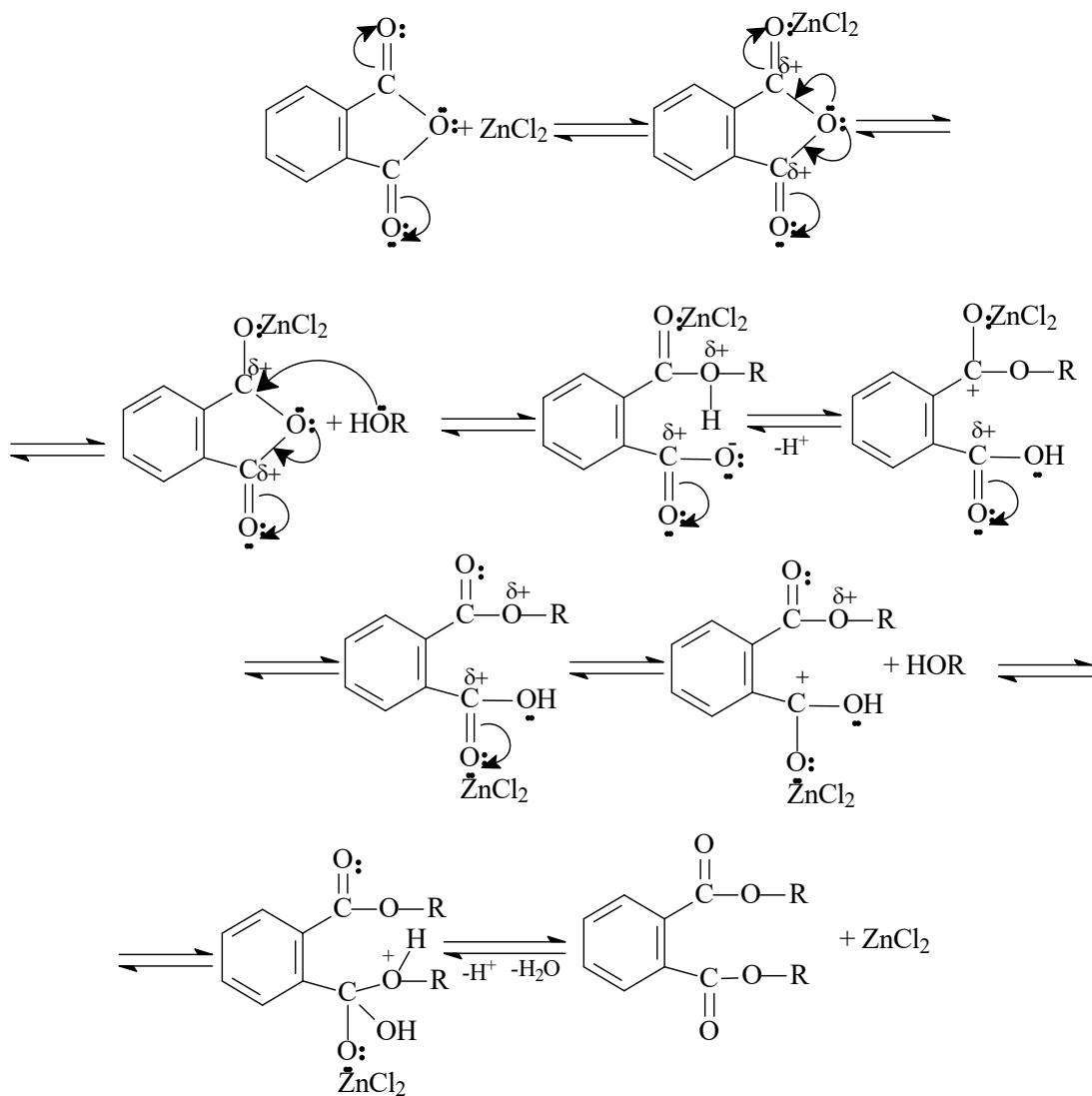


В последующих экспериментах были проведены исследования по синтезу сложных эфиров фталевой кислоты по реакции этерификации фталевого ангидрида с пропиловым, бутиловым и бензиловым спиртами в присутствии  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnCl}_2$  в качестве катализаторов. Проведенные эксперименты показали, что в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  можно получить дипропилфталат с выходом 43%, дибутилфталат с 60% и дибензилфталат 60% в течение 6 часов. В опытах, проведенных с  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в течении 6 часов выходы продуктов составили для: дипропилфталата 64%, дибутилфталата 65%, дибензилфталата 78% соответственно, это показывает, что  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  проявляет более выраженную каталитическую активность в этих условиях.

Уравнение реакции фталевого ангидрида со спиртами в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  можно записать следующим образом:

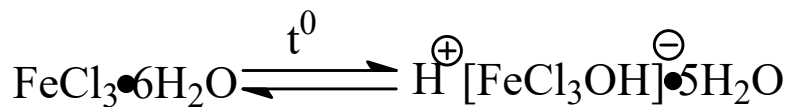


Соли цинка являются кислотами Льюиса, на внешней орбитали цинка имеется вакантные орбитали, поэтому они могут связываться с атомом кислорода в молекуле кислоты в качестве акцептора. Пользуясь этими данными механизм реакции этерификации с участием  $\text{ZnCl}_2$  можно представить следующей схемой:

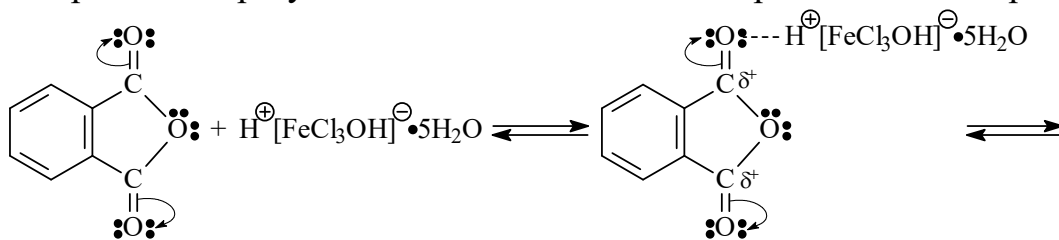


R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-

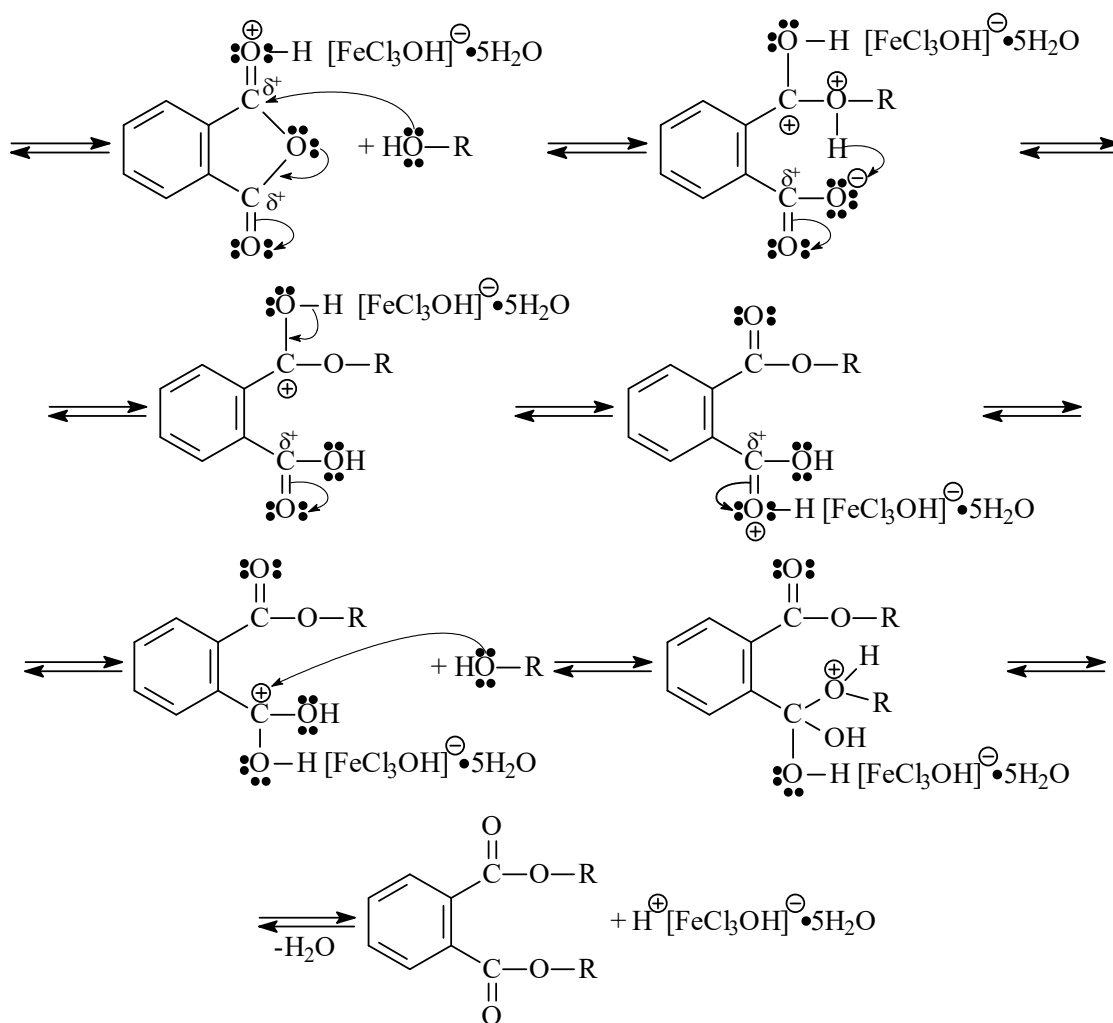
Аналогично предлагаемому механизму для соли хлорида цинка может быть описан механизм реакции с участием соли железа. Однако, в качестве альтернативного механизма может быть предложен следующий механизм.  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  под влиянием температуры претерпевает следующее изменение:



