

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

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**ЮЛДАШЕВ ИҚБОЛЖОН ШУКУРАЛИЕВИЧ**

**GRAPHOLITHA MOLESTA BUSCK ФЕРОМОНИ СИНТЕЗИ**

**02.00.03-Органик кимё**  
**02.00.10-Биоорганиккимё**  
**(кимё фанлари)**

**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**

<b>Юлдашев Иқболжон Шукуралиевич</b> Grapholitha molesta Busck феромони синтези .....	3
<b>Юлдашев Иқбалжан Шукуралиевич</b> Синтез феромона Grapholitha molesta Busck .....	21
<b>Yuldashev Iqbaljan Shukuralievich</b> The synthesis of Grapholitha molesta Busck pheromone .....	39
<b>Эълон қилинган ишлар рўйхати</b> Список опубликованных работ List of published works .....	42

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

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**ЮЛДАШЕВ ИҚБОЛЖОН ШУКУРАЛИЕВИЧ**

**GRAPHOLITHA MOLESTA BUSCK ФЕРОМОНИ СИНТЕЗИ**

**02.00.03-Органик кимё**  
**02.00.10-Биоорганик кимё**  
**(кимё фанлари)**

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

**Тошкент – 2021**

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертациясима вазуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида DSc.03/30.12.2019.К.01.03 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида (ik-kimyo.nuu.uz) ва «ZiyoNET» Ахборот-таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

**Илмий раҳбар:**

**Хаитбаев Алишер Хамидович**  
Кимё фанлари доктори, профессор

**Расмий  
оппонентлар:**

**Холиқов Турсунали Суюнович**  
Кимё фанлари доктори, доцент

**Матчанов Олимжон Давлатбаевич**  
Кимё фанлари доктори, кат. илм. ходим

**Етакчи ташкилот:**

**Тошкент фармацевтика институти**

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети хузуридаги DSc.03/30.12.2019.К.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ соат \_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (998 71) 246-07-88; (998 71)227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, (998 71) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№\_\_ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871)246-07-88; 227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, 246-02-24).

Диссертация автореферати 2021 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ куни тарқатилди.  
(2021 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ даги \_\_\_\_\_ рақамли реестр баённомаси).

**З.А. Сманова**  
Илмий даражалар берувчи Илмий  
кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

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

**А.К. Абдушукуров**  
Илмий даражалар берувчи илмий  
кенгаш қошидаги илмий  
семинар раиси

## **Кириш (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Бугунги кунда дунё миқёсида зараркунанда ҳашаротлар қишлоқ хўжалик ва боғдорчилик ўсимликларига етказётган зарарли оқибатлари йил сайин ортиб бормоқда. Қишлоқ хўжалик ва боғдорчилик ўсимликларини ҳимоя қилиш амалиётида кимёвий моддалардан кўп миқдорда фойдаланиш натижасида атроф-муҳит ифлосланиши интенсификациянинг ошиши ва қишлоқ хўжалиги маҳсулотлари сифатининг пасайишига сабаб бўлмоқда. Шунга кўра, агроэкосистемалар ҳолатини биоценотик бошқаришнинг биологик усуллари ва тамойилларини ишлаб чиқиш ва амалга ошириш муҳим амалий аҳамият касб этади.

Жаҳонда зараркунанда ҳашаротларга қарши курашда таркиби ва хоссаларига кўра табиий феромонлар билан ўхшаш бўлган синтетик феромонлардан фойдаланиб келинмоқда. Бир турдаги фитофаг ҳашаротлар турларини агроэкологик мувозанатини сақлаш билан бир қаторда оқилона даражада популяция назоратни ташкил қилиш услубларини яратиш бўйича бир қатор тадқиқотлар олиб борилмоқда. Жумладан, феромонлар таркибини физик-кимёвий усуллар ёрдамида аниқлаш ва феромон таркибидаги моддаларни янги стероселектив синтез қилиш усуллари ишлаб чиқиш ҳамда янада такомиллаштириш билан бирга уни дала синовларидан ўтказиш орқали зараркунандаларга қарши курашиш, мониторингини амалга оширишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Мамлакатимиз қишлоқ хўжалигида *Grapholitha molesta* Busck хавфли зараркунандаси, мевали дарахтларининг меваси ва янги поясига жиддий зарар етказётганлиги аниқланган бўлиб, бу ҳашаротга қарши курашиш борасида олиб борилаётган тадқиқотлар асосида кимёвий ҳамда биологик усуллардан фойдаланган ҳолда, назорат қилишнинг самарали воситаларини ишлаб чиқиш борасида муайян илмий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида<sup>1</sup> «илмий-тадқиқот ва инновация фаолиятини рағбатлантириш, илмий ва инновация ютуқларини амалиётга жорий этишнинг самарали механизмларини яратиш» бўйича алоҳида вазифалар белгиланган. Бу борада, диссертацияда *Grapholitha molesta* Busck ҳашаротига қарши курашишда унинг феромони таркибини ўрганиш ва уларни синтез қилиш усуллари ҳамда, қишлоқ хўжалигида фойдаланиш тизимини ишлаб чиқиш муҳим илмий аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПҚ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришга қаратилган Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2019 йил 11 декабрдаги ПҚ-4549-сон «Мева-сабзавотчилик ва узумчилик тармоғини янада ривожлантириш, соҳада кўшилган қиймат занжирини яратишга доир

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

қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»ги қарорлари ва Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 23 октябрдаги ПФ-5853-сонли «Ўзбекистон Республикаси қишлоқ хўжалигини ривожлантиришнинг 2020-2030 йилларга мўлжалланган стратегиясини тасдиқлаш тўғрисида»ги фармони, шунингдек мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъерий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг V. «Қишлоқ хўжалиги, биотехнология, экология ва атроф-муҳитни муҳофаза қилиш» устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Дунёнинг кўпгина ривожланган мамлакатларида *Grapholitha molesta* Busck феромони таркибини ўрганиш ва унинг синтез усуллари ишлаб чиқиш борасида изланишлар жадал олиб борилмоқда. Хусусан, хорижлик олимлар - W.L. Roelofs, A.F. Butenandt, M.D. Джекобсон, В.Г. Коваленков, К.В. Лебедева, П.И. Литвинов, Н.М. Атанов, Ю.Б. Пятнова, Э.Р. Гуммель, W.J. Bell, R.T. Carde R.L. Brown, S. Masuda, Ю.С. Шабаров, В.С. Куслицкий, G.A. Sharma, Н.Е. Степанова, З.А. Моисеева, R.L. Cargill, В.Н. Одинокоев, Г.Ю. Ишмуратов, Р.Я. Харисов, М.П. Яковлева, Г.А. Толстикова, К. Mori, Н.Е. Hummel, R. Rossi, M.C. Birch, C.A. Brown, Н.Е. Henderson, Н.Ж. Bestmann, J.H. Babler, R.J. Anderson, O.L. Chapman ва бошқалар турли хил феромонлар таркиби, тузилиши, олиниш усуллари билан шуғилланишган. Республикада мазкур йўналиш ривожига А.А. Абдуваҳабов, В.С. Абдуқохоров, Х.Х. Хаитбаев ва бошқалар наздик органик бирикмаларнинг синтез усуллари, реакция қобилияти ва унга таъсир этувчи омиллар бўйича илмий изланишлар олиб бориб ўз ҳиссаларини қўшишган.

Бироқ *Grapholitha molesta* Busck феромони асосий таркибий қисмлари бўлган 8-цис ва 8-транс додеценил ацетатни синтез қилиш усуллари, тузилиши, уларнинг физик-кимёвий хусусиятлари етарли даражада ўрганилмаган.

Шунинг учун 8-цис ва 8-транс додеценил ацетат синтез қилиш усулини ишлаб чиқиш, унинг оптимал шароитини яратиш ҳамда синтетик феромоннинг турли нисбатдаги намуналарини тайёрлаш ва бошланғич дала синовларидан ўтказиш натижасида энг мақбул феромон намунасини танлаб олиш илмий-амалий аҳамиятга эга.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-Ф-7-52 «Турли табиатли органик ва ноорганик моддаларнинг таъсирлашиш қонуниятлари ва реакция қобилияти ҳамда берилган комплекс хоссали янги бирикмалар олиш» (2017-2020 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳа доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади.** *Grapholitha molesta* Busck феромонини синтез

қилиш ва бошланғич дала синовларини ўтказишдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

октандиол-1,8 дан аввал 8-бромоктанол-1, ундан эса ўз навбатида 8-бромоктанол-1 нинг тетрагидропиранил эфирини синтез қилиш ва реакцияларнинг оптимал шароитини аниқлаш;

8-бромоктанол-1 нинг тетрагидропиранил эфиридан аввал трифенилфосфин билан комплекс тузини, ундан эса ўз навбатида 8-цис, транс додеценол-1 нинг тетрагидропиранил эфирини синтез қилиш ва реакцияларнинг оптимал шароитини аниқлаш;

8-цис, транс додеценол-1 нинг тетрагидропиранил эфиридан аввал p-TSA (сульфат кислота) иштирокида 8-цис, транс додеценол-1, ундан эса ўз навбатида ацилловчи реагентлар билан ациллаб 8-цис, транс додеценил ацетат олиш ва реакцияларнинг оптимал шароитини аниқлаш;

синтез қилиб олинган модда асосида турли хил феромон намуналарини тайёрлаш ва бошланғич дала синовларидан ўтказиш.

олинган 8-цис, транс додеценил ацетатнинг айрим физик хоссаларини, Perkin Elmer 2000 FT-IR спектроскопияси ёрдамида ИҚ спектрини, юпқа қатламли хроматография (ЮҚХ), газ хроматография-масс-спектрометрияси (GC/MS) усулларида ўрганиш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида октандиол-1.8, 3.4-дигидропиранил, трифенилфосфин, n-бутаналь, p-TSA, сирка кислота (муз.) ва сирка кислотанинг хлор ангидриди танланган.

**Тадқиқотнинг предмети** кимёвий ўзгаришлар, трифенилфосфинли комплекс тузлар, тузилиш, *Grapholitha molesta* Busck (Шарқ мевахўри) феромоннинг айрим физик хоссаларини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Тадқиқот иши натижаларини олишда моддаларни филтрлаш, ҳайдаш, тозалаш, қуритиш, юпқа қатламли хроматография (ЮҚХ), ИҚ-спектроскопия, газ хроматография-масс-спектрометрияси (ГХ/МС) ва биологик тадқиқот усулларидан фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

*Grapholitha molesta* Busck феромонининг энг асосий компонентлари ҳисобланган аралашма ҳолдаги 8-цис ва 8-транс додеценил ацетатлари синтез қилинган;

*Grapholitha molesta* Busck феромони таркибидаги аралашма ҳолдаги 8-цис ва 8-транс додеценил ацетат ва оралиқ моддалар ҳосил бўлиш реакцияларининг йўналиши ва маҳсулотларнинг унумига турли омилларнинг таъсири, региоселектив реакцияларнинг бориш шароитларини аниқланган;

илк бор синтетик феромон сифатида фойдаланиш мумкин бўлган 8-цис ва 8-транс додеценил ацетатларнинг миқдор нисбатлар таркиби аниқланган;

илк бор октандиол-1.8 билан тетраметиламмоний бромиднинг моль нисбати 1:0.25 олинганда реакция маҳсулотлари таркибида 8-бромоктанол-1 ҳосил бўлиш унуми юқори бўлиши аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

*Grapholitha molesta* Busck феромони энг асосий компонентлари бўлган 8-

цис ва 8-транс додеценил ацетатлари синтез қилиш усули ишлаб чиқилган;

синтез қилиб олинган 8-цис ва 8-транс додеценил ацетат асосида 5 хил таркибли феромон намуналари тайёрланиб улар бошланғич дала синовларидан ўтказилган ва энг мақбул феромон намунаси танлаб олинган;

ўтказилган дала синовлари натижасида намуналардан фойдаланган ҳолда зараркунанда капалакларнинг оммавий учиши (сони)ни мониторинги ўтказилган ва энг кўп оммавий учиш ҳар йили июнь ойининг учинчи декадасидан то августнинг биринчи декадасигача бўлган муддатга тўғри келиши аниқланган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончилиги** замонавий хроматография (ЮҚХ), ИҚ-спектроскопия, газ хроматография-масс-спектрометрияси (GC/MS) ва бошқа тадқиқот усуллари ёрдамида ишончли тарзда таҳлил қилинган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти, илк бор *Grapholitha molesta* Busck (Шарк мевахўри) феромони таркибининг энг асосий таркибий қисмлари ҳисобланган 8-цис ва 8-транс додеценил ацетатларини мақсадли синтезларини амалга ошириш билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти октандиол-1.8 асосида янги усул ёрдамида мақсадли 8-цис ва 8-транс додеценил ацетатларини синтез қилиш ҳамда, синтез қилиб олинган синтетик феромонни ҳар йили республикамизга катта зарар келтирадиган *Grapholitha molesta* Busck (Шарк мевахўри) зараркунандасига қарши курашишда қўллаш ва уни мониторинг қилиш билан изоҳланади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** *Grapholitha molesta* Busck феромони синтези бўйича олинган илмий натижалар асосида:

синтез қилиб олинган моддалар асосида тайёрланган феромон тутқичлар *Grapholitha molesta* Busck га қарши Фарғона ва Андижон вилоятлари боғдорчилик фермер хўжаликларида амалиётга жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2020 йил 27 ноябрдаги 02/025-4016-сонли маълумотномаси). Натижада, шафтоли меваларининг зарарланиш даражаси 30-40% га камайиши ва назоратга нисбатан 15% юкори ҳосил сақлаб қолиш имконини берган;

Zagreb (Хорватия) университети СШ-SI-0905-01-1920 рақамли "Training and research in environmental chemistry and toxicology" мавзусидаги илмий тадқиқот ишида синтез қилинган 8-цис ва 8-транс додеценил ацетатлари NMR ва GC/MS спектроскопияси ёрдамида тузилиши, цис- ва транс-изомерларнинг феромон таркибидаги нисбати ҳамда реактивларнинг реакцияга кириша олиш хусусиятидан фойдаланилган (Хорватиянинг Zagreb университетини 2021 йил 21 майдаги маълумотномаси). Натижада, синтез қилиш усуллари турли хил феромонлар синтезида цис- ва транс-изомерлар аралашмасини олиш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 10 та, жумладан 5 та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.



**Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши.** Диссертация мавзуси бўйича жами 15 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 5 та илмий мақола, жумладан 3 та мақола республика ва 2 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 115 бетни ташкил этади.

## **ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ**

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

Диссертациянинг **«Феромонлар: классификацияси, хоссалари, синтези ва қишлоқ хўжалигида ишлатилиши (адабиётлар таҳлили)»** деб номланган биринчи бобида феромонлар тузилиши ва уларнинг хоссалари бўйича адабиётлар таҳлили, феромонларнинг турлари ва уларни синтез қилишнинг физик-кимёвий хусусиятлари, ўсимликларни ҳимоя қилишда синтетик феромонли тузоқлардан фойдаланиш ҳақида маълумотлар келтирилган. Таҳлил натижаларига кўра, феромонларнинг барчаси зараркунандаларни мониторинги ва ўсимликларни турли хил зараркунандалардан ҳимоя қилишда синтетик феромонли тузоқлардан фойдаланиш ва инсектицидлар билан ишлов беришнинг оптимал муддатларини аниқлаш ишларида муҳим аҳамиятга эга эканлиги аниқланган. Кимёвий табиатига кўра феромонлар органик бирикмаларнинг турли синфларига мансуб бўлиб, энг кўп моно- ва поли тўйинмаган ( $C_6$ - $C_{30}$ ) углеводородлар ва уларга тегишли бўлган спитрлари, альдегидлари, кислоталари, мураккаб эфирлари ва эпоксибирикмалари учраши аниқланган. Феромонлар синтезида дастлабки реагентлар сифатида асосан диоллар, дигалогеналканлар, тўйинмаган ва циклик углеводородларнинг спиртлари ишлатилиши тўғрисида илмий адабиётлардаги тадқиқотлар натижалари баён қилинган.

Диссертациянинг **«*Grapholitha molesta* Busck синтетик феромонини олиш ва бирламчи дала синовларини ўтказиш (олинган натижалар таҳлили)»** деб номланган иккинчи бобида октандиол-1.8 асосида 8-бромоктанол-1 синтези, 8-бромоктанол-1 ни 3.4-дигидропиран билан ҳимоялаш, 8-бромоктанол-1 нинг тетрагидропиранил эфиридан трифенилфосфин билан комплекс тузини олиш, трифенилфосфин бромидли комплекс туз асосида 8-цис,транс додеценол-1 нинг тетрагидропиранил

эфирини олиш, 8-цис,транс додеценол-1 нинг тетрагидропиранил эфирини p-TSA ва сульфат кислота ёрдамида химояланган қисмини узиб, 8-цис,транс додеценол-1 ва бу моддани ацилловчи реагентлар билан ациллаб 8-цис, транс додеценил ацетат олиш ҳамда уларнинг оптимал шароитларини аниқлаш усуллари баён қилинган. Синтез қилиб олинган модда асосида турли хил феромон намуналарини тайёрлаш ва бошланғич дала синовларидан ўтказиш натижалари берилган.

*Grapholitha molesta* Busck (Шарқ мевахўри) синтетик феромони 6-босқич ёрдамида синтез қилинди, феромон синтезини қуйидаги схема ёрдамида тасвирлаш мумкин (1-схема):

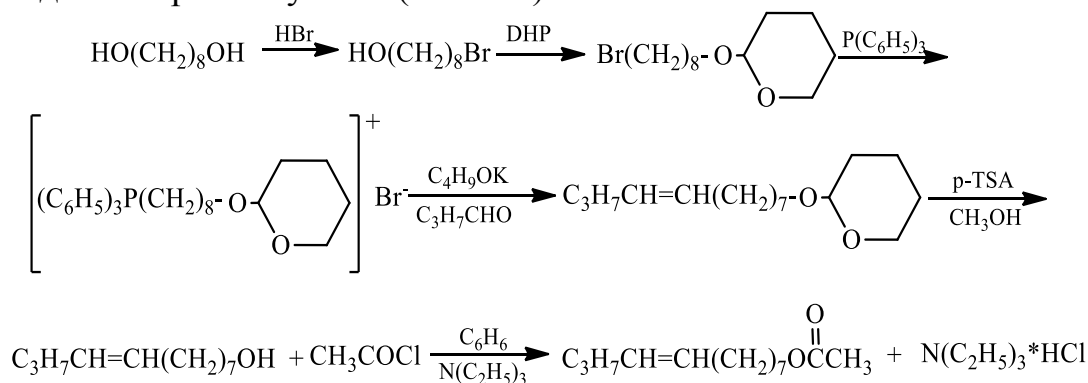
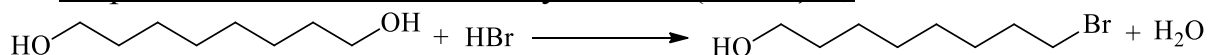


Схема 1. 6 босқич ёрдамида *Grapholitha molesta* Busck феромони синтези

#### 8-бром октанол-1 синтези ва тузилиши (1-босқич)



8-цис,транс-додеценил ацетат синтез қилишнинг биринчи босқичида октандиол-1,8 дан 8-бромоктанол-1 синтез усуллари туғрисида маълумотлар йиғилди. Синтезининг оптимал шароити аниқлаш учун реакция унуми эритувчи табиати, вақт ва ҳароратга боғлиқлиги ўрганилди. Бунда эритувчи сифатида гептан, бензол ва толуол танлаб олинди. Реакция, икки оғизли колбада қайтар совутгич ва ҳар бир эритувчининг қайнаш ҳароратида 1 соат давомида олиб борилди. Реакция унумлари бензол эритувчисида 43.5%, гептанда 53.0% ва толуолда 58.0% ни ташкил қилиши аниқланди. Реакция учун оптимал эритувчи сифатида танлаб олинган толуол иштирокида реакция унумини вақтга боғлиқлиги ўрганилди ва бунда реакция 1 соат давомида олиб борилганда унум 58.0% ни, 2 соатда 70.0% ни ва 3 соатда 68.1% ни ташкил қилиши аниқланди. Реакция толуол иштирокида 2 соат давомида олиб бориб, ҳарорат таъсири ўрганилганда мос равишда 90°C да 35.0%, 100°C да 53.2% ва 110°C да эса 70.0% ни ташкил қилиши аниқланди. Ҳосил бўлган 8-бромоктанол-1 ни реакция мухитидан вакуумли насос ёрдамида ажратилди. 8-бромоктанол-1 синтезининг оптимал шароити аниқланди.

Октандиол-1.8 реагентида иккита реакцион марказ борлиги сабабли 8-бромоктанол-1 синтез қилиш реакциясида маълум вақтдан сўнг дибром-октаннинг миқдори ортиши кузатилди. Бу эса 8-бромоктанол-1 реакция унумини пасайишига сабаб бўлди. Бу муоммони ҳал қилиш учун бир қанча

адабиётлар ўрганилганда, тетраалкиламмоний бромид моногалоген-алканол синтези учун специфик катализатор сифатида ишлатилганлиги аниқланди. Биз эса катализатор сифатида тетраметиламмоний бромид тузидан фойдаландик. Бунда октандиол-1.8 билан тетраметиламмоний бромиднинг моль нисбати 1:0.25 бўлганда реакция унуми максимал даражада бўлиши аниқланди. Бундан ташқари, реакциянинг давом этиш вақти ҳам моногалогеналканол ҳосил бўлиш унумига таъсир этиши аниқланди. Реакция 2 соатдан кўпроқ давом этадиган бўлса, дигалогеналканнинг ҳосил бўлиш унуми кескин ортиши аниқланди. Бу муоммони ҳал қилиш учун реакция бориши доимий ЮҚХ усули ёрдамида назорат қилиб турилди. Система сифатида гексан-эфир (2:1) танлаб олинди. Бунда 8-бромоктанол-1 моддасининг  $R_f = 0.46$  ва дибромоктаннинг  $R_f = 0.76$  га тенглиги кўрилди.

Ҳосил бўлган 8-бромоктанол-1 тоза ҳолда вакуумли насос ёрдамида хайдаб ажратиб олинди. Бунда 1-фракция 4-5 мм.Нг.уст.да  $104-106^{\circ}\text{C}$  ва 2-фракция 4-5 мм.Нг.уст.да  $112-114^{\circ}\text{C}$  хайдалди. 1-фракцияда оз миқдорда 1.8-дибромоктан ( $R_f = 0.76$ ) борлиги ва иккинчи фракцияда  $R_f = 0.46$  га тенг бўлган битта тоза модда олинганлиги кўрилди.

Биринчи босқич ёрдамида 8-бромоктанол-1 синтезида, реакция маҳсулоти миқдорига эритувчи табиати, вақт ва ҳарорат таъсири 1-3-жадвалларда келтирилган.

Жадвал-1

Реакция маҳсулотини эритувчи табиатига боғлиқлиги

№	Эритувчи	Реакция давомийлиги, соат	Реакция ҳарорати, $^{\circ}\text{C}$	Реакция унуми, %
1	Бензол	1	80	43,5
2	Гептан	1	98	53,0
3	Толуол	1	110	58,0

Жадвал-2

Реакция маҳсулотини вақтга боғлиқлиги

№	Эритувчи	Реакция давомийлиги, соат	Реакция ҳарорати, $^{\circ}\text{C}$	Реакция унуми, %
1	Толуол	1	110	58,0
2	Толуол	2	110	70,0
3	Толуол	3	110	68,1

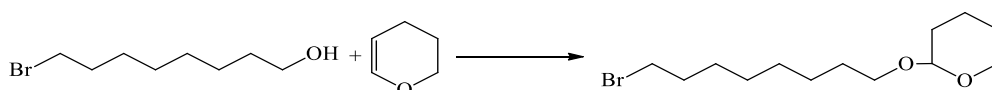
Жадвал-3

Реакция маҳсулотини ҳароратга боғлиқлиги

№	Эритувчи	Реакция давомийлиги, соат	Реакция ҳарорати, $^{\circ}\text{C}$	Реакция унуми, %
1	Толуол	2	90	35,0
2	Толуол	2	100	53,2
3	Толуол	2	110	70,0

8-бромоктанол-1 ИҚ-спекри натижалари қуйидагича:  $\delta_{\text{OH}} = 1275 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{OH}} = 3350 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CH}} = 2910 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{CH}_2} = 1475 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CH}_2} = 765 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{C-Br}} = 650 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-Br}} = 1080 \text{ см}^{-1}$ .

8-бром октанол-1 нинг тетрагидропиранил эфири синтези ва тузилиши (2-босқич)



Иккинчи босқичда 8-бромоктанол-1 ни 1,2-дигидропиран билан химояланди. 8-бром октанол-1 нинг тетрагидропиранил эфири синтезининг оптимал шароитини аниқлаш учун реакция маҳсулотининг ҳосил бўлиш унуми эритувчи табиати, вақт ва ҳароратга боғлиқлиги ўрганилди. Бунда эритувчи сифатида хлороформ, бензол ва тетрахлорметан олинди. Реакция унумлари мос равишда 50<sup>0</sup>С ва 4 соат давомида олиб борилганда мос равишда бензолда 43.5%, хлороформда 59.0% ва тетрахлорметанда 53.0% ташкил этди. Реакция учун оптимал эритувчи сифатида танлаб олинган хлороформ иштирокида 4 соат давомида реакция унумини ҳароратга боғлиқлиги ўрганилди. Бунда реакция маҳсулотининг ҳосил бўлиш унуми 40<sup>0</sup>С да 35.0%, 50<sup>0</sup>С да 59.0%, 60<sup>0</sup>С да 70.0% ни ташкил этди. Реакция учун оптимал эритувчи сифатида танлаб олинган хлороформ иштирокида 60<sup>0</sup>С да реакция маҳсулот унумини вақтга боғлиқлиги ўрганилди. Реакция 2 соат давомида олиб борилганда 53.8% ни, 4 соатда 70.0% ни ва 6 соатда 65.2% ни ташкил қилди.

Реакцион аралашмадан эритувчилар сувли ҳаммом ёрдамида, сўнгра 3.4-дигидропиран сувли насос ёрдамида ҳайдалди. Ҳайдашдан қолган аралашма таркибидан 8-бромоктанол-1 нинг тетрагидропиранил эфири тоза ҳолда вакуумли насос ёрдамида 3 та фракция асосида ажратиб олинди. Бунда 1-фракция 4-5мм.Нг.уст. 95-110<sup>0</sup>С ҳароратда R<sub>f</sub>=0.5 га тенг бўлган битта модда олинди. 2-фракция 4-5мм.Нг.уст. 110-113<sup>0</sup>С ҳароратда R<sub>f</sub>=0.48 ва R<sub>f</sub>=0.75 га тенг бўлган иккита модда аралашмаси олинди. 3-фракция эса 4-5мм.Нг.уст. 130-132<sup>0</sup>С ҳароратда R<sub>f</sub>=0.76 га тенг бўлган битта модда тоза ҳолда ажратиб олинди. Моддалар гексан:этилацетат (2:1) системаси ёрдамида ЮҚХ қилинди. Синтез қилиб олинган модда рангсиз, тиниқ суюқлик эканлиги аниқланди.

Иккинчи босқич ёрдамида 8-бромоктанол-1 нинг тетрагидропиранил эфири синтезида, реакция маҳсулоти микдорига эритувчи табиати, вақт ва ҳарорат таъсири 4-6-жадвалларда келтирилган.

