

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

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**САПАЕВ ФРУНЗА АДОМБОЕВИЧ**

***n*-ҲОЛАТИДА ЎРИНБОСАРЛАРИ БЎЛГАН БЕНЗОЙ КИСЛОТА  
НАТРИЙЛИ ТУЗЛАРИНИНГ ХЛОРСИРКА КИСЛОТА ҲОСИЛАЛАРИ  
БИЛАН РЕАКЦИЯЛАРИ**

**02.00.03-Органик кимё**

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

**Тошкент-2020**

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси  
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по  
химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on chemical  
sciences**

**Сапаев Фрунза Адомбоевич**

*n*-Ҳолатида ўринбосарлари бўлган бензой кислота натрийли тузларининг  
хлорсирка кислота ҳосилалари билан реакциялари.....4

**Сапаев Фрунза Адомбоевич**

Реакции натриевых солей бензойных кислот, содержащих заместителей в *n*-  
положении с производными хлоруксусной кислоты..... 21

**Sapaev Frunza Adomboyevich**

Reactions of sodium salts of benzoic acids containing substituents in the *p*-position  
with chloroacetic acid derivatives 39

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ

List of published works.

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

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**САПАЕВ ФРУНЗА АДОМБОВИЧ**

***n*-ҲОЛАТИДА ЎРИНБОСАРЛАРИ БЎЛГАН БЕНЗОЙ КИСЛОТА  
НАТРИЙЛИ ТУЗЛАРИНИНГ ХЛОРСИРКА КИСЛОТА ҲОСИЛАЛАРИ  
БИЛАН РЕАКЦИЯЛАРИ**

**02.00.03-Органик кимё**

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

**Тошкент-2020**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2018.2.PhD/K116 рақам билан рўйхатга олинган**

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

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

**Илмий раҳбар:** **Тожимухамедов Хабибулла Сайфуллаевич**  
кимё фанлари номзоди, доцент

**Расмий оппонентлар:** **Маҳсумов Абдулхамид Гофурович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Матчанов Алимжон Давлетбоевич**  
кимё фанлари доктори

**Етакчи ташкилот:** Тошкент фармацевтика институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг «30» 12 2020 йил соат 16<sup>00</sup> даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871) 246-07-88; 227-12-24 факс: (+99871) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru)

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (123 рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел:(99871)227-12-24,факс (99824)246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem@mail.ru). ЎЗМУ Маъмурий биноси, 2-қават, 4-хона. Тел.: (99871)236-46-55; факс: (99871)246-02-24.

Диссертация автореферати 2020 йил «19» декабрь куни тарқатилди.

(2020 йил «19» 12 даги 17 рақамли реестр баённомаси).



*Х.Т. Шарипов*  
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси к.ф.д., профессор

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

*А.К. Абдушукуров*  
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси к.ф.д., профессор

## КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Бугунги кунда жаҳонда янги юқори биологик фаолликга эга бўлган бирикмалар синтезини тизимли амалга ошириш, уларни кишлоқ хўжалигида зарарли ҳашоратлар ва бегона ўтларга, тиббиётда турли касалликларга қарши муваффақиятли қўллаш амалий аҳамият касб этади. Айниқса, бу борада маҳаллий хомашёлар асосида янги, арзон маҳаллий препаратлар олиш ва уларнинг биологик хоссаларини аниқлаш, бундан ташқари антиоксидант ва антибактериаль хоссали бирикмалар олиш муҳим вазифалардан ҳисобланади.

Дунёда ароматик карбон кислоталар мураккаб эфирларининг синтезида янги усулларни ишлаб чиқиш, этерификация ва переэтерификация реакцияларига янги турдаги катализаторлар қўллаш билан бир қаторда уларни карбон кислота тузларидан олиш усулларини такомиллаштириш устида ҳам кўплаб изланишлар олиб борилмоқда. Бу реакцияларда маҳсулот унумини ошириш мақсадида турли эритувчиларни қўллаш, шу билан бирга бундай реакцияларда катализаторлар сифатида кўпгина металлларнинг тузларидан фойдаланиш мумкинлиги аниқланган. Бундан ташқари турли эритувчиларни каталитик миқдорда қўллаш этерификация ва переэтерификация реакцияларида муҳим аҳамият касб этади.

Мамлакатимизда карбон кислота ва уларнинг мураккаб эфирларига бўлган талаб ошганлиги боис бу бирикмаларни синтез қилиш ва уларни амалиётга қўллаш бўйича кенг қамровли чора-тадбирлар амалга оширилмоқда ва юқори натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар Стратегиясида<sup>1</sup> “юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришга, чиқиндиларни санитария жиҳатдан тозалаш ва утилизация қилиш” га йўналтирилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, ишлаб чиқариш корхоналарининг чиқиндилари таркибидаги карбон кислоталарнинг турли ҳосилаларини ажратиб олиш ва хоссаларини аниқлаш, олинган бирикмаларни қўшимча жараёнларсиз тозалаш усулларини ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони ҳамда 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибадорлигини ошириш тўғрисида» ги ва 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сонли «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-

---

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

фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида» қарорлари, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

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

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Ароматик карбон кислоталар, айниқса п-алмашинган бензой кислоталарнинг этерификация реакциялари узоқ йиллар давомида ўрганилиб келинаётган реакциялардан биридир. Бу реакция органик синтезнинг классик реакциялардан бири ҳисобланади. Алмашинган бензой кислоталар эфирларини синтез қилиш бўйича охириги йилларда дунё олимлари томонидан жуда кўплаб илмий мақолалар чоп қилинган, буларга Victor P. Fitzjarrald, Rongson Pongdee, Mariam Al-Azani, Mazen al-Sulaibi, Nuha al Soom, Yosef Al Jasem, Bernhard Bugenhagen, Bassam Al Hindawilar ва бошқа олимлар томонидан олиб борилган ишларни келтириш мумкин. Ароматик карбон кислоталар мураккаб эфирларининг синтезида реакция давомийлигини бир неча соатдан бир неча дақиқагача камайтириш ва этерификация реакциялари учун универсал катализаторлар ишлатилиш бўйича илмий мақолалар эълон қилинган. Бу ишлар бўйича Kavitha Kankanala, Vangala Ranga Reddy, Khagga Mukkanti, Sarbani Pal, Ghulam Mustafa, Islam Ullah Khan, Muhammad Ashraf, Iftikhar Afzal, Sohail Anjum Shahzad, Muhammad Shafiq каби олимларнинг ишларини келтириш мумкин.

Ўзбекистонлик олимлардан ЎзМУ органик кимё кафедраси олимлари профессор Қ.Н. Ахмедов раҳбарлигида алкилолфталимидларнинг турли карбон кислоталар билан этерификация реакцияларини олиб боришган ва доцент Ҳ.С.Тожимухамедовнинг ишларида карбон кислота тузларидан мураккаб эфирлар синтези бўйича кенг кўламли ишлар олиб борилган. Х.М. Шоҳидоятлов ва унинг шогирдлари этерификация реакцияларида катализатор сифатида гетероҳалқали бирикмаларни қўллаб юқори натижаларга эришишган, проф. А.Г.Махсумов шогирдлари билан ацетилен қатори тўйинмаган мураккаб эфирларининг синтези устида илмий ишлар олиб борган.

**Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишларини режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-Ф-7-50 рақамли «Фенолларни аллил спирти эфирлари билан аллиллаш» (2017-2020) мавзусидаги фундаментал лойиҳа асосида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** бензой ва п-алмашган бензой кислоталар натрийли тузларининг хлорсирка кислота эфирлари ва амиди билан

реакциялари ҳамда олинган бирикмаларнинг физик-кимёвий хоссаларини ва тузилишини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

бензой кислотаси, *n*-амино, *n*- нитро, *n*-бром бензой кислоталарининг натрийли тузларини, хлорсирка кислотаси алкил эфирлари ва хлорацетамид билан реакцияларининг боришига реагентлар тузилишининг таъсирини аниқлаш;

*p*-алмашган бензой кислоталари натрийли тузларининг нуклеофиль алмашаниш реакцияларига киришиш қобилиятини солиштириш;

хлорсирка кислота эфирларининг реакция фаолликларини солиштириш;

реакцияларнинг натижаларини таққослаш, реакцияларнинг оптимал шароитларини таклиф этиш, реакциянинг боришига ва маҳсулот унумига турли хил омиллар таъсирини аниқлаш;

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

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида *p*-ҳолатида турли ўринбосарлар тутган бензой кислоталар натрийли тузлари, ароматик ва алифатик спиртлар, алкилгалогенидлар, хлорсирка кислотасининг эфирлари ва амиди танланган.

**Тадқиқотнинг предмети** *n*-алмашинган бензой кислоталарининг натрийли тузлари ва хлорсирка кислота эфирлари ҳамда амиди орасидаги нуклеофиль алмашаниш реакцияларидаги эритувчилар, реакция шароитлари, синтез қилинган бирикмаларнинг физик-кимёвий хоссалари ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Тадқиқотлар жараёнида нозик органик синтезнинг фундаментал ва амалий усуллари, юпқа қатлам, хроматографияси, ИҚ- ва ПМР-спектроскопия, рентген тузилиш таҳлили каби замонавий усуллар қўлланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

илк бор бензой, *p*-амино-, *p*-бром- ва *p*-нитробензой кислоталар натрийли тузларининг хлорсирка кислотаси эфирлари билан реакциялари амалга оширилган ҳамда жараённинг боришига таъсир этувчи омиллар аниқланган;

илк бор бензой, *p*-амино-, *p*-бром- ва *p*-нитробензой кислоталар натрийли тузларининг хлорсирка кислотасининг амиди билан реакцияси натижасида таркибида мураккаб эфир ва амид гуруҳи тутган бирикмалар ҳосил бўлиши аниқланган;

бензой, *p*-амино-, *p*-бром ва *p*-нитробензой кислоталар натрийли тузларининг хлорсирка кислоталари ҳосилалари билан реакцияга киришишининг бир-биридан фарқ қилиши аниқланган;

хлорсирка кислотасининг эфирлари ва амидининг реакция қобилиятлари солиштирилган ва уларнинг реакцияга киришиш қобилияти бўйича кетма кетлик аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

бензой ва п-алмашган бензой кислоталари натрийли тузларининг хлорсирка кислота эфирлари билан реакцияси натижасида карббутоксиметил-4-аминобензоат, карбизобутоксиметил-4-аминобензоат, карбпропилоксиметил-4-аминобензоат, карбизопропилоксиметил-4-аминобензоат, карбизоамилоксиметил-4-аминобензоат, карббензилоксиметил-4-аминобензоат, карббутоксиметил-бензоат, карббутоксиметил-4-бромбензоатлар синтез қилишнинг самарали усуллари яратилган;

бензой ва п-алмашган бензой кислоталари натрийли тузларининг хлорацетамид билан реакциясида карбаминометил-бензоат, карбаминометил-4-аминобензоат, карбаминометил-4-нитробензоат, карбаминометил-4-бромбензоатларнинг олиш усуллари ишлаб чиқилган;

натрий п-нитробензоат асосида таркибида иккита карбоксил гуруҳи тутган бирикмаларнинг синтез усули ишлаб чиқилган:

олиб борилган тадқиқотлар натижасида микроб ва бактерияларга қарши самарали фаолликга эга бўлган моддалар борлиги аниқланган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** турли усул билан олинган моддалар тузилишининг замонавий текшириш усуллари -ИҚ-, ПМР-спектроскопия, рентген тузилиш таҳлили ёрдамида исботланганлигидир.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти бензой ва п-халатида турли ўринбосарлар тутган бензой кислота тузларининг хлорсирка кислотаси эфирлари билан реакцияларининг қонуниятларини ўрганиш ва молекуласида кислород атомлари сони юқори бўлган бирикмаларни синтез қилишнинг янги усуллари таклиф этиш, бензой ва алмашган бензой кислоталар тузларининг ҳамда хлорсирка кислотаси эфирларининг реакцион қобилиятини таққослаш, олинган бирикмаларнинг тузилиши ва тозалигини спектроскопик ва хроматографик усуллар билан аниқлаш орқали ҳамда реакцияларнинг механизмини келтириш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти карбон кислоталар тузларининг ацетон, диоксан, диметилсульфоксид, диметилформаид эритувчилари иштирокида хлорсирка кислотаси эфирлари ҳамда амиди билан реакцияларидан турли эфирларнинг олинганлиги, ушбу бирикмалар орасида хлорсирка кислотаси амидлари иштирокида олинган бирикмаларнинг янгилиги ва уларнинг рентген тузилиш анализи орқали исботланганлиги, олинган баъзи бирикмаларни турли микроорганизмларга қарши қўллаш мумкинлиги билан изоҳланади.

