

**ФАРҒОНА ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ PhD. 27.06.2017.К.05.01 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

АНДИЖОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ТЎЛАКОВ НУРИЛЛА ҚОСИМОВИЧ

**ФЕРРОЦЕНКАРБОН КИСЛОТАНИНГ АЙРИМ ҲОСИЛАЛАРИ
СИНТЕЗИ ВА УЛАРНИ СИНФЛАШ**

02.00.09 – Товарлар кимёси

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

Фарғона – 2018

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)

Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Тўлаков Нурилла Қосимович

Ферроценкарбон кислотанинг айрим ҳосилалари синтези ва уларни
синфлаш 3

Тўлаков Нурилла Қосимович

Синтез некоторых производных ферроценкарбоновой кислоты и их
классификация 21

Tulakov Nurulla Kosimovich

Synthesis of some derivatives of ferrocene carboxylic acid and their
classification..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 42

**ФАРҒОНА ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ PhD.27.06.2017.К.05.01 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

АНДИЖОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ТЎЛАКОВ НУРИЛЛА ҚОСИМОВИЧ

**ФЕРРОЦЕНКАРБОН КИСЛОТАНИНГ АЙРИМ ҲОСИЛАЛАРИ
СИНТЕЗИ ВА УЛАРНИ СИНФЛАШ**

02.00.09 – Товарлар кимёси

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

Фарғона – 2018

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида _____ рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Андижон давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (www.fdu.uz) ва “ZiyoNet” Ахборот таълим порталига (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Асқаров Иброҳим Раҳмонович
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Каримкулов Қурбонқул Мавлонкулович
техника фанлари доктори, профессор

Деҳқонов Раҳматилла Султонович
кимё фанлар номзоди, доцент

Етакчи ташкилот:

Тошкент кимё-технология институти

Диссертация ҳимояси Фарғона давлат университети ҳузуридаги PhD.27.06.2017.K.05.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2018 йил «___» _____ соат ___ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 150100, Фарғона ш., Мураббийлар кўч. 19. Тел.: (99873) 244 44 02, факс : (99873) 244 44 91)

Диссертация билан Фарғона давлат университети Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№__ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 150100, Фарғона ш., Мураббийлар кўч., 19. Тел.: (99873) 244 44 02, факс: (99873) 244 44 91 e-mail: alijon.ibragimov.48@mail.ru).

Диссертация автореферати 2018 йил «___» _____ куни тарқатилди.
(2018 йил «___» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси.)

Хўжаев В.У.

Илмий даража берувчи Илмий кенгаш
раиси, к.ф.д.

Мамажонов Ш.А.

Илмий даража берувчи Илмий кенгаш
илмий котиби, пед.ф.н., доцент.

Абдугафуров И.А.

Илмий даража берувчи Илмий кенгаш
қошидаги Илмий семинар раиси, к.ф.д.

Кириш (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда қишлоқ хўжалиги маҳсулотларига бўлган талаб ортиб бормоқда. Иқлим ўзгариши натижасида экинларни етиштириш борасида бир қатор қийинчиликлар юзага келмоқда. Қишлоқ хўжалигида ўсимликларнинг ўсиши ва ривожланишига ижобий таъсир этувчи биостимуляторлардан самарали фойдаланиш ушбу муаммоларни ҳал этиш имкониятини яратади. Бугунги кун талабларига жавоб бера оладиган янги биологик фаол моддаларни синтез қилиш, уларни амалиётга тадбиқ этиш муҳим вазифалардан бири ҳисобланади.

Дунё мамлакатларида қишлоқ хўжалиги экинларининг ўсиши ва ривожланишига ижобий таъсир этадиган кимёвий бирикмаларни синтез қилиш, уларнинг таъсир доираларини оширишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Бу эса мавжуд хом ашёлардан унумли фойдаланган ҳолда бирикмалар синтезини амалга ошириш лозим эканлигини кўрсатади. Айниқса, таркибида кобальт, марганец, темир, мис, рух каби микроэлементлар тутган бирикмалар асосида биостимуляторларнинг янги турларини синтез қилиш, уларнинг биологик фаоллигини кимёвий ва биологик жиҳатдан ўрганиш муҳим аҳамиятга эга. Шунга кўра, ферроценкарбон кислота асосида қишлоқ хўжалиги экинлари учун янги биологик фаол бирикмалар синтез қилиш ва амалиётга жорий этиш муҳим илмий-амалий аҳамият касб этади.

Республикамизда қишлоқ хўжалигида қўлланиладиган кимёвий препаратлар синтези бўйича кенг кўламли ислохотлар амалга оширилиб, экинлар ҳосилдорлигини оширувчи ва зараркунандаларга қарши курашишда фойдаланиладиган препаратлар яратишга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «таркибий ўзгартиришларни чуқурлаштириш ва қишлоқ хўжалиги ишлаб чиқаришини изчил ривожлантириш, мамлакат озиқ-овқат хавфсизлигини янада мустаҳкамлаш, экологик тоза маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кенгайтириш, аграр секторнинг экспорт салоҳиятини сезиларли даражада ошириш»¹ вазифалари белгилаб берилган. Ушбу вазифалардан келиб чиққан ҳолда, ферроценкарбон кислота асосида биостимуляторларнинг янги авлодини синтез қилиш, уларнинг ташқи иқтисодий фаолият товарлар номенклатураси бўйича тегишли код рақамларини ишлаб чиқишга қаратилган илмий тадқиқот ишларини ташкил этиш муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 12 апрелдаги ПҚ-2884-сон «Ўзкимёсаноат» АЖ бошқарув тузилмасини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарори, ҳамда бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган

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

вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

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

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Ферроцен дастлаб Посон ва Кили томонидан 1951 йилда синтез қилинган. Ферроценга хос бўлган ноёб физик-кимёвий хоссалар кейинчалик олимларни ўзига жалб этиб, АҚШ, Англия, Россия, Япония каби давлатларда чуқур изланишлар олиб борилди.

Россиянинг Элементоорганик бирикмалар кимёси илмий тадқиқот институтида (ИНЭОС) А.Н.Несмеянов, В.А.Сазонова, Н.С.Кочеткова, Ломоносов номидаги Москва давлат университетидан Э.Г.Перевалова, М.Д.Решетова, АҚШда Р.Вудворд, Д.Уайтинг, Англияда Д.Уилкинсон, Германияда Г.Шмитт, С.Озман, Э.Фишер, С.А.Шлөгль, Югославияда М.Лакан, В.Рапис, Японияда Т. Кондо, Италияда С.Калур, С.Тома каби олимлар ферроценнинг турли ҳосилаларини синтез қилдилар.

Ўзбекистонда ферроцен кимёси бўйича А.Ф.Махсумов, И.Р.Асқаров ва бошқа олимлар томонидан диққатга сазовор илмий тадқиқот ишлари амалга оширилган.

Ферроценнинг сувда эрувчан ва ароматик ҳосилалари синтези асосида олинган биологик фаол моддалар ҳақидаги маълумотлар илмий адабиётларда келтирилган, аммо таркибида ферроценкарбон кислота сакловчи ароматик бирикмалар ва уларнинг сувда эрувчан ҳосилалари синтези нисбатан кам ўрганилган бўлиб, улар кимёвий таркиби бўйича товарлар номенклатурасида синфларга ажратилмаган.

Мазкур диссертация иши ферроценкарбон кислотанинг сувда эрувчан ва ароматик ҳосилалари синтезини амалга ошириш, хоссаларини физик-кимёвий усуллар ёрдамида ўрганиш, олинган бирикмалар биостимулятор хоссалари тадқиқ этилган ҳолда кимёвий таркиби асосида синфлашни, ТИФ ТН бўйича тегишли код рақамлари бериш, ферроцен ҳосилалари тутувчи товарлар учун тавсия этилган код рақамларини амалиётга жорий этиш каби муаммоларни ечишга йўналтирилган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Андижон давлат университети илмий тадқиқот ишлари режасининг «Ферроцен ва унинг ҳосилалари асосида синтез қилинган биологик фаол моддалар, уларни кимёвий таркиби асосида синфлаш» йўналиши доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади ацетилферроцен ва ферроценкарбон кислотани олиш усулларини такомиллаштириш, ферроценкарбон кислотанинг айрим биологик фаол ҳосилалари синтези ва уларнинг кимёвий таркиби асосида синфлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

ацетилферроцен олиш усулини такомиллаштириш;
ферроценкарбон кислота олишнинг янги усулини ишлаб чиқиш;
ферроценкарбон кислотани *n*-аминофенол билан diaзотирлаш реакцияси асосида ароматик ҳосилалари синтезини амалга ошириш;

ферроценкарбон кислота ва *o*-карбоксибензоилферроценнинг айрим сувда эрувчан ҳосилаларини синтез қилиш ва уларни ажратиб олиш;

синтез қилинган бирикмаларнинг физик-кимёвий хоссалари, таркиби ва тузилишини таҳлил қилиш;

синтез қилинган бирикмалар орасидан биологик фаоллиги юқори бўлганларини аниқлаш ҳамда биологик фаоллиги исботланган бирикмаларни лаборатория ва дала амалиёти синовларидан ўтказиш;

ферроценкарбон кислота ва ферроценнинг сувда эрувчан ароматик ҳосилаларининг кимёвий таркибига асосланган ҳолда Ҳалқаро иқтисодий муносабатларда қўлланиладиган товар кодларини амалиётда фойдаланиш учун тавсия этиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида ферроцен, ацетилферроцен, ферроценкарбон кислота ва уларнинг сувда эрувчан ҳосилалари олинган.

Тадқиқотнинг предмети ферроценкарбон кислота ҳосилалари асосида биологик фаол моддалар синтезини амалга ошириш ва уларни кимёвий таркиби асосида тегишли синфларга ажратиш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида синтез, анализ, препаратив кимё, хроматография, ИҚ-спектроскопия ва масс-спектрометрия, атом-абсорбцион спектрофотометрия ҳамда биологик фаолликни аниқлаш усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

ацетилферроценни олиш усули такомиллаштирилган;

ферроценкарбон кислота олишнинг янги усули ишлаб чиқилган;

илк бор ферроценкарбон кислотани diaзотирлаш реакцияси асосида 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислота ҳосил бўлиши аниқланган;

ферроценкарбон кислота ва ферроценнинг сувда эрувчан ароматик кислоталари асосида янги биологик фаол бирикмалар синтез қилиниб, ғўза чигитининг унувчанлиги ва униш энергиясига ижобий таъсири исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

ғўза чигитининг униш энергияси, унувчанлиги ва ҳосилдорлигини оширишга ёрдам берувчи “МАКСИТ-1” биостимулятори яратилган;

ферроценкарбон кислота ва ферроценнинг сувда эрувчан ароматик ҳосилаларини кимёвий таркиби асосида синфлаб, уларга янги товар код рақамлари тавсия этилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги синтез қилинган моддалар юпқа қатламли ва колонкали хроматография усуллари ёрдамида ажратиб олиниб, элемент анализи, ИҚ-спектроскопик, масс-спектрометрик ва атом-абсорбцион спектрофотометрик усуллари асосида таркиби ва тузилиши аниқланганлиги, уларнинг биологик

фаолликлари тасдиқланганлиги, илмий тадқиқот ишлари натижалари математик-статистик таҳлил қилинганлиги, олинган натижаларнинг илмий нашрларда эълон қилинганлиги, амалий натижалари ваколатли давлат тузилмалари фаолиятига жорий этилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, ацетилферроценни олиш усули такомиллаштирилган, ферроценкарбон кислота олишнинг янги усули ишлаб чиқилган, ферроценкарбон кислотанинг сувда эрувчан айрим ҳосилалари синтез қилинган, диазотирлаш реакцияси асосида 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислота синтези усули таклиф этилган, синтез қилинган бирикмаларнинг физик-кимёвий кўрсаткичлари, айримларининг биологик фаоллиги тадқиқ этилган.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, ферроценкарбон кислота асосида қишлоқ хўжалиги экинлари учун биостимулятор хоссасига эга янги биологик фаол ҳосилалари синтез қилинган, ферроценкарбон кислотасининг айрим ҳосилалари учун ТИФ ТН бўйича тегишли код рақамлари тавсия қилинган.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Ферроценкарбон кислотанинг айрим ҳосилалари синтези ва уларни синфлаш бўйича олиб борилган илмий тадқиқотлар натижалари асосида:

“Ёўзани ўстирувчи стимулятор” номли ферроценнинг ароматик ҳосилалари асосида синтез қилинган биостимуляторга Ёзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлиги томонидан (№IAP 05099) ихтирога патент берилган. Натижада ёўзани ўстирувчи стимулятор сифатида қўллаш имконини берган;

ферроценкарбон кислота асосида синтез қилинган “МАКСИТ-1” биостимуляторини қўллаш технологияси Андижон вилоятида жами 160 гектардан ортиқ ёўза майдонларига жорий этилган. (Қишлоқ ва сув хўжалиги вазирлигининг 2018 йил 4 апрелдаги № 05/05–50-сон маълумотномаси). Натижада биостимулятор билан ишлов берилган ёўза майдонларида гектаридан қўшимча 4-5,5 ц ҳосил олиш имконини берган;

ташқи иқтисодий фаолият товарлар номенклатураси бўйича ферроценкарбон кислотани сувда эрувчан биологик фаол-стимулятор хоссасига эга ҳосилалари учун 3808939001 код рақами, ферроценнинг сувда эрувчан ароматик ҳосилалари учун 3808939002 код рақами давлат божхона амалиётига жорий қилинган (Ёзбекистон Республикаси Давлат божхона қўмитасининг 2018 йил 06 январдаги 1/16-9-сон маълумотномаси). Натижада ферроценкарбон кислота ва ферроценнинг сувда эрувчан ароматик ҳосилаларини кимёвий таркиби бўйича синфлаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 8 та, жумладан, 2 та халқаро ва 6 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 27 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ёзбекистон

Республикаси Олий аттестация комиссиясининг диссертациялар илмий натижаларини чоп этиш учун тавсия этилган илмий нашрларда 7 та илмий мақола республика ва 1 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, 3 та боб, хулосалар, фойдаланилган адабиётлар рўйхати, 22 та жадвал, 9 та расм, 1 та диаграмма ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 115 бетни ташкил этган.

