

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc 03/30.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УРГАНЧ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

САДИКОВА САБОХАТ БАБАЕВНА

**ИККИ АТОМЛИ ФЕНОЛЛАРНИ АЦИЛЛАШ ВА АЦИЛ
МАҲСУЛОТЛАР АСОСИДА СИНТЕЗЛАР**

02.00.03-Органик кимё

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

Тошкент – 2021

**Кимё фанлари бўйича фалсафа (PhD) доктори диссертацияси
автореферати мундарижаси**
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
химическим наукам**
**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
chemical sciences**

Садикова Сабохат Бабаевна

Икки атомли фенолларни ациллаш ва ацил маҳсулотлар асосида
синтезлар..... 3

Садикова Сабохат Бабаевна

Ацилирование двухатомных фенолов и синтеза на основе
ацилпродуктов..... 21

Sadikova Saboxat Babayevna

Acylation of two atomic phenols and syntheses on the base of acyl
derivatives..... 38

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 41

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc 03/30.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УРГАНЧ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

САДИКОВА САБОХАТ БАБАЕВНА

**ИККИ АТОМЛИ ФЕНОЛЛАРНИ АЦИЛЛАШ ВА АЦИЛ
МАҲСУЛОТЛАР АСОСИДА СИНТЕЗЛАР**

02.00.03–Органик кимё

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

Тошкент – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2018.2.PhD/K115 ракам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Урганч давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (Ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.ik-kimyو.nuuz.uz) ҳамда «ZiyoNET» ахборот-таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Абдушукуров Анвар Кабирович
кимё фанлари доктори, профессор

**Расмий
оппонентлар:**

Раҳмонбердиев Гаппор Раҳмонбердиевич
кимё фанлари доктори, профессор

Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич
кимё фанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот:

Тошкент фармацевтика институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети хузуридаги DSc 03/30.2019.K.01.03 ракамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «13» 04 соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтди. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (99871)227-12-24, факс: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru) Ўзбекистон Миллий университети Маъмурий биносининг 2-кават 1-хонасида ўтказилади).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (12-ракам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел: (99871) 227-12-24; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация автореферати 2021 йил «01» сентябрь куни таркатилди. (2021 йил «01» 04 даги 2 ракамли реестр баённомаси).



З.А. Сманова

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

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

Т.С. Холлиқов
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси ўринбосари, к.ф.д.

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда жаҳонда молекуласида хлорацетил гуруҳи сақлаган янги юқори биологик фаолликка эга бўлган бирикмалар синтезини тизимли амалга ошириш, уларни қишлоқ хўжалигида зарарли ҳашоротларга ва бегона ўтларга, тиббиётда турли касалликларга қарши муваффақиятли қўллаш амалий аҳамият касб этади. Айниқса, бу борада замонавий органик кимё усулларини қўллаган ҳолда дихлорацетилдиоксибензолларнинг янги ҳосилаларини синтез қилиш ва улар орасидан биологик фаолликка эга бўлган стимулятор, фунгицид, бактерицид ҳамда тиббиёт учун самарали дори воситаларини яратиш муҳим вазифалардан ҳисобланади.

Дунёда галоид эфирларнинг электрофилъ ва нуклеофилъ табиатли реагентлар билан турли истиқболли моддаларни мақсадли синтезини олиб бориш борасида фаол изланишлар олиб борилмоқда. Жумладан, реакцион қобилияти юқори бўлган органик бирикма - фенолларни хлорацетиллаш реакцияларини тадқиқ қилиш ва бу реакцияларнинг боришига реагентларнинг ўзаро нисбатлари, ҳарорат, катализатор ва эритувчи табиатларини ўрганиш алоҳида аҳамият касб этади.

Республикамизда маҳаллий хом-ашёлар асосида янги турдаги маҳсулотлар ишлаб чиқаришни ривожлантириш йўналишида илмий изланишларни юқори даражада ташкил этиш ва агрокимё бозорини сифатли стимулятор воситалари билан таъминлаш борасида кенг қамровли чора тадбирлар амалга оширилмоқда. Натижада рақобатбардош препаратларни табиий хом-ашёлар асосида синтез қилиш борасида муҳим натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «саноатни юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хом ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш бўйича жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатидан янги босқичга ўтказиш орқали янада модернизация ва диверсификация қилиш»га¹ қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада икки атомли феноллар ва уларнинг ҳосилаларини қулай синтези, тузилиши ва реакцион қобилиятининг ўзига хос жиҳатларини аниқлаш, таркибида янги фармакофор гуруҳлари ва фрагментлари бўлган биологик фаол моддаларни яратишга йўналтирилган илмий-амалий тадқиқотлар муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 10 апрелдаги ПФ-5707-сон «Республикамизда 2019-2021 йилларда фармацевтика соҳасини жадал ривожлантиришнинг кейинги чора-тадбирлари тўғрисида»ги Фармони, 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сон «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора тадбирлари тўғрисида»ги ва 2020 йил 6 ноябрдаги ПҚ-4884-сон

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

«Таълим-тарбия тизимини янада такомиллаштиришга оид кўшимча чора-тадбирлар тўғрисида» қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация иши муайян даражада хизмат қилади.

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

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Кўпгина хорижий илмий марказларда (АҚШ, Буюк Британия, Германия, Озарбайжон, Арманистон ва бошқа.) икки атомли фенолларнинг янги ҳосилаларини синтез қилиш бўйича илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Хусусан, Galli С., Olah G.A., Bastock T.W., Clark J.H., Landon P., Martin K., Nakyama Y., Nagase M., Koketsu, M., Mio T., Ishihara H., Goodall K., Parsons A.F., Hennessy E.J., Buchwald S.L., В.Ф.Травень, В.В.Довлатян, В.О.Топузян, Ф.В.Аветисян, Т.З.Папоян, Р.А.Геворкян, Ф.С.Киноян, М.Т.Оганесян, А.А. Хачатрян каби хорижлик олимлар икки атомли фенолларнинг турли ҳосилаларини синтези, уларнинг физик-кимёвий ва биологик хусусиятларини аниқлаш бўйича илмий изланишлар олиб борганлар. Ушбу йўналиш тадқиқотлари ривожига республикамиз олимлари - И.П.Цукерваник, А.И.Бокова, А.Г.Хаитбаева, Н.Г.Сидорова, Х.Ю.Юлдашев, Х.М.Шоҳидоятлов, А.Г.Махсумов, А.К.Абдушукуров, Н.Н.Маматқулов ва бошқалар ароматик углеводородлар, крезоллар, гетероциклик бирикмаларни хлорацетиллаш реакциялари асосида янги гербицид ва фунгицид хоссага эга бўлган моддалар олиб ўз ҳиссаларини қўшишган.

Ароматик бирикмаларни хлорацетиллаш реакциялари ва реакция натижасида хлорацетил бирикмалар олиш усуллари ҳақидаги маълумотлар ҳозирги пайтдаги мавжуд илмий адабиётларда келтирилган, аммо бир нечта реакцион марказга эга бўлган пирокатехин, резорцин ва гидрохинонларнинг хлорацетилхлорид билан селектив хлорацетиллаш реакциялари ўрганилмаган. Шунинг учун мазкур диссертация иши икки атомли фенолларнинг янги ҳосилалари синтезини, кимёвий ўзгаришларини турли омилларга боғлиқлигини ва биологик хоссаларини тизимли тадқиқ қилиш каби муаммоларни ечишга йўналтирилган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг №ОТ-Ф.3.116 «Фенолларни хлорацетиллаш бўйича фундаментал тадқиқотлар ва О- ва С- ацилмаҳсулотлар олишнинг региоселектив усулини ишлаб чиқиш» (2007-2011 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади икки атомли фенолларни хлорацетиллаш реакциялари ва улар асосида синтезлар олиб бориш ҳамда биологик фаоллигини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

алмашинган дихлорацетилдиоксибензолларни олиш усуларини тадқиқ қилиш ва икки атомли фенолларнинг хлорацетиллаш реакцияларидаги нисбий фаоллик қаторини аниқлаш;

икки атомли фенолларни хлорацетилхлорид билан хлорацетиллаш реакцияларининг боришига ҳарорат, реакция давомийлиги, эритувчилар, бошланғич моддалар моллар нисбати ва табиати таъсирларини аниқлаш;

дихлорацетилдиоксибензолларнинг оксикислота тузлари ҳамда аминлар билан нуклеофил алмашилиш реакцияларини олиб бориш;

замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида синтез қилинган моддаларнинг тузилишини исботлаш;

синтез қилинган бирикмаларнинг биологик хусусиятларини аниқлаш ва амалиётга тадбиқ этиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида икки атомли феноллар, изомер дихлорацетилдиоксибензоллар, гликол, вино, лимон кислоталар ва уларнинг тузлари, гексаметилентетрамин, дифениламин, симметрик дифенилмочевиналар ва улар асосида синтез қилинган янги ҳосилалари танланган.

Тадқиқотнинг предмети изомер дихлорацетилдиоксибензоллар, нуклеофил реагентлар билан мураккаб эфирлари, аминлари, тўртламчи аммонийли тузлари синтези ва уларни физик-кимёвий, биологик хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Замонавий органик кимё усуллари, спектроскопик усуллар (ИК-, УБ-, масс-), юққа қатламли хроматография (ЮҚХ), юқори самарали суюқлик хроматографияси (ЮССХ) ва биологик тадқиқот усулларида фойдаланилди.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк мартаба икки атомли фенолларни хлорацетиллаш реакциялари органик эритувчилар муҳитида О-хлорацетиллаш маҳсулотлари юқори унум билан ҳосил бўлиши исботланган;

хлорацетиллаш реакцияларининг йўналиши ва маҳсулот унумига турли омилларнинг (реагентларнинг тузилиши, нисбати, эритувчилар табиати, температура, таъсирлашиш вақти) таъсири, региоселектив реакция бориш шароитлари аниқланган;

илк бор изомер дихлорацетилдиоксибензолларнинг аминлар, оксикислота тузлари билан нуклеофил алмашилиш реакцияларини олиб бориш орқали янги мураккаб эфирлар олиш усуллари яратилган;

дихлорацетилгидрохиноннинг симметрик дифенилмочевина билан реакцияси асосида синтез қилинган молекуляр комплекснинг юқори стимуляторлик фаоллиги аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

дихлорацетилдиоксибензолларни самарали синтез усуллари яратилган;

таркибида амина-, галоген-, гидроксил-, мураккаб эфир фрагментларини сақлаган ҳосилаларнинг қулай олиниш усуллари яратилган;

дихлорацетил маҳсулотларнинг метилен гуруҳидаги хлор бўйича нуклеофил алмашилиш реакциясини самарали усули ишлаб чиқилган;

синтез қилиб олинган 20 та янги бирикманинг тузилиши ва уларнинг физик-кимёвий хоссалари аниқланган;

синтез қилинган янги моддаларнинг биологик фаолликка эга янги самарали стимуляторлар эканлиги аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги. Тадқиқот натижалари замонавий УБ-, ИҚ-, масс-спектрометрия, хроматографик (ЮҚХ), юқори самарали суюқлик хроматографияси (ЮССХ) ва биологик (*in vitro*) усулларини қўллаш билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти илк бор тизимли тарзда дихлорацетилдиоксибензолларни синтез қилиш ҳамда уларнинг ҳосилаларини нуклеофиль реагентлар билан реакциялари асосида мақсадли синтезларни амалга ошириш билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти диоксибензолларнинг хлорацетил маҳсулотлари асосида 20 та янги бирикманинг синтез қилинганлиги, амалий аҳамиятга эга О-ацил-, N-алкил-, карбоксил-, мураккаб эфир гуруҳлари тутган радикалларни киритиш орқали юқори ўстирувчанлик фаолликлари бўлган моддалар борлиги аниқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Икки атомли фенолларнинг хлорацетил ҳосилалари асосида янги бирикмалар синтези бўйича олинган илмий натижалар асосида:

изомер дихлорацетилдиоксибензоллар ва симметрик дифенилмочевина асосида олинган янги модда Хоразм вилояти Янгибозор ва Янгиарик туманларидаги фермер хўжаликларида буғдой ҳамда ғўза ўсишини тезлаштирувчи стимулятор сифатида амалиётга жорий этилган (Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2020 йил 24 августдаги 02/025-2618-сон маълумотномаси). Натижада, дихлорацетилгидрохинон асосида олинган стимулятор кузги буғдойнинг «Краснодарская-99» ва «Аср» навлари учун мос равишда ҳосилдорликни ўртача 2-2,5 ц/га; ғўзанинг «Султон», «Хоразм-127» навларида мос равишда ҳосилдорликни ўртача 4-5 ц/га ошириш имконини берган;

олинган хлорацетил маҳсулотларнинг фенол, 4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол билан реакцияларини диметилформамаидда олиб бориш усул ФЗ-2017102476-рақамли «Изомер аминофенолларнинг хлорацетиллаш реакцияларини ўрганиш ва хлорацетил маҳсулотлар асосида биологик фаол моддалар синтез қилиш» мавзусидаги фундаментал лойиҳада бактерицидлик ва фунгицидлик фаоллигига эга бўлган моддаларни синтез қилишда қўлланилган (ЎзР Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2020 йил 30 июндаги 89-03-2335-сон маълумотномаси). Натижада фенокисирка кислотанинг анилидларини осон ва самарали синтез усулини ишлаб чиқиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 5 та, жумладан 2 та халқаро ва 3 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 10 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари (PhD) асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 2 та мақола республика ва 3 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 118 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилди, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Икки атомли фенолларни ациллаш реакциялари**» деб номланган **биринчи бобида** электронодонор ва электроноакцептор гуруҳлар тутган икки атомли фенолларни хлорацетиллаш реакциялари шароитлари ва ацилловчи реагент турлари, хлорацетилхлорид ва икки атомли фенолларнинг дихлорацетил эфирлари асосида синтез қилинган биологик фаол моддалар, уларнинг кимёвий хоссалари ҳамда қўлланилишига оид хорижий ва маҳаллий адабиётлар таҳлили келтирилган.