Протон в образуемом комплексе выполняет роль катализатора.







Из результатов вышеприведенных экспериментов можно сделать вывод, что в условиях эксперимента можно синтезировать соответствующие эфиры фталевой кислоты. Наиболее эффективным из этих методов является реакция этерификации фталевого ангидрида в присутствии катализатора  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и реакция динатриевой соли фталевой кислоты с алкилгалогенидами в присутствии растворителя ДМФА.

При анализе ИК-спектров полученных соединений сильное поглощение, соответствующее дизамещенному ароматическому кольцу наблюдается в области  $1599 \text{ см}^{-1}$ , в области  $3071 \text{ см}^{-1}$  наблюдается слабое поглощение дизамещенного ароматического кольца, в области  $1470 \text{ см}^{-1}$  средние полосы поглощения ароматического кольца. В области  $2900 \text{ см}^{-1}$  сильные полосы поглощения соответствующие  $\text{CH}_3$ -группе, в области  $1380$ - $1450 \text{ см}^{-1}$  слабые и средние полосы поглощения, соответствующие метильной группе. В области  $1731 \text{ см}^{-1}$  сильные полосы поглощения, соответствующие эфирам фталевой кислоты. В области  $1382 \text{ см}^{-1}$  наблюдается максимум поглощения, соответствующий алкильным группам.

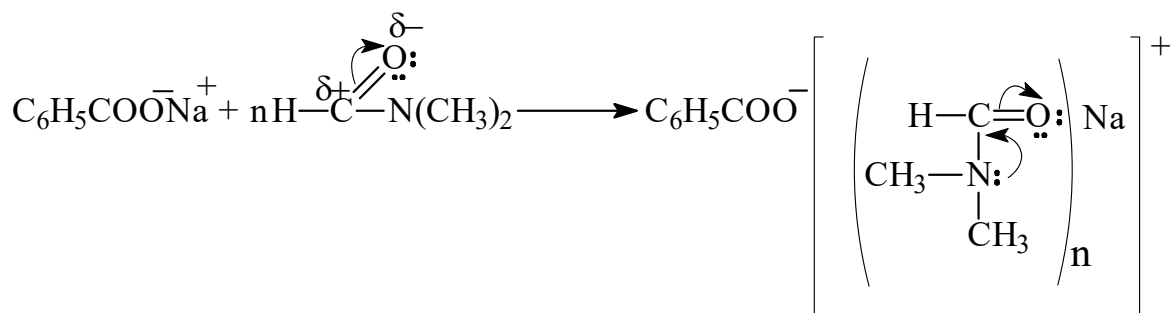
В третьей главе диссертации “Получение эфиров бензойной кислоты” приведены результаты получения бензилбензоата на основе бензойной кислоты и результаты реакции натриевых солей п-замещенных бензойных кислот с хлористым бензилом.

С целью получения бензильного эфира бензойной кислоты реакцию бензоата натрия с хлористым бензилом проводили в различных растворителях: этаноле, диметилсульфоксиде (ДМСО), диметилформамиде, без растворителя, в присутствии триэтиламина или четвертичной амониевой соли взятых в избыточном количестве алкилгалогенида.

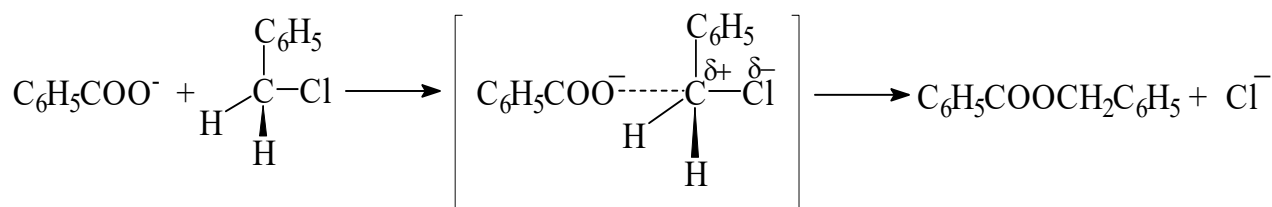
Высокие результаты достигнуты в реакциях, проведенных в диметилформамиде. Скорость реакции с участием ДМФА высокая. Количество растворителя значительно влияет на выход продукта. При увеличении количества растворителя с пяти до восьми раз по отношению к бензоату натрия, выход бензилбензоата увеличивается от 81 до 93%.

Известно, что ДМФА разлагается при высоких температурах. При перегонке избыточного ДМФА из реакционной смеси большая часть его теряется. С целью уменьшения затрат диметилформамида мы проводили реакцию с участием малых количеств ДМФА, перемешиванием при 70°C в течение 4 часов. В этих опытах хлористый бензил взят в шестикратном избытке по отношению к бензоату натрия. При увеличении количества диметилформамида от 0,2 до 2 моль на 1 моль бензоата натрия наблюдалось увеличение выхода продукта с 7 до 94 %. При проведении реакции кипячением в течение 1-4 часов при соотношении реагентов бензоат натрия: хлористый бензил: ДМФА= 1:6:0,2 наблюдалось увеличение выхода продукта от 72 до 94%.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что малые количества ДМФА могут служить катализатором в реакции бензоата натрия с хлористым бензилом, каталитическое влияние диметилформамида можно изобразить следующим образом.



Полученный сольват облегчает прохождение иона  $C_6H_5COO^-$  в органический слой и его реакцию с бензилхлоридом.



Каталитическое влияние триэтиламина в реакции бензоата натрия с хлористым бензилом известно из литературных данных. С целью изучения влияния времени на выход бензилбензоата опыты проводились с

изменением времени. При этом с увеличением времени выход продукта увеличивался до 94%.

Реакции с четвертичными аммониевыми солями проводили в тех же условиях, используя в качестве катализаторов тетраметил- и тетраэтиламмонийбромиды. В отличие от реакций с участием триэтиламина было определено, что выход продукта увеличивается при увеличении количества катализатора до определенного предела. В результате проведенных экспериментов были разработаны препаративные методы получения бензилбензоата.

Также бензилбензоат может быть получен реакциями переэтерификации метил- и этилбензоата бензилового спирта.

В литературе имеется информация о получении бензилбензоата переэтерификацией метилбензоата бензиловым спиртом, при этом получен продукт с выходом 78%. В этой реакции в качестве катализатора был использован ацетат свинца. С целью усовершенствования метода переэтерификации метилбензоата бензиловым спиртом, использовали новый катализатор и получили бензилбензоат с выходом 90% или выше. Впервые небольшие количества  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  были использованы в качестве катализатора в реакциях этерификации. Эксперименты показали, что эту методику можно применять не только к метилбензоату, но и к реакциям с этилбензоатом.

На основе проведенных опытов был разработан новый способ получения бензилбензоата. В опытах с применением  $10^{-3}$  моля катализатора на 1 моль метилбензоата изучалось влияние соотношения реагентов и продолжительности реакции на выход бензилбензоата. Найдено, что оптимальными условиями реакций являются: молярное соотношение метилбензоат (или этилбензоат):бензиловый спирт = 1:2, продолжительность реакции - 5 час. Чистота полученного бензилбензоата определили методом ВЭЖХ.