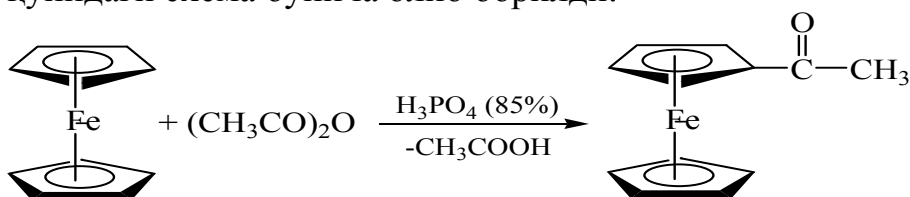
ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

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

Диссертациянинг «**Ферроцен, ацетилферроцен, ферроценнинг кислоталари ва уларнинг ҳосилалари ҳамда товарлар кимёси (адабиётлар таҳлили)**» деб номланган биринчи бобида ферроцен ва ацетилферроцен ва ферроценнинг ароматик ҳосилалари устида олиб борилган илмий тадқиқот ишларининг натижалари, хорижий ва маҳаллий адабиётлар таҳлили ёритиб берилган. Ушбу бирикмаларнинг реакция тенгламалари ва шароитлари, кимёвий хоссалари, ишлатилиш соҳалари ҳамда аҳамияти, товарларни кимёвий таркиби асосида синфлаш, уйғунлашган тизим ҳақида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Ферроцен ва ацетилферроцен асосида ферроценкарбон кислота ҳосилалари синтези ва уларни синфлаш (олинган натижалар муҳокамаси)**» деб номланган иккинчи бобида ацетилферроценни олиниш усулини такомиллаштириш, ферроценкарбон кислота олишнинг янги усулини ишлаб чиқиш, ферроценкарбон кислотани сувда эрувчан ҳосилалари ҳамда о-карбоксібензоилферроценнинг калийли тузи синтези, синтез қилинган бирикмаларнинг айрим физик-кимёвий хоссалари, таркиби ҳамда тузилишини таҳлил қилиш ва уларнинг биостимуляторлик хусусиятларини ўрганиш, биологик фаол бирикмаларни лаборатория ва дала амалиёти синовларидан ўтказиш, ферроценкарбон кислота ва ферроценнинг айрим сувда эрувчан ҳосилалари учун ТИФ ТН бўйича код рақамлари таклиф этиш бўйича олинган натижалар муҳокама қилинди.

Ацетилферроцен синтези. Ферроценнинг сирка ангидриди билан реакцияси қуйидаги схема бўйича олиб борилди:



Ҳосил бўлган аралашмадаги моддалар колонкали хроматография усулида бир-биридан ажратилди. Олинган ацетилферроценнинг унуми 80 % ни ташкил этди. Ацетилферроцен тузилишини ИҚ-спектрнинг 1101, 1005 см⁻¹ даги ютилиш чизиқлари ферроцен қолдиғида алмашинмаган циклопентадиенил ҳалқасига, 1662, 1652 см⁻¹ даги ютилиш чизиқлари ацетил гуруҳдаги >C=O боғга тегишли эканлиги реакция натижасида ацетилферроцен ҳосил бўлганлигини тасдиқлайди

1-жадвал

Ацетилферроценнинг айрим физик-кимёвий кўрсаткичлари

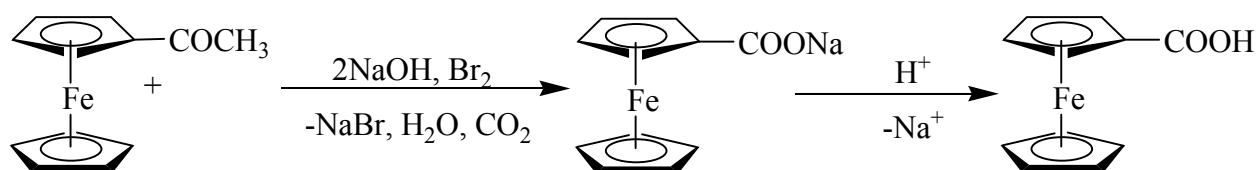
Бирикма	Унум, %	Тс. °С	R _f (система)	ИҚ-спектрда ютилиш соҳаси, см ⁻¹		Топилди, %	Ҳисобланди %
				Fc	>C=O		
FcAc	80	86-87	0,57 (A) 0,44 (B)	1101,1005	1662, 1652	24,56	24,49

Система: ацетон-бензол 3:1 (A), петролей эфир-бензол 1:1 (B).

Ацетилферроцен синтезини амалга ошириш ҳамда реакциялар учун ишлатилган хом ашёлар ва олинган бирикмаларнинг электрон тузилиши аввал квант кимёвий ҳисоблашлар орқали аниқланди. Ҳисоблашлар Gaussian-98W программасининг DFT/B3LYP методи 3-21G базаси бўйича амалга оширилди. Биз ферроценни сирка ангидриди билан олиниш усулини такомиллаштириб, адабиётларда келтирилган усуллардан фарқли ўлароқ, температурани 4-5 °С, вақтни 5 минут ва катализатор миқдорини 1,5 баробарга ошириш натижасида реакция унумини 5% га оширишга эришдик.

Ферроценкарбон кислота синтези. Олинган ферроценкарбон кислотанинг тузилиши ИҚ спектроскопия усули ёрдамида ўрганилди. ИҚ спектрнинг 3378 см⁻¹ соҳасида карбоксил гуруҳлардаги эркин –ОН гуруҳларга хос, 3098 см⁻¹ соҳада эса водород боғлари орқали боғланган –ОН гуруҳига хос ютилиш кузатилди. Шунингдек, спектрнинг 1625, 1393 см⁻¹ соҳаларида карбоксил гуруҳдаги карбонил гуруҳларнинг асимметрик ва симметрик тебранишларига оид ютилиш чизиқлари мавжуд. Спектрнинг 1105 ва 1000 см⁻¹ соҳаларида ютилишлар, ферроцен молекуласининг фақат биргина ҳалқасида ўринбосар мавжудлигини кўрсатади.

Реакция схемаси қуйидагича:



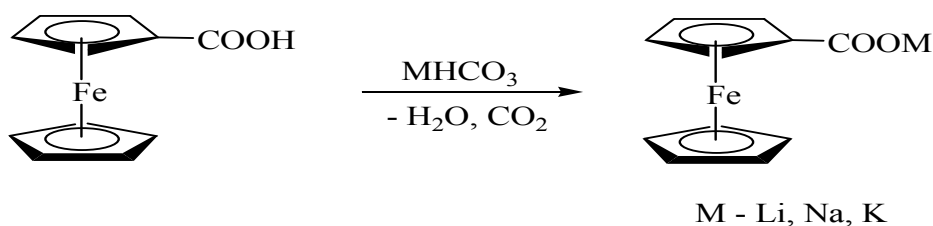
**Ферроценкарбон кислотанинг айрим физик-кимёвий
кўрсаткичлари**

Бирикма	Унуми, %	Тс. °С	ИҚ-спектр, см ⁻¹		Топилди, %	Ҳисобланди, %
			Fe	Бошқа частоталар (ν)	Fe	Fe
FeCOOH	80	208-210	1105,1000	3378, 3098(-OH), 1625(-COO ⁻), 1393(-COO ⁻)	24,28	23,96

Ферроценкарбон кислотани янги такомиллаштирилган усулда синтез қилишнинг афзаллиги адабиётларда келтирилган усулларга нисбатан кам вақт сарфланиши ва маҳсулот унуми 1,5 баробар оширилиши билан изоҳланади.

Ферроценкарбон кислотанинг сувда эрувчан тузлари.

Ферроценкарбон кислотанинг сувда эрувчан Li, Na, K тузлари бир неча хил усуллар ёрдамида синтез қилинди. Биз ферроценкарбон кислотани Li, Na ва K гидрокарбонат тузлари эритмаларида эритиш йўли билан тегишли тузлар олишга эришдик:



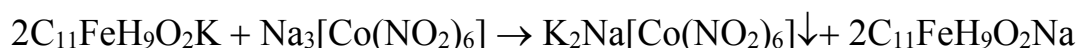
Калий ферроценилкарбоксилатнинг ИҚ спектрида 1106 ва 1003 см⁻¹ соҳаларда ютилишлар чизиклари мавжуд бўлиб, бу ферроцен молекуласининг фақат биргина ҳалқасида ўринбосар мавжудлигини кўрсатади. Ферроценкарбон кислотасидаги каби қатор ютилишлар кузатилди ва шу билан бирга 1655, 1563 см⁻¹ соҳаларда карбоксил гуруҳидаги карбонил гуруҳига хос ютилишлар кузатилди. Бундан келиб чиқиб, молекулада –COO⁻ гуруҳи мавжуд деган хулосага келдик. Литий ва натрий ферроценилкарбоксилатнинг ИҚ спектри айрим ютилиш чизиклари тўғрисида маълумотлар 3-жадвалда келтирилган.

Ферроценкарбон кислотасининг калийли тузи ўсимлик танасида темир микроэлементи камайиб кетиши натижасида келиб чиқиши мумкин бўлган “Хлороз” касаллигининг олдини олиш, уруғнинг эртароқ униб чиқиши ва ҳосил эрта пишиб етилиши ва юқори ҳосил олинишга хизмат қилиши мумкин.

Ферроценкарбон кислотасининг литийли, натрийли ва калийли тузларининг айрим физик-кимёвий кўрсаткичлари

Бирикма	Унум, %	Тс. °С	ИҚ-спектрада ютилиш соҳаси, см ⁻¹		Топилди, %	Ҳисобланди, %
			Fc	ν (-COO ⁻)		
FcCOOLi	82	274-275	1105, 1000	1650, 1582	24,87	23,67
FcCOONa	88	281-282	1108, 1002	1649, 1530	22,78	22,16
FcCOOK	89	284-285	1105, 1003	1655, 1563	21,65	20,83

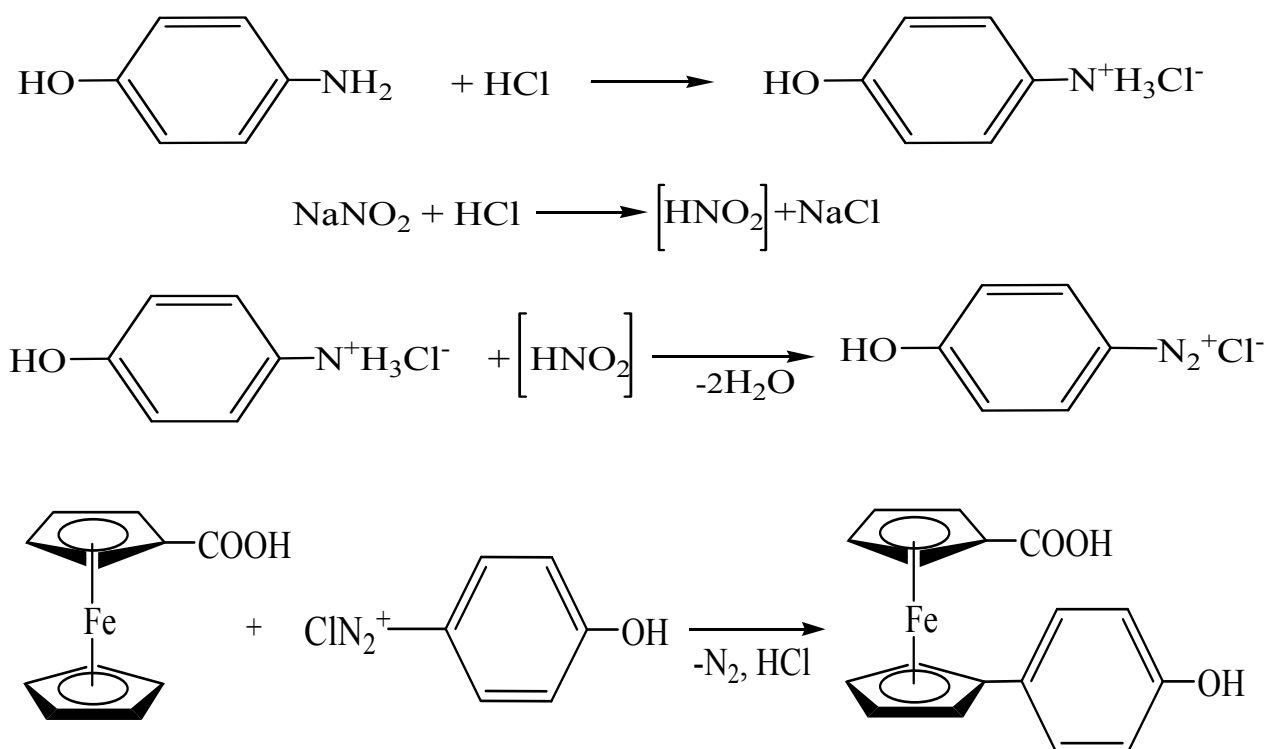
Олинган тузнинг таркибида калийнинг мавжудлиги натрий гексанитритокобальтатдан фойдаланиб аниқланди.



1'-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислота синтези. Ферроцен кар-бон кислотани *n*-аминофенол ёрдамида ариллаш реакцияси сувли ва турли хил эритувчилардан иборат муҳитда диазотирлаш усули билан амалга оширилди. Тажрибаларда 1'-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислота унумига ижобий таъсир кўрсатувчи эритувчилар диэтилэфир ва этилацетат эканлиги аниқланди. 1'-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислота унумига органик эритувчилар таъсири куйидаги қатор бўйича камайиб бориши кузатилди.

Диэтил эфир>этилацетат>хлороформ>петролей эфир> бензол > гексан >гептан

Олинган натижаларга кўра реакция куйидаги схема бўйича боради деб ҳисоблаймиз:



Модданинг эрувчанлиги ўрганилганда қуйидаги тартибда эканлиги аниқланди.

Ацетон>хлороформ>диоксан>диэтилэфир>этилспирт>гептан>гексан.