Диссертациянинг «**Икки атомли фенолларни хлорацетиллаш реакциялари ва хлорацетил маҳсулотлар асосида синтезлар**» деб номланган **иккинчи бобида** изомер диоксибензолларни хлорацетиллаш ва хлорацетил маҳсулотлар асосида синтезлар бўйича олинган натижалар муҳокама қилинган.

Маълумки, икки атомли фенолларнинг О-хлорацетиллаш реакциялари бўйича маълумотлар адабиётларда учрамайди. Икки атомли фенолларни органик эритувчи муҳитида хлорацетилланганда реакция региоселектив бориб, тегишли мураккаб эфирлар ҳосил бўлиши кўрсатиб берилган.

Икки атомли феноллар қаттиқ кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди, бир атомли фенолларга нисбатан анча кучли кислотали хоссага эга. Масалан, пирокатехиннинг pK_a қиймати 9,45 бўлганлиги сабабли фенолга нисбатан О-хлорацетиллаш реакциясига осон киришади.

Пирокатехинни хлорацетиллаш реакцияси турли органик эритувчилар иштирокида олиб борилди. Реакцияни олиб боришнинг қулай шароитлари топилди ва бу шароитда реакция унуми 90 % га етди. Натижалар қуйидаги жадвалда келтирилган:

Пирокатехинни органик эритувчилар иштирокида хлорацетиллаш

№	Реагентларнинг моллар нисбати пирокатехин:ХАХ	Реакция давомийлиги, соат	Реакция харорати, °С	Реакция унуми, %	Эритувчи
1	1:2 1:2,4	25	61-62	90 92	хлороформ
2	1:2 1:2,4	26	83-85	77 81	дихлорэтан
3	1:2 1:2,4	28	80-82	61 64	бензол
4	1:2 1:2,4	30	64-65	53 55	гексан

Олинган маҳсулотнинг тузилиши спектроскопик усуллари ёрдамида тасдиқланди. Таҳлил натижалари қуйидача:

Пирокатехинни хлорацетиллаш маҳсулоти дихлорацетилпирокатехиннинг ИҚ-спектри натижалари қуйидагича: $\delta_{\text{Ar}(\text{CH})}=737 \text{ см}^{-1}$ (о-алм.), $\nu_{\text{C-Cl}}=812 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as,c-o-c}}=1021 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{c-o-c}}=1218 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{sim,-CH}_2}=1308 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar}(\text{C}=\text{C})}=1505-1406 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{R-C=O}}=1768,1751 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar-C-H}}=3002-2963 \text{ см}^{-1}$.

УБ-спектри: дихлорацетилпирокатехинда карбонил гуруҳининг $n-\pi^*$ электрон ўтиши 255 нм да намоён бўлса, бензол ҳалқасининг қўшбоғидаги $\pi-\pi^*$ электрон ўтишлар 202 нм да ютилиш максимуми намоён қилади.

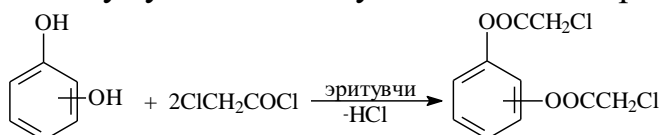
Масс-спектри: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2$ учун ҳисоблаб топилгани m/z 263; аниқланди: m/z 263.

Адабиёт маълумотларида резорциннинг pK_a қиймати 9,15 га тенг эканлиги қайд этилган. Шу сабабли резорциннинг пирокатехинга нисбатан кучлироқ кислота қобилиятига эга эканлигини олиб борилган тадқиқот натижаларида унумнинг юқори бўлиши орқали кўриш мумкин.

Резорцинни органик эритувчилар иштирокида хлорацетиллаш

№	Реагентларнинг моллар нисбати резорцин:ХАХ	Реакция давомийлиги, соат	Реакция харорати, °С	Реакция унуми, %	Эритувчи
1	1:2 1:2,4	23	61-62	91 93	хлороформ
2	1:2 1:2,4	24	83-85	79 82	дихлорэтан
3	1:2 1:2,4	25	80-82	68 74	бензол
4	1:2 1:2,4	25	64-65	54 59	гексан

Реакция тенгламасини умумий ҳолда қуйидагича келтириш мумкин:



Олинган маҳсулотнинг тузилиши спектроскопик усуллари ёрдамида тасдиқланди. Таҳлил натижалари қуйида келтирилган.

Резорцинни хлорацетиллаш маҳсулоти дихлорацетилрезорциннинг ИҚ-спектри натижалари қуйидагича: $\delta_{Ar(CH)} = 785 \text{ см}^{-1}$ (м-алм.), $\nu_{C-Cl} = 823 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as,c-o-c} = 1079 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{c-o-c} = 1234 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{sim,-CH_2} = 1304 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar(C=C)} = 1594-1405 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{R-C=O} = 1777 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar-C-H} = 3008-2956 \text{ см}^{-1}$.

УБ-спектри: дихлорацетилрезорцинда ҳам карбонил гуруҳининг $n-\pi^*$ электрон ўтиши 255 нм да; бензол ҳалқасининг қўшбоғидаги $\pi-\pi^*$ электрон ўтишлар 202 нм да ютилиш максимуми намоён қилади.

Масс-спектри: $C_{10}H_8O_4Cl_2$ учун ҳисоблаб топилгани m/z 263; аниқланди: m/z 263.

Шунингдек, гидрохинонни хлорацетиллаш реакцияси хлороформ муҳитида олиб борилганда фанат О-хлорацетиллаш реакцияси бориб, дихлорацетилгидрохинон 94-96 % унум билан ҳосил бўлади. Тажриба натижалари қуйида келтирилган.

3-жадвал

Гидрохинонни органик эритувчилар иштирокида хлорацетиллаш

№	Реагентларнинг моллар нисбати гидрохинон:ХАХ	Реакция давомийлиги, соат	Реакция харорати, °С	Реакция унуми, %	Эритувчи
1	1:2	16	61-62	94	хлороформ
	1:2,4			96	
2	1:2	18	83-85	82	дихлорэтан
	1:2,4			85	
3	1:2	20	80-82	74	бензол
	1:2,4			75	
4	1:2	21	64-65	60	гексан
	1:2,4			57	

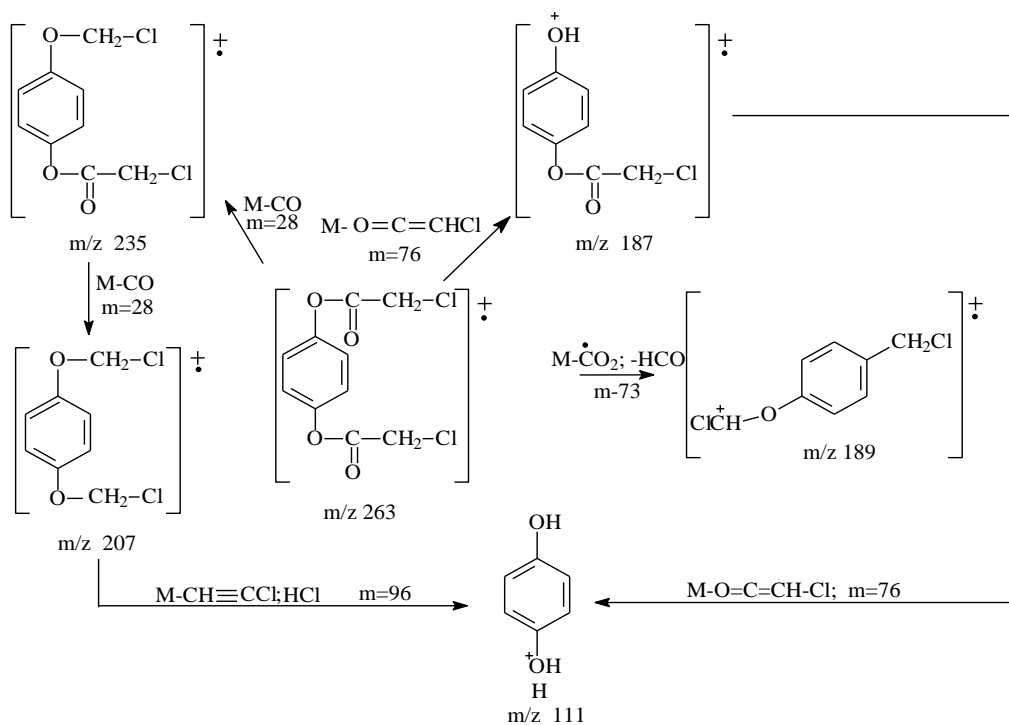
Олинган маҳсулотнинг тузилиши спектроскопик усуллари ёрдамида тасдиқланди. Таҳлил натижалари қуйида келтирилган.

Гидрохинонни хлорацетиллаш маҳсулоти дихлорацетилгидрохиноннинг ИҚ-спектри натижалари қуйидагича: $\delta_{Ar(CH)} = 813 \text{ см}^{-1}$ (п-алм.), $\nu_{C-Cl} = 758 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as,c-o-c} = 1027 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{c-o-c} = 1237 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{CH_2} = 1311 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar(C=C)} = 1598-1508 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{R-C=O} = 1772, 1754 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar-C-H} = 3016-2949 \text{ см}^{-1}$.

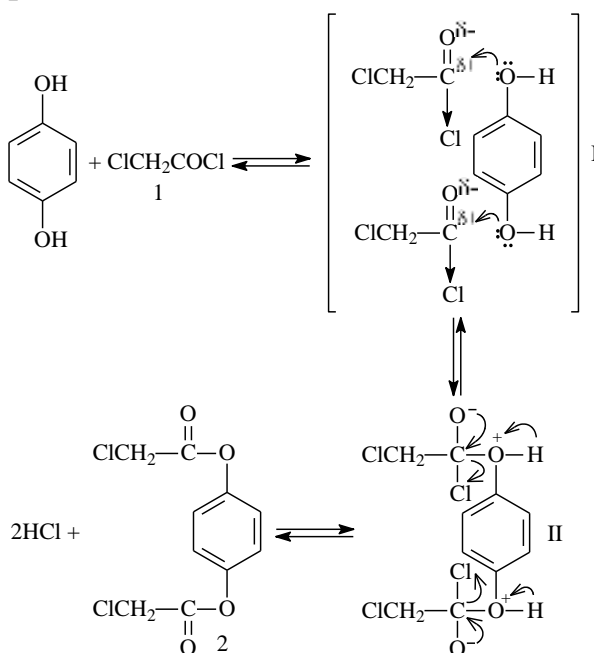
УБ-спектри: дихлорацетилгидрохинонда карбонил гуруҳининг $n-\pi^*$ электрон ўтиши 262 нм да намоён бўлса, бензол ҳалқасининг қўшбоғидаги $\pi-\pi^*$ электрон ўтишлар 217 нм да ютилиш максимуми намоён қилади.

Масс-спектри: $C_{10}H_8O_4Cl_2$ учун ҳисоблаб топилгани m/z 263; аниқланди: m/z 263.

Масс-спектрида дастлаб молекуляр ионнинг ҳосил бўлиши ва унга мос ҳолда бўлакли ионларнинг m/z 111, 187, 189, 207, 235 ҳосил бўлганлигини кузатиш мумкин. Бу ионларнинг ҳосил бўлиш қуйидаги схема орқали кўрсатиб берилди.



Гидрохинон ва хлорацетилхлориднинг реакцияси вақтида хлорацетилхлорид молекуласида электрон зичлик электроманфий кислород томон силжиган бўлади ва кислород қисман манфий зарядга эга бўлади. Электроманфий хлор ва кислород атомларининг таъсири натижасида углерод атоми эса қисман мусбат зарядга эга бўлади ва гидрохинон молекуласидаги гидроксил гуруҳнинг жуфт электронлари билан таъсирлашиб, I комплекси ҳосил қилади. Реакция давомида кислород ва углерод ўртасида валент боғи ҳосил бўлиб, II комплекс ҳосил бўлади ва ундан водород хлорид билан реакция маҳсулоти ажралиб чиқади:



Бу реакция учун таклиф қилинган О-ациллаш схемаси изомер икки атомли фенолларнинг хлорацетилхлорид билан эритувчиларда олиб борилган

бошқа реакцияларига ҳам тааллуқли бўлиб, уларда ҳам О-ациллаш реакциялари шу механизм бўйича боради.