Жадвал-4

Реакция маҳсулотини эритувчи табиатига боғлиқлиги

№	Эритувчи	Реакция давомийлиги, соат	Реакция ҳарорати, °С	Реакция унуми, %
1	Бензол	4 с	50	43,5
2	Хлороформ	4 с	50	59,0
3	Тетрахлорметан	4 с	50	53,0

Жадвал-5

Реакция маҳсулотини ҳароратга боғлиқлиги

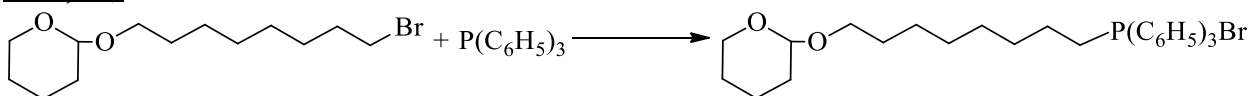
№	Эритувчи	Реакция давомийлиги, соат	Реакция ҳарорати, °С	Реакция унуми, %
1	Хлороформ	4 с	40	35,0
2	Хлороформ	4 с	50	59,0
3	Хлороформ	4 с	60	70,0

Реакция маҳсулотини вақтга боғлиқлиги

№	Эритувчи	Реакция давомийлиги, соат	Реакция ҳарорати, °C	Реакция унуми, %
1	Хлороформ	2	60	53,8
2	Хлороформ	4	60	70,0
3	Хлороформ	6	60	65,2

8-бромоктанол-1 нинг тетрагидропиранил эфири ИҚ-спектри натижалари куйидагича:  $\nu_{\text{C-H}}=2935 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}_2}=710 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{C-H}_2}=1480 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{халка})}=1132 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{ас, C-O-C}}=1310 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{сим, C-O-C}}=1055 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{C-Br}}=710 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-Br}}=1035 \text{ см}^{-1}$ .

### Трифенилфосфин-бромидли комплекс тузи синтези ва тузилиши (3-босқич)



8-цис, транс додеценил ацетат олишда иккинчи босқичда синтез қилиб олинган 8-бромоктанол-1 нинг тетрагидропиранил эфири трифенилфосфин иштирокида унинг комплекс тузи синтез қилинди. Трифенилфосфин бромидли комплекс тузи синтезининг оптимал шароитини аниқлаш учун реакция маҳсулотининг ҳосил бўлиш унумига эритувчи табиати, вақт ва ҳарорат таъсири ўрганилди. Бунда толуол, ацетонитрил ва ДМФ эритувчи сифатида танлаб олинди. Трифенилфосфин бромидли комплекс тузи синтези бир оғизли колбада, қайтар совутгич ва ҳар бир эритувчининг қайнаш ҳароратида олиб борилди. Реакция унумлари мос равишда 4 соат ва ҳар бир эритувчининг қайнаш ҳароратида текширилганда: толуолда 54.8%, ацетонитрилда 72.3% ва ДМФ да 59.7% ташкил этди. Оптимал эритувчи сифатида танлаб олинган ацетонитрил иштирокида 80°C да реакция унумини вақтга боғлиқлиги ўрганилди. Реакция 4 соат давомида олиб борилганда унум 72.3%, 8 соатда 75.1% ва 12 соатда 75.4% ни ташкил қилди. Реакция маҳсулотининг ҳосил бўлишига 8 соат давомида ацетонитрил иштирокида ҳароратнинг таъсири ўрганилганда 60°C да реакция унуми 60.4%, 70°C да реакция унуми 67.1%, 80°C да реакция унуми 75.1% ни ташкил этиши аниқланди.

Реакция бошлангандан 30 минут вақт ўтгандан сўнг, идиш тагига сариқ рангли мойсимон суюқлик йиғилиши бошланди ва вақт утиши билан аста секин кўпайди. Реакция тугагандан сўнг реакцион муҳитдан трифенилфосфин бромидли комплекс тузи тоза ҳолда ажратиб олиш учун аввал сариқ мойни дихлорметанда эритиб юпка қатламли хроматография қилинди ва бунда  $R_f=0.00$  трифенилфосфин бромидли комплекс тузи ҳамда  $R_f=0.72$  га тенг бўлган трифенилфосфиндан иборат иккита модда борлиги аниқланди. Бу аралашмадан трифенилфосфин бромидли комплекс тузи трифенилфосфиндан бензолда 5 марта қайнатиб тозаланди. Синтез қилиб олинган комплекс туз сув, ацетонитрил, бензолда эримайдиган ва метиленхлоридда яхши эрийдиган, сариқ рангли мойсимон модда эканлиги

аниқланди. Учинчи босқичда трифенилфосфин бромидли комплекс туз синтезида, реакция маҳсулоти миқдорига эритувчи табиати, вақт ва ҳарорат таъсири 7-9-жадвалларда келтирилган.

Жадвал-7

Реакция маҳсулотини эритувчи табиатига боғлиқлиги

№	Эритувчи	Реакция ҳарорати, °С	Реакция давомийлиги, соат	Реакция унуми, %
1	Толуол	110	4	54,8
2	Ацетонитрил	80	4	72,3
3	ДМФ	60	4	59,7

Жадвал-8

Реакция маҳсулотини вақтга боғлиқлиги

№	Эритувчи	Реакция ҳарорати, °С	Реакция давомийлиги, соат	Реакция унуми, %
1	Ацетонитрил	80	4	72,3
2	Ацетонитрил	80	8	75,1
3	Ацетонитрил	80	12	75,4

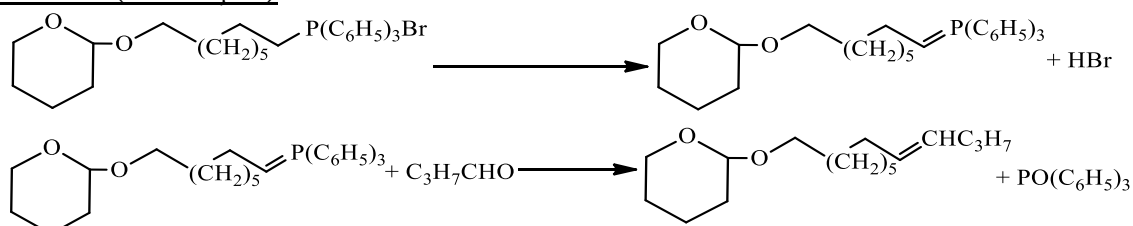
Жадвал-9

Реакция маҳсулотини ҳароратга боғлиқлиги

№	Эритувчи	Реакция ҳарорати, °С	Реакция давомийлиги, соат	Реакция унуми, %
1	Ацетонитрил	60	8	60,4
2	Ацетонитрил	70	8	67,1
3	Ацетонитрил	80	8	75,1

Трифенилфосфин бромидли комплекс тузи ИҚ-спектри натижалари куйидагича,  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{P-Ph}}=1120$ ,  $\nu_{\text{-CH}}=2910$ ,  $\delta_{\text{-CH}_2}=1475$ ,  $\nu_{\text{-CH}_2}=765$ ,  $\delta_{\text{C-Br}}=650$ ,  $\nu_{\text{C-Br}}=1080$ ,  $\nu_{\text{C}_6\text{H}_5}=1565$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{-C-O}}=990$   $\text{cm}^{-1}$ .

#### 8-цис,транс додеценол-1 нинг тетрагидропиранил эфири синтези ва тузилиши (4-босқич)



Учинчи босқичда синтез қилиб олинган трифенилфосфин бромидли комплекс тузидан 8-цис,транс додеценол-1 нинг тетрагидропиранил эфири синтез қилинди. 8-цис,транс додеценол-1 нинг тетрагидропиранил эфири синтезининг оптимал шароити аниқлаш учун реакция маҳсулотининг ҳосил бўлиш унумига эритувчи табиати, вақт ва ҳарорат таъсири ўрганилди. Дастлаб реакция маҳсулотининг ҳосил бўлиш унумига эритувчи табиати таъсири ўрганилди ва бунда  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ДМСО/ТГФ (1:1) ва ДМФ эритувчилари танлаб олинди. Адабиётлар ўрганилиб, таҳлил қилинганда эритувчиларни танлашда уларнинг табиатига қараб цис- ва транс- изомерлар аралашмаси мос равишда 95:5 нисбатда ҳосил бўладиган эритувчилар танлаб олинди. Бунда барча реакциялар 4 соат давомда  $0^\circ\text{C}$  да ҳароратда олиб борилди ва

мос равишда  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  да 20.7%, ДМСО/ТГФ (1:1) да 32.1% ва ДМФ да 22.8% ни ташкил этди.

Реакциянинг оптимал ҳароратини аниқлаш учун ДМСО/ТГФ (1:1) эритувчиси ва 4 соат давомида ҳар хил ҳароратларда олиб борилди. Бунда  $0^\circ\text{C}$  да реакция унуми 32.1%,  $-5^\circ\text{C}$  да 33.7%,  $-10^\circ\text{C}$  да эса 32.4% ни ташкил этди. Реакция учун оптимал эритувчи сифатида танлаб олинган ДМСО/ТГФ (1:1) иштирокида  $-5^\circ\text{C}$  да реакция унумини вақтга боғлиқлиги ўрганилди. Реакция 4 соат давомида олиб борилганда унум 32.1%, 6 соатда 40.6% ва 8 соатда 40.8% ни ташкил қилди.

Трифенилфосфин бромидли комплекс тузидан 8-цис,транс додеценол-1 нинг тетрагидропиранил эфири синтези иккита босқичдан иборат бўлиб, бунда биринчи босқичда трифенилфосфин бромидли комплекс тузи бутокси калий ва 18-Краун-6 иштирокида хона ҳароратида илид олинди ва иккинчи босқичда эса ҳосил бўлган илидга н-бутаналь таъсир эттириб 8-цис,транс додеценол-1 нинг тетрагидропиранил эфири синтез қилинди. Бунда биринчи босқичда ҳосил бўлган трифенилфосфор оксид бензолда экстракция қилиб йуқотилди. Реакцион мухитда 8-цис,транс додеценол-1 нинг тетрагидропиранил эфири ҳосил бўлишини юпқа қатламли хроматография ёрдамида кузатиб борилди ва синтез қилинган модда гексан-этилацетат (4:1) система асосида силикагел (L 40/100)ли калонка ёрдамида ажратилди. 8-цис,транс додеценол-1 нинг тетрагидропиранил эфири оч сариқ рангли суюқлик бўлиб,  $R_f=0,46$  тенг эканлиги аниқланди.

Тўртинчи босқичда 8-цис,транс додеценол-1 нинг тетрагидропиранил эфири синтезида, реакция маҳсулоти миқдорига эритувчи табиати, вақт ва ҳарорат таъсири 10-12-жадвалларда келтирилган.

Жадвал-10

Реакция маҳсулотини эритувчи табиатига боғлиқлиги

№	Эритувчи	Реакция ҳарорати, $^\circ\text{C}$	Реакция давомийлиги, соат	Реакция унуми, %
1	DMSO/THF (1:1)	0	4	32,1
2	DMF	0	4	20,7
3	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0	4	22,8

Жадвал-11

Реакция маҳсулотини ҳароратга боғлиқлиги

№	Эритувчи	Реакция ҳарорати, $^\circ\text{C}$	Реакция давомийлиги, соат	Реакция унуми, %
1	DMSO/THF (1:1)	0	4	32,1
2	DMSO/THF (1:1)	-5	4	33,7
3	DMSO/THF (1:1)	-10	4	32,4

Жадвал-12

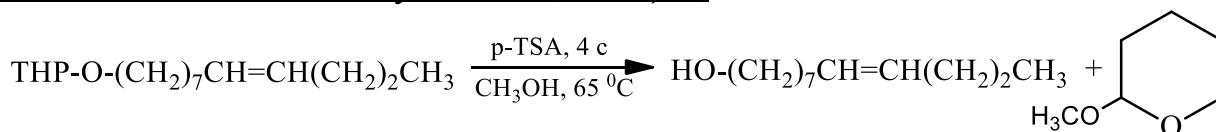
Реакция маҳсулотини вақтга боғлиқлиги

№	Эритувчи	Реакция ҳарорати, $^\circ\text{C}$	Реакция давомийлиги, соат	Реакция унуми, %
1	DMSO/THF (1:1)	-5	4	32,1
2	DMSO/THF (1:1)	-5	6	40,6
3	DMSO/THF (1:1)	-5	8	40,8

8-цис-,транс- додеценол-1 нинг тетрагидропиранил эфири ИҚ-спектри

натижалари қуйидагича,  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{цис.C=C}}=1670$ ,  $\nu_{\text{транс.C=C}}=1645$ ,  $\nu_{\text{C-H}_3}=2358$ ,  $\nu_{\text{C-H}_2}=765$ ,  $\delta_{\text{C=C}}=2940$ ,  $\nu_{\text{сим.C-O-C}}=1055$ ,  $\nu_{\text{ас.C-O-C}}=1215$ .

8-цис,транс додеценол-1 нинг тетрагидропиранил эфиридан 8-цис,транс додеценол-1 синтези ва тузилиши (5-босқич)



Бешинчи босқичда, 8-цис,транс додеценол-1 нинг тетрагидропиранил эфиридан химояни узиб, 8-цис,транс додеценол-1 синтез қилинди. 8-цис,транс додеценол-1 синтезида реакция маҳсулотининг ҳосил бўлиш унумига p-TSA ва сульфат кислота катализаторлари, ҳар бир катализатор иштирокида реакцияни бориш давомийлигига боғлиқлиги ўрганилди. Бунда эритувчи сифатида барча реакциялар учун метанол ишлатилди ва реакция боришини юпқа қатламли хроматография усули ёрдамида кузатиб борилди.

Реакция маҳсулотининг ҳосил бўлиш унумлари метил спирт эритувчисида сульфат кислота катализатори иштирокида  $65^\circ\text{C}$  да 6 соат давомида олиб борилганда реакция унуми 75,0% ташкил этди. Реакция метил спирти ва p-TSA иштирокида  $65^\circ\text{C}$  да 6 соат давомида олиб борилганда реакция унуми 83,0% ташкил этди. Реакция унумини вақтга боғлиқлиги сульфат кислота иштирокида ўрганилганда, 4 соат давомида олиб борилганда унум 68,7%, 6 соатда 75,0%, 8 соатда 78,2%, 10 соатда 76,1% ни ташкил қилиши аниқланди. Реакция p-TSA иштирокида ўрганилганда, 4 соат давомида унум 74,3%, 6 соатда 83,0%, 8 соатда 87,4%, 10 соатда 81,2% ни ташкил қилиши аниқланди.

Реакцион муҳитдан 8-цис,транс додеценол-1 ни тоза ҳолда ажратиш учун, дастлаб реакцион аралашманинг  $\text{pH}=7$  бўлгунча 1 мл  $\text{NaHCO}_3$  нинг 5% эритмасида ювилди, сўнгра 3 марта дистилланган сувда ювилиб, 3 марта эфирда экстракция қилинди ва фильтрат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ёрдамида қуритилди. Сўнгра эритувчи ҳайдаб олиниб, ҳосил бўлган 8-цис,транс додеценол-1 ни гексан-этилацетат (3:1) системаси ёрдамида силикагел (L 40/100)ли калонка ёрдамида ажратилди. Синтез қилиб олинган модда рангсиз суюқлик бўлиб,  $R_f=0,82$  га тенглиги аниқланди.