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

олинган янги бирикмалардан 2-амино-2-оксиэтил 4-бромбензоат, 2-амино-2-оксиэтил 4-нитробензоат ва 2-амино-2-оксиэтил 4-аминобензоатларнинг рентген тузилиш таҳлил натижалари Кембриж марказий кристаллографик маълумотлар базасига киритилган (Crystallography Open Database, <https://www.crystallography.net>, CCDC 2041177, 2041176, 2041175).



Натижада, базага киритилган янги ўхшаш моддаларни синтез қилишда фойдаланиш имконини берган;

п-аминобензой кислотасининг натрийли тузи асосида синтез қилинган 2-бутокси-2-оксиэтил-4-аминобензоат ва 2-бензилокси-2-оксиэтил-4-аминобензоатлар “Муборак газни қайта ишлаш заводи”да металл конструкция ва қурилмаларда коррозия жараёнига қарши ингибитор сифатида жорий этилган (“Муборак газни қайта ишлаш заводи”нинг 2020 йил 30 июндаги 821/GK-06-сон маълумотномаси). Натижада, металл коррозиясини келтириб чиқарувчи бактерияларнинг ривожланишини камайтиришда фойдаланиладиган ингибиторлар ишлаб чиқариш имконини берган;

алмашинган ароматик карбон кислоталар мураккаб эфирларининг синтез усулларидан ФЗ-2017102476 рақамли “Изомер аминофенолларнинг хлорацетиллаш реакцияларини ўрганиш ва хлорацетил маҳсулотлар асосида биологик фаол моддалар синтез қилиш” мавзусидаги лойиҳада алмашинган бензой кислоталар ва алмашинган сирка кислота ҳосилаларининг мураккаб эфирлари синтези жараёнида фойдаланилган ( Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги 2020 йил 29 июндаги 89-03-8319-сон маълумотномаси). Натижада, граммусбат ва грамманфий бактерияларга қарши юқори бактерицидлик хоссага эга бўлган мураккаб эфирларни олиш имконини берган.

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

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 7 та илмий мақола чоп этилган, шулардан 4 таси республика ва 3 таси хорижий журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертациянинг таркиби кириш, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 117 бетни ташкил этади.

## **ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ**

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

Диссертациянинг «**Карбон кислоталарнинг тузлари асосида уларнинг мураккаб эфирларини олиш ва алмашинган бензой кислота эфирларининг олиниши ва қўлланилиши**» деб номланган биринчи бобида

п-ҳолатида турли ўринбосарлари бўлган бензой кислота эфирларини кислота тузлари ёрдамида синтез қилишга бағишланган сўнгги йилларда чоп этилган адабиёт маълумотларининг таҳлили келтирилган.

Бу борада п-ҳолатида турли ўринбосарлари бўлган ароматик карбон кислоталарнинг мураккаб эфирларини синтез қилиш бўйича охириги йилларда ва ҳозирги кунда жуда кўплаб илмий изланишлар амалга оширилмоқда. Шулардан кўпчилиги мураккаб эфирлар синтезининг янги ва самарали усулларини ишлаб чиқишга қаратилган. Адабиётларда ароматик ҳалқада турли функционал гуруҳлар тутган бензой кислоталар мураккаб эфирларининг синтези, олинган бирикмаларнинг биологик фаоллиги, тиббиёт, қишлоқ хўжалиги ва бошқа соҳаларда қўлланилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

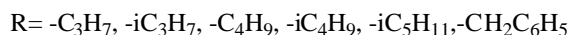
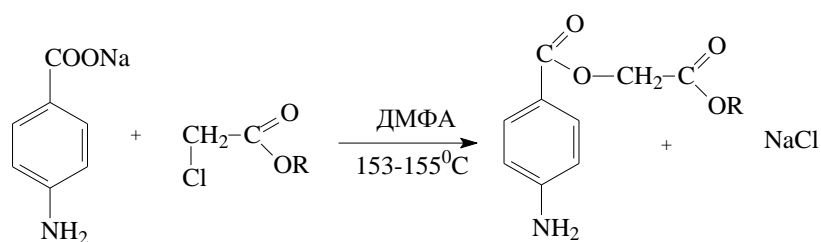
Ароматик карбон кислоталар эфирларидан п-аминобензой кислота эфирлари тиббиётда қўлланилган. Бу эфирлар асосан шамоллашга қарши ва оғриқ қолдирувчи препаратлар тайёрлашда ишлатилган.

Диссертациянинг **“п-Ҳолатида ўринбосарлар тутган бензой кислоталар натрийли тузларининг хлорсирка кислотаси эфирлари билан реакцияси”** деб номланган иккинчи бобида бензой, п-нитро-, п-амино-, п-бромбензой кислотаси натрийли тузларининг хлорсирка кислотаси эфирлари ва амиди билан реакцияларига бағишланган илмий тадқиқотлар натижалари келтирилган.

Тажрибалар учун керак бўлган хлорсирка кислотаси эфирлари адабиётларда келтирилган усуллар ёрдамида синтез қилиб олинган. Синтез қилинган эфирларнинг тозаллиги ЮҚХ усули ёрдамида аниқланган. Хлорсирка кислотаси эфирларининг *n*-аминобензой кислота натрийли тузи билан реакциялари турли эритувчилар-ацетон, ДМСО, ДМФА, диоксан иштирокида ва турли вақт оралиғида олиб борилган. Келтирилган эритувчилардан диоксан ва ацетонда туз деярли эримаяган, диметилсульфоксидда туз эриган бўлсада реакцияни 2 соатдан кўпроқ вақт давомида олиб борилганда реакция аралашманинг қорайиб кетиши кузатилган, ДМФА иштирокидаги тажрибаларда эса бошқа эритувчилардан фарқли равишда, реакциянинг бошланишидан карбон кислота тузининг эриши ва реакция аралашмада ош тузининг ҳосил бўлиши кузатилган.

Тажрибалар натижасида п-аминобензой кислотаси натрийли тузининг хлорсирка кислота эфирлари билан реакцияларини амалга ошириш учун ДМФА мақбул эритувчи эканлиги, реакцияни реагентларнинг моль нисбатлари 1:1.2 бўлган ҳолатда 70<sup>0</sup>С ва 155<sup>0</sup>С ҳароратда юқори унумлар билан ҳосил бўлиши кузатилди. Реакция унумлари орасидаги фарқ катта бўлмаганлиги сабабли реакция давомийлигига асосланиб оптимал шароит сифатида ҳароратнинг 155<sup>0</sup>С ва реакция давомийлигининг 5 соат бўлиши кўрсатилган. Шунга асосланиб қолган барча реакциялар шу шароитда олиб борилган.

Реакция тенгламаси:



Тажрибалар натижасида хлорсирка кислота эфирларининг реакцион қобилияти деярли бир хил эканлиги аниқланган, ушбу ҳолатни алмашилиш реакцияси хлор атоми ҳисобига бораётганлиги учун мураккаб эфир гуруҳидаги алкил гуруҳларнинг индукцион таъсири фарқининг камлиги билан изоҳланган. Тажриба натижалари қуйидаги жадвалда келтирилган.

### 1- жадвал

#### Натрий п-аминобензоатнинг монохлорсирка кислота эфирлари билан ДМФА эритмасидаги реакцияси унумига вақтнинг таъсири ва олинган маҳсулотларнинг физик константалари

Реагентларнинг моль нисбатлари: натрий п-аминобензоат: монохлорсирка кислотаси эфири :ДМФА	Реакция вақти, соат	Маҳсулот унуми, %					
		Карбубутоксиметил-4-аминобензоат	Карбизобутилокси-метил-4-аминобензоат	Карбпропилоксиметил-4-аминобензоат	Карбизопропилоксиметил-4-аминобензоат	Карбизоамилоксиметил-4-аминобензоат	Карббензилоксиметил-4-аминобензоат
1:1,2:5	1	43	40	45	42	38	37
1:1,2:5	2	48	45	52	48	45	45
1:1,2:5	3	58	53	58	59	52	51
1:1,2:5	4	68	62	67	65	60	62
1:1,2:5	5	73	70	75	71	68	67
1:1,2:5	6	73	71	77	72	69	68
T <sub>суюқланиш</sub> , °C		54-56	49-51	41-43	34-36	78-81	84-86
R <sub>f</sub> (хлороформ:бензол: метанол 5:1,5:1)		0.61	0.60	0.69	0.65	0.58	0.56

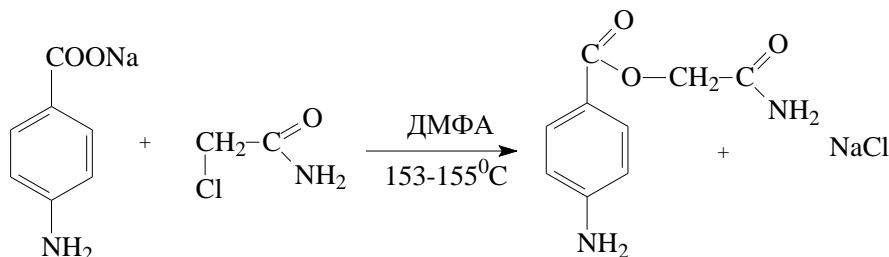
Олинган бирикмаларнинг тузилишини ПМР- ва ИҚ- спектроскопик усуллар ёрдамида таҳлил қилинди. Уларнинг ИҚ- спектрида ютилиш максимумлари ва ПМР спектрида ўзига хос протон сигналлари кузатилди.

Ушбу бирикмаларнинг ИҚ спектрида бензол ҳақасидаги амина гуруҳнинг N-H боғлари валент тебранишлари  $\nu_{N-H}=3360-3460 \text{ см}^{-1}$  соҳада, бензол ҳалқаси C-H боғларининг  $\nu_{CH}=800-1050 \text{ см}^{-1}$ , ароматик ҳалқага бириккан карбонил

гуруҳининг валент тебранишлари  $\nu_{\text{Ar-C=O}} = 1710-1750 \text{ см}^{-1}$  хлорсирка кислота таркибидаги карбонил гуруҳининг тебранишлари  $\nu_{\text{-CH}_2\text{-C=O}} = 1215-1280 \text{ см}^{-1}$  соҳаларда кузатилди.

*Карбпропилоксиметил-4-аминобензоатнинг* ПМР- спектрида бензол ядросидаги 3,5 ва 2,6 углерод атомидаги протонлар тегишли соҳаларда 7.72 м.у. (2H, d.) ва 6.58 м.у. (2H, d.) сигналлар кўринишида намоён бўлди. Иккита карбонил гуруҳ орасидаги протонлар (CH<sub>2</sub>) 4.70 м.у. (2H, s) сигналларини берди. *Карббензилоксиметил-4-аминобензоатнинг* ПМР спектрида бензил радикали ароматик ядросидаги протонлар кучлироқ соҳада 7.28 м.у. (5H, m) сигналлар берди, *карбизоамилоксиметил-4-аминобензоатнинг* бензол ядросидаги 3,5 ва 2,6 протонлари кучсизроқ соҳада 7.80 (2H,d.) ва 7.76 м.у. (2H, d.) сигналлар бериши кузатилди.

Хлорацетамиднинг п-аминобензой кислотаси натрийли тузи билан реакцияси амалга оширилди. Реакция ДМФА эритувчисида олиб борилди. Хлорацетамиднинг реакция қобиляти хлорсирка кислота эфирларидан кескин фарқ қилмаслиги аниқланди. Қуйида бу реакциянинг тенгламаси келтирилган.