Гидрохинон асосида олинган хлорацетил маҳсулотлар унумининг юқори бўлиши гидрохинонда гидроксил гуруҳларнинг бир-бирига нисбатан узок жойлашганлиги сабабли фазовий ҳажми катта хлорацетилгуруҳининг осон бирикиши билан тушунтирилади. Реакция унуми бўйича диоксибензолларнинг фаоллик қатори куйидаги тартибда ортиб боради:

пирокатехин < резорцин < гидрохинон

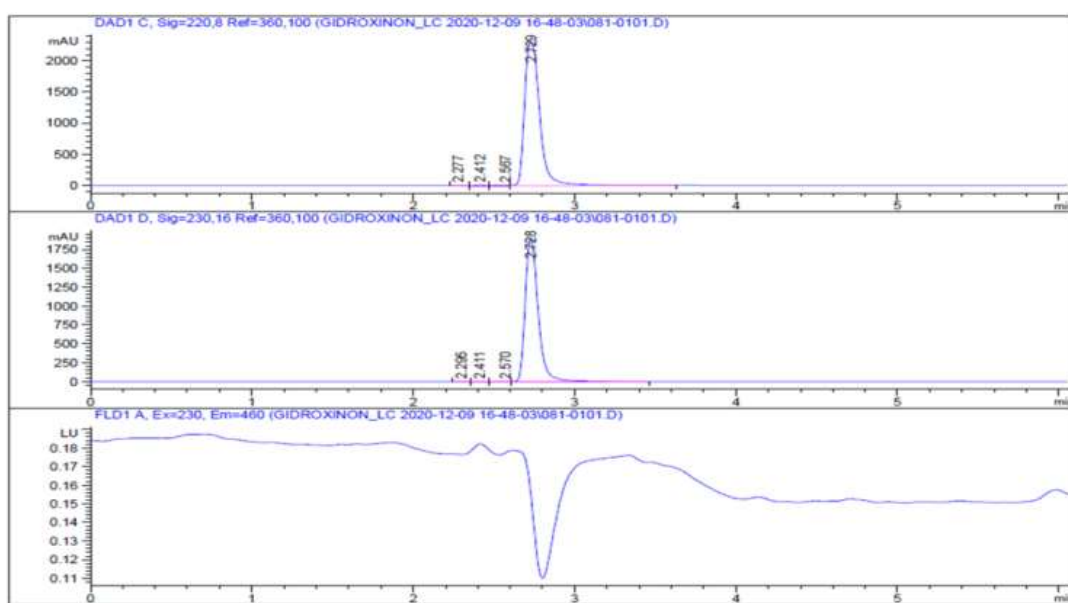
Изомер диоксибензолларни хлорацетиллашдаги бу қонуниятни тасдиқлаш учун бир хил шароитда реакция олиб борилди.

4-жадвал

Изомер диоксибензолларни хлороформ муҳитида хлорацетиллаш реакцияси
(Реакция ҳарорати 61-62°C, реакция вақти-16 соат)

№	Реагентларнинг моллар нисбати	Реакция унуми, %	T _{суюқ.} (°C)	Ранги, тузилиши	R _f (бензол-этанол 3:1)
I	Пирокатехин:ХАХ		54-56	оқ, кристалл	0,79
	1:2	59			
II	Резорцин:ХАХ		66-68	қизғиш, кристалл	0,72
	1:2	64			
III	Гидрохинон:ХАХ		122-123	оқ, кристалл	0,64
	1:2	94			
	1:2,4	61			
	1:2,4	66			
	1:2,4	96			

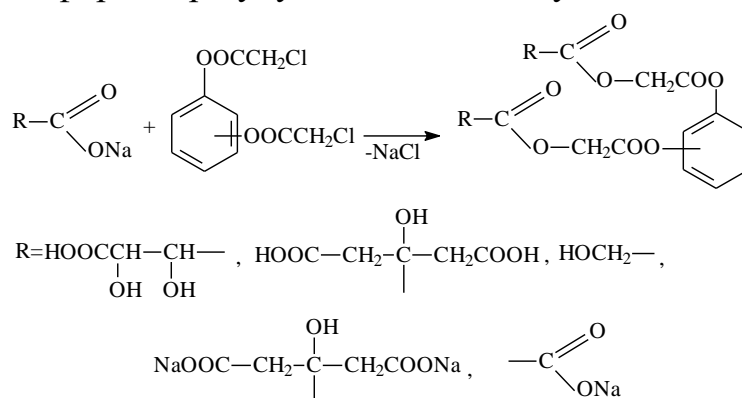
Синтез қилинган дихлорацетил маҳсулотнинг таркиби битта моддадан иборат эканлиги юпқа қатлам хроматографияси ҳамда юқори самарали суюқлик хроматографияси усули билан аниқланди.



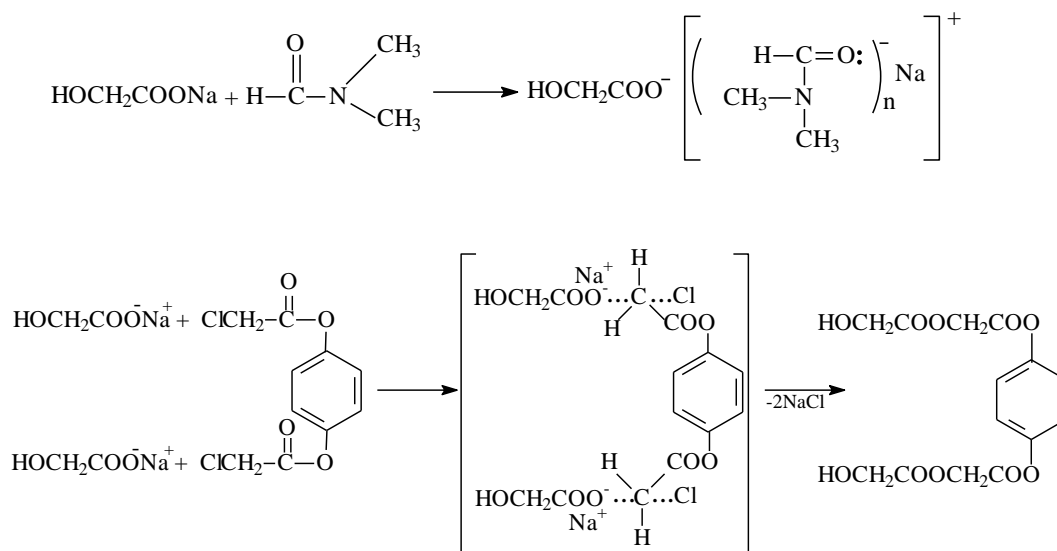
1-расм. Олинган дихлорацетил бирикмаларнинг юқори самарали суюқлик хроматограммаси

«Хлорацетил маҳсулотлар асосида синтезлар» деб номланган иккинчи бобнинг иккинчи қисми синтез қилинган хлорацетил бирикмаларнинг нуклеофиль реакцияларини ўрганишга бағишланган.

Олиб борилган тадқиқотларда нуклеофиль агентлар сифатида турли хил оксикислоталарнинг бир ва уч алмашган калийли, натрийли тузларидан ҳамда аминлардан фойдаланилди. Адабиёт маълумотларидан маълумки, карбоксилат ион $-RCOO^-$ жуда кучсиз нуклеофиль бўлганлиги учун унинг галогеналканлар билан реакцияси протонли эритувчиларда бормайди ва мураккаб эфир ҳосил бўлмайди. Агар кислота тузининг $(RCOOMe)$ галогеналкан билан реакцияси апротон эритувчи - ДМФА иштирокида олиб борилса, мураккаб эфир юқори унум билан ҳосил бўлади:



Дихлорацетилгидрохинон билан оксикислоталарнинг натрийли тузларини диметилформаид иштирокидаги реакция механизмини куйидагича таклиф қилиш мумкин:



Бу схемани бошқа карбон кислоталарнинг реакцияларга ҳам қўллаш мумкин.

Изомер дихлорацетилдиоксибензолларнинг оксикислота тузлари билан нуклеофиль алмашилиш реакциялари асосида синтез қилинган моддаларнинг унумлари ва физик-кимёвий доимийликлари

№	Моддаларнинг номи	Реакция давомийлиги, соат	Реакция унуми, %	Эритувчи	T _{суёқ} (°C)	R _f
IV	Натрий 1,2-фениленди (карбоксиметилен)цитрат	5	87	ДМФА	46	0,36
V	1,2-фениленди (карбоксиметилентартрат)	5	78	ДМФА	53	0,72
VI	1,2-фениленди (карбоксиметилен)оксалат	4	95	ДМФА	118	0,22
VII	Натрий 1,3-фениленди- (карбоксиметилен) цитрат	5	82	диоксан	42	0,53
VIII	1,3-фениленди (карбоксиметилен-цитрат)	5	74	диоксан	45	0,45
IX	1,3-фениленди (карбоксиметиленсульфосалицилат)	7	80	диоксан	106	0,55
X	1,3-фениленди (карбоксиметилен- α - (дихлорфенокси)ацетат)	7	75	диоксан	97	0,38
XI	1,4-фениленди (карбоксиметилен-цитрат)	5	71	ДМФА	36	0,57
XII	1,4-фениленди (карбоксиметиленгликолят)	5	76	ДМФА	41	0,82
XIII	1,4-фениленди (карбоксиметилентартрат)	5	66	ДМФА	38	0,78
XIV	1,4-фениленди (карбоксиметилентиоционат)	6	62	ацетон	110	0,64
XV	1,4-фениленди (карбоксиметилен-диэтилдитиокарбамат)	6	59	ДМФА	70	0,41

Оксикислота тузлари билан нуклеофиль алмашилиш реакциялари натижасида олинган бирикмаларнинг ИҚ-, УБ-, Масс-спектрометрик таҳлиллари қуйида келтирилган.

Натрий 1,2-фениленди (карбоксиметилен)цитратнинг ИҚ-спектри натижалари қуйидагича: $\delta_{\text{Ar}(\text{CH})}=751\text{см}^{-1}$, $\nu_{\text{as,c-o-c}}=1076\text{см}^{-1}$, $\nu_{\text{c-o-c}}=1275\text{см}^{-1}$, $\delta_{\text{CH}_2}=1366\text{см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar}(\text{C}=\text{C})}=1468\text{см}^{-1}$, $\nu_{\text{R-C=O}}=1723\text{см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar-C-H}}=2959\text{см}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}}=3412\text{см}^{-1}$.

УБ-спектри: $n-\pi^*_{(\text{C}=\text{O})}=313\text{ нм (0,132)}$; $\pi-\pi^*_{(\text{C}=\text{O})}=279\text{ нм (0,483)}$; $\pi-\pi^*_{(\text{Ar})}=204, 215\text{ нм (0,166; 0,905)}$.

Масс-спектри: $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{18}$ учун ҳисоблаб топилгани $m/z\ 574$; аниқланди: $m/z\ 574$.

1,2-Фениленди (карбоксиметилентартрат)нинг ИҚ-спектри натижалари қуйидагича: $\delta_{\text{Ar}(\text{CH})}=752\text{см}^{-1}$, $\nu_{\text{as,c-o-c}}=1074\text{см}^{-1}$, $\nu_{\text{c-o-c}}=1274\text{см}^{-1}$, $\delta_{\text{CH}_2}=1364\text{см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar}(\text{C}=\text{C})}=1468\text{см}^{-1}$, $\nu_{\text{R-C=O}}=1725\text{см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar-C-H}}=2952\text{см}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}}=3420\text{см}^{-1}$.

УБ-спектри: $n-\pi^*(\text{C}=\text{O})=313\text{ (0,101) нм}$; $\pi-\pi^*(\text{C}=\text{O})=279\text{ (0,285) нм}$; $\pi-\pi^*(\text{Ar})=211, (0,561)\text{ нм}$.

Масс-спектри: $C_{18}H_{18}O_{16}$ учун ҳисоблаб топилгани m/z 490; аниқланди: m/z 490.

Натрий 1,3-фениленди(карбоксиметилен)цитратнинг ИҚ-спектри натижалари қуйидагича: $\delta_{Ar(CH)}=780\text{ см}^{-1}$, $\nu_{as,c-o-c}=1077\text{ см}^{-1}$, $\delta_{-CH_2-}=1379\text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar(C=C)}=1487\text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar-C=O}=1726\text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar-C-H}=2961\text{ см}^{-1}$, $\nu_{OH}=3438\text{ см}^{-1}$.

УБ-спектри: $n-\pi^*_{(C=O)}=276(0,258)$ нм; $\pi-\pi^*_{(Ar)}=203(1,530)$ нм.

1,3-Фениленди (карбоксиметиленцитрат)нинг ИҚ-спектри натижалари қуйидагича: $\delta_{Ar(CH)}=781\text{ см}^{-1}$, $\nu_{as,c-o-c}=1076\text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar(C=C)}=1457\text{ см}^{-1}$, $\nu_{R-C=O}=1726\text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar-C-H}=2952\text{ см}^{-1}$, $\nu_{OH}=3420\text{ см}^{-1}$.

УБ-спектри: $n-\pi^*_{(C=O)}=276(0,403)$ нм; $\pi-\pi^*_{(Ar)}=204(1,925)$ нм.

1,4-Фениленди(карбоксиметиленцитрат)нинг ИҚ-спектри натижалари қуйидагича: $\delta_{Ar(CH)}=833\text{ см}^{-1}$, $\nu_{as,c-o-c}=1094\text{ см}^{-1}$, $\nu_{c-o-c}=1197\text{ см}^{-1}$, $\delta_{-CH_2-}=1379\text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar(C=C)}=1512\text{ см}^{-1}$, $\nu_{R-C=O}=1731\text{ см}^{-1}$, $\nu_{OH}=3182\text{ см}^{-1}$.

УБ-спектри: $n-\pi^*_{(C=O)}=293(0,200)$ нм; $\pi-\pi^*_{(Ar)}=225(0,419)$ нм.

1,4-Фениленди(карбоксиметиленгликолят)нинг ИҚ-спектри натижалари қуйидагича: $\delta_{Ar(CH)}=835\text{ см}^{-1}$, $\nu_{as,c-o-c}=1097\text{ см}^{-1}$, $\nu_{c-o-c}=1254\text{ см}^{-1}$, $\delta_{-CH_2-}=1389\text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar(C=C)}=1509\text{ см}^{-1}$, $\nu_{R-C=O}=1725\text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar-C-H}=2932\text{ см}^{-1}$, $\nu_{OH}=3430\text{ см}^{-1}$.