Бешинчи босқичда 8-цис,транс додеценол-1 синтезида, реакция маҳсулоти миқдорида катализатор табиати ва реакция давомийлиги таъсири натижалари 13-15-жадвалларда келтирилган.

Жадвал-13

Реакция маҳсулотини катализатор табиатига боғлиқлиги

№	Эритувчи	Реакция харорати, $^\circ\text{C}$	Реакция давомийлиги, соат	Катализатор	Реакция унуми, %
1	Метил спирти	65	6	$\text{H}_2\text{SO}_4$	75
2	Метил спирти	65	6	p-TSA	83



Реакция маҳсулотини вақтга боғлиқлиги (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

№	Эритувчи	Реакция ҳарорати, °C	Реакция давомийлиги, соат	Катализатор	Реакция унуми, %
1	Метил спирти	65	4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	68,7
2	Метил спирти	65	6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75
3	Метил спирти	65	8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78,2
4	Метил спирти	65	10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	76,1

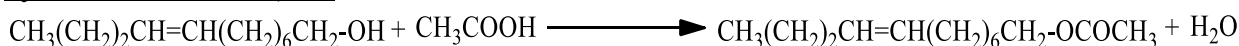
Жадвал-15

Реакция маҳсулотини вақтга боғлиқлиги (p-TSA)

№	Эритувчи	Реакция ҳарорати, °C	Реакция давомийлиги, соат	Катализатор	Реакция унуми, %
1	Метил спирти	65	4	p-TSA	74,3
2	Метил спирти	65	6	p-TSA	83
3	Метил спирти	65	8	p-TSA	87,4
4	Метил спирти	65	10	p-TSA	81,2

8-цис, транс-додеценол-1 ИҚ-спектри натижалари куйидагича, см<sup>-1</sup>:  
 $\nu_{C=C}=1728$ ,  $\nu_{OH}=3301$ ,  $\nu_{CH}=2933$ ,  $\delta_{транс.C=C}=1378$ ,  $\nu_{C-O}=1254$ ,  $\delta_{цис.C=C}=1378$ .

8-цис, транс додеценол-1 дан 8-цис, транс додеценил ацетат синтези ва тузилиши (б-босқич)



Олтинчи босқичда, синтез қилиб олинган 8-цис, транс додеценол-1 асосида 8-цис, транс додеценил ацетат синтез қилинди. 8-цис, транс додеценил ацетат ҳосил бўлиш унумига эритувчи табиати, ацетиловчи реагент (CH<sub>3</sub>COOH, (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COCl) табиати ҳамда, реакция давомийлигига боғлиқлиги ўрганилди. Бунда катализатор сифатида сульфат кислота ишлатилди.

8-цис, транс додеценил ацетат синтези CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> эритувчисида 40°C 6 соат давомида олиб борилганда реакция унуми ацетиловчи реагент CH<sub>3</sub>COOH (муз сирка кислота) да 68.3%, (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O да 72.4% ва CH<sub>3</sub>COCl да эса 78.0% ташкил қилди. Реакция учун энг оптимал ацетиловчи реагент сифатида танлаб олинган CH<sub>3</sub>COCl иштирокида реакция маҳсулотининг ҳосил бўлишини эритувчи табиатига боғлиқлиги ўрганилди, бунда сульфат кислота катализатори иштирокида ҳар бир эритувчининг қайнаш ҳароратида 6 соат давомида олиб борилганда ТГФ да 83.0% ни, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> да 77.3% ни, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> да эса 71.2% ни ташкил қилиши аниқланди.

Ацетиловчи реагент CH<sub>3</sub>COCl, ТГФ эритувчиси ва сульфат кислота катализатори иштирокида реакция маҳсулотининг ҳосил бўлиши вақтга боғлиқлиги ўрганилди ва бунда 4 соат давомида реакция олиб борилганда унум 70.0%, 6 соатда 83.0%, 8 соатда 83.6% ни ташкил қилиши аниқланди.

Реакция боришини ЮҚХ усули ёрдамида текшириб борилди. Система сифатида гексан:диэтил эфир (6:1) танлаб олинди. Реакцион муҳитдан 8-цис, транс додеценил ацетатни тоза ҳолда ажратиш учун, реакцион аралашманинг рН=7 бўлгунча 5 мл NaHCO<sub>3</sub> нинг 5% эритмасида, сўнгра 3 марта дистирланган сувда ювилиб 3 марта эфирда экстракция қилинди ҳамда

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  ёрдамида қуритилди. Сўнгра эритувчи ҳайдаб олиниб, ҳосил бўлган 8-цис,транс додеценил ацетат гексан:диэтил эфир (6:1) система асосида силикагел (L 40/100)ли калонка ёрдамида тоза ҳолда ажратиб олинди. Синтез қилиб олинган модда рангсиз тиниқ суюқлик бўлиб,  $n_D^{20}=1.44$  ва  $R_f=0,66$  га тенглиги аниқланди.

Олтинчи босқичда 8-цис,транс додеценил ацетат синтезида, реакция маҳсулоти миқдорига реакция давомийлиги, ацетилловчи реагент ва эритувчи табиатининг таъсири 16-18-жадвалларда келтирилган.

Жадвал-16

Реакция маҳсулотини ацетилловчи реагент табиатига боғлиқлиги

№	Ацетилловчи реагент	Эритувчи	Реакция ҳарорати, °C	Реакция давомийлиги, соат	Катализатор	Реакция унуми, %
1	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	40	6	$\text{H}_2\text{SO}_4$	68.3
2	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	40	6	$\text{H}_2\text{SO}_4$	72.4
3	$\text{CH}_3\text{COCl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	40	6	$\text{H}_2\text{SO}_4$	78.0

Жадвал-17

Реакция маҳсулотини эритувчи табиатига боғлиқлиги

№	Ацетилловчи реагент	Эритувчи	Реакция ҳарорати, °C	Реакция давомийлиги, соат	Катализатор	Реакция унуми, %
1	$\text{CH}_3\text{COCl}$	ТГФ	65	6	$\text{H}_2\text{SO}_4$	83.0
2	$\text{CH}_3\text{COCl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	40	6	$\text{H}_2\text{SO}_4$	77.3
3	$\text{CH}_3\text{COCl}$	$\text{C}_7\text{H}_8$	110	6	$\text{H}_2\text{SO}_4$	71.2

Жадвал-18

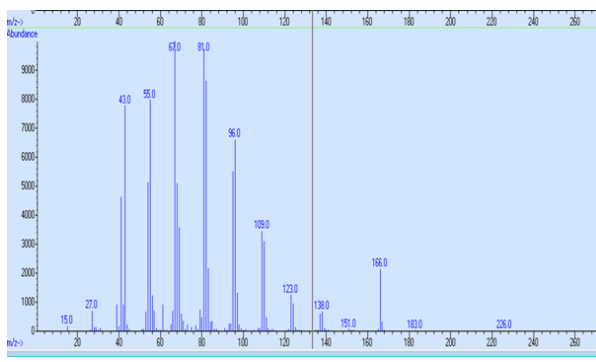
Реакция маҳсулотини вақтга боғлиқлиги

№	Ацетилловчи реагент	Эритувчи	Реакция ҳарорати, °C	Реакция давомийлиги, соат	Катализатор	Реакция унуми, %
1	$\text{CH}_3\text{COCl}$	ТГФ	65	4	$\text{H}_2\text{SO}_4$	70.0
2	$\text{CH}_3\text{COCl}$	ТГФ	65	6	$\text{H}_2\text{SO}_4$	83.0
3	$\text{CH}_3\text{COCl}$	ТГФ	65	8	$\text{H}_2\text{SO}_4$	83.6

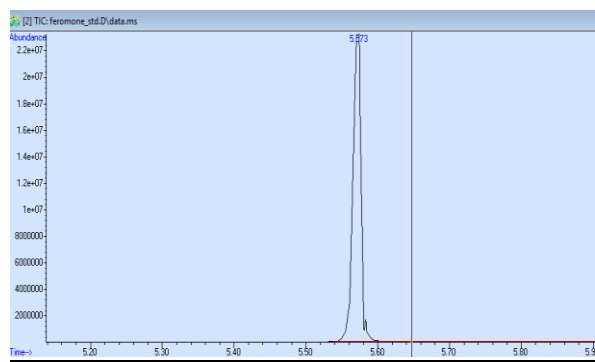
8-цис ва 8-транс додеценил ацетат ИҚ-спектри натижалари қуйидагича,  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{цис.С=C}}=970$ ,  $\nu_{\text{-COOCH}_3}=1743$ ,  $\delta_{\text{-CH}}=2930$ ,  $\delta_{\text{транс.С=C}}=1463$ ,  $\nu_{\text{С-O-C}}=1240$ ,  $\delta_{\text{цис.С=C}}=723$ .

16-18-жадваллардан кўриниб турибдики, 8-цис,транс додеценил ацетат синтезида, реакциянинг оптимал эритувчиси тетрагидрофуран, реакция давом этиш вақти 8 соат ва ацетилловчи реагент сирка кислотанинг хлор ангидриди эканлиги аниқланди.

Синтез қилиб олинган модданинг тозалик даражаси ва индивидуаллиги газ хроматография-масс-спектрометрияси (Agilent 5799B GC/MSD) ёрдамида аниқланган. Олинган спектрлар натижаси 8-цис,транс додеценил ацетатга мос келиши ва у иккита моддалар аралашмасидан иборат эканлиги кўрилди (1-2-расмлар).



1-расм. 8-цис,транс додеценил ацетат GC/MS спектри



2-расм. 8-цис,транс додеценил ацетат GC/MS спектри

*Grapholitha molesta* Busck феромони 3 та компонентнинг аралашмаларидан иборат бўлиб, бу моддалар нисбати турли тарқалган ареали иқлимига боғлиқ равишда турли хил нисбатда бўлиши аниқланган. Бу моддалар куйидагилардан иборат:

- а) цис-8-додеценил ацетат ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{-OCOCH}_3$ ),
- б) транс-8-додеценил ацетат ( $\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{-OCO-CH}_3$ ),
- в) додеканол ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-OH}$ ).

Синтез қилиб олинган 8-цис ва 8-транс додеценил ацетатлар асосида 5 хил турдаги феромон намуналари тайёрланди (19-жадвал).

Жадвал-19

Синтез қилиб олинган 8-цис ва 8-транс додеценил ацетат асосида тайёрланган феромон капсула намуналари таркиби (100 та феромон капсуласи учун)

№	Гексан, мл	8-цис ва 8-транс додеценил ацетат (95:5), мг	Додеканол, мг	Олинган моддаларни масса нисбати	3 ой давомида туткичга тушган ўртача капалаклар сони, та
A-1	4	49,5	0,5	95 : 5 : 1	670
A-2	4	49	1	95 : 5 : 2	182
<b>A-3</b>	<b>4</b>	<b>47,6</b>	<b>2,4</b>	<b>95: 5 : 5</b>	<b>878</b>
A-4	4	46,5	3,5	95 : 5 : 7,5	755
A-5	4	45	5	95:5:11	154

Синтез қилиб олинган моддалар асосида тайёрланган феромон намуналарининг илк дала синов натижалари.

Феромонларнинг синтетик аналогларини фаоллиги ва ўзига хос хусусиятларини баҳолаш учун ҳашаротларни маълум модда солинган туткичлар ёрдамида тутишга асосланган дала усули энг қулай ҳисобланади. Бу тадқиқотлар, Фарғона вилоятининг Ўзбекистон ва Боғдод туманлари, ҳамда Андижон вилоятининг Жалакудук тумани боғдорчилик хўжаликларида олиб борилди.

Синтез қилиб олинган 8-цис ва 8-транс додеценил ацетатлар ёрдамида туткичларга тушган *Grapholitha molesta* Busck (Шарқ мевахўри) сонини мониторинг қилиш мақсадида шафтоли боғларида 5 хил турдаги феромон намуналари билан тажрибалар олиб борилди. Тажриба учун хар бир худуд майдонига бир хил феромон намуналаридан 3 тадан қўйилди. Туткичлар

ертупроқ юзасидан 1.6-2.2 метр баландликда жойлаштирилди.

Олинган натижаларга кўра, *Grapholitha molesta* Busck капалаklarининг энг кўп оммавий учиш даври, июннинг учинчи декадасидан августнинг биринчи декадасигача бўлган муддатга тўғри келиши кузатилди.

Диссертациянинг «8-цис, транс-додеценил ацетат синтези ва реакциянинг ҳар бир босқичини оптимал шароитини аниқлаш» деб номланган учинчи бобида фойдаланилган реагентлар, тадқиқотни олиб бориш учун зарур кимёвий бирикмалар синтези, тажрибалар усуллари ва ўтказилган тажрибаларнинг шароитлари келтириб ўтилган.

## ХУЛОСАЛАР

1. *Grapholitha molesta* Busck (Шарқ мевахўри) феромонининг энг асосий компонентлари бўлган 8-цис ва 8-транс додеценил ацетатлари *Grapholitha molesta* Busck феромони таркибига мос равишда аралашма ҳолда синтез қилиш усули таклиф қилинди.

2. Октандиол-1.8 дан 8-бромоктанол-1 синтез қилиш учун ТМАВ (тетраметиламмоний бромид) катализатор сифатида ишлатилди ва бунда октандиол-1.8 билан ТМАВ нинг моль нисбати 1:0.25 олинганда реакция маҳсулотлари таркибида 8-бромоктанол-1 ҳосил бўлиш унуми юқори бўлиши аниқланди, натижада диоллардан ТМАВ иштирокида селектив моногалогеналканол олишнинг юқори унум билан ҳосил бўлиш усули таклиф қилинди.

3. Синтез қилиб олинган 8-цис ва 8-транс додеценил ацетат асосида 5 хил таркибли феромон намуналари тайёрланиб, Фарғона ва Андижон худудларида дала синовларидан ўтказилиб, энг мақбул феромон намунаси таркибида 8-цис ва 8-транс додеценил ацетат ҳамда додеканол-1 мос равишда 95:5:5 нисбатда фойдаланиш учун тавсия қилинди.