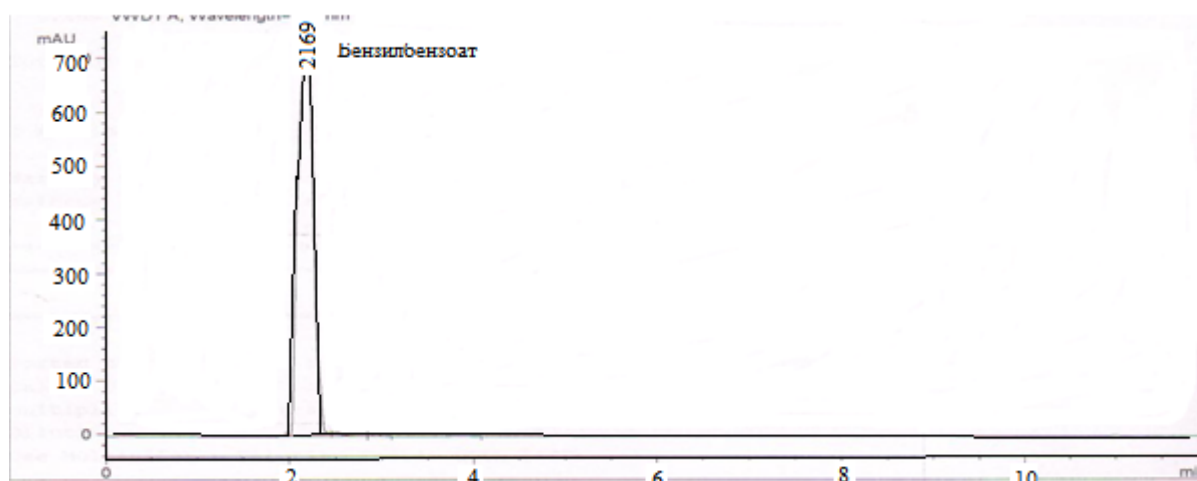
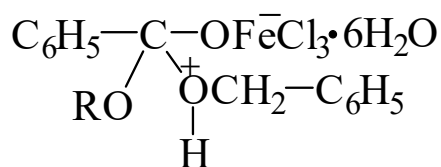


Рис. 1. Высокоэффективная жидкостная хроматограмма бензилбензоата  
Результаты хроматограммы показали чистоту полученного продукта.

Проведенные опыты показали что метилбензоат легче вступает в реакцию переэтерификации, чем этилбензоат, что объясняется по видимому тем,

что метанол легко отщепляется по сравнению с этанолом из промежуточного комплекса из-за низкой температуры кипения



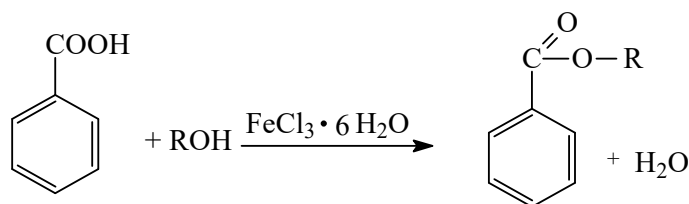
(R=CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-), образовавшегося во время реакции.

Для проведения исследований по синтезу бензилбензоата методом переэтерификации метил- или этилбензоатов бензиловым спиртом были изучены реакции получения метил- или этилбензоатов из отхода реакцией этерификации. Получение этих эфиров осуществляли без предварительного выделения бензойной кислоты из отходов. Выделение метил- или этилбензоатов из сложной смеси отходов осуществляли перегонкой с водяным паром. При этом с паром отгоняется метил- или этилбензоат, остальные вещества отходов остаются в колбе. Выход полученных эфиров составляет 78 и 76 % соответственно.

Таким образом, разработан новый способ получения сложных эфиров бензойной кислоты.

На основе выполненных исследований предложена новая лабораторная технологическая схема получения бензилбензоата.

При синтезе сложных эфиров фталевой кислоты была использована реакция фталевого ангидрида с различными спиртами в присутствии солей FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и ZnCl<sub>2</sub>. В продолжении этих экспериментов изучены реакции бензойной кислоты с пропиловым, изоамиловым и бензиловым спиртами в присутствии FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и сравнили результаты с экспериментами с серной кислотой:



R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-, и-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-,

Результаты экспериментов показали, что при использовании серной кислоты реакции протекали очень быстро, выходы продуктов составляли 74% пропилбензоата, 70% изоамилбензоата и 68% бензилбензоата течение 2 часов. Увеличение времени реакции привело к снижению выхода и образованию смол в реакционной смеси. Этот процесс чаще встречается при получении бензилбензоата.

В экспериментах с FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O наибольший выход был получен в течение 4 часов. В этих условиях наблюдалось образование пропилбензоата 74%, изоамилбензоата 72%, бензилбензоата 78% ными выходами. В отличие от вышеупомянутых экспериментов, эти продукты не содержат смолистые продукты. Эти эксперименты показывают, что с FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O реакция

протекает медленно, и этот метод может быть более эффективным при получении сложных эфиров ароматических спиртов.

Также в ходе экспериментов изучались реакции бензоата натрия с метиловым, этиловым, бутиловым, изоамиловым, бензиловым эфирами и амидом хлоруксусной кислоты.



R = CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-, i-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-, NH<sub>2</sub>-.

Для получения эфиров бензойной кислоты проводили реакцию бензоата натрия со сложными эфирами монохлоруксусной кислоты в присутствии диметилсульфоксида и диметилформамида в качестве растворителя. В экспериментах в присутствии диметилсульфоксида взяли 3 моля эфира монохлоруксусной кислоты на 1 моль бензоата натрия и проводили эксперименты с 5 молями диметилсульфоксида. Эксперименты проводили с изменением времени и кипячением реакционной смеси. Как было сказано в предыдущих главах, диметилсульфоксид является не только хорошим растворителем для проведения реакций нуклеофильного замещения, но также имеет некоторые недостатки и разрушается при высоких температурах. В результате наших экспериментов с бензоатом натрия и эфирами монохлоруксусной кислоты в присутствии диметилсульфоксида в качестве растворителя получены продукты с выходами 67% для метилового эфира, 71% для этилового эфира, 69% для бутилового эфира и 68% для изоамилового эфира и 80% для амида соответственно.

Аналогичные опыты проводились в присутствии диметилформамида, но в этих условиях наблюдали значительное изменение выхода, что может быть объяснено тем фактом, что растворимость солей бензойной кислоты в диметилформамиде выше, чем в ДМСО, в результате чего образуется гомогенная реакционная среда. В течение одного часа экспериментов было отмечено, что выход увеличился более чем на 10% по сравнению с диметилсульфоксидом. С увеличением времени реакции выход продукта также увеличивался, и оптимальный результат был получен во всех соединениях через 5 часов и давал 74%, 80%, 76%, 76%, 82% соответственно.

В этих же условиях при получении бензилового эфира монохлоруксусной кислоты получен продукт с выходом 72%. Карбензилоксиметилбензоат - желтые кристаллы растворяли и перекристаллизовывали в этиловом спирте. Температура плавления полученного кристаллического вещества составляет 45<sup>o</sup>C.

С целью получения бензиловых эфиров п-замещенных бензойных кислот проводили реакции натриевых солей п-нитро-, п-хлор-, п-амино- и п-

бромбензойных кислот с бензилхлоридом. Введением различных функциональных групп в молекулу бензойной кислоты можно изменить ее свойства. Одновременно с этим изменяется реакционная способность  $p\text{-XC}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  иона в реакциях нуклеофильного замещения.

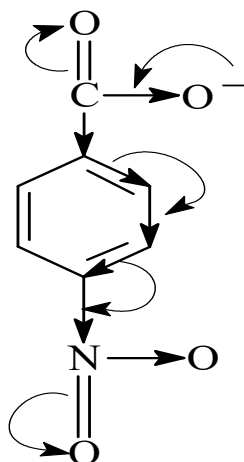
С целью изучения реакционной способности  $p$ -замещенных бензойных кислот в реакциях нуклеофильного замещения, а также для получения новых производных бензилбензоата, реакции натриевых солей  $p$ -нитро-,  $p$ -хлор-,  $p$ -амино-,  $p$ -бромбензойных кислот проводились с хлористым бензилом в присутствии каталитических количеств ДМФА при температуре  $70^\circ\text{C}$ . Проведенные опыты показали, что натриевая соль  $p$ -нитробензойной кислоты не вступает в реакцию в этих условиях.