Реакция маҳсулотининг индивидуаллиги юпка қатламли хроматография усули билан текширилди. 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислота ИҚ спектрнинг 1159 ва 1030 см⁻¹ соҳаларидаги ютилиш чизиқлари гетероаннуляр диалмашинган ферроценил гуруҳига мансуб, 3426 см⁻¹ даги кучсиз ютилиш чизиғи димер ҳолатидаги –ОН гуруҳларга хос, 2625, 2880 см⁻¹ соҳалардаги ютилиш чизиқлари карбоксил гуруҳнинг –ОН гуруҳига тегишли, спектрнинг 834 см⁻¹ соҳасида 1,4-диалмашинган бензол ҳалқасининг деформацион тебранишларига хос ютилиш чизиғи, шунингдек, 1655 см⁻¹ соҳасида –COOH нинг >C=O гуруҳи тебранишларига тегишли ютилиш чизиқлари мавжудлигидан далолат беради

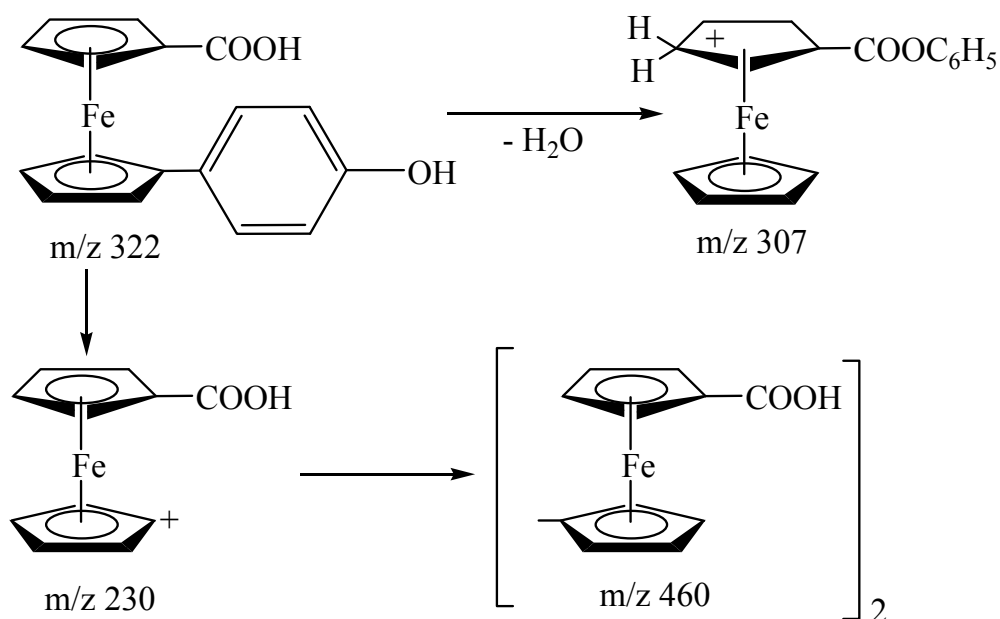
4-жадвал

1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислотанинг айрим физик-кимёвий кўрсаткичлари

Бирикма	Унум, %	Тс. °С	R _f (система)	ИҚ-спектрада ютилиш соҳаси, см ⁻¹		Топилди, %	Ҳисобланди, %
				Fe	Бошқа частоталар		
C ₁₇ H ₁₄ FeO ₃	60	204-205	0,35(A), 0,52(B)	1159, 1030	3426 (-OH), 2880, 2625 (-OH) 1655 (>C=O), 834 (-C ₆ H ₄)	18,54	17,34

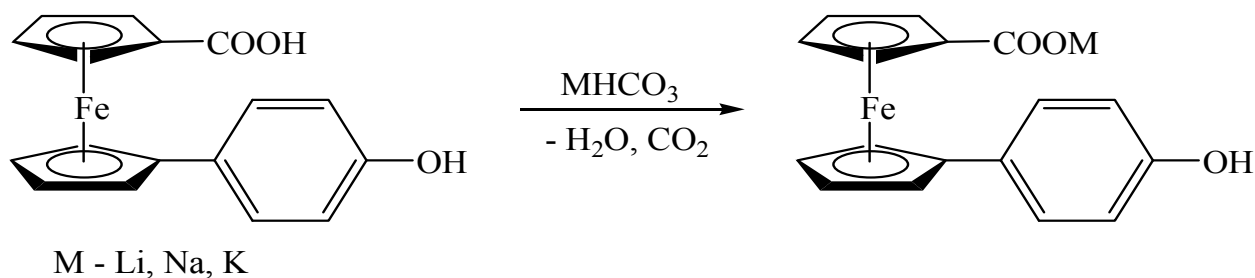
Система: диоксан-этил спирт 2:1 (A), хлороформ-гептан 1:3 (B).

Олинган ИҚ-спектр маълумотлари масс-спектрометрия таҳлили натижалари билан ҳам тасдиқланади. Масс-спектрада ҳосил бўлган ионларнинг тузилиши ва уларнинг *m/z* қийматлари қуйидаги схемада келтирилган.



1`-(*n*-оксифенил)-ферроценкарбон кислотанинг Li, Na, K тузлари синтези. Синтез қилинган 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислотаси сувда жуда кам эрувчан моддадир. Унинг Li, Na ва K ли моно – ва диалмашинган ҳосилалари сувда яхши эрийди. Моноалмашинган тузларни олиш учун дастлаб олинган 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислотасига металлларнинг гидрокарбонат тузлари билан ўзаро таъсир эттирилди. Реакциялар сувли мухитда, реагентлар нисбати 1:1 бўлган ҳолатда 20-30 °С да қиздириш билан олиб борилди. Реакция маҳсулотлари реакция аралашманинг 10-20 °С гача совиши жараёнида ёки ацетон устига қуйиш орқали чўкмага туширилди. Олинган моддалар орасида энг юқори унум натрийли ҳосилда кузатилди (5-жадвал).

Синтез қуйидаги схема бўйича олиб борилди:



1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислотанинг литийли тузи ИҚ спектрнинг 1191 ва 1027 см⁻¹ соҳаларидаги ютилиш чизиқлари гетероаннуляр диалмашинган ферроценил гуруҳига мансуб, 3418 см⁻¹ даги кучсиз ютилиш чизиғи димер ҳолатидаги –ОН гуруҳларга хос, спектрнинг 816 см⁻¹ соҳасида 1,4-алмашинган бензол ҳалқасининг деформацион тебранишларига хос ютилиш чизиғи, шунингдек, 1561 см⁻¹ соҳасида –COO⁻ нинг карбонил гуруҳи тебранишларига тегишли ютилиш чизиқлари мавжудлигидан далолат беради.

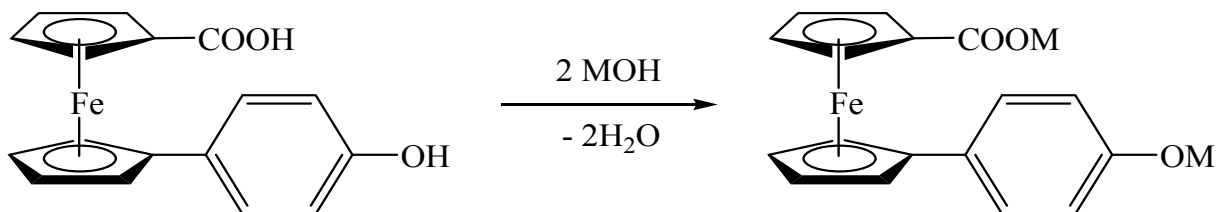
5-жадвал

1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислотанинг бир алмашинган литийли, натрийли ва калийли тузларининг айрим физик-кимёвий кўрсаткичлари

Бирикма	Унум, %	Тс. °С	ИҚ-спектрада ютилиш соҳаси, см ⁻¹		Топилди, %	Ҳисобланди, %
			Fc	Бошқа частоталар		
C ₁₇ H ₁₃ FeLiO ₃	79	279-280	1191, 1027	3418(-ОН), 1561(>C=O), 816 (-C ₆ H ₄)	17,94	17,02
C ₁₇ H ₁₃ FeNaO ₃	82	284-285	1186, 1025	3412(-ОН), 1655(>C=O), 814 (-C ₆ H ₄)	17,54	16,23
C ₁₇ H ₁₃ FeKO ₃	80,5	289-290	1125, 1025	3370(-ОН), 1635(>C=O), 817 (-C ₆ H ₄)	16,34	15,50

1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислотани сувда эрувчан диалмашинган Li, Na, K тузларини олиш учун кислотага тегишли ишқор эритмалари таъсир эттирилиб синтез қилинди. Реакциялар сувли муҳитда, реагентлар нисбати 1:2 бўлган ҳолатда 70-80 °С да қиздириш билан олиб борилди. Реакция маҳсулотлари реакция аралашманинг 20-25 °С гача совиши жараёнида ёки ацетон устига қуйиш орқали чўкмага туширилди. Олинган моддалардан энг юқори унум билан натрийли туз ҳосил бўлди (6- жадвал).

Умумий тарзда синтез қуйидаги схема бўйича олиб борилди.



M - Li, Na, K

6-жадвал

1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислотанинг икки алмашинган литийли, натрийли ва калийли тузларининг айрим физик-кимёвий кўрсаткичлари

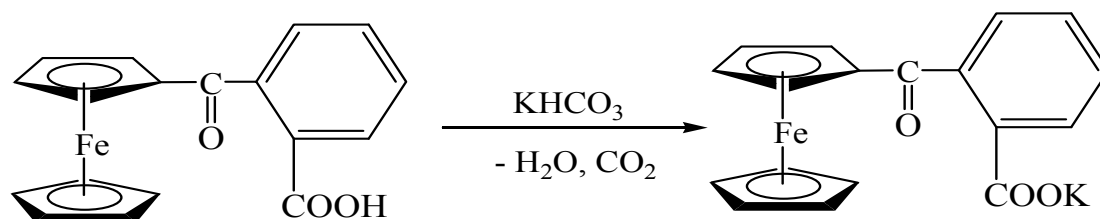
Бирикма	Унум, %	Тс. °С	ИҚ-спектрда ютилиш соҳаси, см ⁻¹		Топилди, %	Ҳисобланди, %
			Fc	Бошқа частоталар		
C ₁₇ H ₁₂ FeLi ₂ O ₃	80	>300	1155, 1047	1590, 1560 (>C=O, -COO ⁻)	17,08	16,72
C ₁₇ H ₁₂ FeNa ₂ O ₃	86	>300	1142, 1033	1600, 1550 (>C=O, -COO ⁻)	15,74	15,25
C ₁₇ H ₁₂ FeK ₂ O ₃	85	>300	1130, 1031	1600, 1590 (>C=O, -COO ⁻)	15,04	14,02

Олинган кислоталарни ацидиметрик титрлаш. Ферроценкарбон ва 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислоталарнинг эквивалент массалари кислота-асосли титрлаш йўли билан аниқланди. Текширилаётган кислоталар сувда ёмон эриганлиги учун титрлаш спирт муҳитида ўтказилди. Титрлаш учун 0,2 н ли HCl эритмасида стандартланган LiOH, NaOH, KOH ларнинг спиртдаги эритмаларидан фойдаланилди. Титрлашнинг эквивалент нуқтаси ферроценкарбон кислотада рН=9,5 га, 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислотада рН=9,3 ва рН=10,7 га тенг бўлди.

Ферроценкарбон ва 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислоталарнинг тажрибада топилган эквивалент массалари уларнинг ҳисобланган эквивалент массаларига (229,932 г/эқв ва 160,836 г/эқв мос равишда) яқин эканлигини кўрсатди.

Титрлаш хатолиги ферроценкарбон кислота учун 1,5 % ни, 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислота учун 1,08 % дан ошмайди.

***o*-Карбоксибензоил ферроценнинг калийли тузи синтези.** Реакция куйидаги схема бўйича олиб борилди.



ИҚ-спектрда 1686, 1660 cm^{-1} соҳасида карбонил гуруҳ валент тебранишга хос иккита интенсив чизиқ мавжуд. Бундан биринчиси бензоил гуруҳ кетони, иккинчиси эса карбоксил гуруҳ карбонилига тегишли. 1105 ва 1005 cm^{-1} соҳада ютилиш чизиқлари молекулада алмашинмаган циклопентадиенил халқаси мавжудлигидан далолат беради.

Синтез қилинган бирикмаларнинг биологик фаоллиги лаборатория шароитида Андижон давлат университети “Товарлар кимёси” илмий тадқиқот лабораториясида (7-жадвал) Калининвич усулида, Андижон вилояти “Давуруғназоратмаркази”да (8-жадвал) лаборатория синовларидан ўтказилди.

o-Карбоксибензоилферроценнинг калийли тузи, ферроценкарбон ва 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислоталарнинг сувда эрувчан литийли, натрийли, калийли тузлари орасидан биостимуляторлик хоссасини намоён қилиши мумкин бўлганларини ажратиб олиш учун моддаларнинг 0,01; 0,001 ва 0,0001 фоизли сувли эритмаларидан фойдаланилди. Чигитнинг униш энергиясига ва унувчанлигига эритмаларнинг таъсири лаборатория шароитида текширилди. Эталон сифатида Россияда ишлаб чиқарилган МИВАЛ ва қахрабо кислоталарининг 0,0001 фоизли эритмалари ва назорат учун дистилланган сувга таққослаб ўрганилди. Ҳар бир эритманинг биологик фаоллигини акс эттирувчи ўртача натижа 5 та (100 донадан чигит) параллел тажрибалар асосида олинди. Экспериментнинг стандарт четланиши ва 95 фоизли ишонччилик чегарасидаги тасодифий хатоси энг кичик квадратлар усулида баҳоланди.

7-жадвалдаги маълумотларга қараганда, *o*-карбоксибензоилферроценнинг калийли тузининг 0,001 % ли эритмаси, ферроценкарбон кислотанинг калийли тузининг 0,0001 % ли эритмаси қолган препаратларга нисбатан биостимуляторлик хоссасини кучлироқ намоён этганлиги маълум бўлди. Ушбу моддалар МАКСИТ ҳамда МАКСИТ-1 шифри остида номланди

МАКСИТ деб номи берилган *o*-карбоксибензоилферроценнинг калийли тузига №IAP 05099 “Ўзани ўстирувчи стимулятор” номли патент олинган.

МАКСИТ-1 препаратининг 0,0001 % ли сувли эритмаси қолган препаратларнинг худди шундай фоизли эритмаларига нисбатан биостимуляторлик хоссасини намоён этди.