4. Фарғона ва Андижон вилоятлари боғдорчилик фермер хўжаликларида ўтказилган синтетик феромоннинг препаратив шакллариининг синовлари *Grapholitha molesta* Busck (Шарқ мевахўри) капалаklarига нисбатан юқори аттрактивлик хусусиятини намоён қилганлиги ва зараркунанда капалаklarнинг оммавий учишини (сони) ҳар йили июн ойининг учинчи декадасидан то августнинг биринчи декадасигача бўлган муддатга тўғри келиши аниқланди.

5. 8-цис ва 8-транс додеценил ацетат асосида олинган янги феромонини кўллашда юқори миқдорда иқтисодий самара бериши кўрсатиб берилди (3000 та туткич учун 30 млн сўм).

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

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**ЮЛДАШЕВ ИКБАЛЖАН ШУКУРАЛИЕВИЧ**

**СИНТЕЗ ФЕРОМОНА GRAPHOLITHA MOLESTA BUSCK**

**02.00.03-Органическая химия  
02.00.10-Биоорганическая химия  
(химические науки)**

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

**Ташкент – 2021**

**Тема диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером DSc.03/30.12.2019.K.01.03.**

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

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

**Научный руководитель:** **Хаитбаев Алишер Хамидович**  
Доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Халиков Турсунали Суюнович**  
Доктор химических наук

**Матчонов Олимжон Давлетбаевич**  
Доктор химических наук, с.н.с.

**Ведущая организация:** **Ташкентский Фармацевтический институт**

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 года в \_\_\_ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел.: (998 71) 246-07-88; (998 71)227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, (998 71) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4. Тел: (998 71) 246-07-88; (998 71)227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, (998 71) 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

Автореферат диссертация разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 года.  
(реестр протокола рассылки № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 2021 года).

**З.А. Сманова**  
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.

**А.К. Абдушукуров**  
Председатель научного семинара  
при научном совете по присуждению ученых  
степеней д.х.н.

## Введение (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** На сегодняшний день в мире с каждым годом увеличивается вредное воздействие насекомых-вредителей на сельскохозяйственные и садовые культуры. Чрезмерное использование в практике защиты сельскохозяйственных и садовых растений химикатов приводит к увеличению интенсивности загрязнения окружающей среды и снижению качества сельскохозяйственной продукции. В связи с этим, разработка и внедрение биологических методов и принципов биоценотического управления состоянием агроэкосистем имеет большое практическое значение.

Синтетические феромоны, которые по составу и свойствам схожи с естественными феромонами, используются во всем мире для борьбы с вредителями. В настоящее время для определения методов организации популяционного контроля на разумном уровне при сохранении баланса агроэкосистемы одних и тех же видов насекомых-фитофагов проводятся ряд исследований. В частности, особое внимание уделяется определению состава феромонов физико-химическими методами и разработке и дальнейшему совершенствованию новых методов стероселективного синтеза веществ, содержащих феромоны, а также борьбе и мониторингу вредителей посредством полевых испытаний.

Было обнаружено, что *Grapholitha Molesta Busck*, является опасным вредителем для сельского хозяйства нашей страны и наносит серьезный ущерб фруктовым деревьям и молодым стеблям. На основе исследований с использованием химических и биологических методов в разработке эффективных средств борьбы с вредителями и их контроля были достигнуты определенные научные результаты. Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан<sup>1</sup> ставит конкретные задачи по «стимулированию научно-исследовательской и инновационной деятельности, созданию эффективных механизмов внедрения научных и инновационных достижений». В связи с этим диссертация имеет большое научное значение в борьбе с насекомыми *Grapholitha molesta Busck*, изучении состава феромонов и методов их синтеза, а также разработке систем для использования в сельском хозяйстве.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит для реализации задач, поставленных в постановлениях Президента ПП-4947 Президента Республики Узбекистан «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля 2017 года, ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию химической отрасли и повышению ее инвестиционной привлекательности» от 3 апреля 2019 года, ПП-4549 «О дополнительных мерах по дальнейшему развитию плодоовощеводства и

---

<sup>1</sup>Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП «О Стратегии действий дальнейшего развитию Республики Узбекистан».

виноградарства, созданию в отрасли цепочки добавленной стоимости» от 11 декабря 2019 года, ПП-5853 «Об утверждении стратегии развития сельского хозяйства республики Узбекистан на 2020-2030 годы» от 23 октября 2019 года а также, других нормативных правовых актах, связанных с этой деятельностью.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики.** Данное исследование проводилось в соответствии с приоритетными направлениями науки и технологии Республики Узбекистан V. "Сельское хозяйство, биотехнология, охрана окружающей среды".

**Степень изученности проблемы.** Во многих развитых странах мира полным ходом идут исследования состава феромона *Grapholitha Molesta Busck* и разработка методов его синтеза. В частности, зарубежные ученые: W.L. Roelofs, A.F. Butenandt, М.Д. Джекобсон, В.Г. Коваленков, К.В. Лебедева, П.И. Литвинов, Н.М. Атанов, Ю.Б. Пятнова, Э.Р. Гуммель, W.J. Bell, R.T. Carde R.L. Brown, S. Masuda, Ю.С. Шабаров, В.С. Куслицкий, Г.А. Sharma, Н.Е. Степанова, З.А. Моисеева, R.L. Cargill, В.Н. Одинокоев, Г.Ю. Ишмуратов, Р.Я. Харисов, М.П. Яковлева, Г.А. Толстикова, К. Mori, Н.Е. Hummel, R. Rossi, M.C. Birch, C.A. Brown, Н.Е. Henderson, Н.Ж. Bestmann, J.H. Babler, R.J. Anderson, O.L. Chapman и другие исследовали состав, строение, способы получения различных феромонов. В развитие исследований в данном направлении внесли свой вклад и ученые нашей республики - А.А. Абдувахабов, В.С. Абдукахоров, Х.Х. Хаитбаев и другие, проводили научные исследования по методам тонкого органического синтеза, реакционной способности и факторов влияющих на реакционную способность.

Однако методы синтеза, структура, физико-химические свойства 8-цис и 8-транс додеценилацетата, которые являются основными компонентами феромона *Grapholitha molesta Busck*, недостаточно изучены.

Поэтому, разработка метода синтеза 8-цис- и 8-транс додеценилацетата, создание его оптимальных условий, подготовка образцов синтетических феромонов в различных пропорциях и выбор в результате начальных полевых испытаний наиболее подходящего образца феромона имеет важное научное-практическое значение.

**Связь темы диссертации с научно-исследовательской работой высшего учебного заведения, где выполнялась диссертация.** Диссертация выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Узбекского национального университета №ОТ-Ф-7-52 «О закономерностях действия и реакционной способности органических и неорганических веществ разной природы и получении новых комплексных соединений» (2017-2020 гг.).

**Цель исследования.** Разработка метода синтеза феромона *Grapholitha molesta Busck* и проведение первичных полевых испытаний.

**Задачи исследования:**

синтез тетрагидропиранилового эфира 8-бромоктанола-1 из 8-бромоктанола-1, полученного из октандиола-1.8 и определение оптимальных условий реакции; синтез комплексной соли с трифенилфосфином из



тетрагидропиранилового эфира 8-бромоктанола-1 с последующим синтезом тетрагидропиранилового эфира 8-цис,транс-додеценола-1 и определение оптимальных условий реакции;

получение 8-цис,транс-додеценола-1 в присутствии p-TSA (серной кислоты) из тетрагидропиранилового эфира 8-цис,транс-додеценола-1 с последующим ацилированием 8-цис,транс-додеценола-1 ацилирующими реагентами и получение 8-цис, транс додеценил ацетата, и определение оптимальных условий реакций;

приготовление различных образцов феромонов на основе синтезированного вещества и проведение первичных полевых испытаний;

изучение некоторых физических свойств полученного 8-цис, транс-додеценилацетата, ИК-спектров с помощью Perkin Elmer 2000 FT-IR спектроскопии, методами тонкослойной хроматографии (ТСХ), газовой хромато-масс-спектрометрии (GC/MS).

**Объектами исследования** являются октандиол-1,8, 3,4-дигидропиранин, трифенилфосфин, н-бутаналь, p-TSA, уксусная кислота (ледяная) и хлорангидрид уксусной кислоты.

**Предметом исследования** являются химические изменения, комплексные соли трифенилфосфина, определение строения, изучение некоторых физических свойств феромона *Grapholitha Molesta Busck* (Восточная плодоярка).

**Методы исследования.** Для получения результатов исследований использовали методы фильтрации, перегонки, очистки, сушки, тонкослойной хроматографии (ТСХ), ИК-спектроскопии, газовой хромато-масс-спектрометрии (GC/MS) и методы биологических исследований.

**Научная новизна исследования заключается в следующем:**

впервые разработан метод синтеза смеси 8-цис- и 8-транс-додеценилацетатов, являющихся основными компонентами феромона *Grapholitha Molesta Busck*;

определены влияние различных факторов на направления реакций образования 8-цис, и 8-транс-додеценилацетатов и промежуточных продуктов феромона *Grapholitha molesta Busck*, а также на выход продукта и условия проведения региоселективных;

впервые определены количественные соотношения 8-цис и 8-транс додеценилацетатов, которые могут быть использованы в качестве синтетических феромонов;

впервые обнаружено, что при молярном соотношении 1:0.25 бромида тетраметиламмония и октандиола-1,8 наблюдался высокий выход 8-бромоктанола-1 в продуктах реакции.

**Практические результаты исследования:**

впервые разработан метод синтеза 8-цис и 8-транс додеценилацетатов, основных компонентов феромона *Grapholitha molesta Busck*;

подготовлены и испытаны в полевых условиях образцы феромонов 5 различных составов на основе синтезированных 8-цис и 8-транс додеценилацетата и выбран наиболее подходящий образец феромона;

в результате полевых испытаний с использованием препарата был проведен мониторинг массового вылёта (количество) бабочек-вредителей, и было определено, что максимальный массовый вылет происходил ежегодно с третьей декады июня по первую декаду августа.

**Достоверность результатов исследования:** результаты исследования достоверно проанализированы современными хроматографическими (ТСХ), ИК-спектрскопическими, газовой хромато-масс-спектрометрии (GC/MS) и другими методами исследования.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Научная значимость результатов исследования заключается в том, что впервые проведен целевой синтез 8-цис и 8-транс додеценилацетатов, которые являются основными компонентами феромона *Grapholitha molesta* Busck (Восточная плодовая жорка).

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что новый метод синтеза на основе октандиола-1.8 позволяет получать целевые 8-цис- и 8-транс додеценилацетаты, а также использовать синтетический феромон и проводить мониторинг в борьбе с вредителями *Grapholitha Molesta* Busck (Восточная плодовая жорка), наносящими ежегодно большой урон сельскому хозяйству в республике.

**Внедрение результатов исследования.** На основе научных результатов по синтезу феромона *Grapholitha molesta* Busck:

внедрены в садоводческих хозяйствах Ферганской и Андижанской областей феромоновые ловушки на основе синтезированных веществ против *Grapholitha Molesta* Busck (справка №02/025-4016 Министерства сельского хозяйства Республики Узбекистан от 27 ноября 2020 года). Результаты показали что при применении препарата степень повреждения персиковых плодов уменьшилась на 30-40%, это дало возможность сохранить урожай по сравнению с контролем на 15%.

В научно-исследовательской работе Загребского университета (Хорватия) СШ-SI-0905-01-1920 «Training and research in environmental chemistry and toxicology», использованы данные структуры синтезированных 8-цис и 8-транс додеценилацетатов с помощью ЯМР и GC/MS спектроскопии, соотношение цис- и транс-изомеров в составе феромона и реакционная способность реагентов (справка Загребского университета Хорватии, от 21 мая 2021 года). Результаты позволили получить смесь цис- и транс-изомеров при синтезе различных феромонов.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследований были представлены и обсуждены на 10, в том числе 5 международных и 5 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** Всего по теме диссертации опубликовано 15 научных работ, из них 5 научных статей, в том числе 3 статьи опубликованы в республиканских и 2 статьи в зарубежных журналах и в научных изданиях, рекомендованных к публикации основных научных результатов диссертаций доктора философских наук (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 115 страниц.

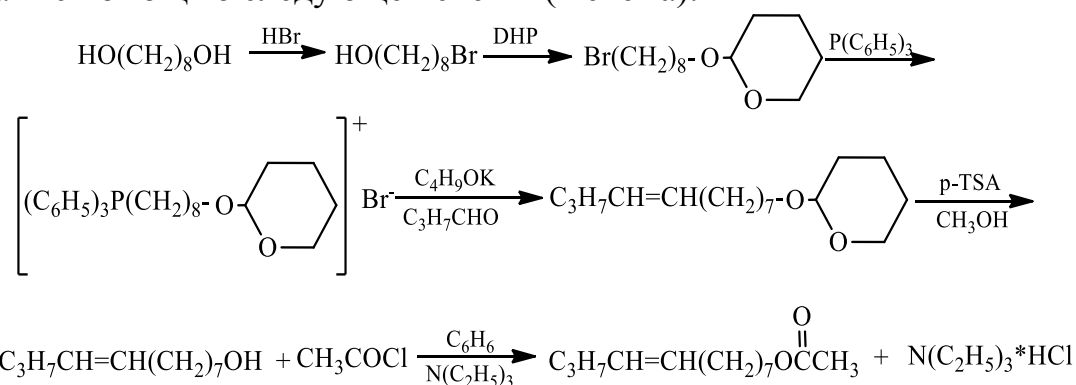
## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**В введении** диссертации обосновывается актуальность и необходимость темы, цели и задачи диссертации, а также объект и предмет исследования, соответствие исследования с направлениями развития науки и технологии Республики Узбекистан, изложена научная новизна и практические результаты исследования, выявлена научная и практическая значимость полученных результатов, кроме того даны сведения о внедрении результатов исследований в практику, опубликованных работах и структуре диссертации.