В реакциях натриевых солей  $p$ -хлор-,  $p$ -амино-,  $p$ -бромбензойных кислот с бензилхлоридом взятых в соотношениях реагентов  $p\text{-XC}_6\text{H}_5\text{COONa}:\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}:\text{ДМФА}$  равных 1: 6: 2, при  $65^\circ\text{C}$  в течение 5 ч выход продуктов составил 65%, 83% и 94% соответственно.

Эксперименты, проведенные кипячением реакционной смеси показали, что 0,2 моль ДМФА будет достаточно для 1 моля солей. В результате этих реакций были получены продукты с выходом 75%, 88% и 88%.

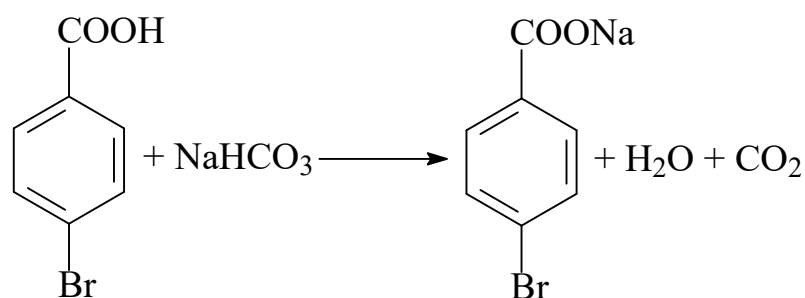
Была определена возможность проведения реакции натриевой соли  $p$ -нитробензойной кислоты при повышенной температуре и увеличением количества добавляемого растворителя. В реакции, проведенной при соотношении реагентов  $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}:\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}:\text{ДМФА} = 1: 6: 2$  в течение 4 часа получен продукт с самым высоким выходом 86%.

Низкую реакционную способность  $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$  по сравнению с другими солями можно объяснить влиянием  $-I$  и  $-M$  эффектов нитрогруппы на электронную плотность карбоксилат-аниона.

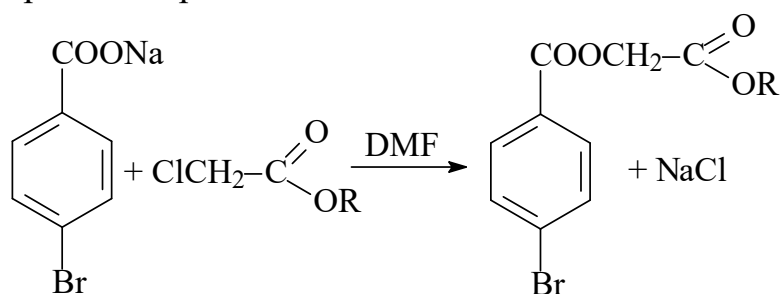


В результате степень ионности натриевой соли сильной кислоты является высокой, и ее растворимость в органических растворителях уменьшается.

Реакции натриевой соли  $p$ -бромбензойной кислоты с эфирами и амидом монохлоруксусной кислоты проводили в аналогичных условиях, как в предыдущих экспериментах. Натриевая соль была синтезирована реакцией  $p$ -бромбензойной кислоты с гидрокарбонатом натрия.



Для этого измеренное количество п-бромбензойной кислоты добавляли к водному раствору гидрокарбоната натрия до прекращения выделения газа. Полученный водный раствор медленно высушивали при низкой температуре. Полученная соль представляет собой белое кристаллическое вещество, выход 86%. Реакцию натриевой соли п-бромбензойной кислоты с производными хлоруксусной кислоты проводили в присутствии ДМФА в качестве растворителя. Уравнение реакции:



R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-, NH<sub>2</sub>-

В отличие от бензойной кислоты реакция с п-бромбензойной кислотой протекает быстрее. Это можно объяснить увеличением дисоциации на ионы из-за увеличения кислотности под влиянием атома брома в ароматическом кольце.

Таблица 1

Результаты взаимодействия п-бромбензоата натрия со сложными эфирами монохлорной кислоты в растворе ДМФА

Мольные соотношения реагентов: натрий п-бромбензоат: эфир монохлоруксусной кислоты: растворитель	время реакции, час	Выход продукта, %		
		2-бутокси-2-оксоэтил-4-бромбензоат	2-бензилокси-2-оксоэтил-4-бромбензоат	2-амино-2-оксоэтил-4-бромбензоат
1:3:5	1	40	38	53
1:3:5	2	46	44	62
1:3:5	3	60	57	65
1:3:5	4	68	65	71
1:3:5	5	70	67	71
1:3:5	6	70	67	72

В этих экспериментах также было обнаружено, что реакционная способность бутилового эфира частично отличается от бензилового эфира и амида. Полученные эфиры очищали известными методами приведенными ранее. 2-Бутокси-2-оксиэтил-4-бромбензоат - желтое, легкоплавящееся кристаллическое вещество с т.пл. 42<sup>0</sup>С, 2-бензилокси-2-оксиэтил-4-бромбензоат - желтое кристаллическое вещество с т.пл. 56<sup>0</sup> С, 2-амино-2-оксиэтил-4-бромбензоат - белое кристаллическое вещество с т.пл. 135-137<sup>0</sup> С.

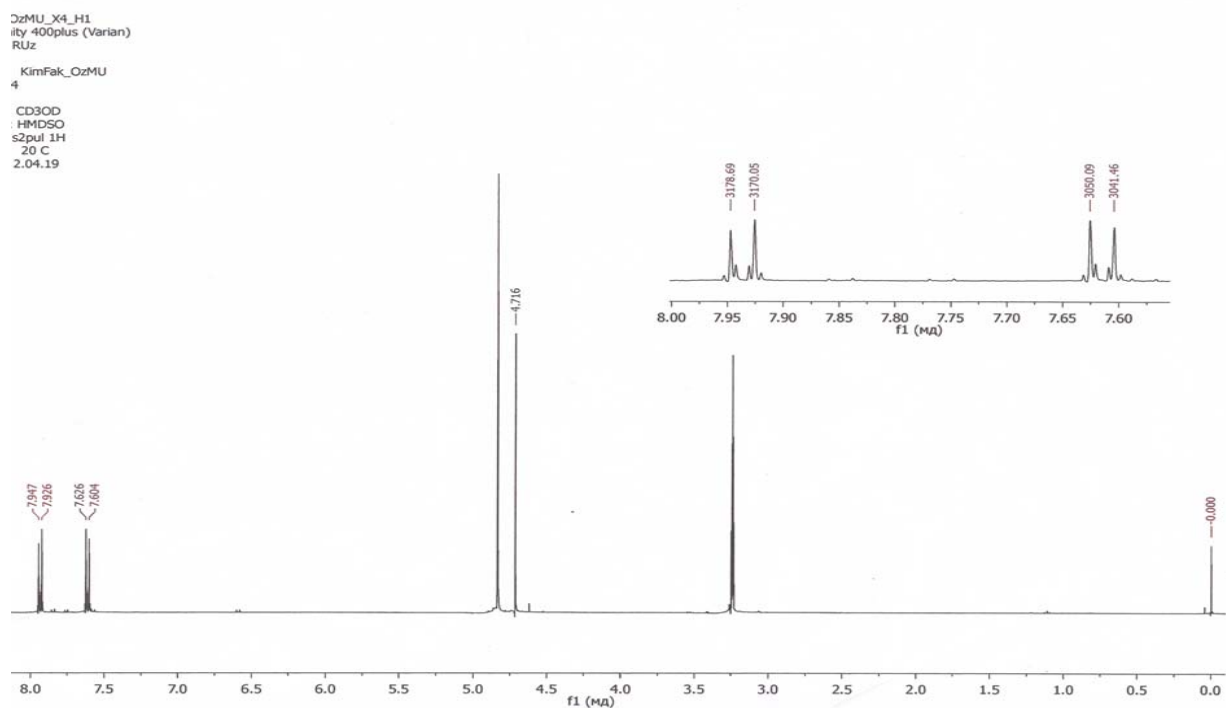


Рис. 2. ПМР-спектр 2-амино-2-оксоэтил-4-бромбензоата.

В ПМР-спектре этого соединения имеются следующие сигналы 7.93 м.д. (2H, d, J=8.64 Hz, 3,5-Ar), 7,61 ( 2H, d, J=8.63 Hz, 2,6-Ar), 4.63 ( 2H, s, -CH<sub>2</sub>). Структура 2-амино-2-оксоэтил-4-бромбензоата также была доказано с помощью рентгеноструктурного анализа.