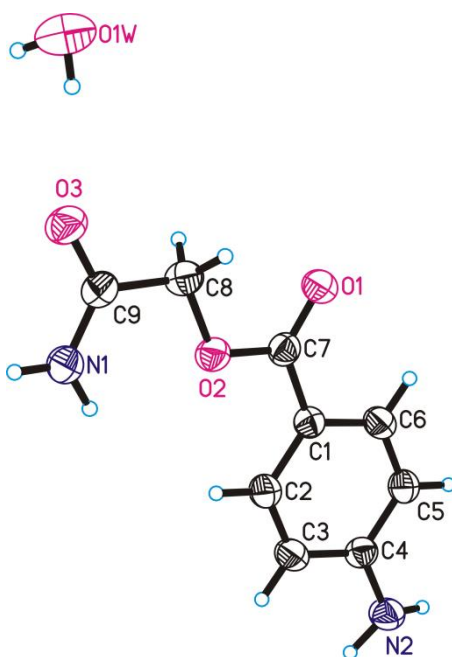


Олинган бирикма 149-151<sup>0</sup>С ҳароратда суюқланадиган сарғиш рангли кристал модда, модданинг тозалига ЮҚХ усули орқали УБ нурли асбобда текширилди,  $R_f = 0.53$  (хлороформ, бензол, метанол 5:1.5:1, УБ нур). Олинган бирикманинг тузилиши ИҚ-, ПМР- спектроскопик усуллар ва рентген тузилиш анализлари ёрдамида тасдиқланди.

*Карбаминометил-4-аминобензоатнинг* ИҚ-спектр таҳлили  $\nu_{\text{Ar-NH}_2} = 3430 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CH}} = 840 \text{ см}^{-1}$  (бензол ҳалқаси),  $\nu_{\text{-CH}_2\text{-CO}} = 1440 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Ar-C=O}} = 1650-1700 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO-NH}_2} = 3210-3340 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{-CH}_2\text{-C=O}} = 1270-1310 \text{ см}^{-1}$

ПМР- спектр таҳлили [ 400 MHz, CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$  ( p.p.m), J (Hz) ]: 4.61 (2H, s, -CH<sub>2</sub>), 6.58 ( 2H, dd, J= 8.75 Hz, J= 8.75 Hz 2,6-Ar), 7.75 ( 2H, dd, J= 8.75 Hz, J= 8.75 Hz 3,5-Ar).

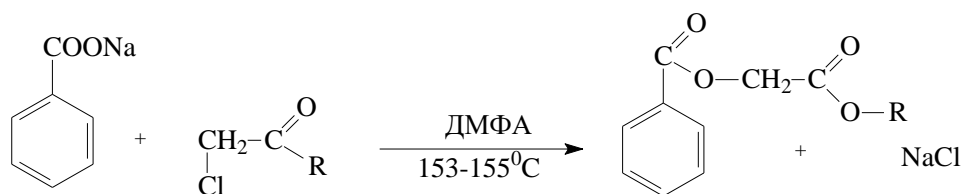
*Карбаминометил 4-аминобензоатнинг* тузилиши рентген тузилиш анализи орқали ўрганилди ва тасдиқланди. Синтез қилинган янги бирикма учун қуйидаги тузилиш олинди.



**1-Расм. Карбаминометил 4-аминобензоатнинг кристаллдаги тузилиши**

Олиб борилган тажрибаларни давом эттирган ҳолда, бензой кислотаси натрийли тузининг хлорсирка кислотаси пропил-, изопропил-, бутил-, изобутил-, изоамил-, бензил эфирлари ҳамда хлорсирка кислотаси амиди билан реакциялари ўрганилди.

Монохлорсирка кислотаси биологик жиҳатдан фаол моддалар синтези учун қулай бирикма ҳисобланади. Унинг асосида олинган эфирларнинг биологик фаоллиги бошқа алифатик эфирларга нисбатан юқори бўлиши мумкин. Шу мақсадда монохлорсирка кислота, унинг эфирлари ёки амидлари асосида синтез қилинган бирикмалар амалий жиҳатдан аҳамият касб этиши мумкин. Ушбу ишда биз хлорсирка кислотасининг юқорида келтирилган эфирларининг натрий бензоат билан реакцияларини ўргандик. Реакция тенгламаси:



Синтез қилинган бирикмалар оч сариқ рангли мойсимон каттик моддалар. Махсулот унумлари пара ҳолатида амино гуруҳ тутган маҳсулотларга нисбатан пастроқ бўлиши кузатилди. Олинган натижалар қуйидаги жадвалда умумлаштирилган.

**Натрий бензоатнинг монохлорсирка кислотаси эфирлари ва амиди билан ДМФА эритмасидаги реакцияси унумига вақтнинг таъсири**

Реагентларнинг моль нисбатлари:натрий-бензоат :эфир :ДМФА	Реакция вақти, соат	Маҳсулот унуми, %					
		Карббутилокси метил-бензоат	Карбизобутилоксиметил-бензоат	Карббензилокси метил-бензоат	Карбизопропил-оксиметил-бензоат	Карбизоамилокси-метил-бензоат	Карбаминометил-бензоат
1:1.2:5	1	42	40	39	44	38	44
1:1.2:5	2	46	44	45	54	44	53
1:1.2:5	3	58	56	56	60	53	61
1:1.2:5	4	69	66	62	69	65	68
1:1.2:5	5	71	69	67	73	68	72
1:1.2:5	6	71	69	67	73	68	73
R <sub>f</sub> (хлороформ:бензол:метанол 5:1,5:1)		0.62	0.60	0.53	0.66	0.54	0.63

Олинган бирикмаларнинг тузилиши замонавий физик тадқиқот усуллари ёрдамида ўрганилди.

Карббутоксиметилбензоат оч сарғиш рангли суюқлик, қайнаш ҳарорати 228<sup>0</sup>С.

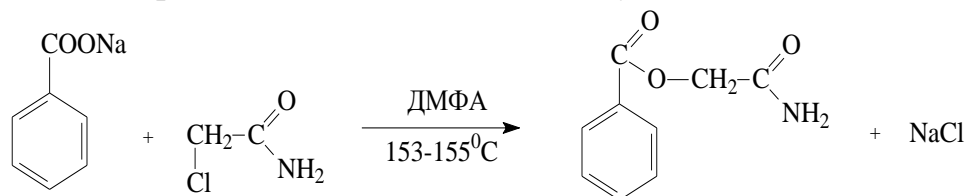
Унинг ИҚ-спектрида 3065 см<sup>-1</sup>, 3031 см<sup>-1</sup> ютилиш соҳаларида модда таркибидаги ароматик ҳалқадаги =C-H боғларига тегишли бўлган паст интенсивликдаги ютилиш чизиқларини кўриш мумкин. 2962 см<sup>-1</sup> ютилиш соҳасида –CH<sub>3</sub> гуруҳига тегишли асимметрик валент тебранишларга тегишли, 2875 см<sup>-1</sup> ютилиш соҳасида эса –CH<sub>2</sub> гуруҳига тегишли бўлган симметрик валент тебранишларни кўриш мумкин. 1760-1732 см<sup>-1</sup> ютилиш соҳасида >C=O гуруҳига тегишли бўлган интенсив валент тебранишлар, 1614 см<sup>-1</sup>, 1587 см<sup>-1</sup>, 1486 см<sup>-1</sup>, 1385 см<sup>-1</sup> каби ютилиш соҳаларида эса ўртача интенсивликдаги ароматик ҳалқага тегишли бўлган ҳалқа тебранишини кузатиш мумкин. 1032 см<sup>-1</sup>, 1089 см<sup>-1</sup> соҳада эса –C(O)-O-CH<sub>2</sub>, (-C-O-C) боғига тегишли бўлган симметрик валент тебранишлари кузатилади.

Карббензилоксиметилбензоат сариқ кристалл модда. Олинган кристалл модда этил спиртида эритилди ва қайта кристалланди. Олинган кристалл модданинг суюқланиш температураси 45<sup>0</sup>С.

Унинг ИҚ-спектрида 3065 см<sup>-1</sup>, 3031 см<sup>-1</sup> ютилиш соҳаларида модда таркибидаги ароматик ҳалқадаги =C-H боғларига тегишли бўлган ютилиш чизиқларининг олдинги эфирга нисбатан юқорилигини кўриш мумкин. 2875 см<sup>-1</sup> ютилиш соҳасида эса –CH<sub>2</sub> гуруҳига тегишли бўлган симметрик валент тебранишларни кўриш мумкин. 1760-1732 см<sup>-1</sup> ютилиш соҳасида >C=O

гуруҳига тегишли бўлган интенсив валент тебранишлар,  $1614\text{ см}^{-1}$ ,  $1587\text{ см}^{-1}$ ,  $1486\text{ см}^{-1}$ ,  $1385\text{ см}^{-1}$  каби ютилиш соҳаларида эса ўртача интенсивликдаги ароматик ҳалқага тегишли бўлган ҳалқа тебранишни кузатиш мумкин.  $1032\text{ см}^{-1}$ ,  $1089\text{ см}^{-1}$  соҳада эса  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2$ ,  $(-\text{C}-\text{O}-\text{C})$  боғига тегишли бўлган симметрик валент тебранишлари кузатилади.

Юқоридаги усул орқали натрий бензоатнинг хлорацетамид билан реакцияси олиб борилди. Реакция тенгламаси қуйидагича:

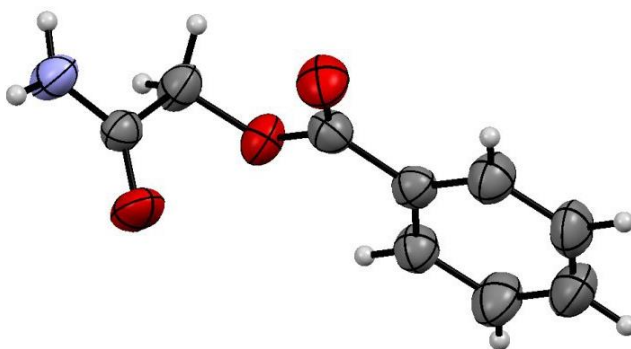


Олинган бирикма  $T_c=113-115^{\circ}\text{C}$  да суюқланадиган оқ рангли кристал модда. Олинган бирикманинг тузилиши ИҚ-, ПМР- спектроскопик усуллар ва рентген тузилиш анализлари ёрдамида тасдиқланди.

Карбаминометил-бензоатнинг ИҚ-спектр таҳлили  $\nu_{\text{CH}}=712-860\text{ см}^{-1}$  (бензол ҳалқаси),  $\nu_{-\text{CH}_2-\text{CO}}=1430-1450\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Ar}-\text{C}=\text{O}}=1680-1720\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{NH}_2}=3200-3430\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{-\text{CH}_2}=1270\text{ см}^{-1}$  гуруҳларга тегишли бўлган валент тебранишлар кузатилди.

ПМР таҳлили [400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , ppm, J/Hz] 8.07 (2H, dt,  $J=1.27, 8.4$ , C-2',6'), 7.56 (1H, tt,  $J=1.32, 2.64, 6.88$ , C-3',5'), 7.43 (2H, t,  $J=8.11$ , C-4'), 4.716 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ). Шу кўринишдаги сигналлар кузатилди.

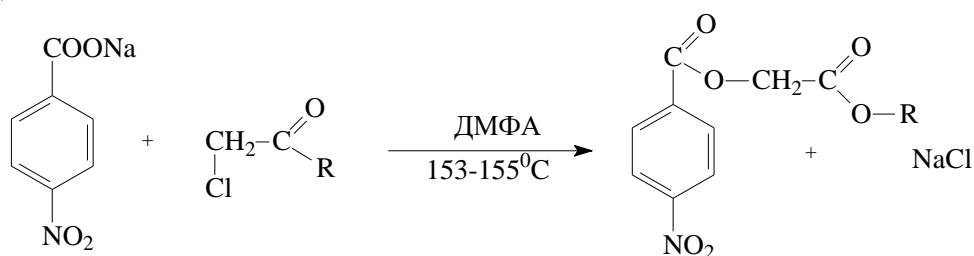
Синтез қилинган бирикманинг монокристаллари ўстирилди ва тузилиши рентген тузилиш анализи ёрдамида ўрганилди.