Синтез қилинган бирикмаларнинг биологик фаоллигини лаборатория шароитида ўрганиш натижалари

Вариант№	Препарат номи	Эритма концентратсияси, %	Униш энергияси, %				Ўртача қиймат	Унувчанлик, %			
			Ўртача қиймат	Четланиш				Ўртача қиймат	Четланиш		
				Назоратга нисбаган	Эталон-1 га нисбаган	Эталон-2 га нисбаган			Назоратга нисбаган	Эталон-1 га нисбаган	Эталон-2 га нисбаган
1.	FcCOOLi	0,01	80±1,9	+2	-4	-2	88±1,8	+2	-2	-1	
		0,001	83±1,8	+5	-1	+1	91±1,9	+5	+1	+2	
		0,0001	82±2,2	+4	-2	0	89±2,1	+3	-1	0	
2.	FcCOONa	0,01	82±2,2	+4	-2	0	89±1,8	+3	-1	0	
		0,001	83±2,1	+5	-1	+1	90±2,2	+4	0	+1	
		0,0001	84±2,2	+6	0	+2	91±1,9	+5	+1	+2	
3.	FcCOOK	0,01	84±2,3	+6	0	+2	90±1,8	+4	0	+1	
		0,001	85±2,2	+7	+1	+3	91±2,2	+5	+1	+2	
		0,0001	90±2,1	+12	+6	+8	96±1,8	+10	+6	+7	
4.	Г ⁻ (<i>n</i> -оксифенил) FcCOOLi	0,01	84±2,0	+6	0	+2	90±2,1	+4	0	+1	
		0,001	83±2,2	+5	-1	+1	89±1,8	+3	-1	0	
		0,0001	82±2,0	+4	-2	0	88±2,2	+2	-2	-1	
5.	Г ⁻ (<i>n</i> -оксифенил) FcCOONa	0,01	83±2,3	+5	-1	+1	90±1,9	+4	0	+1	
		0,001	84±2,4	+6	0	+2	91±2,2	+5	+1	+2	
		0,0001	86±1,9	+8	+2	+4	92±1,9	+6	+2	+3	
6.	Г ⁻ (<i>n</i> -оксифенил) FcCOOK	0,01	85±2,0	+7	+1	+3	91±2,1	+5	+1	+2	
		0,001	86±2,2	+8	+2	+4	93±2,2	+7	+3	+4	
		0,0001	87±2,1	+9	+3	+5	93±1,9	+7	+3	+4	
7.	о-Карбокси бензоил ферроценил калий	0,01	84±2,4	+6	0	+2	90±1,9	+4	0	+1	
		0,001	86±2	+8	+2	+4	97±1,8	+11	+7	+8	
		0,0001	88±2,1	+10	+4	+6	92±2,0	+6	+2	+3	
8.	Г ⁻ (<i>n</i> -оксифенил) FcCOOLi ₂	0,01	85±2,0	+7	+1	+3	91±2,0	+5	+1	+2	
		0,001	84±2,3	+6	0	+2	90±1,9	+4	0	+1	
		0,0001	83±2,1	+5	-1	+1	89±2,1	+3	-1	0	
9.	Г ⁻ (<i>n</i> -оксифенил) FcCOONa ₂	0,01	84±2,2	+6	0	+2	91±2,0	+5	+1	+2	
		0,001	85±2,5	+7	+1	+3	92±2,3	+6	+2	+3	
		0,0001	87±2,0	+9	+3	+5	93±1,8	+7	+3	+4	
10.	Г ⁻ (<i>n</i> -оксифенил) FcCOOK ₂	0,01	86±2,1	+7	+2	+4	92±2,2	+6	+2	+3	
		0,001	87±2,0	+8	+3	+5	93±2,1	+7	+3	+4	
		0,0001	88±2,3	+10	+4	+6	94±2,0	+8	+4	+5	
11.	МИВАЛ (эталон-1)	0,0001	84±2,1	+6	0	+2	90±2,0	+4	0	+1	
12.	Қахрабо кислота (эталон-2)	0,0001	82±2,3	+4	-2	0	89±2,1	+3	-1	0	
13.	Назорат – Н ₂ О	-	78±2,4	0	-6	-4	86±2,2	0	-4	-3	

Препаратни ҳозирги кунда амалиётда қўлланиб келинаётган биостимуляторлар, Россияда ишлаб чиқилган “МИВАЛ”, Ўзбекистонда

ишлаб чиқилган “Ферростимулятор-1”, “Ферростимулятор-2”, “П-4” ва “АДУМАХ” биостимуляторлари билан таққосланди. Таққослаш учун олинган ва биостимуляторлик хоссаси текширилаётган МАКСИТ-1 препаратининг 0,0001 % ли сувли эритмалари тайёрланди. Уруғ намуналари олиш ва уни экиш сифатларини аниқлаш О’зДSt1128:2006 давлат стандарти талаблари бўйича бажарилди. Олинган натижалар 8-жадвалда келтирилган.

8-жадвал

Биологик фаол бирикмаларнинг уруғ унишига таъсири

№	Препаратлар номи	Эритма концен трацияси, %	Чигит сони	Сифат кўрсаткичлари			
				Униш энергияси %		Унувчанлик %	
				Тукли	Туксиз	Тукли	Туксиз
1.	Ферростимулятор-1	0,0001	100	85	87	91	92
2.	Ферростимулятор-2	0,0001	100	86	86	92	93
3.	АДУМАХ	0,0001	100	87	88	93	93
4.	П-4	0,0001	100	88	87	92	93
5.	МИВАЛ	0,0001	100	86	86	91	92
6.	МАКСИТ-1	0,0001	100	89	90	96	96
7.	Назорат – Н ₂ О	-	100	84	86	90	91

(Тажриба хатолиги ±2 % дан ошмайди).

Жадвалда келтирилган маълумотларга кўра, МАКСИТ-1 препаратининг биостимуляторлик фаоллиги энг юқори эканлиги маълум бўлди.

Лаборатория шароитида бошқа биостимуляторларга нисбатан юқори унувчанликка эга бўлган МАКСИТ-1 препаратининг 0,0001% ли эритмаси дала амалиёти синовларидан ўтказилди. Тажрибалар Андижон вилоятининг Марҳамат туманидаги “Садоқат рамзи”, “Ойдин йўл”, Булоқбоши туманидаги “Эргаш омад ҳосили”, Улуғнор туманидаги “Собитхон Ота” фермер хўжаликлари пахта майдонларида 2013-2016 йиллар давомида синовлардан ўтказилди. Олинган натижалар 9-жадвалда келтирилган.

9-жадвал

Андижон вилояти фермер хўжаликларида 2013-2016 йилларда ўтказилган тажрибалар асосида олинган ўртача натижалар

№	Вариантлар	Чигит ларнинг униб чиқиши %	Кўчат қалинлиги, минг/га	Кўсак лар сони, дона	Очилган кўсаклар сони, дона	Бир дона кўсакдаги пахта вазни, г	Ўртача ҳосилдорлик ц/га	
1.	МАКСИТ-1	96	93,3	12,5	5,5	3,20995	37,6	
2.	НАЗОРАТ(сув)	92	92,3	11,2	3,7	3,0908	32,1	
3	МИВАЛ (эталон)	94	93	11,7	4,0	3,1119	33,8	
4.	Фа рк	Назоратга	+4	+1	+1,3	+1,8	+0,11915	+5,5
		Эталонга	+2	+0,3	0,8	1,5	0,09805	3,8

(Тажриба хатолиги ±2,5 % дан ошмайди).

Андижон вилоятида 160 гектар гўза майдонларида МАКСИТ-1 биостимулятори қўлланилганда, иқтисодий самарадорлик ҳар бир гектар майдондан 612500 сўм, жами 98 000 000 сўм фойда олинди.

Жуда кўп товарларнинг ТИФ ТН кодлари тўғри белгиланишида мезон кўрсаткичи сифатида товарларнинг кимёвий таркиби асос қилинган.

Ўзбекистонлик олимлар томонидан таклиф этилган “Товарлар кимёси” фани товарлар кимёсининг жадал суръатлар билан ривожланишига сабаб бўлди.

Бугунги кунда бу фан бўйича дунёнинг бир қатор мамлакатларида кенг қамровли тадқиқот ишлари олиб борилаётгани товарлар учун уларнинг кимёвий таркиби асосида тегишли товар кодларини тўғри белгилаш иқтисодий муносабатларда юзага келаётган кўплаб муаммоларни ҳал қилишга хизмат қилмоқда.

Маълумки, ферроцен ҳосилаларининг сони кун сайин ортиб, ушбу бирикмалар турли хил мақсадларда фойдаланиб келинмоқда. Жумладан ферроценкарбон кислотанинг кўплаб ҳосилалари синтез қилинган ва амалда қўллашга тавсия этилган бўлиб, ҳозирги кунда уларни кимёвий таркиби асосида синфлаш, ТИФ ТН бўйича тегишли код рақамлари бериш, ферроцен ҳосилалари тутувчи товарлар учун тавсия этилган код рақамларини амалиётга жорий этиш фан доирасида муҳим вазифалардан бири бўлиб қолмоқда.

Синтез қилиб олинган сувда эрувчан ферроценкарбон кислотанинг ҳосилаларини кимёвий таркиби асосида синфлаб, уларга ТИФ ТН бўйича код рақамлари берилиши мақсадга мувофиқдир. Таклиф этилаётган ТИФ ТН код рақамлари 10-жадвалда келтирилган.

10-жадвал

Ўстирувчи моддаларнинг амалда қўлланилаётган ва таклиф этилаётган ТИФ ТН код рақамлари

Амалда қўлланилаётган ТИФ ТН код рақамлари		Таклиф этилаётган ТИФ ТН код рақамлари	
ТИФ ТН коди	Позицияга изоҳ	ТИФ ТН коди	Позицияга изоҳ
3808 93	— — гербидцидлар, ўсимликларнинг ўсишини тўхтатувчи ва ўстирувчи воситалар	3808 93	— —
3808 93 900 0	— — — ўстирувчи воситалар	3808 93 900 0	— — — ўстирувчи воситалар
		3808 93 900 1	— — — — ферроценкарбон кислотанинг сувда эрувчан ҳосилалари
		3808 93 900 2	— — — — ферроценнинг сувда эрувчан ароматик ҳосилалари
		3808 93 900 9	— — — — бошқалар

Диссертациянинг «Кимёвий бирикмалар синтези ва биологик фаоллигини ўрганиш (экспериментал қисм)» деб номланган учинчи бобида ацетилферроцен ва ферроценкарбон кислотани, ферроценкарбон кислотанинг сувда эрувчан, 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислотани ва унинг моно ва диалмашинган, *o*-карбоксибензоилферроценнинг калийли сувда эрувчан ҳосилалари олиниш усуллари, синтез қилинган кислоталар миқдорини ацидиметрик титрлаш йўли билан аниқлаш, ажратиб олинган бирикмаларнинг айрим физик-кимёвий хоссалари аниқланган. Синтез қилинган бирикмаларнинг биологик фаоллигини ўрганиш, МАКСИТ-1 нинг биостимуляторлик фаоллигини ихтисослашган лабораторияда синовдан ўтказиш, фермер хўжаликлари пахта майдонларида ўтказилган дала амалиёти тажрибалари баёни келтирилган.

ХУЛОСАЛАР

“Ферроценкарбон кислотанинг айрим ҳосилалари синтези ва уларни синфлаш” мавзусидаги диссертация бўйича амалга оширилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосаларга келинди:

1. Ацетилферроценни олиниш усули такомиллаштирилиб, температурани 4-5°C, вақтни 5 минут ва катализатор миқдорини 1,5 баробарга ошириш натижасида реакция унумини ўртача 5% га оширишга эришилади.

2. Ферроценкарбон кислота синтез қилишнинг янги усули ишлаб чиқилди, натижада маҳсулот унумини 1,5 баробар оширишга эришилади.

3. Ферроценкарбон кислотани *n*-аминофенол билан диазотирлаш реакцияси орқали 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислота синтез қилинди ва унинг тузилиши физик-кимёвий усуллар ёрдамида исботланди.

4. Ферроценкарбон кислота асосида 8 та янги модда синтез қилинди. Олинган моддаларнинг таркиби ва тузилиши таҳлил қилинди, моддаларнинг физик-кимёвий хоссалари препаратив анализ усуллари ёрдамида тавсиф этилди.

5. “МАКСИТ-1” биостимулятори ишлаб чиқилди. Ушбу биостимуляторни қўллаш технологияси 2013-2016 йиллар давомида Андижон вилоятида амалиётда жами 160 гектардан ортиқ ғўза майдонларида дала синовларидан ўтказилиб ҳосилдорликни ўртача 4-5,5 ц оширишга эришилди. Бу технологияларни оммалаштириш тавсия этилди.

6. МАКСИТ-1 биостимуляторини амалиётда қўллаб, ҳар гектар майдондан 612500 сўм, жами 98 000 000 сўм фойда олинади.

7. Синтез қилинган ферроценкарбон кислотанинг ҳосилаларини кимёвий таркиби асосида синфлаб, уларга ТИФ ТН бўйича ферроценкарбон кислотани сувда эрувчан ҳосилалари учун 3808939001 код рақами, ферроценнинг сувда эрувчан ароматик ҳосилалари учун 3808939002 код рақамлари тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
PhD.27.06.2017.К.05.01 ПРИ ФЕРГАНСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ**

АНДИЖАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ТУЛАКОВ НУРИЛЛА КАСИМОВИЧ

**СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ**

02.00.09 – Химия товаров

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

Фергана – 2018

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером _____

Диссертация выполнена в Андижанском государственном университете.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекском, русском, английском (резюме)) размещён на веб-странице Научного совета по адресу (www.fdu.uz) и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziynet.uz.

Научный руководитель:

Аскарлов Иброхим Рахмонович
Доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Каримкулов Курбонкул Мавлонкулович
Доктор технических наук, профессор

Дехконов Рахматилла Султанович
Кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация:

Ташкентский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится « _____ » _____ 2018 года в ____ часов. на заседании Научного совета PhD.27.06.2017.K.05.01 при Ферганском государственном университете. (Адрес: 150100, г. Фергана, ул. Мураббийлар, 19. Тел.: (99873) 244 44 02, факс: (99873) 244 44 91)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ферганского государственного университета (регистрационный номер № _____). (Адрес: 150100, г. Фергана, ул. Мураббийлар, 19. Тел.: (99873) 244 44 02, факс: (99873) 244 44 91), alijon.ibragimov.48@mail.ru).

Автореферат диссертации разослан: « _____ » _____ 2018 года.
(№ реестра протокола рассылки _____ от « _____ » _____ 2018 года.)

Худжаев В.У.

Председатель Научного совета,
по присуждению ученых степеней,
д.х.н.

Мамажонов. Ш.А.