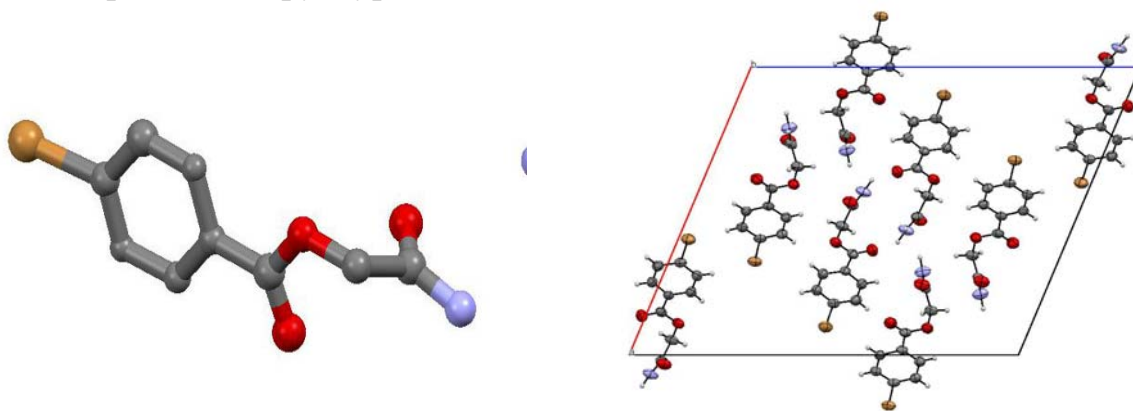
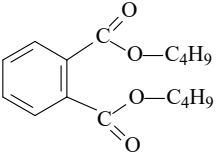
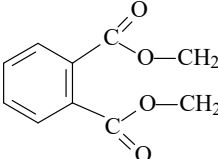
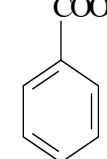
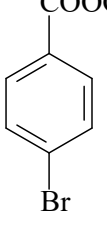


Рис. 3. Структура в кристалле 2-амино-2-оксоэтил-4-бромбензоата



Таблица 2

Результаты ИК-, ПМР-спектроскопии некоторых эфиров фталевой и бензойной кислот

	(2H ArH (3'6')), 2H ArH (4,5)), 2 (2H OCH <sub>2</sub> ), 2( 2H OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 2( 2H CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 2( 3H -CH <sub>3</sub> )	7,58 к. 7,35 к. 4,19 т., 3,41т. 1.62 м., 1.4 м. 1.3 м., 1.25м. 0.85 т.	$\nu_{as}CH_3=2959\text{ см}^{-1}$ , $\nu_sCH_3=2873\text{ см}^{-1}$ $\nu_{C=O}=1732\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{C=C}=1600\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{as}C-O-C=1288\text{ см}^{-1}$ , $\nu_sC-O-C=1124\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{CH}=1074 - 1042\text{ см}^{-1}$ , $\delta_{CH}=743\text{ см}^{-1}$ (1,2 дизамещенное бензольное кольцо).
	(2H ArH (3'6')) 2H ArH (4,5)), 2H (-CH <sub>2</sub> ), 2H ArH 2(2',5')), 2H ArH 2(3',4', 5')),	7,98 дд. 7,30 т. 4.00 с. 7.26 д. 7.22 т.	$\nu_{C=O}=1723\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{C=C}=1602\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{as}C-O-C=1273\text{ см}^{-1}$ , $\nu_sC-O-C=1028\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{CH}=1070\text{ см}^{-1}$ , $\delta_{CH_2}=1455\text{ см}^{-1}$ , $\delta_{CH}=738\text{ см}^{-1}$ (1,2 дизамещенное бензольное кольцо)
	(2H ArH (2,5)) (H ArH (4)) (2H ArH (3,5)) 2H (-CH <sub>2</sub> )	8,05 дд. 7,56 т. 7,42 т. 4.73 с.	$\nu_{NH_2}=3428-3204\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{C=O}=1722\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{N-C=O}=1686\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{C-N}=1597\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{as}C-O-C=1271\text{ см}^{-1}$ , $\nu_sC-O-C=1029\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{CH}=1072\text{ см}^{-1}$ , $\delta_{CH}=712\text{ см}^{-1}$ (монозамещенное бензольное кольцо).
	(2H ArH (2,5)) 2H ArH (3,5)) 2H (-CH <sub>2</sub> )	7.93 д. 7,61 д. 4,72 с.	$\nu_{NH_2}=3436-3201\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{C=O}=1733\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{N-C=O}=1673\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{C-N}=1588\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{as}C-O-C=1266\text{ см}^{-1}$ , $\nu_sC-O-C=1067\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{CH}=1013\text{ см}^{-1}$ , $\nu_{C-Br}=627-512\text{ см}^{-1}$ , $\delta_{CH}=850\text{ см}^{-1}$ (1,4 дизамещенное бензольное кольцо),

В главе 4, «Синтез эфиров салициловой и антраниловой кислот» представлены результаты по получению эфиров салициловой и антраниловой кислот. Результаты этих экспериментов показали возможность синтеза соответствующих эфиров салициловой кислоты реакций салицилата натрия с бутилбромидом, изоамилбромидом и бензилхлоридом в присутствии ДМФА, а также реакцией салициловой кислоты с бутиловым, изоамиловым и бензиловым спиртами в присутствии катализатора  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ . Выходы продуктов составляют в реакции с алкилгалогенидов 79, 81 и 83% в присутствии диметилформамида, и 81, 79, 84% в реакции этерификации.

Анализ ИК-спектров полученных соединений показал, что полосы поглощения высокой интенсивности, вызванные валентными колебаниями ОН-группы, наблюдаются в области поглощения  $3185\text{ см}^{-1}$  в виде широкого

пика, в области  $3064\text{ см}^{-1}$ ,  $3030\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы поглощения низкой интенсивности, соответствующие  $=\text{C}-\text{H}$  связям ароматического кольца. В области  $2952\text{ см}^{-1}$  появляются полосы поглощения соответствующие асимметрическим колебаниям  $-\text{CH}_3$  группы,  $2840\text{ см}^{-1}$  соответствует – симметричным валентным колебаниям  $\text{CH}_2$  группы.

В области поглощения  $1672\text{ см}^{-1}$  наблюдаются интенсивные валентные колебания  $>\text{C}=\text{O}$  группы, в областях  $1613$ ,  $1586$ ,  $1485$ ,  $1384\text{ см}^{-1}$  видны полосы поглощения средней интенсивности, соответствующие ароматическому кольцу. Полосы  $1031$ ,  $1088\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2$ ,  $(-\text{C}-\text{O}-\text{C})$  связей.

Смещение, расширение и уменьшение интенсивности полосы поглощения в области  $3185\text{ см}^{-1}$  в спектре бензил салицилата по отношению к бутилсалицилата можно объяснить, тем, что радикал  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$  является более пространственным, чем радикал  $\text{C}_4\text{H}_9-$ .

Кроме того, симметричные валентные колебания группы  $\text{Ar}-\text{CH}_2-$  в области  $2962\text{ см}^{-1}$  показывают увеличение интенсивности линий поглощения ароматического кольца в областях  $1614$ ,  $1586$ ,  $1486\text{ см}^{-1}$ . Также наблюдается увеличение интенсивности валентных колебаний, принадлежащих ароматическому кольцу в областях  $701$ ,  $757\text{ см}^{-1}$ , что указывает на увеличение содержания ароматического кольца во второй молекуле.

Синтез сложных эфиров антраниловой кислоты также проводились в аналогичных условиях и получены продукты с соответствующими выходами.

Глава 5 диссертации под названием **«Химические реакции бензилбензоата»** приведены результаты реакций бензилбензоата с фенолом и нитрования бензилбензоата. Бензилфенолы являются важными производными фенолов и используются для производства гербицидов, фунгицидов, акарицидов и репеллентных композиций.

С целью исследования бензилирующей способности бензилбензоата проведены реакции фенола с бензилбензоатом в присутствии каталитических количеств  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и результаты опытов были сопоставлены с аналогичными реакциями бензилацетата в идентичных условиях.

Проведенные опыты показали, что при  $60-70^\circ\text{C}$  бензилбензоат почти не вступает в реакцию и за 1,5-2 часа наблюдалось образование только бензилфенилового эфира с выходом 1-2%. В отличие от бензилбензоата, бензилацетат полностью вступает в реакцию с фенолом в этих условиях и образует в основном бензилфенолы с высоким выходом.

Ряд реакций проводились с бензилбензоатом при температуре  $100-180^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. И при этом показано, что с повышением температуры реакционная способность бензилбензоата увеличивается и выход продуктов увеличивается от 9 до 98% соответственно. При высоких температурах в основном образуется смесь о- и п-бензилфенолов, и соотношение которых повышается от 0,78 до 0,92.