Первая глава диссертации под названием **«Феромоны: классификация, свойства, синтез и применение в сельском хозяйстве (лит. обзор)»** содержит анализ литературы по строению феромонов и их свойствам, виды феромонов и физико-химические свойства их синтеза, применение синтетических ловушек феромонов в защите растений. Анализ результатов показал, что все феромоны играют значительную роль в мониторинге вредителей и использовании синтетических феромоновых ловушек для защиты растений от различных вредителей, а также в определении оптимальных сроков обработки инсектицидами. По своей химической природе феромоны относятся к различным классам органических соединений, наиболее распространенными из которых являются моно- и полиненасыщенные углеводороды ( $C_6-C_{30}$ ) и их спирты, альдегиды, кислоты, сложные эфиры, а также эпоксидные соединения. В качестве первичных реагентов при синтезе феромонов изложены результаты исследований по использованию спиртов преимущественно диолов, дигалогеналканов, непредельных и циклических углеводородов.

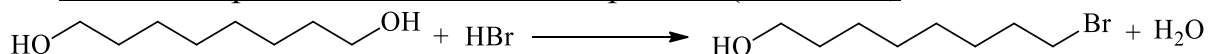
Во второй главе диссертации под названием **«Получение синтетического феромона *Grapholitha molesta* Busck, подготовка образцов феромонных ловушек различного состава и проведение первичных полевых испытаний (обсуждение полученных результатов)»** описываются методы синтеза 8-бромоктанола-1 на основе октандиола-1,8, защита 8-бромоктанола-1 3,4-дигидропираном, получение комплексной соли из тетрагидропиранилового эфира 8-бромоктанола-1 с помощью трифенилфосфина, получение тетрагидропиранилового эфира 8-цис,транс додеценола-1 на основе комплексной соли трифенилфосфин бромид, с помощью p-TSA и серной кислоты, разрушение защищенной части тетрагидропиранилового эфира 8-цис,транс додеценола-1 и ацилирование этого вещества ацилирующими реагентами с получением 8-цис,транс додеценилацетата и определение оптимальных условий синтеза этих соединений. Приведены результаты приготовления различных образцов феромонов на основе синтезированного вещества и результаты первичных полевых испытаний.

Синтетический феромон *Grapholitha molesta* Busck (Восточная плодовая жорка) был синтезирован с помощью 6-стадий, синтез феромона можно описать с помощью следующей схемы (1 схема):



**1 схема.** Синтез феромона *Grapholitha molesta* Busck 6-стадиями.

### Синтез 8-бром октанола-1 и его строение (1-стадия)



На первой стадии синтеза 8-цис,транс додеценилацетата были собраны данные о методах синтеза 8-бромоктанола-1 из октандиола-1.8. Для определения оптимальных условий синтеза изучена зависимость выхода реакции от природы, времени и температуры растворителя. В качестве растворителя были выбраны гептан, бензол и толуол. Реакцию проводили в двухгорлой колбе в течение 1 ч. при обратном холодильнике и температуре кипения каждого растворителя. Выходы реакции составили 43,5% в бензоле, 53,0% в гептане и 58,0% в толуоле. В качестве оптимального растворителя выбран толуол. Для реакции в присутствии толуола была изучена зависимость выхода реакции от времени и было обнаружено, что при 1 час выходы составили 58,0%, при 2 часа 70,0% и при 3 часа 68,1%. При проведении реакции в присутствии толуола в течение 2 часов, было обнаружено, что выход реакции составляет 35,0% при 90°C, 53,2% при 100°C и 70,0% при 110°C, соответственно. Для отделения образовавшегося 8-бромоктанола-1 от реакционной среды были подготовлены несколько систем тонкослойных хроматографий, затем на основе этих систем 8-бромоктанол-1 отделили в колонке. Определены оптимальные условия синтеза 8-бромоктанола-1.

При синтезе 8-бромоктанола-1 благодаря наличия двух реакционных центров в реагенте октандиола-1.8 через определенное время наблюдалось увеличение количества дибром-октана. Это, в свою очередь, привело к снижению выхода реакции 8-бромоктанола-1. Для решения этой проблемы было изучено несколько литературных источников, и определили что бромид тетраалкиламмония подходит в качестве специфического катализатора для синтеза моногалоген-алканола. Соответственно, в качестве катализатора мы использовали соль бромиды тетраметиламмония. Обнаружено, что когда молярные соотношения бромиды тетраметиламмония и октандиола-1.8 составляют 1:0.25, тогда выход реакции будет максимальным. Кроме этого, было обнаружено, что продолжительность реакции также влияет на выход

образования моногалогеналканола. Если реакция длится более 2 часов, выход образования дигалогеналкана резко возрастает. Для решения этой проблемы ход реакции контролировали с помощью метода ТСХ. В качестве системы был выбран гексан-эфир (2:1). Для 8-бромоктанол-1  $R_f=0,46$ , а для дибромоктана  $R_f=0,76$ .

Полученный 8-бромоктанол-1 отгоняли с помощью вакуумного насоса. В этом случае 1 фракция отгонялся при 104-106/4-5 мм.рт.ст. и 2 фракция 112-114/4-5 мм.рт.ст. Во первой фракции обнаружено присутствие небольшого количества дибром-октана ( $R_f=0,76$ ) и было замечено, что во второй фракции было получено одно вещество с  $R_f=0,46$ .

На первой стадии при синтезе 8-бромоктанолола-1 зависимость продукта реакции от природы растворителя, времени и температуры приведены в следующих таблицах (1-3 таблицы).

Таблица1

Зависимость выхода реакции от природы растворителя

№	Растворитель	Время проведения реакции, час.	Температура реакции, °С	Выход реакции, %
1	Бензол	1	80	43,5
2	Гептан	1	98	53,0
3	Толуол	1	110	58,0

Таблица2

Зависимость выхода реакции от времени

№	Растворитель	Время проведения реакции, час.	Температура реакции, °С	Выход реакции, %
1	Толуол	1	110	58,0
2	Толуол	2	110	70,0
3	Толуол	3	110	68,1

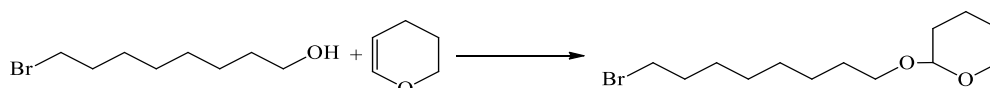
Таблица3

Зависимость выхода реакции от температуры

№	Растворитель	Время проведения реакции, час.	Температура реакции, °С	Выход реакции, %
1	Толуол	2	90	35,0
2	Толуол	2	100	53,2
3	Толуол	2	110	70,0

Результаты ИК-спектров 8-бромоктанолола-1:  $\delta_{\text{OH}}=1275 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{OH}}=3350 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CH}}=2910 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{CH}_2}=1475 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CH}_2}=765 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{C-Br}}=650 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-Br}}=1080 \text{ см}^{-1}$ .

### Синтез и строение тетрагидропиранилового эфира 8-бромоктанолола-1 (2-стадия)



На второй стадии 8-бромоктанолола-1 защищали 3.4-дигидропираном. Для определения оптимальных условий синтеза тетрагидропиранилового эфира 8-бромоктанолола-1 были изучены зависимости от природы растворителя, времени и температуры от выхода образования продукта реакции. В качестве растворителя использовали хлороформ, бензол и тетрахлорметан. При 50°С и в течение 4 ч. выходы реакции составили 43,5% в бензоле, 59.0% в хлороформе и 53.0% в тетрахлорметане, соответственно. В качестве

оптимального растворителя для реакции выбрали хлороформ. В течение 4 ч. изучали зависимость выхода реакции от температуры. В этом случае выход продукта реакции составил 35.0% при 40°C, 59.0% при 50°C и 70.0% при 60°C. Изучена зависимость выхода продукта реакции от времени при 60°C в присутствии хлороформа, выбранного в качестве оптимального растворителя для реакции. Выход реакции составил 53,8% при 2 часа, 70.0% при 4 часа и 65,2% при 6 часов.

После отгонки растворителей из реакционной смеси с помощью водяной бани, дигидропиран отгоняли водяным насосом. Тетрагидропираниловый эфир 8-бромоктанола-1 был получен в чистом виде из рабочей смеси в 3 фракциях с помощью вакуумного насоса.

1 фракция был получена при 95-110/4-5 мм.рт.ст., в котором было получено одно вещество с  $R_f=0,5$ . 2 фракция была получена при 110–113/4–5 мм.рт.ст., в которой присутствует смесь двух веществ с  $R_f=0,48$  и  $R_f=0,75$ . 3 фракция была получена при 130-132/4-5мм.рт.ст., в котором присутствует одно вещество с  $R_f=0,76$ . ТСХ веществ проводили в системе гексан:этилацетат (2:1). Синтезированное вещество оказалось бесцветной, прозрачной жидкостью.

Во второй стадии при синтезе тетрагидропиранилового эфира 8-бромоктанола-1 зависимость продукта реакции от природы растворителя, времени и температуры приведены в следующих таблицах (4-6 таблицы).

Таблица4

Зависимость от растворителя природы продукта реакции

№	Растворитель	Время проведения реакции, час.	Температура реакции,°C	Выход реакции, %
1	Бензол	4 с	50	43,5
2	Хлороформ	4 с	50	59,0
3	Тетрахлорметан	4 с	50	53,0

Таблица5

Зависимость продукта реакции от температуры

№	Растворитель	Время проведения реакции, час.	Температура реакции,°C	Выход реакции, %
1	Хлороформ	4 с	40	35,0
2	Хлороформ	4 с	50	59,0
3	Хлороформ	4 с	60	70,0

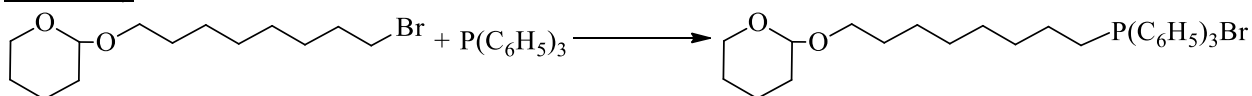
Таблица6

Зависимость продукта реакции от времени

№	Растворитель	Время проведения реакции, час.	Температура реакции,°C	Выход реакции, %
1	Хлороформ	2	60	53,8
2	Хлороформ	4	60	70,0
3	Хлороформ	6	60	65,2

Результаты ИК-спектров тетрагидропиранилового эфира 8-бромоктанола-1:  $\nu_{\text{CH}}=2935 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CH}_2}=710 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{CH}_2}=1480 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{халка})}=1132 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{ас,C-O-C}}=1310 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{сим,C-O-C}}=1055 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{C-Br}}=710 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-Br}}=1035 \text{ см}^{-1}$  (4 рисунок).

### Синтез и строение трифенилфосфин-бромидной комплексной соли (3-стадия)



Был синтезирован трифенилфосфиновая комплексная соль 8-цис, транс додеценилацетата, синтезированный на второй стадии получения тетрагидропиранилового эфира 8-бромоктанола-1. Для определения оптимальных условий реакции при синтезе комплексной соли бромид трифенилфосфина, были изучены зависимость выхода продукта реакции от природы растворителя, времени и температуры. В качестве растворителей были выбраны толуол, ацетонитрил и ДМФ. Процесс синтеза комплексной соли трифенилфосфин бромид проводили в одnogорловиной колбе с обратным холодильником при температуре кипения каждого растворителя. При проведении реакции в течение 4 ч и при температуре кипения каждого растворителя выходы реакций составили, соответственно: 54,8% в толуоле, 72,3% в ацетонитриле, 59,7% в ДМФ. Изучена зависимость выхода реакции от времени при 80°C в присутствии ацетонитрила, выбранного в качестве оптимального растворителя для реакции. При проведении реакции в течение 4 часов, выход реакции составлял 72,3%, 8 часов 75,1% и 12 часов 75,4%. Было изучено влияние температуры на образование продукта реакции в течение 8 часов в присутствии ацетонитрила, и было обнаружено, что выходы реакции составили 60,4% при 60°C, 67,1% при 70°C и 75,1% при 80°C.

Через 30 минут после начала реакции на дне сосуда начала скапливаться желтоватая маслянистая жидкость, которая со временем постепенно увеличивалась. В конце реакции проводили тонкослойную хроматографию путем растворения образовавшегося желтого масла в дихлорметане, чтобы выделить комплексную соль бромид трифенилфосфина из реакционной среды в чистом виде и в результате было обнаружено, что существуют два вещества, состоящие из комплексной соли бромид трифенилфосфина с  $R_f=0,00$  и трифенилфосфина с  $R_f=0,72$ . Из этой смеси комплексную соль бромид трифенилфосфина для очистки от трифенилфосфина кипятили 5 раз в бензоле. Синтезированная комплексная соль оказалась желтым маслянистым веществом, нерастворимым в воде, ацетонитриле и бензоле, но хорошо растворимым в хлористом метиле.

На третьей стадии синтеза комплексной соли трифенилфосфин бромид зависимость продукта реакции от природы растворителя, времени и температуры приведены в следующих таблицах (7-9 таблицы).

Таблица 7

Зависимость выхода реакции от от природы растворителя

№	Растворитель	Температура реакции, °C	Время проведения реакции, час.	Выход реакции, %
1	Толуол	110	4	54,8
2	Ацетонитрил	80	4	72,3
3	ДМФ	60	4	59,7

Зависимость выхода реакции от времени

№	Растворитель	Температура реакции, °С	Время проведения реакции, час.	Выход реакции, %
1	Ацетонитрил	80	4	72,3
2	Ацетонитрил	80	8	75,1
3	Ацетонитрил	80	12	75,4

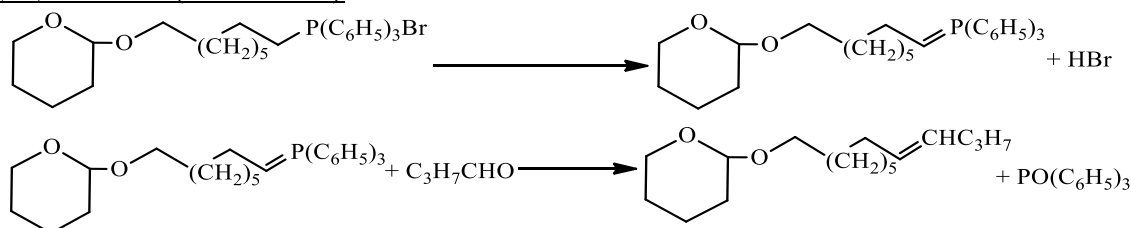
Таблица9

Зависимость выхода реакции от температуры

№	Растворитель	Температура реакции, °С	Время проведения реакции, час.	Выход реакции, %
1	Ацетонитрил	60	8	60,4
2	Ацетонитрил	70	8	67,1
3	Ацетонитрил	80	8	75,1

Результаты ИК-спектров комплексной соли трифенилфосфин бромида,  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{P-Ph}}=1120$ ,  $\nu_{\text{-CH}}=2910$ ,  $\delta_{\text{-CH}_2}=1475$ ,  $\nu_{\text{-CH}_2}=765$ ,  $\delta_{\text{C-Br}}=650$ ,  $\nu_{\text{C-Br}}=1080$ ,  $\nu_{\text{C}_6\text{H}_5}=1565 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{-C-O}}=990 \text{ cm}^{-1}$ .