## 2-Расм. Карбаминометилбензоатнинг кристаллдаги тузилиши

Худди шу тажрибалар *p*-нитробензой кислотасининг натрийли тузи иштирокида олиб борилганда унум бензой кислотасидагига нисбатан пастроқ бўлди. Синтез қилинган брикмалар осон суюқланувчи сарғиш рангли кристал моддалар бўлиб, спиртда қайта кристаллаб тозаланди. Олинган брикмаларнинг тозалик даражаси юпқа қатлам хроматографик усули ёрдамида аниқланди. Синтез қилинган бирикмаларнинг маълумотлари қуйидаги 3-жадвалда келтирилган.

Реакция тенгламаси:



R = -O<sub>i</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -O iC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -O iC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -OCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -NH<sub>2</sub>

3-жадвал

**Натрий п-нитробензоатнинг монохлорсирка кислотаси эфирлари ва амиди билан реакцияси маҳсулот унумига вақтнинг таъсири**

Реагентларнинг моль нисбатлари: натрий п-нитробензоат : монохлорсирка кислотаси эфири :ДМФА	Реакция вақти, соат	Маҳсулот унуми, %					
		Карбубутоксиметил-4-нитробензоат	Карбизобутилоксиметил-4-нитробензоат	Карбензилоксиметил-4-нитробензоат	Карбизопропилоксиметил-4-нитробензоат	Карбизоамилоксиметил-4-нитробензоат	Карбаминометил-4-нитробензоат
1:1,2:5	1	40	38	37	42	36	42
1:1,2:5	2	44	42	43	52	42	51
1:1,2:5	3	56	54	54	58	51	59
1:1,2:5	4	67	64	60	67	63	66
1:1,2:5	5	69	67	65	71	66	70
1:1,2:5	6	69	67	65	71	66	71
R <sub>f</sub> (хлороформ:бензол: метанол 5:1,5:1)		0.61	0.59	0.52	0.65	0.53	0.62

Олинган бирикмаларнинг тузилишини тасдиқлаш учун ИҚ- ва ПМР-спектроскопия усулларида фойдаланилди.

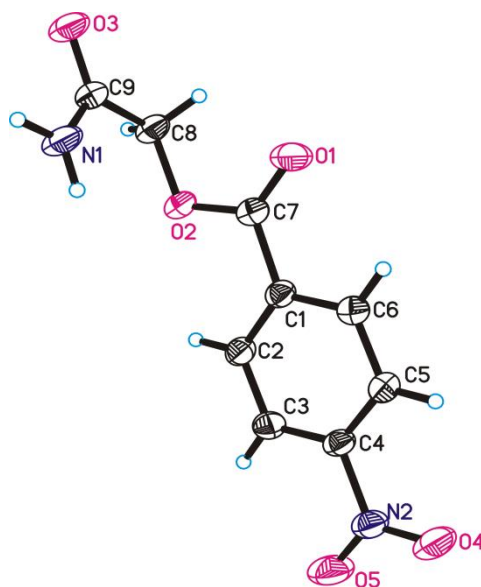
Ушбу бирикмаларнинг ИҚ-спектрида бензол ҳақасидаги амино гуруҳнинг N-O боғининг валент тебранишлари  $\nu_{N-O}=1602 \text{ см}^{-1}$  соҳада, 1,4 диалмашган бензол ҳалқаси C-H боғларининг  $\nu_{CH}=800-870 \text{ см}^{-1}$ , ароматик ҳалқага бириккан карбонил гуруҳининг валент тебранишлари  $\nu_{Ar-C=O}=1660-1690 \text{ см}^{-1}$  хлорсирка кислота таркибидаги карбонил гуруҳининг тебранишлари  $\nu_{-CH_2-C=O}=1215-1280 \text{ см}^{-1}$  соҳаларда кузатилди.

Карбизобутилоксиметил-4-нитробензоат ПМР-спектрида п-ҳолатида амино гуруҳ тутган бирикмаларга нисбатан ароматик ядросидаги протонлар кучсизроқ соҳада сигнал бериши кузатилди. Буни нитро гуруҳнинг электроноаксептрлиги билан тушинтириш мумкин. Ароматик ҳалқадаги 3,5 ва 2,6 углерод атомидаги протонлар тегишли соҳаларда 8.26 м.у. (2H, d.) ва 8.21 м.у. (2H, d.) кўринишида сигналлар намоён бўлди. Иккита карбонил гуруҳ орасидаги протонлар (CH<sub>2</sub>) 4.78 м.у. да (2H, s) сигналлар берди.



Карбизопропилоксиметил-4-нитробензоат ПМР-спекрида изопротил радикалидаги иккиламчи углерод атомида жойлашган водород 1.90 м.у. сохада (1H, m, -CH), кўринишида, иккита бирламчи углерод атомидаги протонлар тегишли сохаларда 0,87 (3H, d, -CH<sub>3</sub>), 0,94 (3H, d, , -CH<sub>3</sub>) сигналлар сифатида кузатилди.

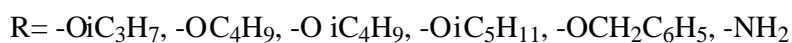
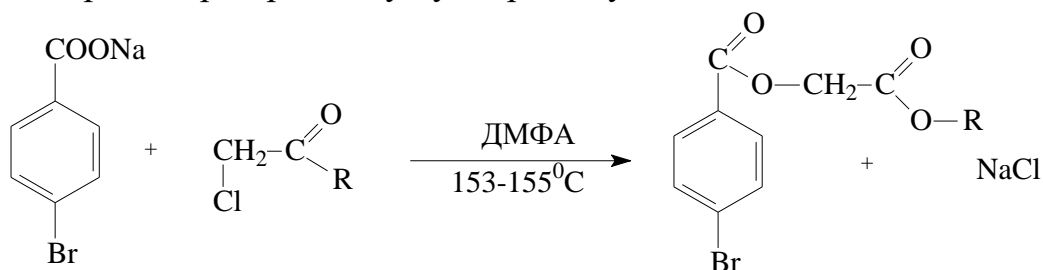
Шунингдек синтез қилинган карбаминометил 4-нитробензоатнинг монокристали ўстирилди ва рентген тузилиш анализи ёрдамида тасдиқлади.



3-Расм. Карбаминометил-4-нитробензоатнинг кристаллдаги тузилиши

п-Бромбензой кислота натрийли тузининг хлорсирка кислотаси ҳосилалари билан реакциялари ҳам юқорида келтирилган усуллар ёрдамида олиб борилди.

п-Бромбензой кислотаси натрийли тузининг хлорсирка кислотасининг эфирлари билан реакцияга киришиш қобилияти п-нитробензой кислотаси натрийли тузининг реакциясидан фарқ қилиши маҳсулотларнинг ҳосил бўлиш унумларида яққол кўринди. Буни бензол ядросига бириккан бром атомининг ҳалқага кўрсатадиган манфий индукцион ва бром атоми таркибидаги тақсимланмаган электрон жуфтларининг ароматик ядрога кўрсатадиган мусбат мезомер таъсири орқали тушунтириш мумкин. Реакция тенгламаси:



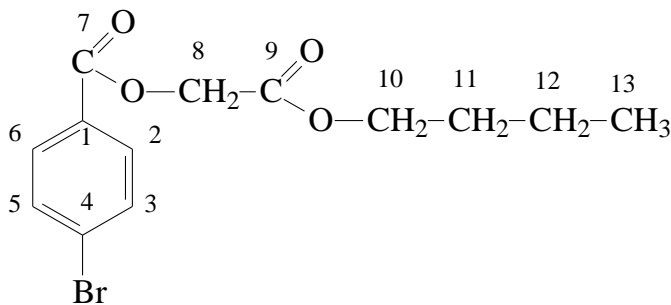
Реакция жарфёнидан олинган натижалар куйидаги 4-жадвалда келтирилган.

**Натрий п-бромбензоатнинг монохлорсирка кислотаси эфирлари ва амиди билан ДМФА эритмасидаги реакцияси унумига вақтнинг таъсири**

Реагентларнинг моль нисбатлари: натрий п-бромбензоат: эфир :ДМФА	Реакция вақти, соат	Маҳсулот унуми, %					
		Карббутоксиметил-4-бромбензоат	Карбизобутоксиметил-4-бромбензоат	Карбензилноксиметил-4-бромбензоат	Карбизопропиноксиметил-4-бромбензоат	Карбизоамилноксиметил-4-бромбензоат	Карбаминометил-4-бромбензоат
1:1.2:5	1	40	38	37	42	36	42
1:1.2:5	2	44	42	43	52	42	51
1:1.2:5	3	56	54	54	58	51	59
1:1.2:5	4	67	64	60	67	63	66
1:1.2:5	5	70	68	67	72	66	68
1:1.2:5	6	71	69	68	73	68	72
R <sub>f</sub> (хлороформ:бензол: метанол 5:1,5:1 УБ нур)		0.59	0.56	0.50	0.61	0.51	0.62
T <sub>суюқланиш</sub>		49-51	45-46	73-74	43-45	70-72	137-139

Олинган бирикмаларнинг тузилиши ИҚ- ва ПМР- спектроскопия ва рентген тузилиш анализларидан фойдаланиб аниқланди.

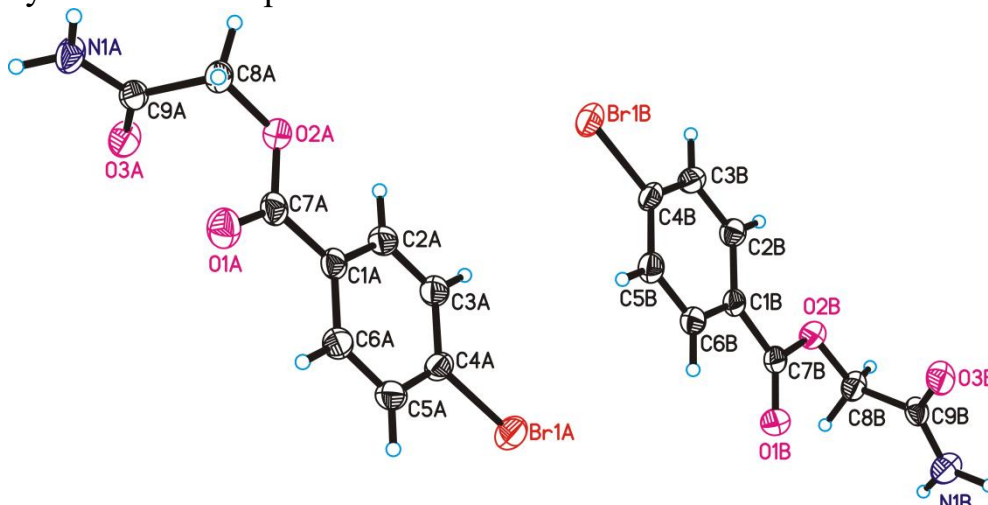
*Карббутилоксиметил-4-бромбензоатнинг*



ПМР-спектрини таҳлили қилинганда 8,69 м.у. ароматик ҳалқадаги 3,5 ҳолатдаги, 7,91 м.у. ларда эса 2,6 углерод атомидаги протонлар дублет кўринишидаги сигналларни намоён қилди. 4,76 м.у. соҳада 8-углерод атомидаги протонлар синглет типидги максимумлар кузатилди. Алкил радикали таркибидаги протонлар кучли соҳаларда, жумладан 10-углерод атомидаги протонлар 4,09 м.у. соҳада триплет, 11-ва 12-углероддаги водород атомлари тегишли тартибда 1,53; 1,29 м.у. соҳада мултиплет, 13-углеродда жойлашган протонлар 0,82 м.у. соҳасида триплет кўринишидаги сигналларни берди. Таҳлилларга асосланган ҳолатда *Карббутилоксиметил-4-бромбензоатнинг* протонлари *карббутилоксиметил-4-аминобензоатнинг*

протонларига караганда ПМР спектрида кучсизроқ соҳага силжигани кузатилди.