УБ-спектри: $n-\pi^*_{(C=O)}=278(0,120)$ нм; $\pi-\pi^*_{(Ar)}=230(0,275)$ нм.

Масс-спектри: $C_{14}H_{14}O_{10}$ учун ҳисоблаб топилгани m/z 342; аниқланди: m/z 342.

1,4-Фениленди(карбоксиметилентарtrat)нинг ИҚ-спектри натижалари қуйидагича: $\delta_{Ar(CH)}=812\text{ см}^{-1}$, $\nu_{as,c-o-c}=1072\text{ см}^{-1}$, $\nu_{c-o-c}=1270\text{ см}^{-1}$, $\delta_{-CH_2-}=1376\text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar(C=C)}=1498\text{ см}^{-1}$, $\nu_{R-C=O}=1720\text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar-C-H}=2942\text{ см}^{-1}$, $\nu_{OH}=3420\text{ см}^{-1}$.

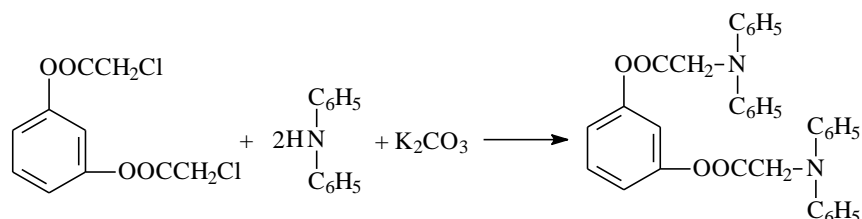
УБ-спектри: $n-\pi^*_{(C=O)}=313(0,121)$ нм; $\pi-\pi^*_{(C=O)}=280(0,220)$ нм; $\pi-\pi^*_{(Ar)}=210(0,341)$ нм.

1,4-Фениленди(карбоксиметилендиэтилдитиокарбамат)нинг масс-спектри: $C_{20}H_{28}O_4S_4N_2$ учун ҳисоблаб топилгани m/z 488; аниқланди: m/z 488.

1,4-фениленди(карбоксиметилентиоционат)нинг масс-спектри: $C_{12}H_8O_4S_2N_2$ учун ҳисоблаб топилгани m/z 308; аниқланди: m/z 308.

1,3-фениленди (карбоксиметилен- α -(дихлорфенокси)ацетат)нинг масс-спектри: $C_{26}H_{18}O_{10}Cl_4$ учун ҳисоблаб топилгани 632; аниқланди: 632.

Изомер дихлорацетилдиоксибензолларнинг аминлар билан реакцияларини тадқиқ этиш мақсадида уларнинг турли иккиламчи ва учламчи аминлар билан реакциялари олиб борилди. Дихлорацетил-резорциннинг дифениламин билан реакция схемасини бунга мисол тариқасида келтириш мумкин:



Ушбу реакцияда ажралиб чиқаётган водород хлорид акцептори сифатида поташ ишлатилади.

1,3-Фениленди (карбоксиметилендифениламин)нинг ИҚ-спектри натижалари қуйидагича: $\delta_{Ar(CH)}=748 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C-O-C}=1272 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{-CH_2-}=1317 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar(C=C)}=1596 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{R-C=O}=1765 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar-C-H}=3052 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C-N}=1148-1084 \text{ см}^{-1}$.

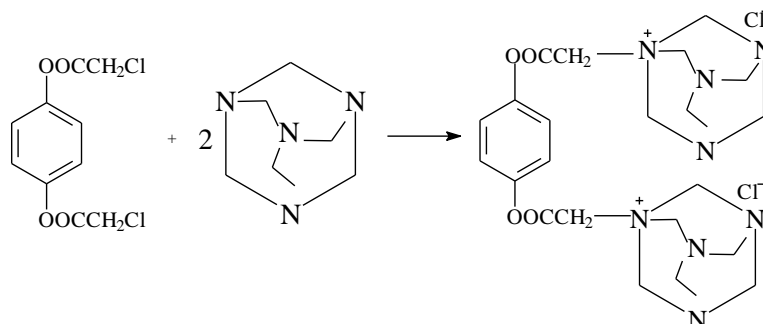
УБ-спектри: $n-\pi^*_{(C=O)}=284 (0,433) \text{ нм}$; $\pi-\pi^*_{(Ar)}$, $n-\sigma^*_{(C-N)}=202 (0,806) \text{ нм}$.

Масс-спектри: $C_{34}H_{28}O_4N_2$ учун ҳисоблаб топилгани m/z 528; аниқланди: m/z 528.

1,3-фениленди (карбоксиметилен)этилендиаминнинг масс-спектри: $C_{12}H_{14}O_4N_2$ учун ҳисоблаб топилгани m/z 250; аниқланди: m/z 250.

Адабиётларда молекуласида алкокси-, фенокси- ва кислота қолдиқларини тутган аминобирикмаларнинг турли хил биологик фаолликка эга бўлиши маълум. Шу сабабли, янги бирикмалар синтез қилиш мақсадида, дихлорацетилгидрохинон билан гексаметилентетрамин ўртасида нуклеофиль алмашиниш реакциялари олиб борилди.

1,4-Фениленди(карбоксиметиленгексаметилентетрамин хлорид) синтезини амалга оширишда дихлорацетилгидрохинон, гексаметилентетрамин ва эритувчи сифатида этанолдан фойдаланилди. Бунда реакция аралашма 78°C гача қайнатилди ва 24 соат хона ҳароратида қолдирилди. Дастлабки моддалар 1:2 моль нисбатда олинганлиги сабабли реакция маҳсулоти сифатида тўртламчи туз – 1,4-фениленди(карбоксиметиленгексаметилентетрамин хлорид) 79% унум билан ҳосил бўлди. Реакция қуйидаги схема бўйича боради:



1,4-Фениленди(карбоксиметиленгексаметилентетрамин хлорид)нинг ИҚ-спектри натижалари қуйидагича: $\delta_{Ar(CH)}=822 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C-O-C}=1247 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{-CH_2-}=1389 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar(C=C)}=1510 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{R-C=O}=1736 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar-C-H}=3192 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C-N}=1212 \text{ см}^{-1}$.

УБ-спектри: $n-\pi^*_{(C=O)(\text{багаҳром с.})}=374 (-0,002) \text{ нм}$; $\pi-\pi^*_{(C=O)}=301 (0,196) \text{ нм}$; $\pi-\pi^*_{(Ar)}$, $n-\sigma^*_{(C-N)}=210 (0,387)$.

1,2-Фениленди(карбоксиметиленгексаметилентетрамин хлорид)нинг ИҚ-спектри натижалари қуйидагича: $\delta_{Ar(CH)}=741 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C-O-C}=1268 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{-CH_2-}=1382 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar(C=C)}=1601 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{R-C=O}=1741 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar-C-H}=3144 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C-N}=1100 \text{ см}^{-1}$.

УБ-спектри: $n-\pi^*_{(C=O)}=280 (0,336) \text{ нм}$; $\pi-\pi^*_{(Ar)}=204 (0,278) \text{ нм}$; $n-\sigma^*_{(C-N)}=202 (0,507) \text{ нм}$.

Шунингдек, синтез қилинган моддаларнинг ўстирувчанлик хоссасини ошириш мақсадида дихлорацетилгидрохинон ва юқори цитокинин хоссага эга бўлган модда – симметрик дифенилмочевина билан тадқиқотлар олиб борилди. Бунда дихлорацетилгидрохинон, симметрик дифенилмочевина ва

эритувчи сифатида этанолдан иборат бўлган реакцион аралашма 78°C хароратда 8 соат давомида магнитли аралаштиргич ёрдамида аралаштириб турган ҳолда олиб борилди ва дихлорацетилгидрохинон, симметрик дифенилмочевинанинг янги молекуляр комплекси олинди. Олинган модданинг тузилишини ўрганиш мақсадида ушбу бирикманинг ИҚ- ва УБ- ва масс-спектрометрик анализлари ўрганилди.

Масс-спектрометрия усули орқали тадқиқотлар натижасида олинган молекуляр комплекснинг молекуляр массаси ва мос бўлакчи ионлари аниқланди. Дихлорацетилгидрохиноннинг симметрик дифенилмочевина билан олинган молекуляр комплексининг масс-спектрида ДХАГ: симметрик дифенилмочевинага хос бўлган молекуляр ион ($[M^+]$ 475 m/z) мавжуд эканлиги, олинган бирикманинг молекуляр массаси назарий ҳисобланган қийматга мос келишини билдиради. Бу эса ўз навбатида ДХАГ, кучсиз асос – симметрик дифенилмочевина билан этанол муҳитида электростатик таъсирлашувлар ҳисобига нисбатан барқарор бўлган бирикма ҳосил қилганлигидан далолат беради.

6-жадвал

Изомер дихлорацетилдиоксибензолларнинг аминлар билан нуклеофиль алмашиниш реакциялари асосида синтез қилинган моддаларнинг унумлари ва физик-кимёвий доимийликлари

№	Модда номи	Р-я вақти (соат)	Модда унуми, %	Эритувчи	T _{суюқ} (°C)	R _f
XVI	1,2-фениленди (карбоксиметиленгексаметилен-тетраминхлорид)	12	68	этанол	104	0,36
XVII	1,3-фениленди (карбоксиметилендифениламин)	7	84	ацетон	113	0,29
XVIII	1,3-фениленди (карбоксиметилен)этилендиамин	6	57	ацетон	90	0,42
XIX	1,4-фениленди (карбоксиметиленгексаметилен-тетраминхлорид)	12	79	этанол	109	0,53
XX	симметрик дифенилмочевина билан ДХАГнинг молекуляр комплекси	8	94	этанол	140	-

«Дихлорацетилдиоксибензол ҳосилаларининг стимулятор фаоллиги ва уларнинг амалиётда қўлланилиши» деб номланган учинчи бобда дихлорацетил маҳсулотлар асосида синтез қилиб олинган моддаларнинг стимуляторлик хоссаларининг аниқланиши ва амалиётга тадбиқи натижалари келтирилган. Синтез қилинган моддаларнинг биологик фаоллиги ўрганилди. Улар орасида юқори биотезлатгич моддалар борлиги аниқланди.

Янги моддаларнинг дастлабки стимуляторлик фаоллиги Хоразм Маъмун академиясининг «Дон ва донли маҳсулотлар таҳлили лабораторияси» ва «Ўсимликлар генофонди экспериментал базаси» лабораторияларида ўрганилди. Амалиётга қўллаш учун тавсия қилинган препаратнинг ўртача ўлим дозаси Ўсимлик моддалари кимёси институти «Фармокология ва токсикология бўлими»да синалди.

Тажрибалар ғўза ва буғдойнинг униб чиқиши ва ўсиш даврларида олиб борилди. Бу препаратнинг ғўза ва буғдой далаларда қўлланиш формаси Хоразм вилояти Янгибозор ва Янгиариқ туманларининг фермер хўжаликларида синалди ҳамда Хоразм вилояти қишлоқ хўжалиги бошқармаси маъмурияти томонидан тасдиқланган технологик регламент ишлаб чиқилди.

Қуйида синтез қилинган препаратларнинг стимуляторлик хоссаларини солиштириш мақсадида стимуляторлик фаоллиги юқори бўлган моддаларнинг маълумотлари келтирилган.

7-жадвал

Препаратларнинг стимуляторлик фаоллиги

№	Шифри	Кимёвий номи	Стимуляторлик таъсири %*	
			Ғўза	Буғдой
1	Гетероауксин	Индолилсирка кислота	100	100
2	С-1	1,2-фениленди (карбоксиметиленгексаметилентетраминхлорид)	30	55
3	С-2	1,3-фениленди (карбоксиметилендифениламин)	19	33
4	С-3	1,4-фениленди (карбоксиметиленгексаметилентетраминхлорид)	43	40
5	С-4	симметрик дифенилмочевина билан ДХАГнинг молекуляр комплекси	110	114

* Препарат ўсимликлар униб чиқмасдан аввал таъсир эттирилган.

8-жадвал

Препаратларнинг стимуляторлик фаоллиги

№	Шифри	Кимёвий номи	Стимуляторлик даражаси %*	
			Ғўза	Буғдой
1	С-5	1,2-фениленди (карбоксиметилентартрат)	30	26
2	С-6	1,4-фениленди (карбоксиметилентартрат)	40,6	10
3	С-7	Натрий 1,2-фениленди (карбоксиметилен)цитрат	17	13
4	С-8	Натрий 1,3-фениленди (карбоксиметилен)цитрат	19	14
5	С-9	1,3-фениленди (карбоксиметилен)цитрат	53	45,6
6	С-10	1,4-фениленди (карбоксиметилен)цитрат	76	68
7	Назорат (сув)		0	0

*Препарат ўсимликлар униб чиққандан кейин таъсир эттирилган.

Ўстирувчанлик фаоллиги бўйича дастлабки лаборатория синовлари (буғдойнинг «Краснодарская-99», «Аср»; ғўзанинг «Султон», «Хоразм-127» навлари) натижалари дихлорацетилгидрохиноннинг симметрик дифенилмочевина билан олинган (С-4) «Сабазимакс» препарати 0,0002% концентрацияларда назоратга (эталон – гетероауксин) нисбатан юқорироқ

фаолликни кўрсатади. Ушбу препарат лаборатория ва дала шароитида синаб кўрилди ва уни қишлоқ хўжалигида ғўза ва буғдой учун стимулятор сифатида тавсия қилинди ($LD_{50}=1022$ мг/кг).