Ученый секретарь Научного совета
по присуждению ученых степеней,
к.пед.н., доцент

Абдугафуров И.А.

Председатель Научного семинара при научном
совете по присуждению научных степеней,
д.х.н.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире растет потребность к продукциям сельского хозяйства. В результате климатических изменений возникают ряд трудностей в выращивании посевов. Эффективное использование в сельском хозяйстве биостимуляторов благоприятно влияющих на рост и развитие растений даст возможности решения данных проблем. В настоящее время синтез новых биологически активных веществ, отвечающих современным требованиям и их внедрение в практику является одним из актуальных проблем.

В мире особое внимание уделяется синтезированию химических соединений, благоприятно влияющих на рост и развитие сельскохозяйственных растений, расширению их сферы действия. Это показывает необходимость проведения синтеза соединений, используя доступное сырье. Особенно, синтез новых биостимуляторов на основе соединений, содержащих в своем составе кобальт, марганец, железо, медь, цинк и другие микроэлементы, изучение их биологической активности с химической и биологической сторон имеет важное значение. Исходя из этого, синтез и внедрение в практику новых биологически активных соединений для сельскохозяйственных растений на основе ферроценкарбоновой кислоты имеет важное научное и практическое значение.

В нашей Республике проведены широкие исследования по синтезу химических препаратов, применяемых в сельском хозяйстве, уделяется особое внимание созданию препаратов, повышающих урожайность и используемых в борьбе с вредителями растений. В Стратегии развития Республики Узбекистан отмечены задачи «углубления структурных изменений и последовательного развития сельскохозяйственного производства, дальнейшего укрепления продовольственной безопасности страны, расширение производства экологически чистой продукции, существенного увеличения экспортного потенциала аграрного сектора». Исходя из этих задач, синтезирование нового поколения биостимуляторов на основе ферроценкарбоновой кислоты, организация научно-исследовательских работ, направленных на разработку новых товарных кодов для этих биостимуляторов по товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности, имеет важное значение.

Данная диссертационная работа в определенной степени служит выполнению поставленных задач в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 17 февраля 2017 года «Об утверждении Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан, в Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-2884 «О мерах развития структуры управления АО Узкимёсаноат» от 12 апреля 2017 года и в других нормативно-правовых документах.

¹Указ Президента Республики Узбекистан №4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля 2017 года.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Ферроцен впервые синтезирован П.Посоном и Т.Кили в 1951 году. В дальнейшем, ученых привлекли уникальные физико-химические свойства ферроцена, и в таких странах как США, Великобритания, Россия, Германия, Япония проведены всесторонние исследования. Такие ученые, как А.Н.Несмеянов, В.А.Сазонова, Н.С.Кочеткова, Р.Б.Материкова, Э.Г.Перевалова, А.М.Полякова, К.И.Грандберг, М.Д.Решетова, Д.Н.Курсанов, В.И.Сеткина в Институте химии элементоорганических соединений (ИНЭОС) АН России, Р.Б.Вудворд, Д.Уайтинг в США, Д.Уилкинсон в Великобритании, Г.Шмитт, С.Озман, Э.Фишер, С.А.Шлэгль в Германии, М.Лакан и В.Рапис в бывшей Югославии, Т.Кондо в Японии, С.Калур, С.Тома в Италии синтезировали различные производные ферроцена.

В Узбекистане по химии ферроцена проведены научные исследования, требующие внимания, учёными А.Г.Махсумовым, И.Р.Аскарковым и другими.

В научной литературе приведены результаты работ по получению биологически активных веществ, внедрению биостимуляторных свойств полученных веществ на основе водорастворимых и ароматических производных ферроцена, однако ароматические соединения, содержащие ферроценкарбоновую кислоту, и синтез их водорастворимых производных мало изучены и они не классифицированы по химическому составу.

Поэтому осуществление синтеза водорастворимых и ароматических соединений ферроценкарбоновой кислоты, изучение их свойств с помощью физико-химических методов, классификация на основе химического состава, присвоение соответствующих товарных кодов по ТН ВЭД, внедрение в практику рекомендованных товарных кодов для производных ферроцена имеет важное научно-практическое значение.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена работа. Диссертационное исследование выполнено в рамках научно-исследовательского направления «Биологически активные вещества, синтезированные на основе ферроцена и его производных, их классификация на основе химического состава» Андижанского государственного университета.

Целью исследования являются усовершенствование способов получения ацетилферроцена и ферроценкарбоновой кислоты, синтез некоторых биологически активных производных ферроценкарбоновой кислоты и классификация их на основе химического состава.

Задачи исследования:

усовершенствование способов получения ацетилферроцена;
разработка нового метода получения ферроценкарбоновой кислоты;

осуществление синтеза ароматического производного ферроценкарбоновой кислоты на основе реакции diazotирования *p*-ферроценилфенола;

осуществление синтеза некоторых водорастворимых производных ферроценкарбоновой кислоты и *o*-карбоксивензоилферроцена и их выделение;

анализ физико-химических свойств, состава и строения синтезированных соединений;

выявление представителей с наибольшей биологической активностью из синтезированных соединений, а также проведение с их участием лабораторных и полевых испытаний соединений, у которых доказана биологическая активность;

рекомендация кодов для использования в практике применяемых в Международных экономических отношениях товаров, основанных на химическом составе ароматических водорастворимых производных ферроцена и ферроценкарбоновой кислоты.

В качестве **объектов исследования** выбраны ферроцен, ацетилферроцен, ферроценкарбоновая кислота и их водорастворимые производные.

Предметами исследования являются осуществление синтеза биологически активных веществ на основе производных ферроценкарбоновой кислоты и разработка для них новых товарных кодов исходя из химического состава.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы методы препаративной химии, хроматографии, ИК-спектроскопия и масс-спектрометрия, атомно-абсорбционная спектроскопия, а также методы определения биологической активности.

Научная новизна исследования заключается в следующем: усовершенствован способ получения ацетилферроцена;

разработан новый метод получения ферроценкарбоновой кислоты;

впервые установлено образование 1`-(*p*-оксифенил)ферроценкарбоновой кислоты в реакции diazotирования ферроценкарбоновой кислоты;

синтезированы новые биологически активные соединения на основе ферроценкарбоновой кислоты и водорастворимых ароматических кислот ферроцена и доказано положительное влияние на прорастаемость и энергию прорастаемости семян хлопчатника.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

создан биостимулятор “МАКСИТ-1”, который помогает увеличивать энергию всхожести семян хлопчатника и его урожайности;

ферроценкарбоновая кислота и водорастворимые производные ферроцена классифицированы по химическому составу и каждому классу соединений предложены товарные коды.

Достоверность результатов исследования. Достоверность результатов исследования определяется выделением синтезированных веществ с помощью тонкослойной и колоночной хроматографий,

элементным анализом, установлением их состава и строения на основе методов ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, подтверждением биологической активности, математически-статистическим анализом полученных данных, объявление полученных результатов в научных изданиях, внедрением практических результатов в деятельность компетентных государственных структур.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в том, что усовершенствованы способы получения ацетилферроцена, разработаны новые методы получения ферроценкарбоновой кислоты, синтезы некоторые водорастворимые производные ферроценкарбоновой кислоты, предложены способы синтеза 1`-(п-оксифенил)ферроценкарбоновой кислоты на основе реакции диазотирования, установлены физико-химические параметры синтезированных соединений, исследованы биологическая активность некоторых из них.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что на основе ферроценкарбоновой кислоты синтезированы новые биологически активные производные, обладающие биостимулирующей активностью на сельскохозяйственные растения и присвоены товарные коды по ТН ВЭД к некоторым производным ферроценкарбоновой кислоты. **Внедрение результатов исследования.** На основе проведенных исследований по синтезу некоторых производных ферроценкарбоновой кислоты и их классификации:

выдан патент изобретения «Стимулятор роста хлопчатника» Агентства по Интеллектуальной собственности Республики Узбекистан на биостимулятор, синтезированный на основе ароматического производного ферроцена (№IAP 05099). В результате получена возможность применения в качестве стимулятора роста хлопчатника;

технология применения, синтезированного на основе ферроценкарбоновой кислоты биостимулятора МАКСИТ-1, внедрена на хлопковых полях Андижанской области, общей площадью 160 га (справка Министерства сельского хозяйства РУз от 4 апреля 2018 года за № 05/05–50). В результате каждого гектара хлопкового поля обработанной стимулятором удалось получить дополнительно 4-5,5 ц урожая;

разработаны товарные коды по ТН ВЭД для водорастворимых биологически активных производных ферроценкарбоновой кислоты, обладающих свойствами стимулятора – 3808939001, для ароматических производных ферроцена – 3808939002 и эти коды рекомендованы в практику государственной таможни (справка Государственного таможенного комитета Республики Узбекистан от 6 января 2018 года №1/16-9). Результаты дали возможность классифицировать на основе химического состава водорастворимых производных ферроценкарбоновой кислоты и ароматических производных ферроцена.

Апробация результатов исследования. Результаты данного

исследования прошли обсуждение в 8 научно-практических, в том числе в 2 международных и 6 республиканских конференциях.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 27 научных работ, из них 7 статей опубликованы в республиканских научных журналах и 1 статья в зарубежном журнале, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации научных результатов диссертационных работ доктора философии (PhD).

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы, 22 таблицы, 9 рисунков, 1 диаграммы и дополнений. Объём диссертации составляет 115 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

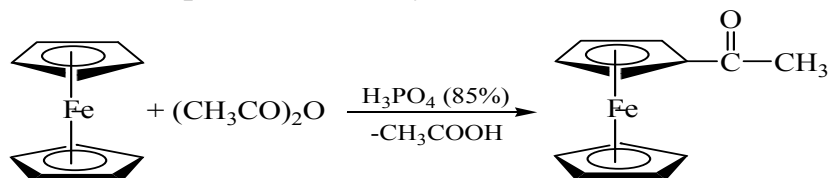
В **вводной части** обоснована актуальность, необходимость и соответствие проведенных исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики, охарактеризованы степень изученности проблемы, связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего учебного заведения, в котором выполнена диссертация, цели, задачи, объекты, предмет и методы исследования, изложена научная новизна и практическое значение исследования, раскрыта достоверность, научное и практическое значение полученных результатов, приведены сведения о внедрении результатов исследования в практику, апробации и опубликованности научных работ, структуре и содержании диссертации.

В первой главе диссертации, названной **«Ферроцен, ацетилферроцен, кислоты ферроцена и их производные, а также химия товаров (обзор литературы)»** изложены результаты проведенных научных исследований по химии ферроцена, ацетилферроцена и ферроценкарбоновой кислоты, обзор зарубежной и отечественной литературы. Приведены уравнения и условия соответствующих реакций, химические свойства, области применения, а также значение, данные о классификации товаров на основе химического состава и о гармонизированной системе.

В второй главе, названной **«Синтез производных ферроценкарбоновой кислоты на основе ферроцена и ацетилферроцена и их классификация (обсуждение полученных результатов)»** обсуждаются усовершенствование способов получения ацетилферроцена, разработка нового метода получения ферроценкарбоновой кислоты, ферроценкарбоновой кислоты, ароматические водорастворимые производные ферроценкарбоновой кислоты, а также синтез калиевой соли о-карбоксібенозилферроцена, некоторые физико-химические свойства синтезированных соединений, анализ состава, строения и изучение их биостимулирующих свойств, проведение лабораторных и полевых испытаний биологически активных соединений, рекомендация товарных кодов для некоторых водорастворимых

производных ферроценкарбоновой кислоты и ферроцена по ТН ВЭД.

Синтез ацетилферроцена. Ацетилферроцен получен ацелированием ферроцена уксусным ангидридом по следующей схеме:



Смесь веществ, образующихся в данной реакции, разделена методом колоночной хроматографии. Выход ацетилферроцена составил 80%. Строение ацетилферроцена подтверждается данными ИК-спектроскопии. Так, полосы поглощения при 1101 и 1005 см⁻¹ относятся к незамещенному циклопентадиенильному циклу ферроценильной группы, характерные полосы поглощения, относящиеся к >C=O ацетильной группе, проявляются при 1662 и 1652 см⁻¹.

Таблица 1

Некоторые физико-химические показатели ацетилферроцена

Соединение	Выход, %	Т.п. °С	R _f (система)	Область поглощения в ИК-спектре, см ⁻¹		Найдено, % Fe	Вычислено, % Fe
				Fc	>C=O		
FcAc	80	86-87	0,57 (A) 0,44 (B)	1101,1005	1662, 1652	24,56	24,49

Система: ацетон-бензол 3:1 (A), петролей эфир-бензол 1:1 (B).

Сначала проведение синтеза ацетилферроцена, а также электронные строения исходных веществ и полученных соединений определены квантохимическими расчетами. Расчеты проводились с помощью программы Gaussian 98W по методу DFT/B3LYP в базе 3-21G. Нами достигнуто увеличение выхода ацетилферроцена на 5 %, модифицированием условия проведения реакции ферроцена с уксусным ангидридом по сравнению с методами, приведенными в литературе, увеличивая температуру реакции на 4-5 °С, время на 5 минут и количество катализатора в 1,5 раза.

Синтез ферроценкарбоновой кислоты. Строение полученной ферроценкарбоновой кислоты изучено с помощью метода ИК-спектроскопии. Полоса поглощения при 3378 см⁻¹ относится к свободной –ОН карбоксильной группе, полоса поглощения при 3098 см⁻¹ к связанной –ОН водородными связями в спектре ИК. Кроме этого, в спектре наблюдаются полосы поглощения при 1625 и 1393 см⁻¹, относящиеся к асимметрическим и симметрическим колебаниям >C=O карбоксильной группы. Полосы при 1105 и 1000 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям незамещенного циклопентадиенильного цикла ферроценильной группы.