Проведенные опыты с бензилацетатом при  $60-160^\circ\text{C}$  показали, что продуктами реакций являются только о- и п-бензилфенолы и 0,5 о-/п- соотноше-

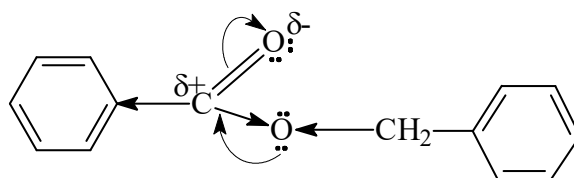
ние изомеров изменяется от 0,56 до 0,78. Бензилфениловый эфир полностью изомеризуется в о- и п-бензилфенолы в условиях опыта и исчезает из состава продуктов. Результаты реакции фенола с бензилбензоатом приведены в таблице 3

Таблица 3

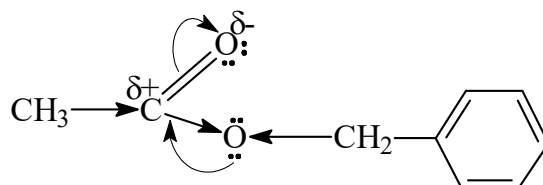
Результаты реакции бензилбензоата фенолом в присутствии каталитических количеств  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

№	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, час	Выход продукта, %	Состав продукта по ГЖХ, %			0,5 о-/п-
				Бензилфениловый эфир	о-бензилфенол	п-бензилфенол	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	60	3	3	100	-	-	-
2	80	3	9	23	47	30	0,78
3	100	3	48	4	60	36	0,8
4	120	3	98	2	60	38	0,81
5	140	3	98	-	64	36	0,87
6	160	3	98	-	65	35	0,92

Активность бензилацетата по сравнению с бензилбензоатом можно объяснить легкостью образования его комплекса  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с эфиром. В молекуле бензилбензоата уменьшается электронная плотность у карбонильного атома кислорода за счет  $-I$  эффекта фенильной группы, в результате чего снижается комплексообразующая способность молекулы эфира с катализатором:

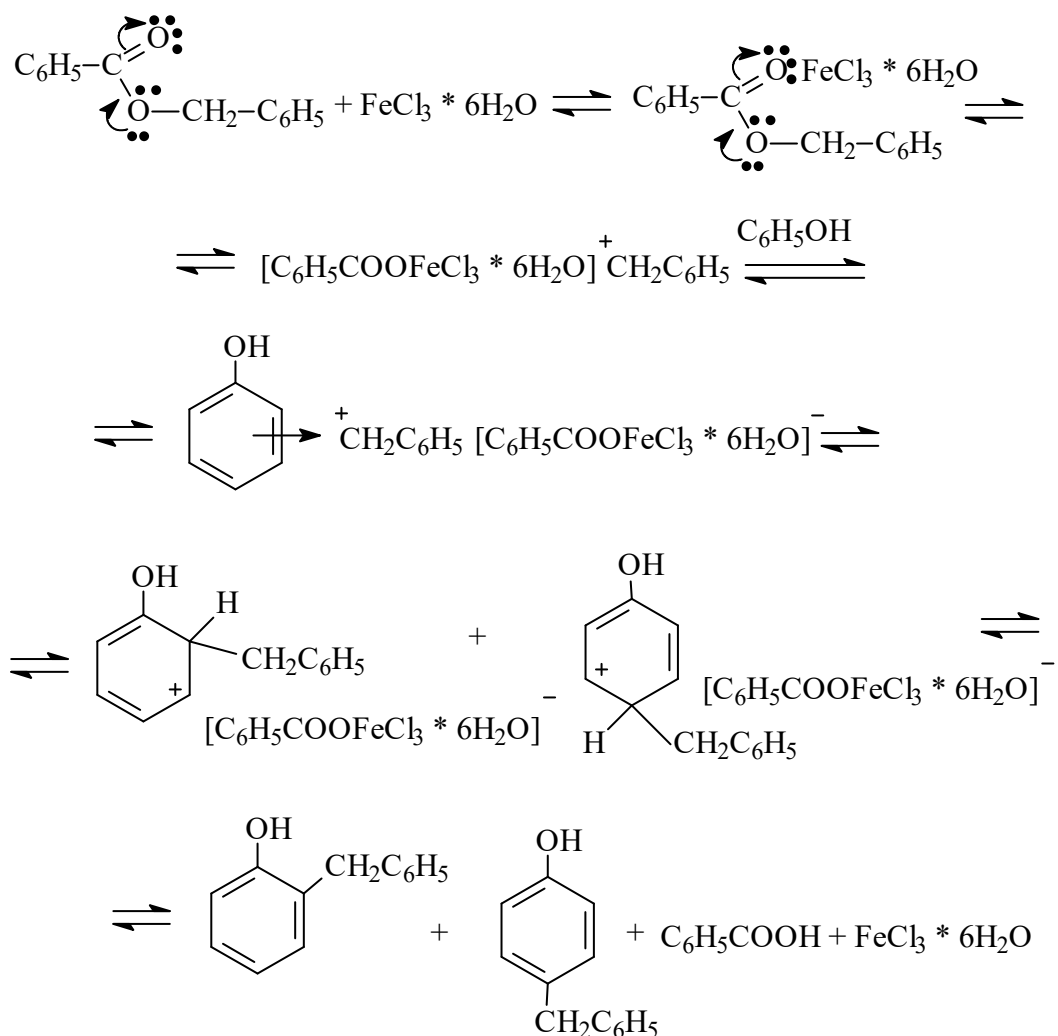


В молекуле бензилацетата за счет  $+I$  эффекта  $\text{CH}_3$ - группы увеличивается электронная плотность у карбонильного кислорода и



поэтому легко образуется комплекс с катализатором.

Схему механизма образования продуктов проведенных реакций можно представить следующим образом:

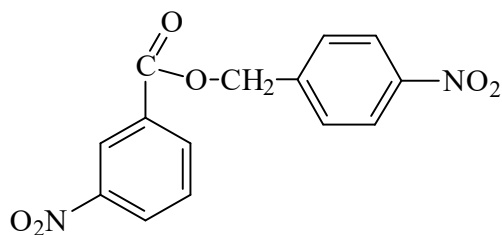


С целью получения нитрозамещённых в бензольном ядре производных бензилбензоата, исследована реакция нитрования бензилбензоата которая проводилась при температуре 0-5<sup>0</sup>С. В молекуле бензилбензоата имеется два бензольных кольца с разной реакционной способностью. Ядро бензильного спирта легко вступает в реакцию электрофильного замещения, поэтому ожидалось образование нитробензилбензоатов.

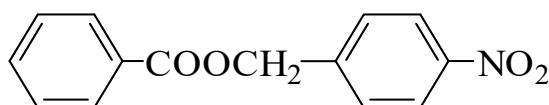
Однако, результаты проведенных реакций показали, что образуются не только нитробензиловые производные, но и производные нитробензойной кислоты. Так при исследовании продуктов нитрования бензилбензоата нитрующей смесью, ТСХ показано образование двух продуктов. Первый из них имеет т.пл.104-105<sup>0</sup>С, R<sub>f</sub> = 0,37 (Silufol, система бензол:ацетон = 5:1, проявитель: пары йода). ИК-спектре:  $\nu_{as}CH_2 = 2920 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_sCH_2 = 2850 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1720 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C} = 1602 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{as}NO_2 = 1525 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_sNO_2 = 1342-1270 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{CH} = 854 \text{ см}^{-1}$  (1,4 дизамещенное бензольное кольцо),  $\delta_{CH} = 1070 \text{ см}^{-1}$  (1,3 дизамещенное бензольное кольцо).

В ПМР спектре наблюдаются следующие сигналы (ДМСО, СНСl<sub>3</sub>, ГМДС,  $\delta$ , м.у.)  $\delta = 8,0-8,5 \text{ м.у.}$  (5 ArH (2,4,6,3'5'))(мультиплет),  $\delta = 7,5-7,8 \text{ м.у.}$  (3 ArH (3,2'6'))(мультиплет),  $\delta = 5,3 \text{ м.у.}$  (2H OCH<sub>2</sub>)(синглет).