Қуйидаги расмда карбаминометил-4-бромбензоатнинг кристаллдаги тузилиши келтирилган.



4-Расм. Карбаминометил-4-бромбензоатнинг кристаллдаги тузилиши

Диссертациянинг **“Карбалкилоксибензоатлар синтези”** деб номланган **учинчи бобда** тажрибавий қисм, тадқиқот усуллари, бензой ва п-алмашган бензой кислоталарининг хлорсирка кислотаси ҳосилалари билан карбалкилокси бензоатлар ҳосил бўлиш реакциялари келтирилган. ЮҚХ натижалари келтирилган.

## ХУЛОСАЛАР

1. Бензой кислотаси, *n*-амино, *n*-нитро, *n*-бром бензой кислоталари натрийли тузларининг, хлорсирка кислотаси алкил эфирлари ва хлорацетамид билан реакциялари олиб борилди ва жараёнга эритувчи, вақт ва ҳароратнинг таъсири кўрсатилди.

2. *p*-Ҳолатида турли хил ўринбосарлар тутган бензой кислоталари натрийли тузларининг нуклеофил алмашиниш реакцияларига киришиш қобилияти ўринбосарларнинг ароматик ҳалқага кўрсатадиган индукцион ва мезомер таъсирига кўра қуйидагича тартибда ( $\text{NH}_2 > \text{Br} \geq \text{H} > \text{NO}_2$ ) камайиб бориши кўрсатилди.

3. Хлорсирка кислотаси эфирларининг *p*-алмашган бензой кислоталар натрийли тузлари билан реакцияга киришиш қобилияти бир-бирига яқин эканлиги хлорсирка кислотаси эфири алкил радикалининг тузилиши ва молекулага кўрсатадиган индукцион таъсирига боғлиқ эканлиги билан изоҳланди .

4. Синтез қилинган карббутоксиметил-4-аминобензоат ва карббензилокси-4-аминобензоатларни Муборак газни қайта ишлаш заводида (ТНБ қошидаги кимёвий таҳлил лабораториясида) металл конструкция ва қурилмаларда коррозия келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши ингибиторлар сифатида қўллаш учун тавсия этилди.

5. Синтез қилинган бирикмалардан 2-амино-2-оксиэтил 4-бромбензоат, 2-амино-2-оксиэтил 4-нитробензоат ва 2-амино-2-оксиэтил 4-аминобензоатларнинг тузилиши рентген тузилиш таҳлили ёрдамида тасдиқланди ва синтез қилиш усули таклиф этилди.

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

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА ИМЕНИ МИРЗО  
УЛУГБЕКА**

**САПАЕВ ФРУНЗА АДОМБОВИЧ**

**РЕАКЦИИ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ  
СОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В *n*-ПОЛОЖЕНИИ С  
ПРОИЗВОДНЫМИ ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

**02.00.03 - Органическая химия**

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

**Тошкент-2020**

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2018.2.PhD/K116

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета [www.ik-kimyo.nuuz.uz](http://www.ik-kimyo.nuuz.uz) и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

**Научный руководитель:** Тожимухамедов Хабибулла Сайфуллаевич  
Кандидат химических наук, доцент

**Официальные оппоненты:** Махсумов Абдулхамид Гофурович  
Доктор химических наук, профессор

Матчанов Алимжон Давлетбоевич  
Доктор химических наук


**Ведущая организация:** Ташкентский фармацевтический институт


Защита диссертации состоится « 30 » 12 2020 года в « 16<sup>00</sup> » часов на заседании Научного совета DSc03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел: (99871) 227-12-24; факс: (99824) 246-53-21, 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru. Административное здание Национального университета Узбекистана).


С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за № 123 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел.: (99871) 246-67-71.

Автореферат диссертации разослан « 19 » декабрь 2020 года.  
(реестр протокол рассылки № 17 от 19 декабря 2020 года).



  
**Х.Т. Шарипов**  
Председатель научного совета по  
присуждению учёных степеней,  
д.х.н., профессор

  
**Д.А. Гафурова**  
Ученый секретарь научного совета по  
присуждению учёных степеней, д.х.н.

  
**А. К. Абдушукуров**  
Председатель научного семинара при научном со-  
вете по присуждению учёных степеней,  
д.х.н., профессор

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

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** На сегодняшний день в мире приобретает практическое значение систематическое осуществление синтеза новых соединений с высокой биологической активностью, успешное применение их против вредных насекомых и сорных трав в сельском хозяйстве, различных болезней в медицине. Особенно, в этом отношении важной задачей считается создание новых, дешёвых местных препаратов на основе местного сырья и определённой биологической активностью, кроме того получение соединений антиоксидантными и антибактериальными свойствами.

В мире наряду с разработкой новых способов в синтезе сложных эфиров ароматических карбоновых кислот, применением нового типа катализаторов в реакциях этерификации и переэтерификации ведутся многочисленные исследования также над совершенствованием способов получения их из солей карбоновых кислот. В этих реакциях с целью увеличения выхода продукта, наряду с применением различных растворителей, выяснено возможность использования солей многих металлов в качестве катализатора. Кроме этого, приобретает важное значение применение каталитического количества различных растворителей в реакциях этерификации и переэтерификации.

В связи с увеличением потребности на карбоновых кислот и их сложных эфирам в нашей стране принимаются комплексные меры по синтезу этих соединений и их применению на практике, и достигаются высокие результаты. В Стратегии действий по ускоренному развитию Республики Узбекистан определены важные задачи, направленные на развитие высокотехнологических перерабатывающих отраслей, прежде всего производства готовых продуктов с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, санитарной очистки и утилизации отходов. В этом отношении важное значение приобретает выделение и определение свойств различных производных карбоновых кислот в составе отходов производственных предприятий, разработка способов очистки полученных соединений без дополнительных процессов.

Данное диссертационное исследование в определённой степени служит при выполнении задач, определённых в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года о «Стратегии действий по ускоренному развитию Республики Узбекистан» а также в решениях Постановлениях Президента ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О задачах по ускоренному развитию химической промышленности в Республике Узбекистан», в ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О реформировании и увеличении инвестиционной привлекательности химической промышленности» и ПП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах повышения качества непрерывного образования и результативность науки в направлениях химии и биологии», а также в других нормативных-правовых документах, касающийся данной деятельности.

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

**Степень изученности проблемы.** Реакции этерификации ароматических карбоновых кислот, особенно *p*-замещенных бензойных кислот являются одним из реакций, которые изучаются в течении многих лет. Эта реакция считается одним из классических реакций органического синтеза. Очень много научные статьи опубликованы учеными мира в последние годы по синтезу эфиров замещенных бензойных кислот. Можно привести работы поведенные Victor P. Fitzjarrald, Rongson Pongdee, Mariam Al-Azani, Mazen al-Sulaibi, Nuha al Soom, Yosef Al Jasem, Bernhard Bugenhagen, Bassam Al Hindawi и другими учёными. Опубликованы научные статьи по уменьшению продолжительности реакции от нескольких часов до нескольких минут в синтезах сложных эфиров ароматических карбоновых кислот и применению универсального катализатора для реакции этерификации. По этим исследованиям можно привести работы учёных Kavitha Kankanala, Vangala Ranga Reddy, Khagga Mukkanti, Sarbani Pal, Ghulam Mustafa, Islam Ullah Khan, Muhammad Ashraf, Iftikhar Afzal, Sohail Anjum Shahzad, Muhammad Shafiq

Из учёных Узбекистана, учёные кафедры органической химии НУУз под руководством профессора К.Н.Ахмедова проводили реакции этерификации алкилолфталимидов разными карбоновыми кислотами и в работах доцента Х.С.Тожимухамедова проводились широкомасштабные исследования по синтезу сложных эфиров из солей карбоновых кислот. Х.М.Шохидоятов и его ученики добились высоких результатов, применяя гетероциклических соединений в качестве катализатора в реакциях этерификации. Проф А.Г.Махсумов вместе с учениками проводили синтезы ненасыщенных сложных эфиров ацетиленового ряда.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательской работы прикладного проекта Национального университета Узбекистана ОТ-Ф-7-50 “Аллилирование фенолов эфирами аллилового спирта” (2017-2020).

**Целью исследования** является реакции натриевых солей бензойной и *p*-замещенных бензойных кислот с эфирами и амидом хлоруксусной кислоты а также определение строение и физико-химических свойств полученных соединений.

**Задачи исследования:**

определение влияния строения реагентов на течение реакций натриевых солей бензойной кислоты, *n*-амино-, *n*-нитро-, *n*-бром бензойных кислот с алкиловыми эфирами и амидом хлоруксусной кислоты;

сопоставление реакционной способности натриевых солей *p*-замещенных бензойных кислот в реакциях нуклеофильного замещения;

сопоставление реакционную активность эфиров хлоруксусной кислоты;



сопоставление результатов реакций, рекомендация оптимальных условий реакций, выяснение влияния различных факторов на выход продуктов; определение строения новых соединений, полученных в результате реакций с помощью методов физико-химических исследований и установление областей их применения.

**В качестве объекта исследования** выбран натриевые соли бензойной кислоты, содержащая различные заместители в п-положении и алифатические спирты, алкилгалогениды, эфиры и амид хлоруксусной кислоты.

**Предметом исследования** является растворители в реакциях нуклеофильного замещения между натриевыми солями п-замещенных бензойных кислот и эфирами а также амидом хлоруксусной кислоты, условия реакций, физико-химические свойства синтезированных соединений.

**Методы исследования.** В процессе исследования применены фундаментальные и прикладные методы тонкого органического синтеза, современные методы как тонкослойная хроматография, ИК и ПМР спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

**Научной новизной работы** являются следующие:

впервые осуществлены реакции натриевых солей бензойной, п-амино-, п-бром- и п-нитробензойных кислот с эфирами хлоруксусной кислоты, а также определены факторы, влияющие на течение процессов;

впервые выявлены образования соединений, содержащие в составе сложноэфирную и амидную групп в результате реакций натриевых солей бензойной, п-амино-, п-бром- и п-нитробензойных кислот с амидом хлоруксусной кислоты;

выявлено различие друг от друга вступления в реакции натриевых солей бензойной, п-амино-, п-бром- и п-нитробензойных кислот с производными хлоруксусной кислоты;

сопоставлены реакционная способность эфиров и амида хлоруксусной кислоты и выявлены их последовательность по способности вступления в реакцию.

**Практическими результатами исследования** являются следующие:

созданы эффективные методы синтеза карббутоксиметил-4-аминобензоата, карбизобутоксиметил-4-аминобензоата, карбпропилоксиметил-4-аминобензоата, карбизопропилоксиметил-4-аминобензоата, карбизоамилоксиметил-4-аминобензоата, карббензилоксиметил-4-аминобензоата, карббутоксиметилбензоата, карббутоксиметил-4-бромбензоата в результате реакций натриевых солей бензойной и п-замещенных бензойных кислот с эфирами хлоруксусной кислоты;

разработаны методы получения карбаминометил-бензоата, карбаминометил-4-аминобензоата, карбаминометил-4-нитробензоата, карбаминометил-4-бромбензоата в реакциях натриевых солей бензойной и п-замещенных бензойных кислот с хлорацетамидом;

разработал метод синтеза соединений, содержащих две карбоксильные группы, на основе п-нитробензоата натрия;

в результате проведенных исследований выявлены наличия веществ, обладающие эффективной активностью против микробов и бактерий.

**Достоверность результатов исследования** это доказательство строения веществ, полученные разными способами с помощью современных методов исследования ИК, ПМР спектроскопии, рентгеноструктурного анализа.