«Дихлорацетилбирикмаларни олиш усулари» деб номланган тўртинчи боби тажрибалар қисми бўлиб, унда фойдаланилган реагентлар, тадқиқотни олиб бориш учун зарур кимёвий бирикмалар синтези, изомер диоксибензолларни О-хлорацетиллаш усуллари ва ҳосил бўлган бирикмалар асосида нуклеофиль алмашилиш реакцияларини олиб бориш усуллари келтирилган.

ХУЛОСАЛАР

1. Илк бор диоксибензолларни ациллаш реакциялари эритувчилар иштирокида ўрганилди ва реакция натижасида О-хлорацетил маҳсулотлар ҳосил бўлиши аниқланди ва реакция схемаси таклиф қилинди.
2. Изомер диоксибензолларнинг хлорацетилхлорид билан органик эритувчилар иштирокида хлорацетиллаш реакциялари олиб борилди ва диоксибензолларнинг реакцияга киришиш қобилияти пирокатехин < резорцин < гидрохинон қатори бўйича ортиб бориши кўрсатилди.
3. Изомер диоксибензолларнинг хлорацетил маҳсулотларини юқори унум билан олиш услуби тадқиқ қилинди ва диоксибензоллар миқдори ортиши билан реакция унумининг камайиши асослаб берилди.
4. Илк бор изомер диоксибензоллар асосида олинган дихлорацетил бирикмаларнинг баъзи аминлар билан реакциялари натижасида потенциал фаол аминокэфирлар синтез қилишнинг қулай усуллари яратилди.
5. Диоксибензолларни ациллаш реакциялари маҳсулотларининг окси кислота тузлари (гликол, вино, лимон) билан нуклеофиль алмашилиш реакциялари ўрганилди ва тегишли мураккаб эфирлар юқори унум билан (78-87%) ҳосил бўлиши кўрсатиб берилди.
6. Олиб борилган тадқиқотлар натижасида 20 та янги органик бирикмалар синтез қилинди ва уларнинг стимуляторлик хоссаси ўрганилди. Улар орасидан гидрохиноннинг дихлорацетил маҳсулоти ва симметрик дифенилмочевина асосида олинган янги бирикма қишлоқ хўжалиги экинлари учун стимулятор сифатида тавсия этилди.

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

УРГЕНЧСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

САДИКОВА САБОХАТ БАБАЕВНА

**АЦИЛИРОВАНИЕ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ И СИНТЕЗЫ НА
ОСНОВЕ АЦИЛПРОДУКТОВ**

02.00.03-Органическая химия

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

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2018.2.PhD/К115

Диссертация выполнена в Ургенчском государственном университете.

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

Научный руководитель: Абдушукуров Анвар Кабирович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Рахмонбердиев Гаппор Рахмонбердиевич
доктор химических наук, профессор

Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич
доктор химических наук, доцент

Ведущая организация: Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится «13» апреля 2021 года в «14⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел: (998 71) 227-12-24; факс: (998 71) 246-53-21, 246-02-24. e-mail: d.gafurova@nuu.uz).

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

Автореферат диссертации разослан «01» апреля 2021 года.

(реестр протокол рассылки № 2 от 01 04 2021 года).



З.А. Сманова

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

Д.А. Гафурова

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

Т. С. Холиков

Заместитель председателя научного семинара
при научном совете по присуждению учёных
степеней, д.х.н., доцент

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире имеет практическое значение систематическое выполнение синтеза биологически высокоактивных соединений, содержащих хлорацетильную группу и их применение в сельском хозяйстве против вредоносных насекомых и сорняков, медицине – при лечении различных заболеваний. Особенно важная задача состоит в синтезе новых производных дихлорацетилдиоксибензолов с применением способов современной органической химии и создание на их основе биологически активных стимуляторов, фунгицидов, бактерицидов, а также эффективных лекарственных средств для медицины.

В мире проводятся активные исследования по направленному синтезу различных перспективных веществ из галоидных эфиров с электрофильными и нуклеофильными реагентами. В частности, особое значение имеет изучение реакций хлорацетилирования таких органических соединений с высокой реакционной способностью, как фенолы и влияние на их протекание соотношений реагентов, температуры, катализаторов и природы растворителей.

В нашей республике широко проводятся меры по организации на высоком уровне научных исследований по развитию производства продукции нового типа на основе отечественного сырья и обеспечения агрохимического рынка качественными средствами стимуляции. При этом достигнуты важные результаты в области синтеза конкурентноспособных препаратов на основе природного сырья. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан намечены значимые задачи по «дальнейшей модернизации и диверсификации высокотехнологичных отраслей промышленности в первую очередь через перевод на качественно новый этап, направленный на бурное развитие производства готовой продукции с дополнительной высокой стоимостью на основе отечественного сырья»¹. При этом важное значение имеют научно-практические исследования, направленные на разработку приемлемого способа синтеза двухатомных фенолов и их производных, определение их строения и особенностей реакционной способности, создание биологически активных веществ, содержащих в своем составе новые фармакофорные группы и фрагменты.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан от 10 апреля 2019 года № УП-5707 «О дальнейших мерах по ускоренному развитию фармацевтической отрасли республики в 2019 – 2021 годах», Постановлениях Президента Республики Узбекистан от 12 августа 2020 года №ПП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «О стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах».

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

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики. Данное исследование проведено в области развития науки и технологии Республики VII. В соответствии с приоритетным направлением «химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Во многих зарубежных научных центрах (США, Великобритания, Германия, Азербайджан, Армения и др.) проводятся научные исследования по синтезу новых производных двухатомных фенолов. В частности, такие зарубежные ученые, как Galli С., Olah G.A., Bastock T.W., Clark J.H., Landon P., Martin K., Nakyama Y., Nagase M., Koketsu, M., Mio T., Ishihara H., Goodall K., Parsons A.F., Hennessy E.J., Buchwald S.L., В.Ф.Травень, В.В.Довлатян, В.О.Топузьян, Ф.В.Аветисян, Т.З.Папоян, Р.А.Геворкян, Ф.С.Киноян, М.Т.Оганесян, А.А.Хачатрян проводили научные исследования по синтезу и определению физико-химических и биологических свойств различных производных двухатомных фенолов.

В развитие исследований в этом направлении внесли свой вклад и ученые нашей республики – И.П.Цукерваник, А.И.Бокова, А.Г.Хайтбаева, Н.Г.Сидорова, Х.Ю.Юлдашев, Х.М.Шохидоятов, А.Г.Махсумов, А.К.Абдушукуров, Н.Н.Маматкулов и другие, получив новые вещества с гербицидными и фунгицидными свойствами на основе реакций хлорацетилирования ароматических углеводов, изомеров крезола, гетероциклических соединений.

В литературе имеются данные по реакциям хлорацетилирования ароматических соединений и получению хлорацетильных соединений, но хлорацетилирование пирокатехина, резорцина и гидрохинона, содержащих несколько реакционных центров, не изучено. По этой причине данная диссертационная работа направлена на решение проблем по систематическому исследованию синтеза новых производных двухатомных фенолов, выявлению зависимости их химических превращений от различных факторов и изучению биологических свойств синтезированных новых соединений.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертация выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Узбекского национального университета №ОТ-Ф.3.116 «Фундаментальные исследования по хлорацетилированию фенолов» (2007-2011 гг).

Целью диссертации является проведение хлорацетилирование двухатомных фенолов и определение биологической активности некоторых новых синтезированных веществ.

Задачи исследования:

исследование способов получения замещенных дихлорацетилдиоксибензолов и выявления их относительной активности в реакциях хлорацетилирования фенолов;

определение влияния температуры, времени реакции, природы растворителей и исходных веществ, а также их мольного соотношения на протекание реакций хлорацетилирования фенолов хлорацетилхлоридом;

проведение реакций нуклеофильного замещения дихлорацетилдиоксибензолов с солями оксикислот и аминами;

доказательство строения синтезированных соединений современными методами физико-химического исследования;

определение биологических свойств синтезированных соединений и внедрение их в практику.

Объектами исследования являются двухатомные фенолы, изомерные дихлорацетилдиоксибензолы, гликолевая, винная, лимонная кислоты и их соли, гексаметилентетрамин, симметричная дифенилмочевина и синтезированные на их основе новые производные.

Предметом исследования – синтез изомерных дихлорацетилдиоксибензолов, их сложных эфиров с нуклеофильными реагентами, аминами, четвертичными аммонийными солями и определение физико-химических, биологических свойств.

Методы исследований. Современные методы органической химии, спектроскопические методы (ИК-, УФ-, масс-), тонкослойная хроматография (ТСХ), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и методы биологических исследований.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые доказано образование О-хлорацетильных производных при хлорацетилировании двухатомных фенолов без катализатора в среде органических растворителей с высоким выходом;

определено влияние различных факторов (строение реагентов, их соотношение, природа растворителя, температура, время взаимодействия), на проведение региоселективных реакций;

впервые разработаны новые способы получения сложных эфиров проведением нуклеофильного замещения изомерных дихлорацетилдиоксибензолов с аминами, солями оксикислот;

образование нового молекулярного комплекса за счет взаимных водородных связей в реакции дихлорацетилгидрохинона с симметричной дифенилмочевинной.

Практические результаты исследований заключается в следующем:

разработаны эффективные способы синтеза дихлорацетилдиоксибензолов;

разработаны удобные способы получения производных, содержащих в своём составе аминные, галогенные, гидроксильные, сложноэфирные фрагменты;

разработан эффективный способ проведения нуклеофильного замещения по атому хлора при метиленовой группировке дихлорацетилпроизводных; определены строение и физико-химические свойства 20 синтезированных соединений;

установлено, что новые синтезированные вещества являются эффективными стимуляторами с биологической активностью.

Достоверность результатов исследования. Результаты исследования обоснованы современными методами УФ-, ИК-, масс-спектроскопией, хроматографическими (ТСХ), высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) и биологическими (in vitro) методами.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования состоит в том, что впервые систематически выполнен направленный синтез на основе дихлорацетилдиоксибензолов и их производных с нуклеофильными реагентами.

Практическая значимость исследования – синтезировано 20 новых соединений на основе хлорацетильных производных диоксибензолов, среди полученных введением радикалов, содержащих О-ацильные, N-алкильные, карбоксильные, сложноэфирные группировки выявлены вещества с высокой стимулирующей активностью.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов по синтезу новых хлорацетильных производных двухатомных фенолов:

новое вещество, полученное на основе дихлорацетилгидрохинона и симметричной дифенилмочевины, было использовано на практике в качестве стимулятора, ускоряющего рост хлопчатника в фермерских хозяйствах Янгибазарского и Янгиарыкского районов Хорезмской области (акт 02/025-2618 министерства сельского хозяйства от 24 августа 2020 года). Результаты дали возможность повышению урожайности озимой пшеницы сортов «Краснодарская-99» и «Аспр» в среднем на 2-2,5 ц/га; для хлопчатника сортов «Султон», «Хоразм-127» урожайность повышена в среднем на 4-5 ц/га;

способ проведения реакций хлорацетильных производных с фенолом, 4-хлорфенолом, 2,4-дихлорфенолом в диметилформамиде в присутствии натрия был использован для синтеза веществ с бактерицидной и фунгицидной активностью в рамках проекта №ФЗ-2017102476 «Изучение реакций хлорацетилирования изомерных аминофенолов и синтез биологически активных веществ на основе хлорацетильных производных». (Справка Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан от 30 июня 2020 года №89-03-2335). Результаты дали возможность разработки анилидов феноксиуксусной кислоты с простым и эффективным способом синтеза.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования обсуждены на 5, в том числе 2 международных и 3 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, из них 2 статьи в научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики

Узбекистан для публикаций результатов научных исследований докторских (PhD) диссертаций и 3 статьи в зарубежных журналах.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы и приложений. Объём диссертации составляет 118 страницы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность проведенного исследования, сформулированы цель и задачи, охарактеризованы объекты и предметы, показано соответствие приоритетным направлениям развития науки и технологий в республике, раскрыта научная и практическая значимость полученных результатов и их внедрение в практику, приведены сведения по изданным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации, «**Реакции ацилирования двухатомных фенолов**» приведен обзор зарубежной и отечественной литературы по реакциям хлорацетилирования двухатомных фенолов, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные группы, и типам ацилирующих реагентов; биологической активности веществ, синтезированных на основе хлорацетилхлорида и дихлорацетиловых эфиров двухатомных фенолов, их химических свойствах и применению.

Во второй главе «**Реакции хлорацетилирования двухатомных фенолов и синтеза на основе хлорацетил производных**» обсуждены результаты хлорацетилирования изомерных диоксибензолов и синтезов на основе хлорацетилпроизводных.

Известно, что в литературе не имеется данных о реакциях О-хлорацетилирования двухатомных фенолов. Показано, что их хлорацетилирование в среде органических растворителей протекает региоселективно с образованием соответствующих сложных эфиров.

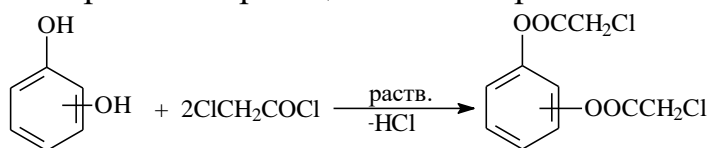
Двухатомные фенолы твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, обладают более сильными кислотными свойствами по сравнению с одноатомными фенолами. Проведено хлорацетилирование пирокатехина без катализатора в присутствии органических растворителей.