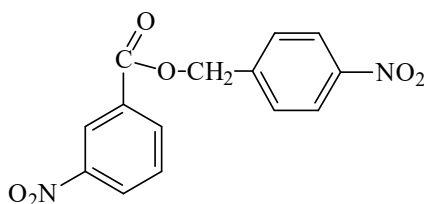
Строение этого вещества установлено ИК- и ПМР спектров и ему предложена структура 3,4'-динитробензилбензоата:



Второе вещества имеет т.пл. 88-89<sup>0</sup>С, R<sub>f</sub> = 0,58. Для установления его строения проведен встречный синтез 4-нитробензилового эфира бензойной кислоты взаимодействием 4-нитробензилхлорида с бензоатом натрия. Полученный продукт и второе вещество имеют одинаковые физические константы и имеют следующую структурную формулу:



Реакцию нитрования бензилбензоата концентрированной азотной кислотой проводили в аналогичных условиях. В этих условиях образуется единственный продукт — 4-нитробензилбензоат:



Температура плавления второго вещества составляет 88-89<sup>0</sup>С, R<sub>f</sub> = 0,58. Следующие величины поглощения наблюдались в ИК-спектре для 4-нитробензилового эфира второго вещества бензойной кислоты:  $\nu_{as}CH_2 = 2926$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_sCH_2 = 2854$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_{C=O} = 1723$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_{C=C} = 1602$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_{as}NO_2 = 1524$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_sNO_2 = 1340-1270$  см<sup>-1</sup>,  $\delta_{CH} = 855$  см<sup>-1</sup> (1,4 дизамещенное ароматическое кольцо),  $\delta_{CH} = 712$  см<sup>-1</sup> (монозамещенное ароматическое). В ПМР спектре наблюдаются следующие сигналы (ДМСО, СНСl<sub>3</sub>, ГМДС,  $\delta$ , м.у.)  $\delta = 8,3$  м.у. (2Н ArН (3'5')),  $\delta = 8,0$  м.у. (2Н ArН (2,6)),  $\delta_{4,3,5,2',6'} = 7,5-7,8$  м.у. (5Н ArН (4,3,5,2',6')) (мультиплет),  $\delta = 5,4$  м.у. (2Н ОСН<sub>2</sub>) (синглет)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлена каталитическая способность диметилформаида в реакциях солей карбоновых кислот с алкилгалогенидами. Разработан эффективный способ получения эфиров карбоновых кислот в присутствии диметилформаида.
2. Проведены реакции солей карбоновых кислот с избыточным количеством алкилгалогенидов в присутствии триэтиламина. Найдено, что

четвертичная аммонийная соль триэтиламина с галоидным алкилом, образующаяся в условиях реакции проявляет каталитическую активность, которая объяснена каталитическим циклом Старкса.

3. Разработана методика получения метил- и этилбензоатов реакцией этерификации непосредственно из промышленных отходов. Впервые найдено переэтерификация метил- и этилбензоатов бензиловым спиртом в присутствии  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и разработан препаративный способ получения бензилбензоата.
4. Показана каталитическая активность  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnCl}_2$  в реакциях этерификации, причём первый катализатор активнее второго. Активность  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  по отношению  $\text{ZnCl}_2$  объясняется легким комплексобразующим свойствам данной соли.
5. Изучена реакция нитрования бензилбензоата в различных условиях, показаны условия образования нитропроизводных, состав которых зависит от характера нитрующего агента.
6. Разработанная в ходе методика синтеза эфиров предложена для применения синтезу эфиров п-замещённых бензойных кислот в присутствии малых количеств диметилформаида.
7. Из производных ароматических карбоновых кислот дикарббутоксиметилфталат, дикарбэтоксиметилфталаты внедрены в качестве ингибиторов коррозии на Мубарекском заводе переработки газа и Узбекско-Корейском совместном предприятии ООО “UNG ECONN” .

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

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**KHOLIQOV TURSUNALI SUYUNOVICH**

**USING AND SYNTHESIS OF COMPLICATED ESTERS OF AROMATIC  
ACID CONTAINING VARIOUS FUNCTIONAL GROUPS**

**02.00.03 – Organic chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR SCIENCE (DSc)  
ON CHEMICAL SCIENCES**

**Tashkent-2019**

**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 number B2017.3.DSc /K31.**

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

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian and English (resume)) is available online of Scientific council ([www.ik-kimyo.nuuz.uz](http://www.ik-kimyo.nuuz.uz)) and on the website of «Ziyonet» information-educational portal ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)).

<b>Scientific supervisor:</b>	<b>Abdushukurov Anvar Kabirovich</b> Doctor of chemical sciences, Professor
<b>Official opponents:</b>	<b>Maksumov Abdulhamid</b> Doctor of chemical sciences, Professor <b>Azizov Umarkhon</b> Doctor of chemical sciences, Professor <b>Matchanov Alimdjan</b> Doctor of chemical sciences
<b>Leading organization:</b>	<b>Tashkent Pharmaceutical Institute</b>

The defense of the dissertation will take place on «30» december 2019 in «10<sup>00</sup>» at the meeting of Scientific Council DSc. 27.06.2017.K.01.03 at National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, University street. 4. Ph.: (99871) 227-12-24; fax: (99824) 246-02-24; e-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan (registration number 153) (Address: 100174, Tashkent, 4 University str. Ph.: (99871)-227-12-24; fax: (99871) 246-53-21, (99871)246-02-24)

The abstract of the dissertation has been distributed on «18» december 2019 year

Protocol at the register № 17 dated «18» december 2019 year

**Kh. Sharipov**  
Chairman of the scientific council for  
awarding of the scientific degrees,  
doctor of chemical sciences, professor

**D. Gafurova**  
Scientific secretary of the scientific council  
for awarding of the scientific degrees,  
doctor of chemical sciences

**I. Abdugafurov**  
Chairman of the scientific seminar under scientific  
council for awarding the scientific degrees,  
doctor of chemical sciences, professor



## INTRODUCTION (abstract of doctoral dissertation (DSc))

**The aim of the investigation** is creating new syntheses way of aromatic carboxylic acid esters containing various functional groups, proving them structure, determine them biological and physical properties.

**The object of the investigation** is aromatic mono- and dicarboxylic acids, phthalic anhydride, derivatives and salts of substituted benzoic acids, aromatic and aliphatic alcohols, alkyl halides, esters and amide of chloric acetic acid.

**The scientific novelty of the investigation** is following:

it was firstly determined that catalytic properties of dimethylformamide in the reactions of carboxylic acid salts with alkyl halides were first determined;

it was synthesized that compounds which have double anion properties and contain four carboxylic functional groups, it was carried out the reaction of chloric acetic ester of carbon acid and chloric acetic amide of carbon acid;

it was found that the reaction mechanisms of salts of p-substituted benzoic acids with benzyl chloride in the presence of different catalytic amounts of dimethylformamide;

it was created that methyl- and ethyl esters of benzoic acid by using etherification reaction from industrial waste it was found that catalytic properties of Lewis acids in the esterification reactions of various aromatic carboxylic acids with alcohols;

it firstly created that preparative method synthesized benzyl benzoate high yield, and it was carried out the transesterification of alkyl benzoates with benzyl alcohol in the presence of a  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  catalyst;

it was determined that properties of inhibition agent in product is depend on syntheses properties of enforcing biological nitrogen agent as a result carrying out nitrogen reaction of benzyl benzoate under various conditions;

it was proven that the reaction of sodium and potassium salts of carbocyclic acids in the presence of catalytic amounts of dimethylformamide and three ethylamine and obtaining esters in high yield.

**Implementation of research results.** Based on results of the synthesis of aromatic carboxylic acid esters containing various functional groups:

The organization's standard for the production of benzyl benzoate (Ts 02072392-001: 2019) is approved by the Institute of Standards. As a result, it became possible to produce preparations against skin disease of scabies and pediculosis;

the derivatives of aromatic carboxylic acids, dicarbutoxymethyl phthalate and dicarbetoxyethyl phthalate were put into practice at the LTD «Muborakoil-gas» to prevent metal corrosion (Reference of the Mubarak gas processing plant No. 680 / 68-19.05 of May 22, 2019). As a result, an increase in the operational efficiency of metal plants and oil and gas processing structures was noted;

the derivatives of aromatic carbocyclic acids, dicarbutoxymethyl phthalate and dicarbetoxyethyl phthalate were used in the Uzbek-Korean joint venture LLC "UNG ECONN" against corrosion of metal structures (Certificate of LLC

“UNG ECONN” 11-462-28.11 of November 28, 2019) As a result, an increase in the efficiency of metal structures was noted refrigeration systems.

the results of the use of Lewis acids in the synthesis of aromatic carbocyclic acid esters were used in the framework of the EOF-7-03 project “Study of directional aromatic compounds with ethyl olimides in the presence of protic and aprotic acids” (reference from the Ministry of Higher Education of the Russian Federation). As a result, the bactericidal properties of the obtained esters against gram-positive and gram-negative bacteria.