#### **Научное и практическое значения результатов исследования**

Научное значение исследования объясняется изучением закономерности реакций солей бензойной кислоты и замещенных бензойных кислот, содержащие в п-положении различные заместители с эфирами хлоруксусной кислоты и предложением новых методов синтеза соединений с высоким содержанием атомов кислорода в молекуле, сопоставлением реакционных способностей солей бензойной кислоты и замещенных бензойных кислот и эфиров хлоруксусной кислоты, определением строения и чистоты полученных соединений спектроскопическими и хроматографическими методами а также, приведением механизмов реакций.

Практическое значение результатов исследования объясняется получением различных эфиров реакциями солей карбоновых кислот с эфирами а также с амидом хлоруксусной кислоты в присутствии растворителей ацетон, диоксан, диметилсульфоксид, диметилформамид, новизной соединений, полученных в присутствии амида хлоруксусной кислоты среди этих соединений и доказательством их строения рентгеноструктурным анализом, возможностью применения полученных некоторых соединений против различных микроорганизмов.

**Внедрение результатов исследования.** На основе научных результатов, полученных в процессе синтеза эфиров ароматических карбоновых кислот, содержащие различные функциональные группы:

результат рентгеноструктурного анализа полученных новых соединений 2-амино-2-оксиэтил 4-бромбензоата, 2-амино-2-оксиэтил 4-нитробензоата и 2-амино-2-оксиэтил 4-аминобензоата внесены в центральную кристаллографическую базу данных Кембриджа (Crystallography Open Database, <https://www.crystallography.net>, CCDC 2041177, 2041176, 2041175). Результат дали возможность использования его в синтезе новых веществ, схожих с внесенными в базу;

2-бутокси-2-оксиэтил-4-аминобензоат и 2-бензилокси-2-оксиэтил-4-аминобензоат, синтезированные на основе натриевой соли п-аминобензойной кислоты внедрены на Мубарекском газоперерабатывающем заводе в качестве ингибитора против процесса каррозии на металлических конструкциях и сооружениях (Справка 821/ГК-06 от 30 июня 2020 года Мубарекском газоперерабатывающем заводе). Результат дали возможность производства ингибиторов, применяемые в уменьшении развития бактерий, вызывающие коррозии металлов;

способы синтеза сложных эфиров замещенных ароматических карбоновых кислот использованы в процессе синтеза сложных эфиров замещенных

бензойных и уксусных кислот в проекте ФЗ-2017-102476 под названием «Изучение реакций хлорацетилирования изомерных аминифенолов и синтез биологически активных веществ на основе хлорацетил продуктов» (Справка №89-03-8319 от 23 июня 2020 года министерства Высшего и среднего специального образования). Результат дали возможность получить сложные эфиры с высокими бактерицидными свойствами против грамположительных и грамотрицательных бактерий.

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

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликованы 7 научных статей, в том числе 4 в республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикаций основных научных результатов диссертаций доктора философии (PhD)

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 117 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении диссертации обоснованы актуальность и востребованность проведенных исследований, показаны их цели и задачи, объект и предметы, соответствие с приоритетными направлениями науки и технологии республики, изложены научные и практические результаты исследований, раскрыты научное и практическое значения полученных результатов, приведены сведения по внедрению результатов исследования, опубликованным работам и построению диссертации.

В первой части диссертации, названной **«Получение сложных эфиров карбоновых кислот на основе их солей, получение и применение эфиров замещённой бензойной кислоты»** приведен анализ литературных сведений, опубликованные в последние годы, посвященные синтезу эфиров бензойной кислоты, имеющие заместители в п-положении.

В этом направлении в последние годы и в настоящее время проводятся многочисленные научные исследования по синтезу эфиров бензойной кислоты, имеющие в п-положении различные заместители. Большинство из них посвящены на разработку новых и эффективных способов синтеза сложных эфиров. В литературных источниках приведены сведения по синтезу, биологической активности и применению в медицине, сельском хозяйстве и в других отраслях сложных эфиров бензойных кислот, имеющих в ароматическом ядре различные заместители. Из числа эфиров ароматических карбоновых кис-

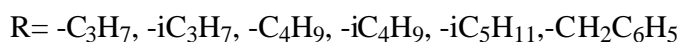
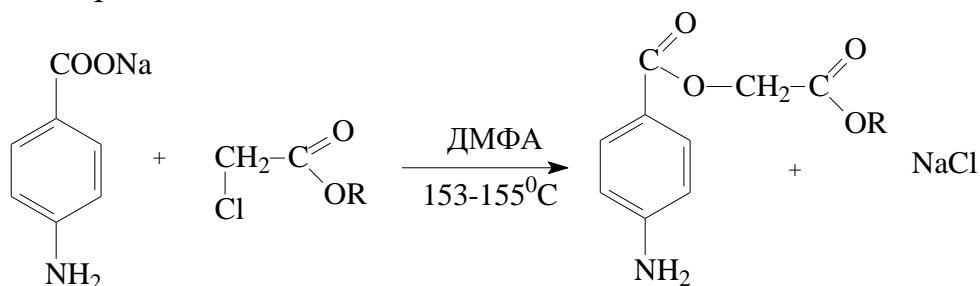
лот эфиры п-аминобензойной кислоты применяются в медицине. Они применены в основном, для приготовления болеутоляющих препаратов и лекарств против простуды.

Во второй части диссертации, названной «**Реакции натриевых солей п-замещённых бензойных кислот с эфирами хлоруксусной кислоты**» приведены результаты научных исследований, посвященные реакциям натриевых солей бензойной, п-нитро-, п-амино-, п-бромбензойной кислоты с эфирами и амидом хлоруксусной кислоты

Эфиры хлоруксусной кислоты, необходимые для экспериментов синтезированы описанными в литературе методиками. Чистота синтезированных эфиров определена методом ТСХ. Реакции натриевой соли п-аминобензойной кислоты с эфирами хлоруксусной кислоты проведены в таких растворителях, как ацетон, ДМСО, ДМФА, диоксан в различных интервалах времени.

Из числа приведенных растворителей в диоксане и ацетоне соли кислот не растворяются, а в ДМСО хотя соли растворяются в нём реакционная смесь чернеет при проведении реакции больше двух часов. В отличие от других растворителей в опытах, проведенных в растворе ДМФА соли карбоновых кислот хорошо растворяются и наблюдается образование и выпадение в осадок поваренной соли. В результате проведенных опытов было выяснено, что для проведения реакции натриевой соли п-аминобензойной кислоты с эфирами хлоруксусной кислоты ДМФА является самым подходящим растворителем и продукты образуются с высоким выходом проведением реакции при температуре 153-155<sup>0</sup>С и в молярном соотношении соли к эфиру 1-1,2. Из-за того, что не имеется большая разница в выходах реакций оптимальным условием для их проведения выбрана температура 155<sup>0</sup>С и время 5 часов. На этом основании все реакции проведены в этих условиях.

Уравнение реакции:



На основе результатов проведенных опытов была выявлена почти одинаковая реакционная способность эфиров хлоруксусной кислоты, что было объяснено низкой разницей индукционного влияния алкильных групп в сложном эфире на реакцию замещения хлора. Результаты опытов приведены в нижеследующей таблице.

Таблица-1

**Влияние продолжительности на выход реакции п-аминобензоата натрия с эфирами монохлоруксусной кислоты в растворе ДМФА и физические константы полученных продуктов**

Молярное соотношение реагентов: п-аминобензоат натрия: эфир монохлоруксусной кислоты :ДМФА	Время реакции, час.	Выход продукта, %					
		Карббутоксиметил-4-аминобензоат	Карбизобутилокси-метил-4-аминобензоат	Карбпропилоксиметил-4-аминобензоат	Карбизопропилоксиметил-4-аминобензоат	Карбизоамилоксиметил-4-аминобензоат	Карббензилоксиметил-4-аминобензоат
1:1,2:5	1	43	40	45	42	38	37
1:1,2:5	2	48	45	52	48	45	45
1:1,2:5	3	58	53	58	59	52	51
1:1,2:5	4	68	62	67	65	60	62
1:1,2:5	5	73	70	75	71	68	67
1:1,2:5	6	73	71	77	72	69	68
Т.пл. °С		54-56	49-51	41-43	34-36	78-81	84-86
R <sub>f</sub> (хлороформ:бензол: метанол 5:1,5:1)		0.61	0.60	0.69	0.65	0.58	0.56

Строение полученных соединений доказано с помощью методов ПМР и ИК спектроскопии.

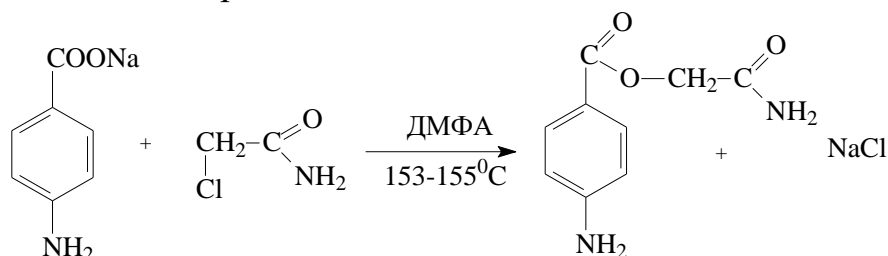
В ИК спектре веществ наблюдаются характерные полосы поглощения, а в ПМР спектре характерные сигналы протонов. В ИК спектрах данных соединений наблюдаются при  $\nu_{N-H}=3360-3460 \text{ см}^{-1}$  валентные колебания N-H связи аминогруппы в бензольном ядре. C-H связей бензольного ядра при  $\nu_{C-H}=800-1050 \text{ см}^{-1}$ , валентные колебания карбонильной группы, связанной с бензольным ядром при  $\nu_{Ar-C=O}=1710-1750 \text{ см}^{-1}$ , карбонильной группы в составе эфира хлоруксусной кислоты при  $\nu_{-CH_2-C=O}=1215-1280 \text{ см}^{-1}$

В ПМР спектре карбпропилоксиметил-4-аминобензоата имеются сигналы протонов 3,5 и 2,6 углеродных атомов бензольного ядра при 7.72 м.д. (2H, d.) и 6.58 м.д. (2H, d.). протоны -CH<sub>2</sub>- группы, находящиеся между двумя карбонильными группами дают сигналы при 4.70 м.д. в виде (2H, s).

В ПМР спектре карббензилоксиметил-4-аминобензоата наблюдаются сигналы протонов ароматического ядра бензильной группы в области 7.28 м.у.

(5H, м). Протоны 3,5 и 2,6 углеродных атомов бензольного ядра карбизоамилоксиметил-4-аминобензоата дают сигналы при 7.80 м.д. (2H, d.) и 7.76 м.д. (2H, d.) соответственно.

Осуществлены реакции хлорацетамида с натриевой солью п-аминобензойной кислоты в растворе ДМФА. Найдено, что по реакционной способности хлорацетамид сильно не отличается от эфиров хлоруксусной кислоты. Ниже приводится уравнение этой реакции.

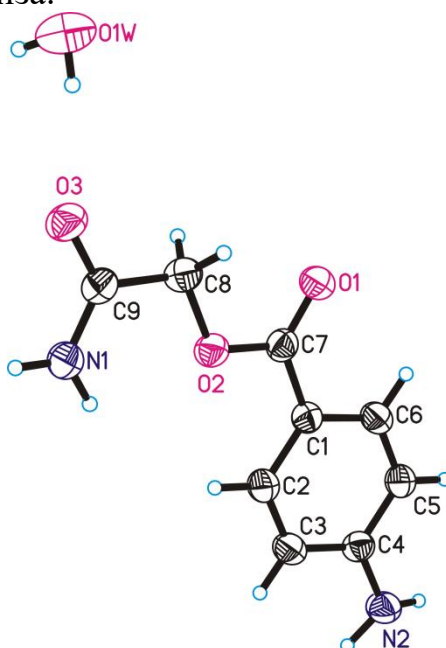


Продукт-светложёлтое кристаллическое вещество с Т.пл. 149-151<sup>0</sup>С. Его чистота определена методом ТСХ с использованием УФ облучения. R<sub>f</sub>=0.53 (система растворителей хлороформ: бензол: метанол 5:1,5:1). Строение полученного вещества доказано ИК, ПМР спектрами и рентгеноструктурным анализом.