Таблица 1

Хлорацетилирование пирокатехина в присутствии органических растворителей

№	Мольное соотношение реагентов пирокатехин:ХАХ	Время проведения реакции, час.	Температура реакции, °С	Выход реакции, %	Растворитель
1	1:2 1:2,4	25	61-62	90 92	хлороформ
2	1:2 1:2,4	26	83-85	77 81	дихлорэтан
3	1:2 1:2,4	28	80-82	61 64	бензол
4	1:2 1:2,4	30	64-65	53 55	гексан

Найдены оптимальные условия проведения реакции и при этом достигнут выход 90 %. Уравнение реакции можно привести в общем виде:



Строение полученного продукта подтверждено спектроскопическими методами.

Результаты ИК-спектра продукта хлорацетилирования пирокатехина – дихлорацетил-пирокатехина следующие: $\delta_{\text{Ar}(\text{CH})}=737 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C-Cl}}=812 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as,c-o-c}}=1021 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{c-o-c}}=1218 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{sim,-CH}_2}=1308 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar}(\text{C}=\text{C})}=1505\text{-}1406 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{R-C=O}}=1768,1751 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar-C-H}}=3002\text{-}2963 \text{ см}^{-1}$.

УФ-спектр: дихлорацетилпирокатехин содержит две хромофорные группы, которые проявляются при 255 нм, вследствие $n\text{-}\pi^*$ электронного перехода карбонильной группы, а $\pi\text{-}\pi^*$ электронные переходы бензольного кольца дает полосу поглощения при 202 нм.

Масс-спектр: для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2$ вычислено m/z 263; найдено: m/z 263.

Также проведено хлорацетилирование резорцина в тех же растворителях с большим выходом по сравнению с пирокатехином.

Таблица 2

Хлорацетилирование резорцина в присутствии органических растворителей

№	Мольное соотношение реагентов резорцин:ХАХ	Время проведения реакции, час	Температура реакции, °С	Выход реакции, %	Растворитель
1	1:2	23	61-62	91	хлороформ
	1:2,4			93	
2	1:2	24	83-85	79	дихлорэтан
	1:2,4			82	
3	1:2	25	80-82	68	бензол
	1:2,4			74	
4	1:2	25	64-65	54	гексан
	1:2,4			59	

Строение полученного продукта подтверждено спектроскопическими методами. Результаты анализа представлены ниже.

Результаты ИК-спектра продукта хлорацетилирования резорцина – дихлорацетилрезорцина: $\delta_{\text{Ar}(\text{CH})}=785 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C-Cl}}=823 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as,c-o-c}}=1079 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{c-o-c}}=1234 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{sim,-CH}_2}=1304 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar}(\text{C}=\text{C})}=1594\text{-}1405 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{R-C=O}}=1777 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar-C-H}}=3008\text{-}2956 \text{ см}^{-1}$.

УФ-спектр: $n\text{-}\pi^*$ электронный переход карбонильной группы в дихлорацетилрезорцине проявляется при 255 нм; $\pi\text{-}\pi^*$ электронный переход двойных связей в бензольном кольце дают полосу поглощения при 202 нм.

Масс-спектр: вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2$ m/z 263; найдено: m/z 263.

При проведении хлорацетилирования гидрохинона в хлороформа протекает реакция фанатного О-хлорацетилирования и образуется дихлорацетилгидрохинон с выходом 94%. В реакции гидрохинона с

хлорацетилхлоридом электронная плотность в молекуле хлорацетилхлорида смещена в сторону электроотрицательного кислорода, который заряжается частично отрицательно. В результате действия электроотрицательных атомов хлора и кислорода атом углерода приобретает частично положительный заряд и, взаимодействуя со спаренными электронами гидроксильной группы молекулы гидрохинона, образует комплекс I. В течение реакции между кислородом и углеродом образуется валентная связь и образуется комплекс II, вместе с продуктом реакции выделяется хлороводород:

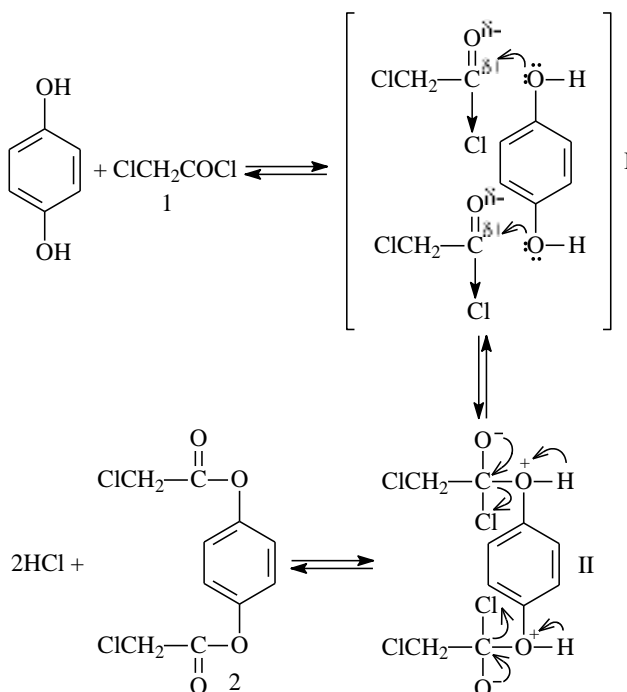


Схема О-ацилирования, предложенная для этой реакции, применена также и к другим изомерным двухатомным фенолам.

Как видно, в реакциях гидрохинона с хлорацетилхлоридом в присутствии растворителя образуется, в основном, продукт О-ацилирования – дихлорацетилгидрохинон с высоким выходом (96 %). Результаты опыта приведены в табл. 3.

Таблица 3

Хлорацетилирование гидрохинона в присутствии органических растворителей

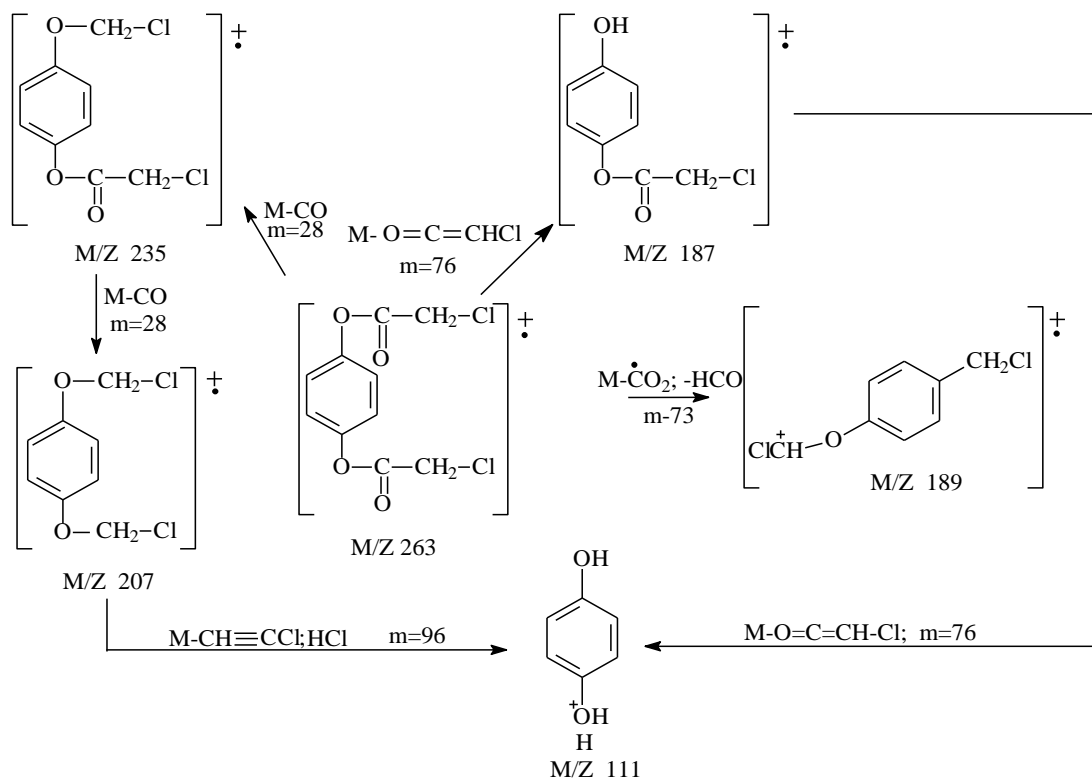
№	Мольное соот. реагентов гидрохинон:ХАХ	Время проведения реакции, час	Температура реакции, °С	Выход реакции, %	Растворитель
1	1:2	16	61-62	94	хлороформ
	1:2,4			96	
2	1:2	18	83-85	82	дихлорэтан
	1:2,4			85	
3	1:2	20	80-82	74	бензол
	1:2,4			75	
4	1:2	21	64-65	60	гексан
	1:2,4			57	

Строение полученного продукта подтверждено спектроскопическими методами. Результаты анализа представлены ниже.

ИК-спектр продукта хлорацетилирования гидрохинона – дихлорацетилгидрохинона: $\delta_{\text{Ar}(\text{CH})}=813 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C-Cl}}=758 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as,c-o-c}}=1027 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{c-o-c}}=1237 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{-CH}_2-}=1311 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar}(\text{C}=\text{C})}=1598\text{-}1508 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{R-C=O}}=1772,1754 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar-C-H}}=3016\text{-}2949 \text{ см}^{-1}$.

УФ-спектр: $n\text{-}\pi^*$ электронный переход карбонильной группы в дихлорацетилгидрохиноне проявляется при 262 нм, $\pi\text{-}\pi^*$ электронный переход двойной связи в бензольном кольце даёт полосу поглощения при 217 нм.

Масс-спектр: вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2$ m/z 263; найдено: m/z 263.



В масс-спектре можно наблюдать первичное образование молекулярного иона и соответствующие ему осколочные ионы с m/z 111, 187, 189, 207, 235, образование которых показано на схеме, приведенной выше.

Высокий выход хлорацетильных производных, полученных на основе гидрохинона, объясняется легкостью присоединения объёмистой хлорацетильной группы вследствие того, что гидроксильные группы в гидрохиноне располагаются далеко друг от друга. По выходу реакции активность диоксибензолов возрастает в ряду:

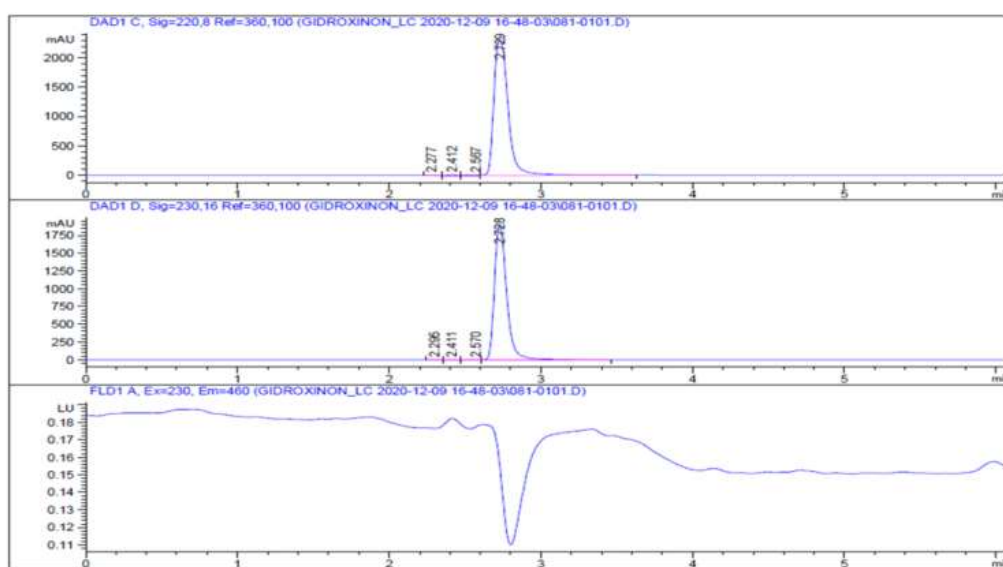


Для подтверждения данной закономерности были проведены реакции в одинаковых условиях. Результаты опыта приведены в табл. 4.

Реакция хлорацетилирования изомерных диоксибензолов в хлороформе
(температура реакции 61-62 °С, время реакции -16 часов)

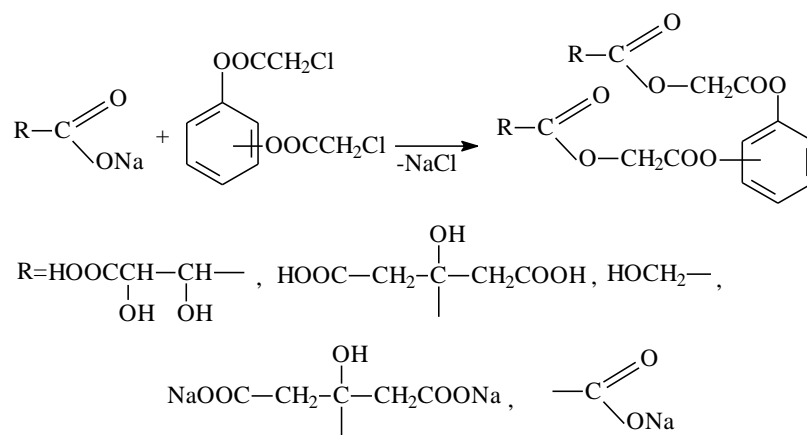
№	Мольное соотношение реагентов	Выход реакции, %	T _{пл.} (°С)	Цвет, строение	R _f (бензол-этанол 3:1)
I	Пирокатехин:ХАХ				
	1:2	59	54-56	белый, кристалл	0,79
1:2,4	61				
II	Резорцин:ХАХ				
	1:2	64	66-68	красноватый кристалл	0,72
1:2,4	66				
III	Гидрохинон:ХАХ				
	1:2	94	122-123	белый, кристалл	0,64
1:2,4	96				

Методами тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии выявлено, что синтезированный продукт содержит одно вещество.