**The structure and volume of the dissertation.** The dissertation consists of an introduction, six chapters, conclusion, list of references and an appendix. The volume of the dissertation is 187 pages.

## ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

### Список опубликованных работ

### List of published works

#### I бўлим (I часть; I part)

1. Холиков Т.С., Таджимухамедов Х.С., Абдушукуров А.К., Ёдгоров Ч.Г., Усаров Ю.Ю. Синтез бутилового и карбэтоксиметилового эфирив антраниловой кислоты // ЎзМУ хабарлари. Тошкент-2015. №3/2. 270-272 б. (02.00.00. №12).

2. Холиков Т.С., Таджимухамедов Х.С., Абдушукуров А.К., Ёдгоров Ч.Г., Самаров З.У. Салицил кислотасининг бутил- ва бензил спиртлари билан  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  иштирокидаги этерификацияси // Илмий ахборотнома (СамДУ). Самарқанд-2016. №1. 122-124 б. (02.00.00. №09).

3. Холиков Т.С., Таджимухамедов Х.С., Абдушукуров А.К., Ёдгоров Ч.Г., Ибодуллаева З. Реакции солей п-замещенных бензойных кислот с хлористым бензолом // Доклады академии наук Республики Узбекистан. Ташкент-2016. №3. -С 43-45. (02.00.00. №08).

4. Холиков Т.С., Таджимухамедов Х.С., Абдушукуров А.К., Ёдгоров Ч.Г., Сапаев Ф.А. Натрий бензоатнинг хлорсирка кислотасининг н-бутил, бензил эфирлари ва монохлор ацетамид билан реакциялари // ТошДТУ хабарлари. Тошкент-2017. 1-сон. 161-166 б. (02.00.00. №11).

5. Холиков Т.С., Сапаев Ф.А., Тожимухамедов Х.С., Абдушукуров А.К. п-Аминобензой кислотаси натрийли тузининг хлорсирка кислотаси эфирлари билан реакцияси // ЎзМУ хабарлари. Тошкент-2017. №3/2. 454-457 б. (02.00.00. №12).

6. Холиков Т.С., Таджимухамедов Х.С., Абдушукуров А.К., Юсуфов М.С. Реакция динатрийфталата с алкилгалогенидами // Доклады академии наук Республики Узбекистан. Ташкент-2017. №2. -С 54-57. (02.00.00. №08).

7. Холиков Т.С., Сапаев Ф.А., Тожимухамедов Х.С., Абдушукуров А.К. Реакция натриевой соли п-бромбензойной кислоты с эфирами хлоруксусной кислоты // Universum: Химия и биология. Электронный научный журнал. Россия-2017. №10 (40) (02.00.00. №01).

8. Холиков Т.С., Абраев Х.Ш., Абдувохидов Д.И. Дикалий фталатнинг хлорсирка кислотаси этил ва бутил эфирлари билан реакцияси // Илмий ахборотнома (СамДУ). Аниқ ва табиий фанлар серияси. Самарқанд-2018. №1. 98-100 б. (02.00.00. №09).

9. Холиков Т.С., Ёдгоров Ч.Г., Юсуфов М.С., Тожимухамедов Х.С., Абдушукуров А.К. Реакции фталевого ангидрида со спиртами в присутствии солей металлов // Universum: Химия и биология. Электронный научный журнал. Россия-2019. №12 с. 1-4. (66) (02.00.00. №01).

10. Холиков Т.С., Сапаев Ф.А., Тожимухамедов Х.С. Нитрование бензилбензоата // Universum: Химия и биология. Электронный научный журнал. Россия-2019. №12 С. 1-3. (66) (02.00.00. №01).

11. Kholikov T.S., Tojimuhamedov H.S., Abdushukurov A.K., Khurramov E.N., Bobonazarova S.H. Reactions of salts of phthalic and benzoic acids with alkyl halides in conditions of interphase catalysis // Технические науки и инновация (ТашГТУ). Ташкент-2019. №4 -С. 63-69. (02.00.00. №11).

## II бўлим (II часть; II part)

12. Холиқов Т.С., Тожимухамедов Х.С., Ёдгоров Ч.Ф., Усаров Ю.Ю. Антранил кислотаси бензил ва изоамил эфирларининг синтези // Наманган давлат университети. “Биоорганик кимё фани муаммолари” (Академик О.С.Содиқов хотирасига бағишланган), VIII Республика ёш кимёгарлар анжумани материаллари. Наманган-2014, 21-22 ноябрь. 1- том, 2014-й. 171 б.

13. Холиқов Т.С., Тожимухамедов Х.С., Ёдгоров Ч.Ф., Мардиев Т.О., Исмоилова Н. Салицил кислотасининг бутил- ва бензил эфирларини олишнинг янги усули // Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети, “XXI Аср-интеллектуал авлод асри” илмий-амалий анжумани материаллари. Тошкент-2014. 217-219 б.

14. Холиқов Т.С., Ёдгоров Ч.Ф., Тожимухамедов Х.С. Салицил кислотасининг изобутил- ва карбэтоксиметил эфирларининг синтези // Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети “Миллий Университет: фан, таълим, иновация” мавзусидаги илмий-амалий конференция материаллари. Тошкент-2015. 134-137 б.

15. Бобоев О., Холиқов Т.С., Ёдгоров Ч.Ф., Қурбонов У.А. Салицил кислотасининг н-гептил эфирини олишнинг янги усули // Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети кимё факультети, “Назарий ва амалий кимё ёшлар нигоҳида” илмий-амалий анжумани материаллари. Тошкент-2015. 46 б.

16. Холиқов Т.С., Ёдгоров Ч.Ф., Абдушукуров А.К., Сапаев Ф.А. Бензой кислотаси натрийли тузининг хлорсирка кислотаси н-бутил ва бензил эфирлари синтези // Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети кимё факультети, “Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривож ва келажаги” Тошкент-2016. 395 б.

17. Холиқов Т.С., Юлдашева М.Р. Реакции динатрийфталата с алкилгалогенидами // Материалы V Международной конференции «Техническая химия от теории к практике» Пермь-2016. -С. 127.

18. Сапаев Ф.А., Тожимухамедов Х.С., Холиқов Т.С. Хлорсирка кислотаси бензил эфирининг синтези ва унинг тузилишини ИҚ-спектроскопия ёрдамида таҳлил қилиш // “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” академик А.Ғ. Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган республика илмий-амалий конференцияси материаллари. Термиз-2017. 56 б.

19. Абдувоҳидов Д.И., Холиқов Т.С., Таджимухамедов Х.С., Сравнительное алкилирование фенола сложными бензиловыми эфирами в присутствии каталитических количеств  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  // Материалы международной научно-практической конференции для магистрантов и

студентов “Научные исследования инструмент для новых возможностей развития”. -С. 125-128. Шимкент-2018.

20. Сапаев Ф.А., Холиқов Т.С., Тожимухамедов Ҳ.С. п-Нитробензой кислота натрийли тузининг хлорсирка кислотаси изобутил ва пропил эфирлари билан реакцияси // “Турли физик-кимёвий усуллар ёрдамида нефть ва газни аралашмалардан тозалашнинг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий анжумани материаллари. Қарши-2019. 257-259 б.

21. Сапаев Ф.А., Холиқов Т.С., Тожимухамедов Ҳ.С. п-Бромбензой кислота натрийли тузининг хлорсирка кислотаси эфирлари билан реакцияси //“Актуальные проблемы химии природных соединений” Материалы научно-практической конференции молодых ученых посвященной 110-летию академика С.Ю. Юнусова. Ташкент-2019. -С. 45.

22 Ёдгоров Ч.Ғ., Холиков Т.С., Усманов Б.Н. Салицил кислотанинг мураккаб эфирлари синтези // “Актуальные проблемы химии природных соединений” Материалы научно-практической конференции молодых ученых посвященной 110-летию академика С.Ю. Юнусова. Ташкент-2019. - С. 46.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали  
тахририятида тахрирдан ўтказилди

Босишга рухсат этилди 14.12.2019 й. Бичими 60x84<sup>1/16</sup>.  
Рақамли босма усули. Times гарнитураси. Шартли босма табағи 4,0.  
Адади 100 нусха. Буюртма № 87.

Гувоҳнома реестр №10-3719.  
“Тошкент кимё-технология институти” босмаҳонасида чоп этилди.  
100011, Тошкент, Навоий кўчаси, 32-уй.