Анализ ИК спектра карбаминометил-4-аминобензоата:  $\nu_{\text{Ar-NH}_2}$ =3430 см<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{CH}}$ =840 см<sup>-1</sup> (бензольное кольцо),  $\nu_{\text{-CH}_2\text{-CO}}$ =1440 см<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{Ar-C=O}}$ =1650-1700 см<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{CO-NH}_2}$ =3210-3340 см<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{-CH}_2\text{-C=O}}$ =1270-1310 см<sup>-1</sup>

Анализ ПМР спектра [ 400 MHz, CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$  ( p.p.m), J (Hz) ]: 4.61 м.д. (2H, s, -CH<sub>2</sub>), 6.58 м.д. ( 2H, dd, J= 8.75 Hz, J= 8.75 Hz 2,6-Ar), 7.75 м.д. ( 2H, dd, J= 8.75 Hz, J= 8.75 Hz 3,5-Ar)

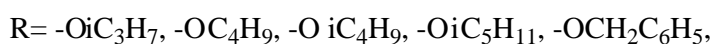
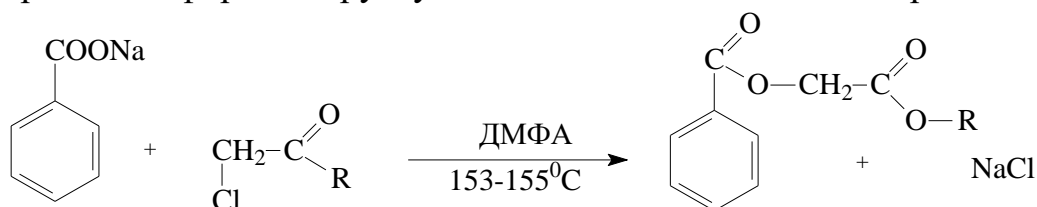
Строение карбаминометил-4-аминобензоата доказано с помощью рентгеноструктурного анализа.



**Рис.1. Строение молекулы карбаминометил-4-аминобензоата в кристаллах**

В продолжении исследований изучены реакции бензоата натрия с пропиловым, изопропиловым, бутиловым, изобутиловым, бензиловым эфирами и амидом хлоруксусной кислоты.

Монохлоруксусная кислота является удобным соединением для синтеза биологически активных соединений. Биологическая активность эфиров, синтезированных на её основе может быть выше чем другие эфиры алифатических кислот. Поэтому соединения, полученные на основе эфиров или амида хлоруксусной кислоты могут иметь практическое значение. Ниже приводится уравнение реакции эфиров хлоруксусной кислоты с бензоатом натрия.



Полученные соединения являются полужидкими светложёлтыми веществами. Выход продуктов этих реакций несколько ниже реакций п-аминобензоата натрия. Полученные результаты обобщены в следующей таблице.

**Таблица-2**

**Влияние продолжительности на выход реакции бензоата натрия с эфирами и амидом хлоруксусной кислоты в растворе ДМФА**

Молярное соотношение реагентов: п-аминобензоат натрия : эфир (амид) монохлоруксусной кислоты : ДМФА	Время реакции, час	Выход продукта, %					
		Карбутилокси метил-бензоат	Карбизобутилоксиметил-бензоат	Карбензилокси метил-бензоат	Карбизопропил-оксиметил-бензоат	Карбизоамилокси-метил-бензоат	Карбаминометил-бензоат
1:1.2:5	1	42	40	39	44	38	44
1:1.2:5	2	46	44	45	54	44	53
1:1.2:5	3	58	56	56	60	53	61
1:1.2:5	4	69	66	62	69	65	68
1:1.2:5	5	71	69	67	73	68	72
1:1.2:5	6	71	69	67	73	68	73
R <sub>f</sub> (хлороформ:бензол: метанол 5:1,5:1)		0.62	0.60	0.53	0.66	0.54	0.63

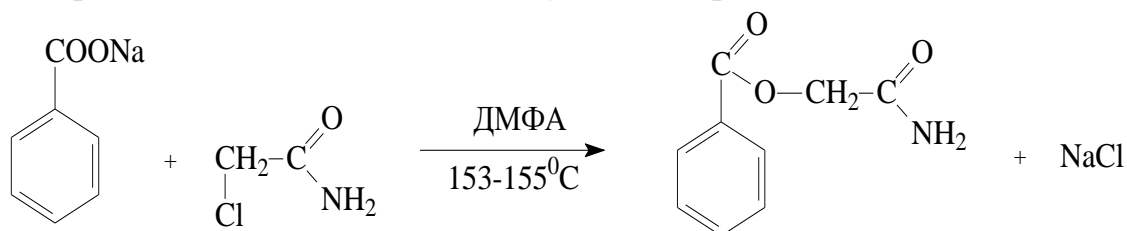
Строение полученных веществ доказаны современными физическими методами исследования.

Карббутоксиметилбензоат - светложёлтая жидкость с т.кип. 228<sup>0</sup>С. В ИК спектре этого соединения в области 3064 см<sup>-1</sup>, 3030 см<sup>-1</sup> можно видеть линии поглощения с низкой интенсивностью связи =С-Н ароматического цикла. В области 2961 см<sup>-1</sup> имеются полосы поглощения ассиметричных валентных колебаний –СН<sub>3</sub> группы, а в 2874 см<sup>-1</sup> имеются полосы поглощения симметричных валентных колебаний –СН<sub>2</sub> группы.

В спектре имеются поглощения при 1759-1731 см<sup>-1</sup>, характерные валентным колебаниям -С =О группы, полосы поглощения средней интенсивности при 1613 см<sup>-1</sup>, 1586 см<sup>-1</sup>, 1485 см<sup>-1</sup>, 1384 см<sup>-1</sup>, характерные колебания для ароматического цикла. Симметричные валентные колебания связи –С(О)-О-СН<sub>2</sub>, (-С-О-С) дают полосы поглощения при 1031 см<sup>-1</sup>, 1088 см<sup>-1</sup>.

Карббензилоксиметилбензоат жёлтое кристаллическое вещество с т.пл. 45<sup>0</sup>С (этанол). В ИК спектре этого соединения имеются полосы поглощения при 3064 см<sup>-1</sup>, 3030 см<sup>-1</sup>, характерные =С-Н связи ароматического ядра, при 2874 см<sup>-1</sup> имеется полосы поглощения, характерные симметричным валентным колебаниям –СН<sub>2</sub> группы. В области 1759-1731 см<sup>-1</sup> имеются полосы поглощения >С =О группы, характерные интенсивным валентным колебаниям, при 1613 см<sup>-1</sup>, 1586 см<sup>-1</sup>, 1485 см<sup>-1</sup>, 1384 см<sup>-1</sup> имеются полосы поглощения средней интенсивности, характерные колебания ароматического цикла. В области 1031 см<sup>-1</sup>, 1088 см<sup>-1</sup> наблюдается полосы поглощения симметричных валентных колебаний –С(О)-О-СН<sub>2</sub>, (-С-О-С) связи.

По аналогии проведены реакции бензоата натрия с хлорацетамидом. Уравнение реакции можно показать следующим образом:



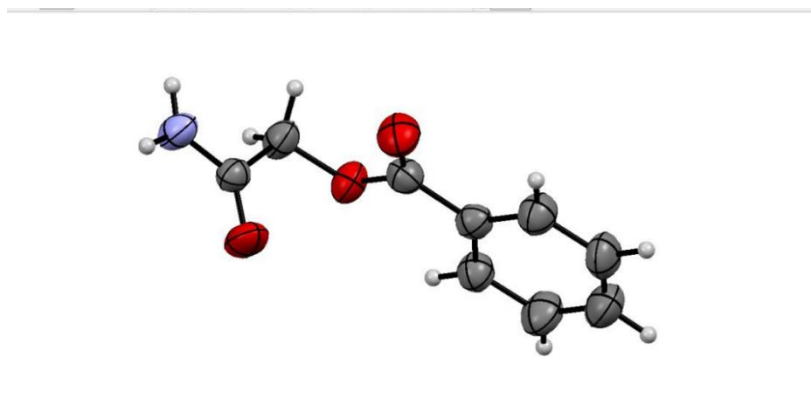
Полученное вещество является белым кристаллическим веществом с т.пл. 113-115<sup>0</sup>С. Строение этого вещества доказано спектроскопическими методами ИК, ПМР.и рентгеноструктурным анализом. Анализ ИК спектра карбаминометилбензоата:

наблюдаются валентные колебания следюющих группы связей:  $\nu_{\text{CH}}=712-860 \text{ см}^{-1}$  (бензольное кольцо),  $\nu_{-\text{CH}_2-\text{CO}}=1430-1450 \text{ см}^{-1}$   $\nu_{\text{Ar}-\text{C}=\text{O}}=1680-1720 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{NH}_2}=3200-3430 \text{ см}^{-1}$   $\nu_{-\text{CH}_2}=1270 \text{ см}^{-1}$

В ПМР спектре имеются сигналы следюющих протонов: [400 MHz, CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , ppm, J/Hz] 8.07 (2H, dt, J=1.27, 8.4, C-2',6'), 7.56 (1H, tt, J=1.32, 2.64, 6.88, C-3',5'), 7.43 (2H, t, J=8.11, C-4'), 4.716 (2H, s, CH<sub>2</sub>).

Выращены монокристаллы синтезированного карбаминометилбензоата, проведен его рентгеноструктурный анализ

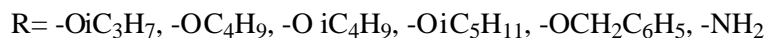
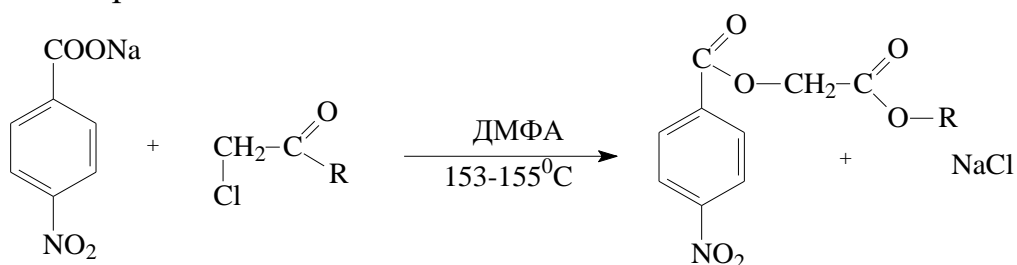




**Рис.2. Структура карбаминметилбензоата в его кристалле**

При проведении аналогичной реакции п-нитробензоата натрия выход продукта был ниже реакции бензоата натрия. Полученные вещества являются легкоплавкими, светложёлтыми кристаллами. Они очищены перекристаллизацией из спирта. Степень их чистоты определены методом ТСХ. Результаты проведенных реакций приведены ниже в таблице 3.

Уравнение реакции:



**Таблица 3**

**Влияние продолжительности реакции п-нитробензоата натрия с эфирами и амидом монохлоруксусной кислоты**

Молярное соотношение реагентов: п-нитробензоата натрия: эфир (амид) монохлоруксусной кислоты : ДМФА	Время реакции, час.	Выход продукта, %					
		Карбутоксиметил-4-нитробензоат	Карбизобутилоксиметил-4-нитробензоат	Карбензилоксиметил-4-нитробензоат	Карбизопропилоксиметил-4-нитробензоат	Карбизоамилоксиметил-4-нитробензоат	Карбаминметил-4-нитробензоат
1:1,2:5	1	40	38	37	42	36	42
1:1,2:5	2	44	42	43	52	42	51
1:1,2:5	3	56	54	54	58	51	59
1:1,2:5	4	67	64	60	67	63	66
1:1,2:5	5	69	67	65	71	66	70
1:1,2:5	6	69	67	65	71	66	71
R <sub>f</sub> (хлороформ:бензол:метанол 5:1,5:1)		0.61	0.59	0.52	0.65	0.53	0.62

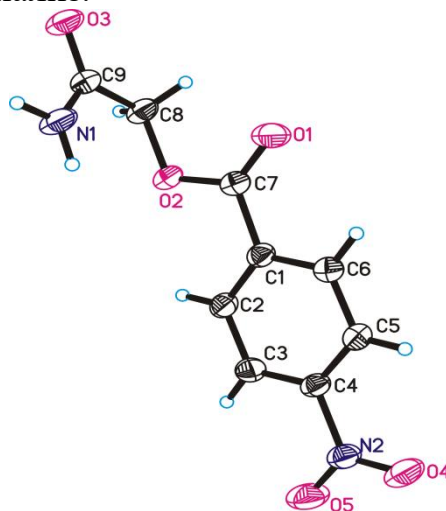
Для подтверждения строения полученных соединений применены методы ИК и ПМР спектроскопии.