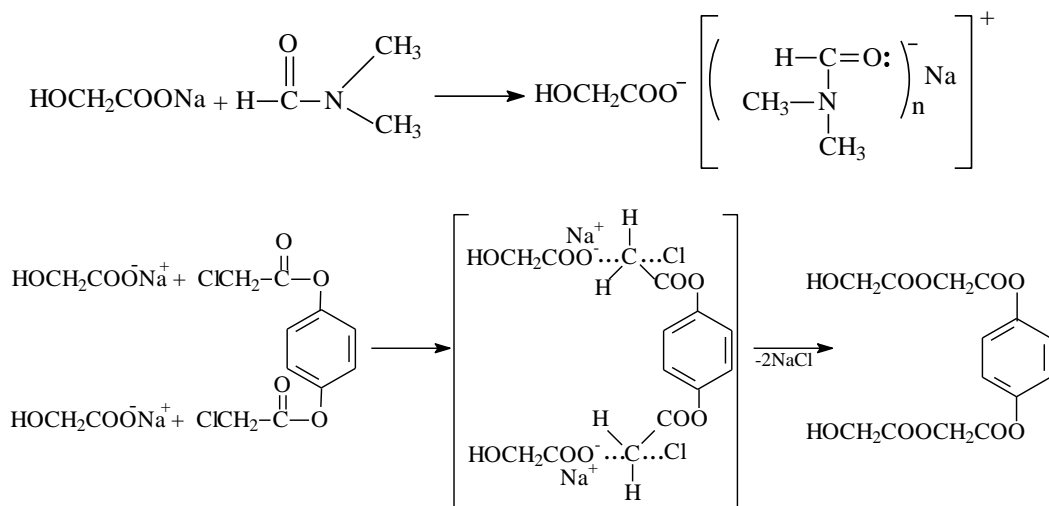


1-Рис. Высокоэффективная жидкостная хроматограмма полученных дихлорацетильных соединений

Во второй главе диссертации «Синтезы на основе хлорацетилпроизводных» посвящена изучению нуклеофильных реакций синтезированных хлорацетилпроизводных, где в качестве нуклеофильных агентов были использованы одно- и тризамещенные калиевые, натриевые соли различных оксикислот, а также амины. Из данных литературы известно, что карбоксилат-ион $RCOO^-$ очень слабый нуклеофил и его реакция с галогеналканами в протонных растворителях не протекает и сложные эфиры не образуются. В случае, если реакция соли кислоты с галогеналканом проводится в апротонном растворителе – ДМФА – сложный эфир образуется с высоким выходом:



Можно предложить следующий механизм реакции дихлорацетилгидрохинона с натриевыми солями оксикислот в присутствии диметилформаида:



Эту схему можно применить к реакциям других карбоновых кислот.

Таблица 5

Выход реакции и физико-химические константы синтезированных веществ на основе реакций нуклеофильного замещения изомерных дихлорацетилдиоксибензолов с солями оксикислот

№	Название вещества	Время реакции, часы	Выход реакции, %	Растворитель	T _{пл} , °C	R _f
IV	Натрий 1,2-фениленди (карбоксиметилен)цитрат	5	87	ДМФА	46	0,36
V	1,2-фениленди (карбоксиметилентартрат)	5	78	ДМФА	53	0,72
VI	1,2-фениленди (карбоксиметилен)оксалат	4	95	ДМФА	118	0,22
VII	Натрий 1,3-фениленди(карбоксиметилен) цитрат	5	82	диоксан	42	0,53
VIII	1,3-фениленди (карбоксиметиленцитрат)	5	74	диоксан	45	0,45
IX	1,3-фениленди (карбоксиметиленсульфосалицилат)	7	80	диоксан	106	0,55

X	1,3-фениленди (карбоксиметилен- α - (дихлорфенокси)ацетат)	7	75	диоксан	97	0,38
XI	1,4-фениленди (карбоксиметиленцитрат)	5	71	ДМФА	36	0,57
XII	1,4-фениленди (карбоксиметиленгликолят)	5	76	ДМФА	41	0,82
XIII	1,4-фениленди (карбоксиметилентартрат)	5	66	ДМФА	38	0,78
XIV	1,4-фениленди (карбоксиметилентиоционат)	6	62	ацетон	110	0,64
XV	1,4-фениленди (карбоксиметилендиэтилдитиокарбамат)	6	59	ДМФА	70	0,41

Результаты ИК-, УФ-, масс-спектрометрического анализа соединений, полученных по реакциям нуклеофильного замещения с солями оксикислот, приведены ниже.

Результаты ИК-спектра 1,2-фениленди (карбоксиметилен)цитрата натрия: $\delta_{\text{Ar(CH)}}=751 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as,c-o-c}}=1076 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{c-o-c}}=1275 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{-CH}_2}=1366 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar(C=C)}}=1468 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{R-C=O}}=1723 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar-C-H}}=2959 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}}=3412 \text{ см}^{-1}$.

УФ-спектр: $\pi\text{-}\pi^*_{\text{(C=O)}}=313 \text{ нм (0,132)}$; $\pi\text{-}\pi^*_{\text{(C=O)}}=279 \text{ нм (0,483)}$; $\pi\text{-}\pi^*_{\text{(Ar)}}=204, 215 \text{ нм (0,166; 0,905)}$.

Масс-спектр: вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{18}$ m/z 574; найдено: m/z 574.

Результаты ИК-спектра 1,2-фениленди (карбоксиметилентартрат)а: $\delta_{\text{Ar(CH)}}=752 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as,c-o-c}}=1074 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{c-o-c}}=1274 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{-CH}_2}=1364 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar(C=C)}}=1468 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{R-C=O}}=1725 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar-C-H}}=2952 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}}=3420 \text{ см}^{-1}$.

УФ-спектр: $\pi\text{-}\pi^*_{\text{(C=O)}}=313 (0,101) \text{ нм}$; $\pi\text{-}\pi^*_{\text{(C=O)}}=279 (0,285) \text{ нм}$; $\pi\text{-}\pi^*_{\text{(Ar)}}=211, (0,561) \text{ нм}$.

Результаты ИК-спектра 1,3-фениленди(карбоксиметилен)цитрата натрия: $\delta_{\text{Ar(CH)}}=780 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as,c-o-c}}=1077 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{-CH}_2}=1379 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar(C=C)}}=1487 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar-C=O}}=1726 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar-C-H}}=2961 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}}=3438 \text{ см}^{-1}$.

УФ-спектр: $\pi\text{-}\pi^*_{\text{(C=O)}}=276 (0,258) \text{ нм}$; $\pi\text{-}\pi^*_{\text{(Ar)}}=203 (1,530) \text{ нм}$.

Результаты ИК-спектра 1,3-фениленди (карбоксиметиленцитрат)а: $\delta_{\text{Ar(CH)}}=781 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as,c-o-c}}=1076 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar(C=C)}}=1457 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{R-C=O}}=1726 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar-C-H}}=2952 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}}=3420 \text{ см}^{-1}$.

УФ-спектр: $\pi\text{-}\pi^*_{\text{(C=O)}}=276 (0,403) \text{ нм}$; $\pi\text{-}\pi^*_{\text{(Ar)}}=204 (1,925) \text{ нм}$.

Результаты ИК-спектра 1,4-фениленди(карбоксиметиленцитрат)а: $\delta_{\text{Ar(CH)}}=833 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as,c-o-c}}=1094 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{c-o-c}}=1197 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{-CH}_2}=1379 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar(C=C)}}=1512 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{R-C=O}}=1731 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}}=3182 \text{ см}^{-1}$.

УФ-спектр: $\pi\text{-}\pi^*_{\text{(C=O)}}=293 (0,200) \text{ нм}$; $\pi\text{-}\pi^*_{\text{(Ar)}}=225 (0,419) \text{ нм}$.

Результаты ИК-спектра 1,4-фениленди(карбоксиметиленгликолят)а: $\delta_{\text{Ar(CH)}}=835 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as,c-o-c}}=1097 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{c-o-c}}=1254 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{-CH}_2}=1389 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar(C=C)}}=1509 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{R-C=O}}=1725 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar-C-H}}=2932 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}}=3430 \text{ см}^{-1}$.

УФ-спектр: $\pi\text{-}\pi^*_{\text{(C=O)}}=278 (0,120) \text{ нм}$; $\pi\text{-}\pi^*_{\text{(Ar)}}=230 (0,275) \text{ нм}$.

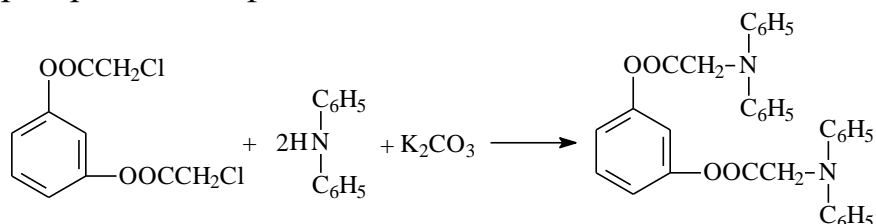
Результаты ИК-спектра 1,4-фениленди(карбоксиметилентартрат)а: $\delta_{\text{Ar(CH)}}=812 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as,c-o-c}}=1072 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{c-o-c}}=1270 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{-CH}_2}=1376 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar(C=C)}}=1498 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{R-C=O}}=1720 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ar-C-H}}=2942 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}}=3420 \text{ см}^{-1}$.

УФ-спектр: $n-\pi^*_{(C=O)} = 313 (0,121)$ нм; $\pi-\pi^*_{(C=O)} = 280 (0,220)$ нм; $\pi-\pi^*_{(Ar)} = 210, (0,341)$ нм.

Масс-спектр 1,4-фениленди(карбоксиметилендиэтилдитиокарбамат)а: вычислено для $C_{20}H_{28}O_4S_4N_2$ m/z 488; найдено: m/z 488.

Масс-спектр 1,4-фениленди(карбоксиметилентиоционат)а: вычислено для $C_{12}H_8O_4S_2N_2$ m/z 308; найдено: m/z 308.

В целях исследования реакций изомерных дихлорацетилдиоксибензолов были проведены их реакции с различными вторичными и третичными аминами. В качестве примера можно привести схему реакции дихлорацетилрезорцина с дифениламино:



В которой в качестве акцептора хлороводорода используется поташ.

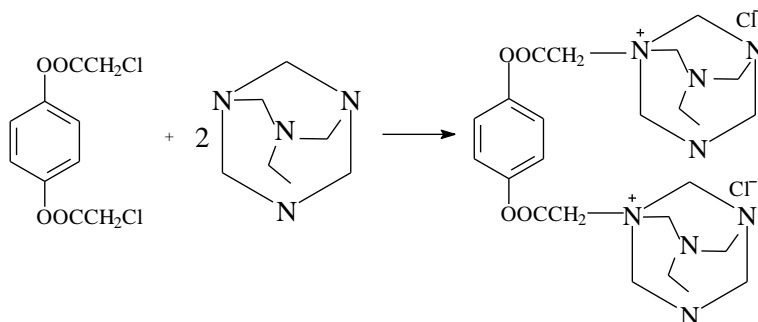
Результаты ИК-спектра 1,3-фенилен ди(карбоксиметилен дифениламин)а: $\delta_{Ar(CH)} = 748 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C-O-C} = 1272 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{CH_2} = 1317 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar(C=C)} = 1596 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{R-C=O} = 1765 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar-C-H} = 3052 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C-N} = 1148-1084 \text{ см}^{-1}$.

УФ-спектр: $n-\pi^*_{(C=O)} = 284 (0,433)$ нм; $\pi-\pi^*_{(Ar)}$, $n-\sigma^*_{(C-N)} = 202 (0,806)$ нм.

Масс-спектр: вычислено для $C_{34}H_{28}O_4N_2$ m/z 528; найдено: m/z 528.

Как известно по данным литературы аминосоединения, содержащие в своих молекулах кислотные остатки и алкокси-, фенокси группы, обладают различной биологической активностью. По этой причине с целью синтеза новых соединений были проведены реакции нуклеофильного замещения дихлорацетилгидрохинона с гексаметилентетрамином.

Для синтеза 1,4-фениленди(карбоксиметиленгексаметилентетрамин хлорид)а были использованы дихлорацетилгидрохинон, гексаметилентетрамин и в качестве растворителя – этанол. Реакционная смесь нагревалась до 78°C и оставлялась при комнатной температуре на 24 часа. Мольное соотношение исходных веществ составляло 1:2, продукт реакции – четвертичная соль 1,4-фениленди(карбоксиметиленгексаметилентетрамин хлорид) образовалась с выходом 79%. Реакция протекает по схеме:



Результаты ИК-спектра 1,4-фениленди(карбоксиметилен гексаметилентетрамин хлорид)а: $\delta_{Ar(CH)} = 822 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C-O-C} = 1247 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{CH_2} = 1389 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar(C=C)} = 1510 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{R-C=O} = 1736 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{Ar-C-H} = 3192 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C-N} = 1212 \text{ см}^{-1}$.

УФ-спектр: $\pi\text{-}\pi^*$ (C=O)(батахром с.)= 374 (-0,002) нм; $\pi\text{-}\pi^*$ (C=O)= 301 (0,196) нм; $\pi\text{-}\pi^*$ (Ar), $\pi\text{-}\sigma^*$ (C-N)= 210 (0,387).