Таким образом, реакция протекает по следующей схеме:

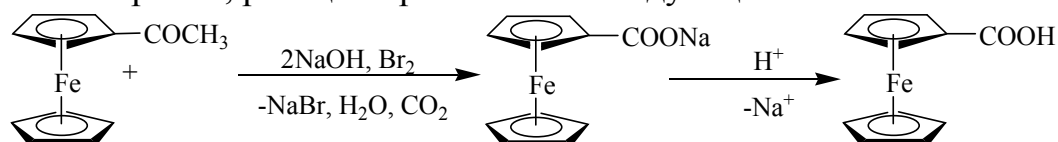


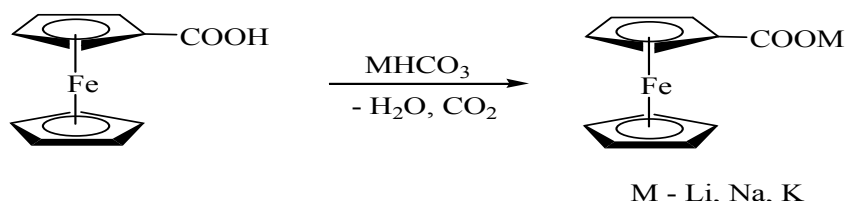
Таблица 2

Некоторые физико-химические показатели ферроценкарбоновой кислоты

Соедин.	Выход %	Т.п. °С	ИК-спектр, см ⁻¹		Найдено %	Вычислено %
			Fc	Другие частоты	Fe	Fe
FcCOOH	80	208-210	1105, 1000	3378, 3098(-ОН) 1625, 1393 (>C=O)	24,28	23,96

Преимущество модифицированного способа синтеза ферроценкарбоновой кислоты от способов, приведенных в литературе, состоит в том, что данный способ требует меньше времени и выход кислоты увеличивается в 1,5 раза.

Водорастворимые соли ферроценкарбоновой кислоты. Водорастворимые литиевая, натриевая и калиевая соли ферроценкарбоновой кислоты синтезированы несколькими способами. Мы получали эти соли растворением ферроценкарбоновой кислоты в растворах гидрокарбонатов соответствующих щелочных металлов.



В областях 1106 и 1003 см⁻¹ в ИК спектре ферроценилкарбоксилата калия существуют полосы поглощения, что показывает существование только одного заместителя в кольце молекулы ферроцена. Строение полученных солей подтверждены ИК-спектроскопическим методом. Наблюдалось ряд поглощений в ферроценкарбоновой кислоте и вместе с тем наблюдались соответствующие поглощения карбонильной группы в составе карбоксильной группы в областях 1655 и 1563 см⁻¹. Исходя из этого мы пришли к выводу что в молекуле существует -COO- группа. Некоторые данные о полосах поглощения ИК спектре ферроценилкарбоксилата лития и натрия приведены в таблице 3.

Таблица 3

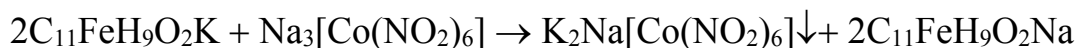
Некоторые физико-химические показатели литиевой, натриевой и калиевой солей ферроценкарбоновой кислоты

Соединение	Выход %	Т.п. °С	ИК-спектр, см ⁻¹		Найдено %	Вычислено %
			Fc	ν (-COO ⁻)	Fe	Fe
C ₁₁ H ₉ FeLiO ₂	82	274-275	1105, 1000	1650, 1582	24,87	24,67
C ₁₁ H ₉ FeNaO ₂	87	281-282	1108, 1002	1649, 1530	22,78	22,16
C ₁₁ H ₉ FeKO ₂	89	284-285	1106, 1003	1655, 1563	21,65	20,83

Калийные соли ферроценкарбоновой кислоты служат для предотвращения болезни «Хлороз», возникающей в результате уменьшения микроэлемента железа на стебле растений, раннего всхождения семян,

ранней спелости и получения высокого урожая.

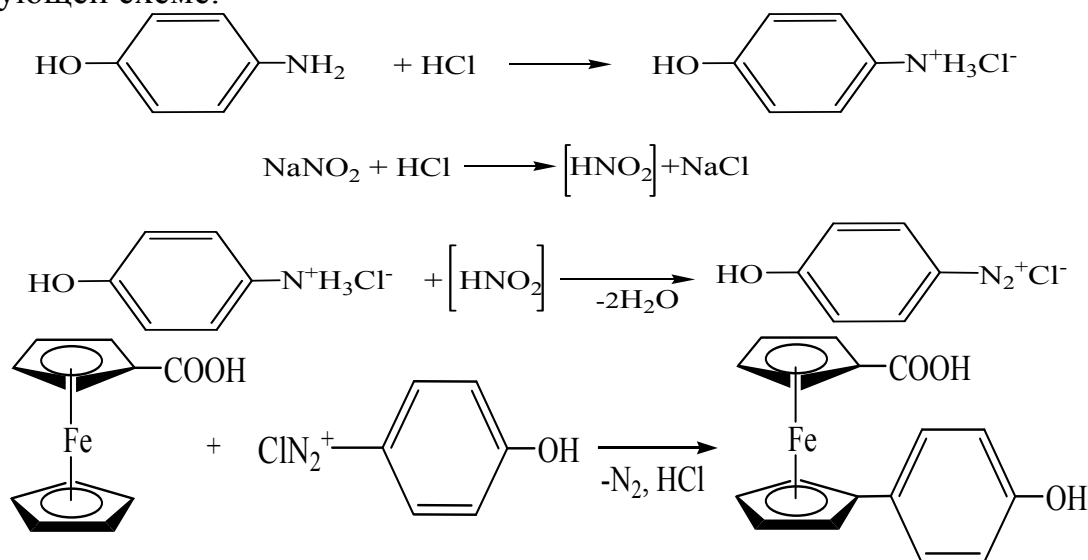
Наличие калия в составе калиевой соли определяли с помощью гексанитристокобальтата натрия по следующему уравнению:



Синтез 1'-(*n*-оксифенил) ферроценкарбоновой кислоты. Реакция арилирования ферроцена *n*-аминофенолом осуществлена методом диазотирования в водной среде и в среде различных органических растворителей. В опытах установили, что наибольшие выходы 1'-(*n*-оксифенил)ферроценкарбоновой кислоты наблюдаются при использовании диэтилового эфира и этилацетата, положительно влияющих на выход. При использовании органических растворителей выход 1'-(*n*-оксифенил)-ферроценкарбоновой кислоты уменьшается в следующем порядке:

Диэтиловый эфир > этилацетат > хлороформ > петролейный эфир > бензол > гексан > гептан.

По полученным результатам считаем, что реакция протекает по следующей схеме:



При изучении растворимости полученного вещества в различных растворителях установлен следующий порядок растворимости:

Ацетон > хлороформ > диоксан > диэтилэфир > этилспирт > гептан > гексан.

Таблица 4

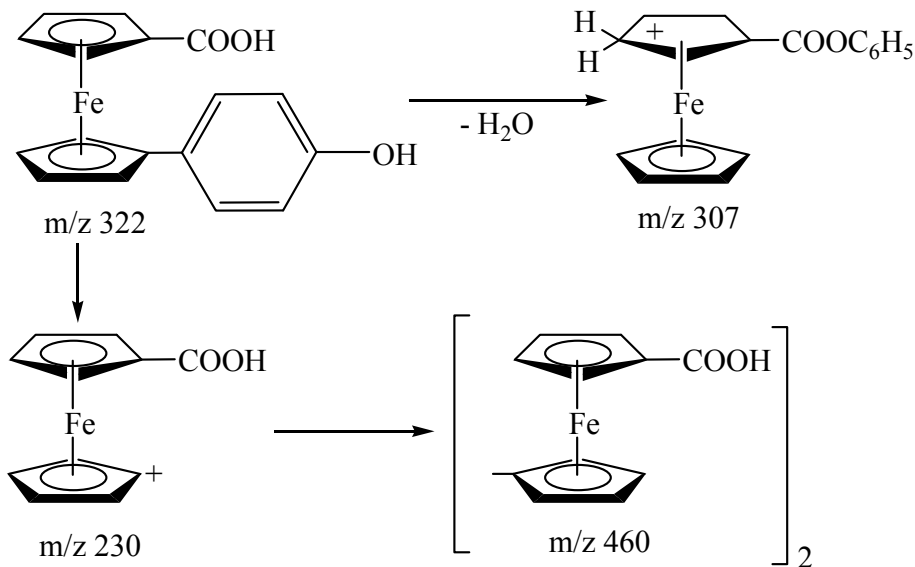
Некоторые физико-химические показатели 1'-(*n*-оксифенил)-ферроценкарбоновой кислоты

Соединение	Выход %	Т.п., °С	R _f (система)	Область поглощения в ИК-спектре, см ⁻¹		Найдено %	Вычислено %
				Fc	Другие частоты		
C ₁₇ H ₁₄ FeO ₃	60	204-205	0,35(A), 0,52(B)	1159, 1030	3426 (-OH), 2880, 2625 (-OH) 1655 (>C=O), 834 (-C ₆ H ₄)	18,54	17,34

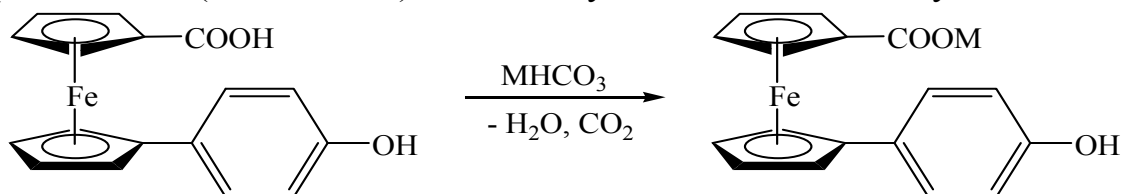
Реакцию индивидуальности продукта установили с помощью метода тонкослойной хроматографии. Строение этого вещества изучали ИК-

спектроскопическим методом. Так, полосы поглощения при 1159 и 1030 см^{-1} относятся к гетероаннулярному дизамещенному циклопентадиенилу ферроценильной группы, слабая полоса поглощения при 3426 см^{-1} к гидроксильной -ОН группе в димерном положении, полосы при 2880 и 2625 см^{-1} к гидроксилу в карбоксильной -СООН группе, а также полоса при 1655 см^{-1} к $>\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы, полоса при 834 см^{-1} к 1,4-дизамещенной фенильной группе.

Полученные ИК-спектральные данные подтверждены результатами масс-спектрометрического анализа. Схема фрагментации 1'-(*n*-оксифенил)-ферроценкарбоновой кислоты и значения m/z приведены ниже:



Получение литиевого, натриевого и калиевого солей 1'-(*n*-оксифенил) ферроценкарбоновой кислоты. Синтезированная 1'-(*n*-оксифенил)-ферроценкарбоновая кислота оказалась малорастворимым в воде веществом. Ее моно- и дизамещенные литиевые, натриевые и калиевые соли хорошо растворяются. Монозамещенные соли получены взаимодействием 1'-(*n*-оксифенил) ферроценкарбоновой кислоты с гидрокарбонатами соответствующих щелочных металлов. Реакции проводились в водной среде, в соотношении реагентов 1:1, при температуре 20-30 °С. Продукты реакций выделены при охлаждении температуры до 10-20 °С реакционной смеси или осаждение при наливании ацетона. Наибольший выход наблюдается у натриевой соли (таблица №5). Синтез осуществляется по следующей схеме:



M - Li, Na, K

Строение полученных солей 1'-(*n*-оксифенил)ферроценкарбоновой кислоты в ИК-спектре литиевой соли наблюдаются полосы поглощения при 1191 и 1027 см^{-1} гетероаннулярного дизамещенного ферроценила, слабая полоса поглощения гидроксильной группы в димерном положении

проявляется при 3418 см^{-1} , полоса при 1561 см^{-1} относится к $-\text{COO}^-$ карбоксильной группы соответствующим колебаниям полосам поглощения, а полоса при 816 см^{-1} к 1,4-дизамещенной фенильной группе по деформационному колебанию бензольного кольца.

Таблица 5

Некоторые физико-химические показатели монозамещенного литиевой, натриевой калиевой солей 1'-(*n*-оксифенил)ферроценкарбоновой кислоты

Соединение	Выход %	Т.п., °C	Область поглощения в ИК-спектре, см^{-1}		Найдено %	Вычислено %
			Fc	Другие частоты		
$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{FeLiO}_3$	79	279-280	1191, 1027	3418(-OH), 1561(>C=O), 816 (-C ₆ H ₄)	17,94	17,02
$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{FeNaO}_3$	81	284-285	1186, 1025	3412(-OH), 1655(>C=O), 814 (-C ₆ H ₄)	17,54	16,23
$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{FeKO}_3$	80,5	289-290	1125, 1025	3370(-OH), 1635(>C=O), 817 (-C ₆ H ₄)	16,34	15,50

Дизамещенные соли получены взаимодействием 1'-(*n*-оксифенил)ферроценкарбоновой кислоты с гидроксидами соответствующих щелочных металлов Li, Na, K. Реакции проводились в водной среде, в соотношении реагентов 1:2, нагреванием при температуре 70-80°C. Продукты реакций выделены при охлаждении реакционной смеси до 20-25 °C или осаждены при наливании ацетона. Наибольший выход как и предыдущем случае, наблюдается у натриевой соли (таблица 6).

В общем виде реакции осуществляется по следующей схеме:

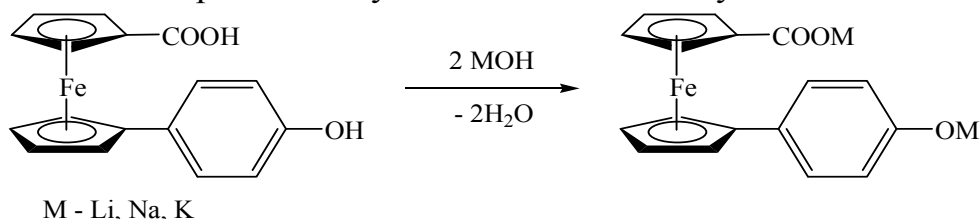


Таблица 6

Некоторые физико-химические показатели дизамещенной литиевой, натриевой калиевой солей 1'-(*n*-оксифенил)ферроценкарбоновой кислоты

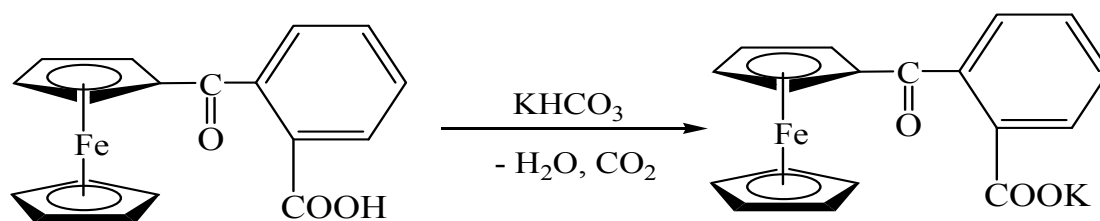
Соединение	Выход %	Т.п., °C	Область поглощения в ИК-спектре, см^{-1}		Найдено %	Вычислено %
			Fc	Другие частоты		
$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{FeLi}_2\text{O}_3$	80	>300	1155, 1047	1590, 1560 (>C=O, -COO ⁻)	17,08	16,72
$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{FeNa}_2\text{O}_3$	86	>300	1142, 1033	1600, 1550 (>C=O, -COO ⁻)	15,74	15,25
$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{FeK}_2\text{O}_3$	85	>300	1130, 1031	1600, 1590 (>C=O, -COO ⁻)	15,04	14,02

Ацидиметрическое титрование полученных кислот. Эквивалентные массы ферроценкарбоновой и 1`-(*n*-оксифенил) ферроценкарбоновой кислот определены кислотно-основным методом. Так как определяемые кислоты плохо растворимы в воде, титрование проводилось в среде спирта. Для титрования использованы стандартированные 0,2 н.-ным раствором HCl спиртовыми растворами LiOH, NaOH и KOH. Результаты проведенных опытов показали, что эквивалентная точка титрования у ферроценкарбоновой кислоты равна pH=9,5, у 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбоновой кислоты pH=9,3 и pH=10,7.