### Синтез и строение тетрагидропиранилового эфира 8-цис,транс додецена-1 (4-стадия)



На третьей стадии синтеза из комплексной соли трифенилфосфинбромида синтезировали тетрагидропираниловый эфир 8-цис,транс додецена-1. Для определения оптимальных условий синтеза тетрагидропиранилового эфира 8-цис, трансдодецена-1 было изучено влияние природы растворителя, времени и температуры на выход продукта реакции. Сначала было изучено влияние природы растворителя на выход продукта реакции, в котором в качестве растворителей были выбраны  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ДМСО/ТГФ (1:1) и ДМФ. Согласно анализу литературы, при выборе растворителей в зависимости от их природы была выбрана смесь цис- и транс-изомеров, растворители которых образовывались в соотношении 95:5 соответственно. Все реакции проводили в течение 4 ч. при 4°С их выходы соответственно составляли 20,7% при  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 32,1% при ДМСО/ТГФ (1:1) и 22,8% при ДМФ.

Определение оптимальной температуры реакции проводили в растворителе ДМСО/ТГФ (1:1) при разных температурах в течение 4 ч. В этом случае при 0°С выход реакции составлял 32,1%, 33,7% при -5°С и 32,4% при -10°С. Изучена зависимость выхода реакции от времени при 50°С в присутствии ДМСО/ТГФ (1:1), выбранного в качестве оптимального растворителя для реакции. Когда реакцию проводили в течение 4 часов, выход составил 32,1%, 40,6% 6 часов и 40,8% при 8 часов.

Синтез тетрагидропиранилового эфира 8-цис,транс додецена-1 из



комплексной соли трифенилфосфин бромида состоял из двух стадий, на первой стадии в присутствии бутокси калия и 18-краун-6 при комнатной температуре из комплексной соли трифенилфосфин бромида получали илидное соединение, а на второй стадии действием бутанола на полученную илид был синтезирован тетрагидропираниловый эфир 8-цис,транс додеценола-1. При этом на первой стадии образовавшийся оксид трифенилфосфора удаляли экстракцией с помощью бензола. Образование тетрагидропиранилового эфира 8-цис,транс додеценола-1 наблюдали с помощью тонкослойной хроматографии. Синтезированное вещество разделяли на колонке с силикагелем (L 40/100) с помощью системы гексан-этилацетат (4:1). Тетрагидропираниловый эфир 8-цис,транс додеценола-1 представляет собой светло-желтую жидкость с  $R_f=0,46$ .

На четвертой стадии синтеза тетрагидропиранилового эфира 8-цис,транс додеценола-1 влияние природы растворителя, времени и температуры на количество продукта реакции приведены в следующих таблицах (10-12 таблицы).

Таблица10

Зависимость выхода реакции от природы растворителя

№	Растворитель	Температура реакции, °С	Время проведения реакции, час.	Выход реакции, %
1	ДМСО/ТГФ (1:1)	0	4	32,1
2	ДМФ	0	4	20,7
3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	4	22,8

Таблица11

Зависимость выхода реакции от температуры

№	Растворитель	Температура реакции, °С	Время проведения реакции, час.	Выход реакции, %
1	ДМСО/ТГФ (1:1)	0	4	32,1
2	ДМСО/ТГФ (1:1)	-5	4	33,7
3	ДМСО/ТГФ (1:1)	-10	4	32,4

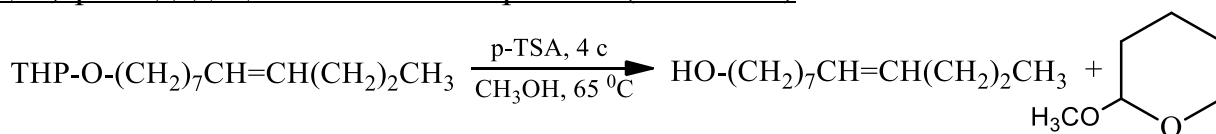
Таблица12

Зависимость выхода реакции от времени

№	Растворитель	Температура реакции, °С	Время проведения реакции, час.	Выход реакции, %
1	ДМСО/ТГФ (1:1)	-5	4	32,1
2	ДМСО/ТГФ (1:1)	-5	6	40,6
3	ДМСО/ТГФ (1:1)	-5	8	40,8

Результаты ИК-спектров тетрагидропиранилового эфира 8-цис,транс додеценола-1, см<sup>-1</sup>:  $\nu_{\text{цис.С=C}}=1670$ ,  $\nu_{\text{транс.С=C}}=1645$ ,  $\nu_{\text{С-Н}_3}=2358$ ,  $\nu_{\text{СН}_2}=765$ ,  $\delta_{\text{С=C}}=2940$ ,  $\nu_{\text{сим.С-O-C}}=1055$ ,  $\nu_{\text{ант.С-O-C}}=1215$ .

Синтез 8-цис,транс додеценола-1 из тетрагидропиранилового эфира 8-цис,транс додеценола-1 и его строение (5-стадия)



На пятой стадии синтеза был синтезирован 8-цис,транс додеценол-1 путем расщепления защиты тетрагидропиранилового эфира 8-цис,транс

додеценола-1. В процессе синтеза 8-цис, транс додеценола-1 определено влияние p-TSA и сернокислотных катализаторов на выход продукта реакции и изучена зависимость продолжительности реакции в присутствии каждого катализатора. Для всех реакций в качестве растворителя использовали метанол, ход реакции контролировали с помощью метода тонкослойной хроматографии. При проведении реакции в растворителе на основе метилового спирта в присутствии катализатора из серной кислоты при 65°C в течение 6 часов, выход реакции составил 75.0%. При проведении реакции в присутствии метилового спирта и p-TSA при 65°C в течение 6 часов, выход реакции составил 83%. Зависимость выхода реакции от времени изучали в присутствии серной кислоты, при проведении реакции в течение 4 часов выход составил 68,7%, 75% при 6 часов, 78,2% при 8 часов и 76,1% при 10 часов. При проведении реакции в присутствии p-TSA в течение 4 часов, выход составил 74,3%, 83% при 6 часов, 87,4% при 8 часов, 81,2% при 10 часов.

Чтобы отделить 8-цис,транс додеценол-1 от реакционной среды, его сначала промывали 1 мл 5% раствором NaHCO<sub>3</sub> до тех пор, пока реакционная смесь не достигла pH=7, затем промывали 3 раза дистиллированной водой, экстрагировали 3 раза в эфире и сушили в Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После чего отгоняли растворитель и полученный 8-цис,транс додеценол-1 разделяли на колонке на основе системы гексан:этилацетат (3:1). Синтезированное вещество представляет собой бесцветную жидкость с R<sub>f</sub>=0,82.

На пятой стадии при синтезе 8-цис,транс додеценола-1 влияние природы катализатора и продолжительности реакции на количество продукта реакции приведены в следующих таблицах (13-15 таблицы).

Таблица13

Зависимость выхода реакции от природы катализатора

№	Растворитель	Температура реакции, °С	Время проведения реакции, час.	Катализатор	Выход реакции, %
1	Метанол	65	6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75
2	Метанол	65	6	p-TSA	83

Таблица14

Зависимость выхода реакции от времени (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

№	Растворитель	Температура реакции, °С	Время проведения реакции, час.	Катализатор	Выход реакции, %
1	Метанол	65	4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	68,7
2	Метанол	65	6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75
3	Метанол	65	8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78,2
4	Метанол	65	10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	76,1

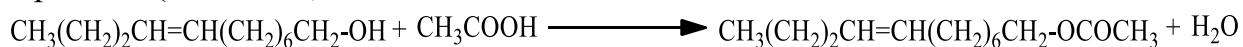
Таблица15

Зависимость выхода реакции от времени (p-TSA)

№	Растворитель	Температура реакции, °С	Время проведения реакции, час.	Катализатор	Выход реакции, %
1	Метанол	65	4	p-TSA	74,3
2	Метанол	65	6	p-TSA	83
3	Метанол	65	8	p-TSA	87,4
4	Метанол	65	10	p-TSA	81,2

Результаты ИК-спектров 8-цис,транс додеценола-1, см<sup>-1</sup>:  $\nu_{C=C}=1728$ ,  $\nu_{OH}=3301$ ,  $\nu_{CH}=2933$ ,  $\delta_{транс.C=C}=1378$ ,  $\nu_{C-O}=1254$ ,  $\delta_{цис.C=C}=1378$ .

Синтез 8-цис,транс додеценилацетата из 8-цис,транс додеценила-1 и его строение (6 стадия)



На шестом стадии в основе 8-цис,транс додеценола-1 был синтезирован 8-цис,транс додеценилацетат. В синтезе 8-цис,транс додеценилацетат были изучены зависимости выхода образования продукта реакции от природы растворителя, природы ацетилирующего реагента ( $CH_3COOH$ ,  $(CH_3CO)_2O$ ,  $CH_3COCl$ ) и продолжительность реакции. При этом в качестве катализатора использовался серная кислота.

8-цис,транс додеценилацетат синтезировали в растворителе  $CH_2Cl_2$  при 40°C в течение 6 часов, при этом выход реакции составил 68,3% в ацетилирующем реагенте  $CH_3COOH$  (ледяная уксусная кислота), 72,4% в  $(CH_3CO)_2O$  и 78,0% в  $CH_3COCl$ . Изучена зависимость природы растворителя от образования продукта реакции в присутствии  $CH_3COCl$ , выбранного в качестве оптимального ацетилирующего реагента для реакции и было обнаружено, что при температуре кипения каждого растворителя в присутствии катализатора серной кислоты при проведении реакции в течение 6 часов, выходы составляли 83,0% в ТГФ, 77,3% в  $CH_2Cl_2$ , 71,2% в  $C_7H_8$ .

Изучена зависимость образования продуктов реакции от времени в присутствии ацетилирующего реагента  $CH_3COCl$ , растворителя ТГФ и катализатора серной кислоты, и при проведении реакцию в течение 4 часов, выход составлял 70,0%, 83,0% при 6 часов и 83,6% при 8 часов.

Методом ТСХ контролировали ход реакции. В качестве системы был выбран гексан:диэтиловый эфир (6:1).

Чтобы отделить 8-цис,транс додеценилацетат от реакционной среды, его сначала промывали 5 мл 5% раствором  $NaHCO_3$  до тех пор, пока реакционная смесь не достигла рН=7, затем 3 раза промывали дистиллированной водой, экстрагировали 3 раза эфиром и сушили в  $Na_2SO_4$ . После чего отгоняли растворитель и полученный 8-цис/транс додеценилацетат разделяли на колонке  $SiO_2$  на основе системы гексан:диэтил (6:1). Синтезированное вещество представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с  $nD^{20}=1.44$  и  $R_f=0,66$ .

На шестой стадии при синтезе 8-цис,транс додеценилацетата влияние природы растворителя, ацетилирующего агента и продолжительности реакции на количество продукта реакции приведены в следующих таблицах (16-18 таблицы).

Таблица16

Зависимость выхода реакции от природы ацетилирующего реагента,

№	Ацетилирующий реагент	Растворитель	Температура реакции, °С	Время проведения реакции, час.	Катализатор	Выход реакции, %
1	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	68.3
2	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	72.4
3	CH <sub>3</sub> COCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78.0

Таблица17

Зависимость выхода реакции от природы растворителя

№	Ацетилирующий реагент	Растворитель	Температура реакции, °С	Время проведения реакции, час.	Катализатор	Выход реакции, %
1	CH <sub>3</sub> COCl	ТГФ	65	6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	83.0
2	CH <sub>3</sub> COCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	77.3
3	CH <sub>3</sub> COCl	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	110	6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	71.2

Таблица18

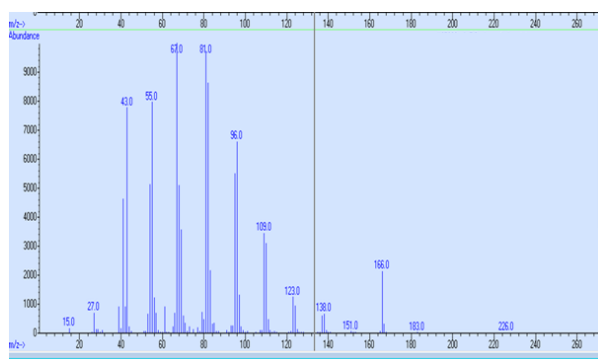
Зависимость выхода реакции от времени

№	Ацетиловчи реагент	Растворитель	Температура реакции, °С	Время проведения реакции, час.	Катализатор	Выход реакции, %
1	CH <sub>3</sub> COCl	ТГФ	65	4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70.0
2	CH <sub>3</sub> COCl	ТГФ	65	6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	83.0
3	CH <sub>3</sub> COCl	ТГФ	65	8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	83.6

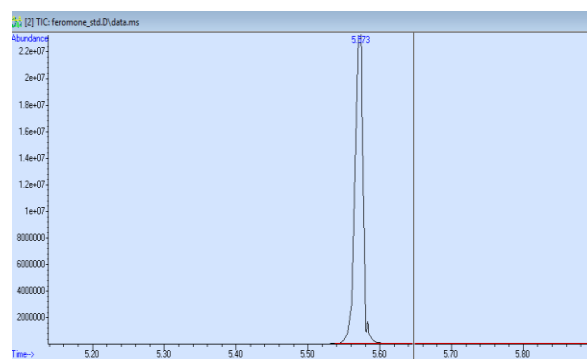
Результаты ИК-спектров 8-цис и 8-транс додеценилацетата, см<sup>-1</sup>:  
 $\nu_{\text{дис. C=C}}=970$ ,  $\nu_{\text{COOCH}_3}=1743$ ,  $\delta_{\text{CH}}=2930$ ,  $\delta_{\text{транс. C=C}}=1463$ ,  $\nu_{\text{C-O-C}}=1240$ ,  $\delta_{\text{дис. C=C}}=723$   
 (12 рисунок).