Результаты ИК-спектра 1,2-фениленди(карбоксиметилен гексаметилен-тетрамин хлорид)а: $\delta_{\text{Ar}(\text{CH})_2}$ =741 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-O-C}}$ =1268 cm^{-1} , $\delta_{\text{-CH}_2}$ =1382 cm^{-1} , $\nu_{\text{Ar}(\text{C}=\text{C})}$ =1601 cm^{-1} , $\nu_{\text{R-C=O}}$ =1741 cm^{-1} , $\nu_{\text{Ar-C-H}}$ =3144 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-N}}$ =1100 cm^{-1} .

УФ-спектр: $\pi\text{-}\pi^*$ (C=O)= 280 (0,336) нм; $\pi\text{-}\pi^*$ (Ar)= 204 (0,278) нм; $\pi\text{-}\sigma^*$ (C-N)= 202 (0,507) нм.

В целях усиления роста растений у синтезированных соединений исследована реакция дихлорацетилгидрохинона с веществом, обладающим цитокининовыми свойствами – симметричной дифенилмочевинной. Реакционная смесь, состоящая из дихлорацетилгидрохинона, симметричной дифенилмочевинной и этанола в качестве растворителя нагревалась при 78°C в течение 8 часов при постоянном перемешивании и при этом получено новое производное дихлорацетилгидрохинона с симметричной дифенилмочевинной, строение которого было установлена ИК-, УФ- и масс-спектрометрическим методами анализа.

Молекулярная масса полученного молекулярного комплекса и соответствующие фракционные ионы определены в результате исследований методом масс-спектрометрии. Масс-спектр молекулярного комплекса дихлорацетилгидрохинона, полученного с симметричной дифенилмочевинной (XX), содержит молекулярный ион ($[M^+]$ 475 m/z), специфичный для ДХАГ:симм.дифенилмочевинной, что означает, что молекулярная масса полученного соединения соответствует теоритически рассчитанной. Это, в свою очередь, указывает на то что ДХАГ образовал относительно стабильное соединение со слабым основанием – симм.дифенилмочевинной за счет электростатических взаимодействий в среде этанола.

Таблица 6

Выход и физико-химические свойства веществ, синтезированных на основе реакций нуклеофильного замещения изомерных дихлорацетилдиоксибензолов с аминами

№	Название вещества	Время реакции, часы	Выход реакции, %	Растворитель	T _{пл.} , °C	R _f
XVI	1,2-фениленди (карбоксиметилен-гексаметилентетраминхлорид)	12	68	этанол	104	0,36
XVII	1,3-фениленди (карбоксиметилендифениламин)	7	84	ацетон	113	0,29
XVIII	1,3-фениленди (карбоксиметилен)этилендиамин	6	57	ацетон	90	0,42
XIX	1,4-фениленди (карбоксиметилен-гексаметилентетраминхлорид)	12	79	этанол	109	0,53
XX	Молекулярный комплекс, симм.дифенилмоч. и ДХАГ	8	94	этанол	140	-

В третьей главе под названием «Стимуляторская активность производных дихлорацетилдиоксибензола и их применение на практике» приведены результаты определения стимуляторных свойств

веществ, синтезированных на основе дихлорацетилпроизводных, и их внедрение в практику.

Изучена биологическая активность синтезированных веществ. Среди них найдены высоко биостимулирующие вещества.

Таблица 7

Стимулирующая активность препаратов

№	Шифр	Химическое название	Стимулирующее действие %*	
			Хлопчатник	Пшеница
1	Гетероауксин	Индолилуксуная кислота	100	100
2	С-1	1,2-фениленди (карбоксиметиленгексаметилентетраминхлорид)	30	55
3	С-2	1,3-фениленди(карбоксиметилендифениламин)	19	33
4	С-3	1,4-фениленди (карбоксиметиленгексаметилентетраминхлорид)	43	40
5	С-4	Молекулярный комплекс, симметричный дифенилмочевина и ДХАГ	110	114

*Обработка препаратом проводилась до прорастания растений

Таблица 8

Стимулирующая активность препаратов

№	Шифр	Химическое название	Степень стимуляции %*	
			Хлопчатник	Пшеница
1	С-5	1,2-фениленди (карбоксиметиленартрат)	30	26
2	С-6	1,4-фениленди (карбоксиметиленартрат)	40,6	10
3	С-7	Натрий 1,2-фениленди (карбоксиметилен)цитрат	17	13
4	С-8	Натрий 1,3-фениленди (карбоксиметилен)цитрат	19	14
5	С-9	1,3-фениленди (карбоксиметиленцитрат)	53	45,6
6	С-10	1,4-фениленди (карбоксиметиленцитрат)	76	68
7	Контроль (вода)		0	0

*Обработка препаратом проводилась после прорастания растений

Первоначальные лабораторные испытания ростоускоряющей активности (сорта пшеницы «Краснодарская-99», «Аср»; сорта хлопчатника «Султон», «Хоразм-127») показали более высокую активность в концентрациях 0,0002% препарата (С-4) «Сабазимакс», полученного из дихлорацетилгидрохинона и симметричной дифенилмочевины, по сравнению с контролели (эталон – гетероауксин). Этот препарат был испытан в лабораторных и полевых условиях и рекомендован в качестве стимулятора для хлопчатника и пшеницы в сельском хозяйстве ($LD_{50}=1022$ мг/кг).

Форма применения этого препарата была испытана на пшеничных и хлопковых полях фермерских хозяйств Янгибазарского и Янгиарыкского

районов Хорезмской области, а также был разработан регламент, утвержденный Управлением сельского хозяйства Хорезмской области.

Четвертая глава «Способы получения дихлорацетил соединений» является экспериментальной частью, в которой приведены использованные реагенты, методики синтеза соединений и способы О-хлорацетилирования диоксибензолов и проведения реакций нуклеофильного замещения полученных соединений.

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены реакции ацилирования диоксибензолов в присутствии растворителей и определено образование О-хлорацетильных продуктов в результате реакции и предложена схема реакции.

2. Проведены реакции хлорацетилирования изомерных диоксибензолов хлорацетилхлоридом в присутствии органических растворителей, и показано, что реакционная способность диоксибензолов возрастает с ростом ряда пирокатехин < резорцин < гидрохинон.

3. Изучен метод получения с высоким выходом хлорацетильных продуктов изомерных диоксибензолов и обосновано снижение выхода реакции с увеличением количества диоксибензолов.

4. Впервые разработаны методы синтеза потенциально активных аминоэфиров в результате реакций дихлорацетильных соединений на основе изомерных диоксибензолов с некоторыми аминами.

5. Изучено нуклеофильное замещение продуктов реакций ацилирования диоксибензолов с солями оксикислот (гликолевой, винной, лимонной), с образование соответствующих сложных эфиров с высоким выходом (78-87 %).

6. В результате проведенных исследований синтезировано 20 новых органических веществ и изучена их стимуляторская способность. Из них новое соединение, полученное на основе дихлорацетилпроизводного гидрохинона и симметричной дифенилмочевины, рекомендовано в качестве стимулятора сельскохозяйственных культур.

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

URGENCH STATE UNIVERSITY

SADIKOVA SABOKHAT

**ACYLATION OF TWO ATOMIC PHENOLS AND SYNTHESIS ON
THE BASE OF ACYL DERIVATIVES**

02.00.03 – Organic chemistry

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

Tashkent – 2021

The title of the doctoral of philosophy (PhD) dissertation has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2018.2.PhD/K115

The dissertation has been prepared at the Urgench state university.

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

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

Official opponents: **Rakhmonberdiev Gappor**
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Ziyadullayev Odiljon
Doctor of Chemical Sciences, Docent

Leading organization: **Tashkent Pharmaceutical Institute**

The defense of the dissertation will take place on «13» april 2021 in «14»⁰³ at the meeting of Scientific council DSc.03/30.12.2019K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, Universitetical street, 4. Phone: (998 71) 227-12-24, Fax: (998 71) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:(chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registreded at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under № 12 (Address: 100174, Universitetical street, 4. Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (998 71) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on «02» april 2021 year

Protocol at the register № 2 dated «01» 04 2021 year



Z. Smanova
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 the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences

T. Kholikov
Vice chairman of the Scientific Seminar under
Scientific Council for awarding the scientific
degrees, Doctor of Chemical Sciences, Docent

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of research work is chloroacetylation reactions of diatomic phenols and determination of biological activity of some new synthesised compounds.

The object of study were selected diatomic phenols, isomeric dichloroacetyldioxybenzenes; glycol, wine, lemon acids and their salts, hexamethylenetetramine, diphenylamine, symmetric diphenylureas and new derivatives synthesised on their base.

The scientific novelty of the study for the first time it was proved that the chloroacetylation reactions of diatomic phenols produce high-yielding O-chloroacetylation products in the environment of catalyst-free organic solvents;

the direction of chloroacetylation reactions and influence of various factors (reagent structure, ratio, nature of solvents, temperature, exposure time) on the product yield, the conditions of regioselective reaction are determined;

for the first time new methods of obtaining esters by conducting nucleophilic substituted reactions of isomers of dichloroacetyldioxybenzenes with amines, oxyacid salts have been elaborated;

the formation of a new molecular complex due to mutual hydrogen bonds in the reaction of dichloroacetylhydroquinone with symmetric diphenylurea.

Implementation of the research results A new substance obtained on the base of isomer dichloroacetyldioxybenzenes and symmetric diphenylurea has been introduced as a stimulant to accelerate the growth of wheat and cotton on farms in Yangibazar and Yangiaryk districts of Khorezm region (Reference No. 02/025-2618 of the Ministry of Agriculture on August 24, 2020 year). As a result, the stimulator obtained on the base of **dichloroacetylhydroquinone has increased product averaged 2-2.5 t/h, of winter wheat «Krasnodarskaya-99» and «Asr»; for cotton «Sultan» and «Khorezm-127» by 4-5 ts/to.**

Based on the scientific results obtained on the synthesis of new compounds based on chloroacetyl derivatives of diatomic phenols: Method of reaction of chloroacetyl products with phenol, 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol in dimethylformamide F3-2017102476 in the fundamental project (Reference No. 89-03-2335 of the Ministry of Higher and Secondary Special Education of the Republic of Uzbekistan dated June 30, 2020). As a result, phenoxyacetic acid anilides have been developed for easy and efficient synthesis;

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists from introduction, four chapters, conclusion list of references and appendices. The volume of the dissertation is 118 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Садиқова С.Б., Абдушуқуров А.К., Бекмаматов М. Пирокатехин ва унинг эфирларини Льюис кислоталари билан хлорацетиллаш // Фармацевтика журнали. 2019.-№1. -С.61-64. (02.00.00, №2)
2. Садиқова С.Б., Абдушуқуров А.К., Чориев А.У. Хлорацетилирование гидрохинона и его эфиров кислотами Льюиса // Universum: Химия и биология. Российская Федерация. -2019. -№5(59). – С.52-56. (02.00.00, №1)
3. Sadikova S. B., Abdushukurov A.K., Choriev A.U. Improving the method of synthesis of chloracetylpyrocatechol // Electronic journal of actual problems of modern science, education and training. -2020. -№1. -P.137-142. (02.00.00, №15)
4. Садиқова С.Б., Чориев А.У., Бердимуродов Э.Т., Тошпулатов Т. Синтез 1,4- фенилен дикарбоксиметиленгликолят // Universum: Химия и биология. Российская Федерация. -2020. -№5(71). –С.54-58. (02.00.00, №1)
5. Sadikova S.B., Abdushukurov A.K., Choriyev A.U., Takhirov Yu.R.. Nucleophilic substitution reaction of dichloroacetyl hydroquinone with sodium salts of oxyacids // International Journal of Pharmaceutical Research. -2020. – V12. -№4. –P.648-653. (02.00.00, Scopus IF=0.28)

II бўлим (II часть; II part)

6. Садиқова С.Б., Абдушуқуров А.К. Изомер дигидроксibenзолларни хлорацетиллаш реакциялари // Modern Scientific Challenges And Trends. International scientific conference Warsav, Poland. -2018. -№9. -С.7-9.
7. Садиқова С.Б., Абдушуқуров А.К., Чориев А.У. п – бис – О,О' – Дихлорацетилгидрохинон асосида нуклеофиль алмашиниш реакциялари // Международная конференция молодых ученых «Наука и инновации». Ташкент. -2019. -С.291-292.
8. Садиқова С.Б., Абдушуқуров А.К., Чориев А.У. Дихлорацетилгидрохиноны и фениленкарбоксиметиленцитраты - новые пластификаторы поливинилхлорида // «Функционал полимерларнинг замонавий ҳолати ва истиқболлари» мавзусидаги профессор ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анж. мат.лари. Тошкент-2020. –Б.20-21.
9. Садиқова С.Б., Абдушуқуров А.К., Чориев А.У. Икки атомли фенолларни хлорацетиллаш маҳсулотларининг СКФ-32 каучуги учун стабилизаторлик хоссалари // «Функционал полимерларнинг замонавий ҳолати ва истиқболлари» мавзусидаги профессор ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анж. материаллари. Тошкент-2020. –Б.175.
10. Абдушуқуров А.К., Садиқова С.Б., Чориев А.У. Дихлорацетилрезорцин асосида нуклеофиль алмашиниш реакциялари // «Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари» мавзусидаги Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжумани материаллари. Бухоро-2020. –Б. 251-252.

Автореферат “ЎзМУ хабарлари” тахририятида тахрирдан ўтказилди.