Найденные в опытах эквивалентные массы ферроценкарбоновой и 1`-(*n*-оксифенил) ферроценкарбоновой кислот практически совпадают с вычисленными значениями (229,932 г/экв и 160,836 г/экв соответственно).

Ошибки титрования для ферроценкарбоновой кислоты не превышает 1,5%, для 1`-(*n*-оксифенил) ферроценкарбоновой кислоты 1,08 %.

Синтез калиевой соли о-карбоксивензоилферроцена. Данную соль получали растворением о-карбоксивензоилферроцена в растворе гидрокарбоната калия по следующей схеме:



Строение полученной соли изучали ИК-спектроскопически. В области 1686 и 1660 см⁻¹ ИК-спектра имеется две интенсивные полосы, относящиеся к валентным колебаниям карбонильных групп. Полосы поглощения в области 1105 и 1005 см⁻¹ отвечают валентным колебаниям незамещенного циклопентадиенильного цикла ферроцена.

Биологическая активность синтезированных соединений подвергались лабораторным испытаниям в научной лаборатории “Химия товаров” Андижанского государственного университета методом Калинкевича (таблица 7), а также в лаборатории “Давуруғназоратмаркази” Андижанской области (таблица 8).

Для определения соединений из полученных литиевых, натриевых и калиевых солей ферроценкарбоновой и 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбоновой кислот с возможным биостимулирующим свойством использовали 0,01, 0,001 0,0001 процентные водные растворы этих солей. Проверены влияния растворов солей на прорастаемость и энергию прорастаемости семян хлопчатника. В качестве эталонов сравнения выбраны биостимулятор МИВАЛ российского производства и янтарная кислота, в качестве контроля вода. Средний результат, показывающий биологическую активность каждого раствора, получен на основе 5 параллельных опытов (по 100 штук семян).

Таблица 7

Результаты изучения биологической активности синтезированных соединений в лабораторных условиях

Вариант №	Название препарата	Конц. раствора, %	Энергия прорастаемости %				Среднее значение	Прорастаемость, %		
			Среднее значение	Отклонение				В отношении к контролю	Отклонение	
				В отношении к контролю	К 1-Эталону	К 2-Эталону			К 1-Эталону	К 1-Эталону
1.	FcCOOLi	0,01	80±1,9	+2	-4	-2	88±1,8	+2	-2	-1
		0,001	83±1,8	+5	-1	+1	91±1,9	+5	+1	+2
		0,0001	82±2,2	+4	-2	0	89±2,1	+3	-1	0
2.	FcCOONa	0,01	82±2,2	+4	-2	0	89±1,8	+3	-1	0
		0,001	83±2,1	+5	-1	+1	90±2,2	+4	0	+1
		0,0001	84±2,2	+6	0	+2	91±1,9	+5	+1	+2
3.	FcCOOK	0,01	84±2,3	+6	0	+2	90±1,8	+4	0	+1
		0,001	85±2,2	+7	+1	+3	91±2,2	+5	+1	+2
		0,0001	90±2,1	+12	+6	+8	96±1,8	+10	+6	+7
4.	Г`-(<i>n</i> -оксифенил) FcCOOLi	0,01	84±2,0	+6	0	+2	90±2,1	+4	0	+1
		0,001	83±2,2	+5	-1	+1	89±1,8	+3	-1	0
		0,0001	82±2,0	+4	-2	0	88±2,2	+2	-2	-1
5.	Г`-(<i>n</i> -оксифенил) FcCOONa	0,01	83±2,3	+5	-1	+1	90±1,9	+4	0	+1
		0,001	84±2,4	+6	0	+2	91±2,2	+5	+1	+2
		0,0001	86±1,9	+8	+2	+4	92±1,9	+6	+2	+3
6.	Г`-(<i>n</i> -оксифенил) FcCOOK	0,01	85±2,0	+7	+1	+3	91±2,1	+5	+1	+2
		0,001	86±2,2	+8	+2	+4	93±2,2	+7	+3	+4
		0,0001	87±2,1	+9	+3	+5	93±1,9	+7	+3	+4
7.	о-Карбокси бензоил ферроценил калий	0,01	84±2,4	+6	0	+2	90±1,9	+4	0	+1
		0,001	86±2	+8	+2	+4	97±1,8	+11	+7	+8
		0,0001	88±2,1	+10	+4	+6	92±2,0	+6	+2	+3
8.	Г`-(<i>n</i> -оксифенил) FcCOOLi ₂	0,01	85±2,0	+7	+1	+3	91±2,0	+5	+1	+2
		0,001	84±2,3	+6	0	+2	90±1,9	+4	0	+1
		0,0001	83±2,1	+5	-1	+1	89±2,1	+3	-1	0
9.	Г`-(<i>n</i> -оксифенил) FcCOONa ₂	0,01	84±2,2	+6	0	+2	91±2,0	+5	+1	+2
		0,001	85±2,5	+7	+1	+3	92±2,3	+6	+2	+3
		0,0001	87±2,0	+9	+3	+5	93±1,8	+7	+3	+4
10.	Г`-(<i>n</i> -оксифенил) FcCOOK ₂	0,01	86±2,1	+7	+2	+4	92±2,2	+6	+2	+3
		0,001	87±2,0	+8	+3	+5	93±2,1	+7	+3	+4
		0,0001	88±2,3	+10	+4	+6	94±2,0	+8	+4	+5
11.	МИВАЛ (эталон-1)	0,0001	84±2,1	+6	0	+2	90±2,0	+4	0	+1
12.	Янтарная кислота (2-эталон)	0,0001	82±2,3	+4	-2	0	89±2,1	+3	-1	0
13.	Контроль H ₂ O	-	78±2,4	0	-6	-4	86±2,2	0	-4	-3

Стандартное отклонение эксперимента и случайная ошибка в пределах 95 %-ной достоверности рассчитаны методом наименьших квадратов.

По данным, показанным в таблице №7, стало известно, что 0,001% раствор калиевой соли о-карбокисбензоилферроцена и 0,0001% раствор ферроценкарбоновой кислоты проявляет более выраженное свойство биостимулятора по сравнению с другими препаратами. Эти вещества обозначены шифрами МАКСИТ и МАКСИТ-1.

Калийная соль о-карбокисбензоилферроцена названа МАКСИТ, получен патент №IAP 05099 под названием «Стимулятор роста хлопчатника»

0,0001% водный раствор препарата МАКСИТ-1 проявляет наиболее биостимуляторные свойства, чем другие препараты с такими же процентными растворами.

Биостимулирующие свойства данного вещества сравнены с биостимулятором “МИВАЛ” и разработанными в Узбекистане биостимуляторами “Ферростимулятор-1”, “Ферростимулятор-2”, П-4 и АДУМАХ, которые внедрены в настоящее время в практику. Все изученные эталонные препараты и МАКСИТ-1 использовались в виде 0,0001 % -ных растворов. Выбор образцов семян и определение качества их посева проводили по госстандарту O`zDSt1128:2006. Полученные результаты приведены в таблице 8.

Таблица 8

Влияние биологически активных соединений на прорастаемость семян хлопчатника

№	Название препарата	Конц.-я раствор, %	Колво семян-шт	Качественные показатели			
				Энергия прорастаемости%		Прорастаемость %	
				Семена с волосками	Семена без волосков	Семена с волосками	Семена без волосков
1.	Ферростимулятор-1	0,0001	100	85	87	91	92
2.	Ферростимулятор-2	0,0001	100	86	86	92	93
3.	АДУМАХ	0,0001	100	87	88	93	93
4.	П-4	0,0001	100	88	87	92	93
5.	МИВАЛ	0,0001	100	86	86	91	92
6.	МАКСИТ-1	0,0001	100	89	90	96	96
7.	Контроль – H ₂ O	-	100	84	86	90	91

(Ошибка опыта не более ±2 %).

По данным приведённым в таблице, стало известно, что биостимуляторная активность препарата МАКСИТ-1 наибольшая.

Проведены опробования полевой практики в лабораторных условиях 0,0001% раствора препарата МАКСИТ-1, имеющего наиболее высокое всхождение, чем другие биостимуляторы. Опыты проведены в фермерских хозяйствах “Садоқат рамзи”, “Ойдин йўл” Мархаматского района, “Эргаш

омад ҳосили” Булакбашинского района, “Собитхон Ота” Улугнарского района Андижанской области в течение 2013-2016 гг. Полученные результаты приведены в таблице 9.

При применении биостимулятора МАКСИТ-1 на 160 гектарах хлопковых полей Андижанской области с каждого гектара получено дополнительно 612500 сум, в общей сложности 98 млн. сум прибыли.

Таблица 9

Среднестатистические результаты, полученные на основе проведенных опытов в фермерских хозяйствах Андижанской области в течение 2013-2016 гг

№	Варианты	Прорастание семян хлопчатника %	Толщина саженца тыс/га	Количество коробочек, штук	Количество распустившихся коробочек, штук	Масса хлопчатника в одной коробочке, г	Средняя урожайность ц/га	
1.	МАКСИТ-1	96	93,3	12,5	5,5	3,20995	37,6	
2.	НАЗОРАТ(вода)	92	92,3	11,2	3,7	3,0908	32,1	
3	МИВАЛ (эталон)	94	93	11,7	4,0	3,1119	33,8	
4.	Разница	С контролем	+4	+1	+1,3	+1,8	+0,11915	+5,5
		С эталоном	+2	+0,3	0,8	1,5	0,09805	3,8

(Ошибка опыта не более $\pm 2,5$ %).

Правильная классификация товаров по ВЭД НТ связана с определением цены товаров и правильным подсчётом таможенных оплат.

Предложенное со стороны узбекских учёных внедрение предмета “Химия товаров” стало причиной стремительного развития химии товаров.

В нынешнее время широкие исследовательские работы, проводимые по этому предмету в ряде стран, служат для решения множества проблем, возникающих в экономических отношениях правильного обозначения кодов соответствующим товарам на основе их химического состава.

Известно, что производные ферроцена увеличиваются день ото дня, эти соединения используются в различных целях. В том числе многие производные ферроцен карбоновой кислоты синтезированы и предложены для использования в практике, в настоящее время классификация их на основе химического состава, выдача соответствующих кодовых номеров согласно ВЭД НТ, внедрение в практику предложенных кодовых номеров для товаров, содержащих производные ферроцена, остаётся одним из важных задач в области предмета.

Классифицируя синтезированные растворимые в воде производные ферроцен карбоновой кислоты на основе химического состава, даются кодовые номера, согласно внешней экономической деятельности номенклатуры товаров. Предложенные кодовые номера по ВЭД НТ приведены в таблице 10.

Таблица 10

Применяемые в практике и предлагаемые кодовые номера ВЭД НТ стимулирующих веществ

Применяемые в практике кодовые номера ВЭД НТ		Предлагаемые кодовые номера ВЭД НТ	
ВЭД НТ	Примечание к позиции	ВЭД НТ	Примечание к позиции
3808 93	— — гербициды, препараты, приостанавливающие рост растений	3808 93	— —
3808 93 900 0	— — — стимулирующие препараты	3808 93 900 0	— — — стимулирующие препараты
		3808 93 900 1	— — — водорастворимые производные ферроценкарбоновой кислоты
		3808 93 900 2	— — — ароматические водорастворимые производные ферроцена
		3808 93 900 9	— — — — другие

В третьей главе диссертации, названной **«Синтез химических соединений и изучение их биологической активности (экспериментальная часть)»**, приведены способы получения ацетил ферроцена и ферроцен карбоновой кислоты, производных ферроцен карбоновой кислоты, растворимых в воде, 1-(n оксифенил)ферроцен карбоновой кислоты и его моно и дизамещённых калийных производных о-карбокситбензоилферроцена, определения количество синтезированных кислот путём ацидиметрического титрования, определения некоторых физико-химических свойств отделённых соединений. Приведены результаты изучения биологической активности, опробование биостимуляторной активности МАКСИТ-1 в специализированной лаборатории, опыты, проведённые на практических полях в площадях хлопчатника фермерского хозяйства.

ВЫВОДЫ

В результате по проведенным исследованиям диссертации по теме «Синтез некоторых производных ферроценкарбоновой кислоты и их классификация» представляются следующие выводы:

1. Усовершенствовав способ получения ацетилферроцена, удалось повысить выхода реакции в среднем на 5% в результате увеличения температуры на 4-5 °С, времени на 5 минут и количество катализатора в 1,5 раза.

2. Разработана новый способ синтеза ферроценкарбоновой кислоты, в результате удалось увеличить выход продукта в 1,5 раза.

3. Реакцией diazotирования ферроценкарбоновой кислоты с n-аминофенолом синтезирована 1-(n-оксифенил) ферроценкарбоновой кислоты

и строение которого доказана физико-химическими методами исследования.

4. На основе ферроценкарбоновой кислоты синтезированы 8 новых соединений. Проведен анализ состава и строения полученных соединений, физико-химические свойства соединений проанализированы с помощью методов препаративного анализа.