Как видно из приведенных результатов в таблицах 16-18, при синтезе 8-цис, транс додеценилацетата оптимальным растворителем реакции является тетрагидрофуран, при этом продолжительность реакции составляет 8 часов, тогда как ацетилирующим реагентом является хлорангидрид уксусной кислоты.

Степень чистоты и индивидуальность синтезированного вещества определяли с помощью газовой хроматографии-масс-спектрометрии (*Agilent 5799B GC/MSD*). Полученные спектры соответствуют к 8-цис, транс додеценилацетату и он состоит из смеси двух веществ (1-2 рисунки).



1-Рис. 8-цис, транс додеценил спектр ацетата ГХ/МС



2-Рис. 8-цис, транс додеценил спектр ацетата ГХ/МС

Феромон *Grapholitha molesta* Busck представляет собой смесь 3 компонентов, которые, в свою очередь, имеют разные соотношения в зависимости от климата ареала распространения этого вида.

Эти вещества включают в себе следующие компоненты:

- а) цис-8-додецинил ацетат ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{-OCOCH}_3$ );
- б) транс-8-додецинил ацетат ( $\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{-OCO-CH}_3$ );
- в) додеканол ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-OH}$ ).

На основе синтезированных 8-цис- и 8-транс додеценилацетатов было приготовлено 5 различных образцов феромонов (19 таблица).

Таблица 19

Состав образцов капсул феромона на основе синтезированных 8-цис- и 8-транс додеценилацетата (на 100 капсул с феромоном)

№	Гексан, мл	8-цис и 8-транс додеценилацетат (95:5), мг	Додеканол, мг	Массовые соотношения полученных образцов
А-1	4	49,5	0,5	95 : 5 : 1
А-2	4	49	1	95 : 5 : 2
А-3	4	47,6	2,4	95: 5 : 5
А-4	4	46,5	3,5	95 : 5 : 7,5
А-5	4	45	5	95:5:11

Предварительные результаты полевых испытаний образцов феромонов, приготовленных на основе синтезированных веществ.

Для оценки активности и специфических свойств синтетических аналогов феромонов наиболее удобным является полевой метод, основанный на отлове насекомых с помощью ловушек, содержащих определенное вещество. Эти исследования проводились в садоводческих хозяйствах Узбекистанского и Багдадского районов Ферганской области, а также в Жалакудукском районе Андижанской области.

Для отслеживания количества *Grapholitha* молеста Busck (Восточная плодожорка), которые попадали в ловушки, с использованием синтезированных 8-цис и 8-транс додеценилацетатов с 5 различными типами образцов феромонов были проведены в персиковых садах. Для эксперимента в каждую область помещали по 3 образца одного и того же феромона. Ловушки размещали на высоте 1,6-2,2 метра над землей.

Результаты показали, что наиболее массовый период полета бабочек *Grapholitha* молеста Busck совпал периодом с третьей декады июня по первую декаду августа.

Третья глава диссертации под названием «Синтез 8-цис, транс додеценил ацетата и определение оптимальных условий для каждой стадии реакции» описывает используемые реагенты, синтез химических соединений для исследования, экспериментальные методики и условия проведения экспериментов.

## ВЫВОДЫ

1. Предложен метод синтеза важнейших компонентов феромона *Grapholitha molesta* Busck (Восточная плодожорка), 8-цис и 8-трансдодеценилацетатов, соответствующих составу феромона *Grapholitha molesta* Busck (Восточная плодожорка).

2. На первой стадии синтеза 8-бромоктанола-1 из октандиола-1,8 в качестве катализатора использован ТМАБ (бромид тетраметиламмония) и определено, что при мольном соотношении октандиол-1,8 и ТМАБ 1:0,25 составляет высокий выход 8-бромоктанола-1 в продуктах реакции. В результате был предложен высоко производительным метод для получения селективного моногалогеналканола из диолов в присутствии ТМАБ.

3. На основе синтезированных 8-цис и 8-трансдодеценилацетата были приготовлены 5 образцов феромонов разного состава и протестированы в Ферганской и Андижанской области. Рекомендована к использованию наиболее оптимальный образец феромона на основе 8-цис и 8-трансдодецил ацетат и додеканол-1 в соотношении 95: 5: 5.

4. Проведенные испытания препаративных форм синтетических феромонов в хозяйствах Ферганской и Андижанской областей показали, что они проявляют высокую аттрактивность к бабочкам *Grapholitha molesta* Busck (Восточная плодожорка) и определено, что максимальный массовый вылет происходит ежегодно с третьей декады июня по первую декаду августа.

5. Показано, что использование нового феромона полученного на основе 8-цис- и 8-трансдодеценилацетата позволяет достичь высокой экономической эффективности (30 млн. сумов из 3000 ловушек).

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES  
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY UZBEKISTAN**

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**YULDASHEV IKBALJAN SHUKURALIEVICH**

**THE SYNTHESIS OF GRAPHOLITHA MOLESTA BUSCK PHEROMONE**

**02.00.03 -Organic chemistry  
02.00.10-Bioorganic chemistry  
(Chemical Sciences)**

**DOCTOR OF PHILOSOPHY IN CHEMISTRY (PhD)  
DISSERTATION ABSTRACT**

**Tashkent – 2021**

**The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of DSc.03/30.12.2019.K.01.03.**

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

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

**Scientific supervisor:**

**Khaitbaev Alisher Khamidovich**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Official opponents:**

**Xoliqov Tursunali**  
Doctor of Chemical Sciences

**Matchanov Olimdjan**  
Doctor of Chemical Sciences, dotsent

**Leading organization:**

**Tashkent Pharmaceutical Institute**

The defense of the dissertation will take place on «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 at \_\_\_\_ o'clock at the meeting of Scientific council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent, University street, 4. Phone: (99871) 227-12-24, fax (998 71) 246-53-21; (998 71)246-02-24, e-mail:(chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registered at the Information and Resource Center of the National university of Uzbekistan (registration number \_\_\_\_). (Address: 100174, University street, 4. Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, Phone: (99871) 227-12-24; fax: (99871) 246-53-21, (99871) 246-02-24.

The abstract of the dissertation has been distributed on «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 year.

Protocol at the register № \_\_\_\_\_ dated «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 year

**Z.A. Smanova**  
Chairman of the Scientific Council for  
awarding of the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Science, Professor

**D.A. Gafurova**  
Scientific Secretary of the Scientific  
for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Science

**A.K. Abdushukurov**  
Deputy Chairman of the Scientific Seminar  
Council for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Science, Professor



## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**The aim of research work** is the development of a method for the synthesis of pheromone *Grapholitha Molesta* Busck and conducting primary field trials.

**As an object of the study** was selected octanediol-1.8, 3.4-dihydropyran, triphenylphosphine, n-butanal, p-TSA, acetic acid (glacial) and acetic acid chloride.

**The scientific novelty of the study** is follows:

for the first time a method was developed for the synthesis of a mixture of 8-cis and 8-trans-dodecenylacetates, which are the main components of the *Grapholitha Molesta* Busck pheromone;

the directions of the reactions of formation of a mixture of 8-cis, and 8-trans-dodecenylacetates and intermediates in the composition of the pheromone *Grapholitha molesta* Busck, as well as the influence of various factors (the ratio of reagents, the nature of the solvent and catalyst, temperature, reaction duration) on the product yield and the conditions of regioselective reactions;

the quantitative ratios of 8-cis and 8-trans dodecenylacetates, which can be used as synthetic pheromones, have been determined for the first time;

it was found that at a molar ratio of 1: 0.25 of tetramethylammonium bromide and octanediol-1.8, a high yield of 8-bromooctanol-1 was observed in the reaction products; as a result, it was determined that the presence of tetramethylammonium bromide leads to a high yield of selective monogaloalkanol.

**Implementation of the research results.** Based on scientific results on the synthesis of the pheromone *Grapholitha molesta* Busck:

pheromone traps based on synthesized substances against *Grapholitha Molesta* Busck have been introduced in horticultural farms in the Fergana and Andijan regions (certificate of the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan dated November 27, 2020, number 02 / 025-4016). As a result of the use of the drug, the degree of damage to peach fruits decreased by 30-40%, which made it possible to save the harvest by 15% compared to the control;

in the research work of the University of Zagreb (Croatia) CIII-SI-0905-01-1920 "Training and research in environmental chemistry and toxicology", the structure data of synthesized 8-cis and 8-trans dodecenylacetates using NMR and GC/MS spectroscopy were used, the ratio of cis and trans isomers in the composition of the pheromone and the reactivity of the reagents (reference from the University of Zagreb, Croatia, dated May 21, 2021). As a result, the synthesis methods made it possible to obtain a mixture of cis and trans isomers in the synthesis of various pheromones.

**The structure and scope of the dissertation.** The dissertation consists of an introduction, three chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 114 pages.

## ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

### Список опубликованных работ

### List of published works

#### I бўлим (I часть; part I)

1. Юлдашев И.Ш., Хаитбоев Х.Х., Бобоев Б.Н., Хаитбаев А.Х. Трифенилфосфин бромидли комплекс туз синтези // ФарДУ Илмий хабарлари. -2018. -№-3. –Б.24-26.
2. Yuldashev I.Sh., Khaitbaev Kh. Babaev B.N., Khaitbaev A.Kh. Synthesis of intermediate product 8-cis, trans-dodeceny acetate // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. -2019. -Vol.6. –P. 9706-9708. (05.00.00. №8).
3. Yuldashev I., Khaitbaev H., Babaev B., Turageldiev Sh., Khaitbaev A. Synthesis Of A Synthetic Pheromone Grapholitha Molesta // International journal of scientific & technology research. -2020. -Vol.9. –P.608-610. (Scopus, IF-0.123).
4. Юлдашев И.Ш., Хаитбоев Х.Х., Бобоев Б.Н., Тўрагелдиев Ш.Ж., Хаитбаев А.Х. 8-цис, транс додеценол-1 ва 8-цис, транс додеценил ацетат синтез қилишда оптимал шароитни аниқлаш // ЎзМУ хабарлари.-2020. -№-3/2. -Б.217-222. (02.00.00; № 12).
5. Юлдашев И.Ш., Хаитбоев Х.Х., Бобоев Б.Н., Хаитбаев А.Х. Grapholitha molesta Busck феромони синтези // ЎзМУ хабарлари.-2021.-№-3/1. -Б.341-345. (02.00.00; № 12).

#### II бўлим (II часть; part II)

6. Юлдашев И.Ш., Хаитбоев Х.Х., Бобоев Б.Н., Хаитбаев А.Х. Шарқ мевахўри феромонини синтез қилиш // “Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривож ва келажаги”. Илмий-амалий конференцияси. Тошкент, 2016 йил, 93 б.
7. Юлдашев И.Ш., Хаитбаев А.Х. Шарқ мевахури феромони // Республика илмий-амалий анжумани материаллари. Фарғона, 28 ноябрь 2017 йил, 136-137 б.
8. Юлдашев И.Ш., Хаитбоев Х.Х., Тилиябаев З.А., Бобоев Б.Н., Хаитбаев А.Х. Оптимизация условий синтеза аналога феромона Восточной плодовой и его аттрактивность // International scientific and practical conference «Science, production, business: Current State and Ways of Innovative Development of the Agrarian Sector Using the Example of the Baiserke-Agro Agricultural Holding», dedicated to the 70th anniversary of the Honored Worker of the Republic of Kazakhstan Dosmukhambetov Temirkhan Mynaidarovich. Kazakhstan. April 4-5, 2019.-С. 168-171.
9. Юлдашев И.Ш., Хаитбоев Х.Х., Сулайманова М.З., Хаитбаев А.Х. Синтез 8-галогеноктанолов из 1,8-октандиола // Биоорганик кимё фани муаммолари IX республика ёш кимёгарлар конференцияси материаллари. Ташкент. 26-27 апрел 2019, 88-89 б.
10. Юлдашев И.Ш., Хаитбоев Х.Х., Бобоев Б.Н., Хаитбаев А.Х. 8-цис, транс додеценонинг тетрагидропиранил эфири синтезини оптималлаштириш // Международной научной конференции «Непрерывное образование в устойчивом развитии: проблемы и решения» Том II. г. Чирчик. Узбекистан.

ЧГПИ. 21-24 май, 2019 г. -С-249-250.

11. Юлдашев И.Ш., Хаитбаев А.Х. Полевые испытания синтезированного феромона *Grapholita molesta* (Busck) // Конференция. Ломоносов. 2019 г. -С.1-2.
12. Юлдашев И.Ш., Хаитбоев Х.Х., Бобоев Б.Н., Хаитбаев А.Х. Синтез промежуточного продукта феромона *Grapholita molesta* // Научный форум: медицина, биология и химия. Москва. 2019 г. №9 (27) -С.26-31.
13. Юлдашев И.Ш., Хаитбоев Х.Х., Бобоев Б.Н., Хаитбаев А.Х. Оптимизация синтеза феромона *Grapholitha molesta* // Симпозиум «химия в народном хозяйстве». Москва, Россия. 12 февраля 2020 г. - С 59-61.
14. Юлдашев И.Ш., Хаитбоев Х.Х., Бобоев Б.Н., Хаитбаев А.Х. 8-цис,транс додеценил ацетат синтезининг оптимал шароити аниқлаш // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжумани. Бухоро. 4-5 декабрь 2020 йил.- С.341-342.
15. Юлдашев И.Ш., Хаитбоев Х.Х., Бобоев Б.Н., Хаитбаев А.Х. *Grapholitha molesta* Busck феромони синтези ва шлатилиши // Ўзбекистон республикаси Олий ва Ўрта махсус таълим вазирлиги Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети профессори, кимё фанлари доктори Акбаров Ҳамдам Икромович таваллудининг 70 йиллиги ҳамда илмий фаолиятининг 45 йиллигига бағишланган “Кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. Тошкент. 4-5-февраль 2021 йил. 327 б.

Автореферат Ўзбекистон Миллий университетининг «ЎзМУ хабарлари»  
журнали таҳририясида 2021 йил \_\_\_\_\_ таҳрирдан ўтказилди.