5. Разработан биостимулятор МАКСИТ-1. Технология применения биостимулятора МАКСИТ-1 в 2013-2016 годах проверена на практике более чем на 160 гектарах хлопковых полей, проведены опробования с использованием биостимулятора МАКСИТ-1, получен дополнительный урожай в среднем 4-5,5 ц в Андижанской области. Рекомендовано распространение полученных технологий.

6. При применении биостимулятора МАКСИТ-1, с каждого гектара получается 612500 сум, в общей сложности 98 млн. сум прибыли.

7. Классифицируя синтезированные производные ферроценкарбоновой кислоты на основе их химического состава, для растворимых в воде производных ферроценкарбоновой кислоты, рекомендованы кодовый номер 3808939001 и для ароматических производных ферроцена, рекомендован кодовый номер 3808939002 по ВЭД НТ.

**CONFERMENT OF A PhD.27.06.2017.K.05.01 DEGREE OF SCIENTIFIC
COUNCIL UNDER FERGHANA STATE UNIVERSITY
ANDIJAN STATE UNIVERSITY**

TULAKOV NURILLA KOSIMOVICH

**SYNTHESIS OF SOME DERIVATIVES OF FERROCENE CARBOXYLIC
ACID AND THEIR CLASSIFICATION**

02.00.09 – Chemistry of goods

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

Ferghana– 2018

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

The dissertation has been prepared at the Andijan State University.

The abstract of the thesis in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) is posted of the Scientific council on the web page at (www.fdu.uz) and the Information and Educational Portal "Ziyonet" at www.ziyonet.uz.

Scientific supervisor:

Ibrohim Rakhmonovich Askarov
Doctor of Chemical Sciences, professor

Official opponents:

Karimkulov Kurbonkul Mavlonkulovich
Doctor of technical Sciences, professor

Dexkonov Rakhmatilla Sultanovich
Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Lead organization:

Tashkentskiy Chemical Technological Institute

Defense will take place on " _____ " 20__ year ____ at the meeting of the Scientific council PhD27.06.2017.K.05.01 of the Fergana State University at the following address: 150100, Fergana, 19, Murabbiylar street. Phone: (99873) 244-44-02, Fax: (99873)244-44-91.

The dissertation has been registered at the Information Resource Centre of the Fergana State University (Address: 150100, Fergana, 19, Murabbiylar street. Phone: (99873) 244-44-02, Fax: (99873)244-44-91., e-mail. alijon.ibragimov.48@mail.ru)

Abstract of the dissertation is distributed on " ____ " 2018.
(Protocol of the register No. _____ " _____ " dated 2018.)

Khujayev V.U.
Chairman of the Scientific Council,
for the award of academic degrees,
doctor of chemical sciences

Mamajonov Sh.A.
Scientific Secretary of the Scientific Council
for the award of academic degrees,
Candidate of pedagogical sciences, dosent

Abdugafurov I.A.
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for award the scientific degrees,
doctor of chemical sciences

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is to improve the synthesis of certain biologically active derivatives of ferrocenecarboxylic acid and classify them on the basis of the chemical composition of the preparation of acetylferrocene and ferrocenic acid.

As the objects of the research work were chosen ferrocene, acetylferrocene, ferrocene carboxylic acid and their water-soluble derivatives

The scientific novelty of the research work is as follows:

the method of obtaining acetylferrocene;

a new method for the production of ferrocenecarboxylic acid;

the formation of 1'-(p-hydroxyphenyl) ferrocenecarboxylic acid in the diazotization reaction of ferrocenecarboxylic acid was first established;

new biologically active compounds based on ferrocenecarboxylic acid and water-soluble aromatic acids of ferrocene have been synthesized and a positive effect on the germination and energy of germination of cotton seeds has been established.

Introduction of research results. Based on the studies carried out on the synthesis of some derivatives of ferrocenecarboxylic acid and their classification:

issued Patent № IAP 05099 «Stimulator of cotton growth» of the Agency for Intellectual Property of the Republic of Uzbekistan on a biostimulator synthesized on the basis of an aromatic derivative of ferrocene. As a result, it was possible to use cotton as a growth stimulant;

the technology of application, synthesized on the basis of ferrocenic acid, MAXIT-1 biostimulator, was introduced in cotton fields of the Andijan region, with a total area of 160 hectares (reference of the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan on April 4, 2018, №05/05-50). As a result of the conducted studies it was established that from each hectare of the cultivated cotton field it is additionally possible to obtain 4-5,5 c of crop;

commodity codes were developed according to the TN VED for water-soluble biologically active derivatives of ferrocene carboxylic acid with the properties of the stimulator 3808939001, for aromatic derivatives of ferrocene 3808939002 and these codes for the practice of state customs (reference №1/16-9 of the State Customs Committee of the Republic of Uzbekistan dated January 6, 2018 of the year). As a result, it became possible to classify, on the basis of the chemical composition, the water-soluble derivatives of ferrocenecarboxylic acid and aromatic derivatives of ferrocene.

Structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, three chapters, conclusions, a list of used literature, 22 tables, 9 figures, 1 diagrams and additions. The volume of the thesis is 115 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; part I)

1. Мадумаров Т.А., Асқаров И.Р., Ш.М.Қирғизов, Исаев Ю.Т., Тўлаков Н.Қ. Экологик тоза биостимуляторлар // Илмий хабарнома. Андижон-2010.-№2.-Б. 27-29.

2. Асқаров И.Р., Ш.М.Қирғизов., Тўлаков Н.Қ. Металлоценлар кимёси. 1.Ферроцен ва унинг истиқболлари // Илмий хабарнома. Андижон-2010.-№4.-Б. 30-32.

3. Асқаров И.Р., Тўлаков Н.Қ., Ш.М.Қирғизов. Ферроценкарбон кислота синтези // Илмий хабарнома. Андижон.-2014.-№4.-Б. 22-25.

4. Асқаров И.Р., Абдужабборова М.Ш., Тўлаков Н.Қ. Диазотирлаш реакцияси асосида ферроценилфенол синтези // Илмий хабарнома. Андижон.-2015.-№1.-Б. 18-20.

5. Tulakov N. K., Askarov I.R., Isaev Y.T., Yusupova Z.A. Synthesis and spectral research of potassium salt of ferrocencarbonic acid // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences.-2017.-№11-12.-Б.53-56.

6. Тўлаков Н.Қ., Асқаров И.Р., Исаев Ю.Т. 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислота синтези // FarDU Ilmiy xabarlar. Фарғона-2018.-№2.-Б.18-24.

7. Тўлаков Н.Қ. 1`-(*n*-оксифенил)ферроценкарбон кислотанинг айрим сувда эрувчан ҳосилалари синтези // Илмий хабарнома. Андижон-2018.-№2.-Б.28-32.

8. Патент №IAP 05099 Ўзбекистон. Ғўзани ўстирувчи стимулятор / Мадумаров Т.А., Асқаров И.Р., Қирғизов Ш.М., Султонов М.С., Исақов Х., Исаев Ю.Т., Тўлаков Н.Қ. 16.09.2015

II бўлим (II часть; part II)

1. Тўлаков Н.Қ., Асқаров И.Р., Қирғизов Ш.М. Темир элементи ва биостимуляторлар // “Илмий ва услубий тадқиқотдан амалиётга” мавзусидаги илмий-услубий конференция материаллари. – Андижон - 2007. – Б . 240.

2. Мадумаров Т.А., Асқаров И.Р., Қирғизов Ш.М., Тўлаков Н.Қ. Қишлоқ хўжалигида биостимуляторлардан фойдаланиш иқтисодий самарадорлик омили // “Қишлоқ хўжалиги иқтисодиётини янада эркинлаштириш ва соҳада барқарор иқтисодий ўсишни таъминлаш масалалари”. Республика илмий – назарий анжумани материаллари.– Гулистон – 2008. – Б. 141 – 142.

3. Мадумаров Т.А., Қирғизов Ш.М., Жўраев А.М., Тўлаков Н.Қ. Ўзбекистонда яратилган янги фан ва унинг истиқболлари // Биоорганик кимё

муаммолари. VI Республика ёш кимёгарлар анжумани материаллари. - Наманган – 2009. – Б. 103-106.

4. Асқаров И.Р., Мадумаров Т.А., Қирғизов Ш.М., Тўлаков Н.Қ. Қишлоқ хўжалиги экинларининг ҳосилдорлигини ва касалликка чидамлилигини оширишда биостимуляторларнинг ўрни // Биоорганик кимё муаммолари. VI Республика ёш кимёгарлар анжумани материаллари. - Наманган – 2009. – Б. 106-108.

5. Абдураимов З.Х., Тўлаков Н.Қ. Қишлоқ хўжалиги маҳсулотларини етиштиришда биостимуляторларнинг аҳамияти // “Табиий фанлар: таълими, ривожланиши, муаммолари ва истиқболлари” илмий-амалий конф. материаллари. – Андижон, 2009. – Б. 47 – 50.

6. Асқаров И.Р., Мадумаров Т.А., Қирғизов Ш.М., Исаев Ю.Т., Тўлаков Н.Қ., А.М.Жўраев. Моноацетилферроцен асосида янги биостимулятор // Биоорганик кимё муаммолари. VII Республика ёш кимёгарлар анжумани материаллари. - Наманган – 2011. – Б. 146-147.

7. Қирғизов Ш.М., Жўраев А.М., Асқаров И.И., Тўлаков Н.Қ., Азимов А.А. Иқтисодий химия қилишда товарларни кимёвий таркиби асосида синфлашнинг роли // Товарларни кимёвий таркиби асосида синфлаш ва сертификатлаш муаммолари ва истиқболлари: Илмий-амалий конф. материаллари. – Андижон, 2011. – Б. 16-17.

8. Мадумаров Т.А., Асқаров И.Р., Қирғизов Ш.М., Тўлаков Н.Қ. МАКСИТ-1 препаратининг биостимуляторлик хоссасини ўрганиш // “Товарларни кимёвий таркиби асосида синфлаш ва сертификатлаш муаммолари ва истиқболлари” Илмий-амалий конф. материаллари. – Тошкент, 2013. – Б. 76.

9. Асқаров И.Р., Қирғизов Ш.М., Тўлаков Н.Қ. Ферроцен ҳосилаларини аналiziда аналитик кимёнинг ўрни // Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари. IV республика илмий-амалий анжумани: – Термиз., 2014. – 2 қисм. – Б. 170-171.

10. Гаффорова Ф.Б., Қирғизов Ш.М., Тўлаков Н.Қ. Ферроцен ва унинг ҳосилаларини таҳлил қилишда хроматография усулининг афзалликлари // Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари. IV-республика илмий-амалий анжумани. – Термиз., 2014. – 2-қисм. – Б. 184-185.

11. Асқаров И.Р., Мамарахмонов М.Х., Тўлаков Н.Қ. и др. // Квантовохимическое изучение реакции ферроцена уксусным ангдридом. Кимё, нефт-газни қайта ишлаш ҳамда озиқ-овқат саноатларини инновацион технологияларини долзарб муаммолари: республика илмий-техника анжумани материаллари. ТКТИ. – Тошкент, 2015. – Б. 9-10.

12. Тўлаков Н.Қ., Қ.Қ.Отахонов, З.Х.Абдураимов. Ферроценкарбон кислотанинг ҳосилаларини сертификатлашда ИҚ спектроскопия усулининг аҳамияти // Товарларни кимёвий таркиби асосида синфлаш ва сертификатлаш муаммолари ва истиқболлари. IV ҳалқаро илмий-амалий конф. материаллари. – Андижон., 2015. – Б. 126 – 127.

13. Тўлаков Н.Қ., Асқаров И.Р., Қирғизов Ш.М., Бурхонова Ш.М. Ферроценкарбон кислотанинг айрим сувда эрувчан ҳосилаларини қишлоқ хўжалиги экинларининг ҳосилдорлиги ва касалликка чидамлилигини оширишдаги ўрни // “Фарғона водийси биологик хилма-хиллиги: долзарб муаммолар ва уларнинг ечими” мавзусидаги Республика илмий-анжумани материаллари. – Андижон – 2015. Б. 217-219.

14. Тўлаков Н.Қ., Қирғизов Ш.М. Ферроценнинг сувда эрувчан ҳосиласини олиш // Кимё фанининг долзарб муаммолари ва уни ўқитишда инновацион технологиялар. Республика илмий-амалий анжумани материаллари. ТДПУ. – 2016. Б. 158.

15. Тўлаков Н.Қ. МАКСИТ-1 препарати синтези ва биостимуляторлик хоссасини ўрганиш // Кон-металлургия мажмуаси: муаммолар ва ривожлантиришнинг замонавий истикболлари” IX Халқаро илмий-техникавий анжумани материаллари. Навоий-2017. – Б. 302.

16. To'lov N.Q., Isayev Yu.T., Jo'rayeva N.D., Burhonova Sh.M. FeCOOK tarkibidagi K^+ miqdorini aniqlash // Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари. V республика илмий-амалий анжумани.–Термиз., 2017.–Б. 30-31.

17. Тўлаков Н.Қ., Юсупова З.О. Ферроценкарбон кислотаси калцийли тузининг инсон организмига таъсири // Озиқ-овқат ва кимё саноатида чиқиндисиз ва экологик самарадор технологияларни қўллаш: Республика илмий-амалий анжумани материаллар тўплами.– Наманган., 2017. 2 – Том. – Б. 93-94.

18. Qirgizov Sh.M., Asqarov I.R., Jo'rayev A.M., Isayev Yu.T., To'lov N.Q. va boshq. Ekologik bio xilma-xillikni saqlashda biostimulyatorlarning roli // “Фарғона водийси биологик хилма-хиллиги: долзарб муаммолар ва уларнинг ечими”. Республика илмий-амалий конференция материаллари. – Андижон – 2017. – Б. 164 – 166.

19. Тўлаков Н.Қ., Абитқориев А.М., Исаев Ю.Т., Бустонова Г.В. МАКСИТ-1 препаратининг биостимуляторлик хоссаси ва иқтисодий самарадорлиги // “Фарғона водийси биологик хилма-хиллиги: долзарб муаммолар ва уларнинг ечими”. Республика илмий–амалий конференция материаллари. – Андижон – 2017. – Б. 193 – 195.

Автореферат Андижон давлат университети “Илмий хабарнома” журнали
тахририятида тахрирдан ўтказилди

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитура рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи: 2,8. Адади 100. Буюртма №_____.

«ЎзР Фанлар академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилди.
100170, Тошкент, Зиёлилар кўчаси, 13-уй.