В ИК спектрах этих соединений наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний следующих связей: N-O связи  $\nu_{N-O}=1602 \text{ см}^{-1}$ , C-H связи 1,4-дизамещенного бензольного кольца  $\nu_{CH}=800-870 \text{ см}^{-1}$ , Ar-C=O связи  $\nu_{Ar-C=O}=1660-1690 \text{ см}^{-1}$ , -CH<sub>2</sub>-C=O связи в составе хлоруксусной кислоты  $\nu_{-CH_2-C=O}=1215-1280 \text{ см}^{-1}$ .

В ПМР спектре карбизобутоксид-4-нитробензоата протоны ароматического ядра дают сигналы в более слабом поле чем в соединениях п-аминобензойной кислоты. Это обстоятельство можно объяснить электроноакцепторным влиянием нитро группы. Протоны 3,5- и 2,6-положения ароматического цикла дают сигналы при 8,6 м.д. и 8,21 м.д. в виде (2H, d.) Протоны, находящиеся между двумя карбонильными группами дают сигналы при 4,78 м.д в виде (2H, s).

В ПМР спектре карбизопропилокси-4-нитробензоата наблюдаются сигналы протона у вторичного углеродного атома изопропильной группы при 1,90 м.д. в виде (1H, m, -CH), протоны в двух первичных углеродных атомах при 0,87 м.д. (3H, d, -CH<sub>3</sub>), 0,94 м.д.(3H, d, -CH<sub>3</sub>).

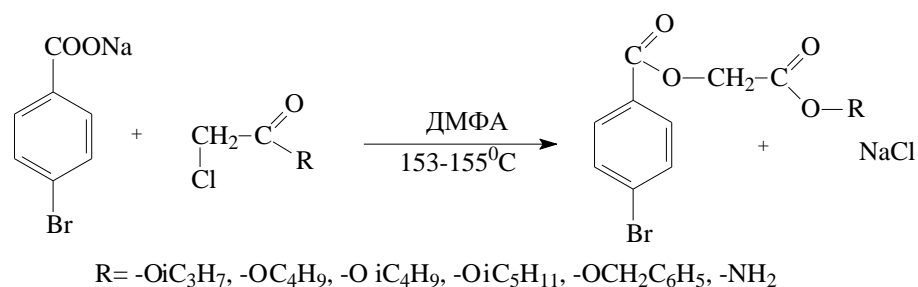
Выращены кристаллы карбаминометил-4-нитробензоата, проводился его рентгеноструктурный анализ.



**Рис.3. Строение карбаминометил-4-нитробензоата в его кристаллах**

По вышеприведенной методике проводились также реакции п-бромбензоата натрия с производными хлоруксусной кислоты. Отличие реакционной способности п-бромбензоата натрия от п-нитробензоата натрия видно в выходах продуктов реакций. Это обстоятельство можно объяснить отрицательным индукционным и положительным мезомерным влиянием атома брома на бензольное ядро.

Уравнение реакции:



Результаты проведенных реакций приведены в таблице 4.

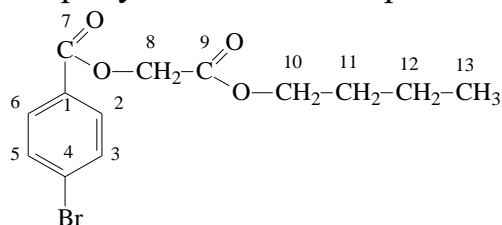
**Таблице 4**

**Влияние продолжительности реакции п-бромбензоата натрия с эфирами и амидом хлоруксусной кислоты в растворе ДМФА**

Молярное соотношение реагентов в молях: п-бромбензоат натрия: эфир (амид): ДМФА	Время реакции, час.	Выход продукта, %					
		Карбутоксиметил-4-бромбензоат	Карбобутоксиметил-4-бромбензоат	Карбензилоксиметил-4-бромбензоат	Карбизопропиоксиметил-4-бромбензоат	Карбизоамилоксиметил-4-бромбензоат	Карбаминоксиметил-4-бромбензоат
1:1.2:5	1	40	38	37	42	36	42
1:1.2:5	2	44	42	43	52	42	51
1:1.2:5	3	56	54	54	58	51	59
1:1.2:5	4	67	64	60	67	63	66
1:1.2:5	5	70	68	67	72	66	68
1:1.2:5	6	71	69	68	73	68	72
R <sub>f</sub> (хлороформ:бензол:метанол 5:1,5:1 УБ луч)		0.59	0.56	0.50	0.61	0.51	0.62
Т.пл.		49-51	45-46	73-74	43-45	70-72	137-139

Строение полученных соединений доказаны с использованием методов ИК и ПМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

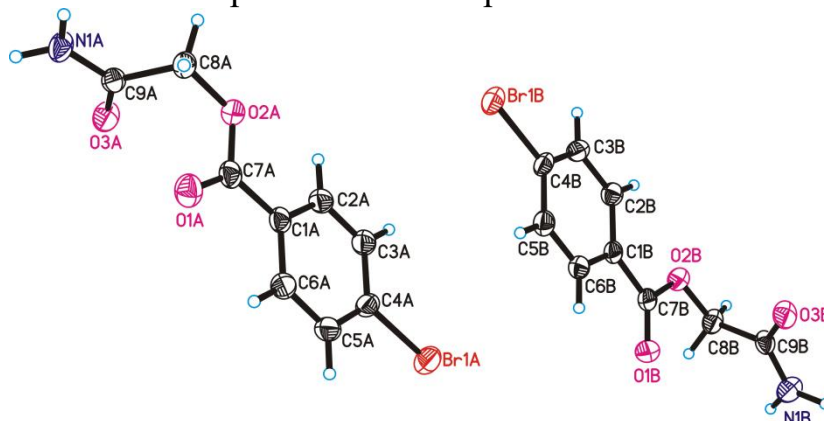
Анализ ПМР спектра карбутоксиметил-4-бромбензоата



показывает, что протоны в положениях 3,5 и 2,6 ароматического ядра дают сигналы при 8,96 м.д. и 7,91 м.д. соответственно в виде дублета. Протоны восьмого углеродного атома дают сигналы при 4,76 м.д. в виде синглета.

Протоны в составе алкильного радикала дают сигналы в сильном поле, в том числе протоны у десятого углеродного атома при 4,09 м.д. в виде триплета, протоны одиннадцатого и двенадцатого углеродных атомов

соответственно при 1,53 м.д. и 1,29 м.д. в виде мультиплета, протоны тринадцатого углеродного атома при 0,82 м.д. в виде триплета. Показано, что сигналы протонов карббутоксиметил-4-бромбензоата в спектрах ПМР смещены в слабое поле по сравнению со сигналами протонов карббутоксиметил-4-аминобензоата. В рисунке, приведенном ниже дано строение карбаминометил-4-бромбензоата в кристаллах.



**Рис.4. Строение молекулы карбаминометил-4-бромбензоата в кристаллах**

В третьей главе диссертации описана экспериментальная часть, методы исследования, реакции образования карбоксиоксибензоатов бензойной и п-замещенных бензойных кислот с производными хлорноватой кислоты. Приведены результаты ТСХ.

#### **Выводы**

1. Проведены систематические реакции натриевых солей бензойной, п-амино-, п-нитро- и п-бромбензойных кислот с эфирами и амидом хлоруксусной кислоты и показано влияние характера растворителя, продолжительности и температуры на процесс.
2. Показано, уменьшение реакционной способности натриевых солей п-замещенных бензойных кислот в реакциях нуклеофильного замещения в ряду ( $\text{NH}_2 > \text{Br} \geq \text{H} > \text{NO}_2$ ) в зависимости от индукционного и мезомерного влияния заместителей.
3. Показано, что реакционная способность изученных эфиров хлоруксусной кислоты в их реакциях с натриевыми солями п-замещенных бензойных кислот является близкими, что было объяснено строением и индукционным влиянием алкильного радикала.
4. Синтезированный 2-бутоксипропан-2-ил-4-аминобензоат и 2-бензилокси-2-оксиэтил-4-аминобензоат внедрены Мубарекском газоперерабатывающем заводе (в лаборатории анализа при ОТК Мубарекского газоперерабатывающего завода) в качестве ингибитора против микроорганизмов, вызывающих коррозию в металлоконструкциях и строениях.
5. Строение 2-амино-2-оксиэтил 4-бромбензоата, 2-амино-2-оксиэтил 4-нитробензоата и 2-амино-2-оксиэтил 4-аминобензоатов из синтезированных соединений подтверждено рентгеноструктурным анализом и предложен метод синтеза.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES  
DSc03/30.12.2019.K.01.03 AT THE NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN NAMED AFTER MIRZO  
ULUGBEK**

**SAPAYEV FRUNZA**

**REACTIONS OF SODIUM SALTS OF BENZOIC ACIDS CONTAINING  
SUBSTITUENTS IN THE *p*-POSITION WITH CHLOROACETIC ACID  
DERIVATIVES**

**02.00.03 - Organic chemistry**

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

**Tashkent – 2020**

**The title of the doctoral of philosophy (PhD) dissertation has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2018.2.PhD/K116.**

The dissertation has been prepared at the Institute of the Chemistry of Plant Substances.

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

**Scientific supervisor:** **Tojimumkamedov Khabibulla Sayfullaevich**  
PhD in Chemistry

**Official opponents:** **Maxsumov Abdulhamid Gofurovich**  
Doctor of Chemical Sciences, professor

**Matchanov Alimjon Davletboevich**  
Doctor of Chemical Sciences

**Leading organization:** **Tashkent Pharmaceutical institute**

The defense of the dissertation will take place on « 30 » 12 2020 in « 16<sup>00</sup> » at the meeting of Scientific council DSc 27.06.2018.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, Universitetical street, 4. Phone: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under № 123 (Address: 100174, Universitetical street, 4. Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on « 19 » 12 2020 year Protocol at the register № 17 dated « 19 » 12 2020 year



*Kh. Sharipov*  
**Kh. Sharipov**  
Chairman of the Scientific Council for  
awarding of the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

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

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

## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**The aim of research work** study of the reactions of sodium salts of benzoic acid and p-substituted benzoic acids with esters and amide of chloroacetic acid, as well as determination of the physicochemical properties of the obtained compounds.

**The objects of the research work** selected sodium salts of benzoic acid, containing various substituents in the n-position and aliphatic alcohols, alkyl halide esters and chloroacetic acid amide.

**The scientific novelty of the study** are as follows:

for the first time, the reactions of sodium salts of benzoic, p-amino, p-bromo and p-nitrobenzoic acids with chloroacetic acid esters were carried out, and the main factors affecting the course of the processes were clarified;

the formations of compounds containing ester and amide groups as a result of the reactions of sodium salts of benzoic, p-amino, p-bromo and p-nitrobenzoic acids with chloroacetic acid amide have been established for the first time;

the difference from each other in the reaction of sodium salts of benzoic, p-amino, p-bromo and p-nitrobenzoic acids with chloroacetic acid derivatives was determined;

the reactivity of esters and amide of chloroacetic acid was compared and their sequence was clarified according to the ability to react.

**Implementation of the research results.**

Based on scientific results obtained during the synthesis of aromatic carboxylic acid esters containing various functional groups:

the result of X-ray diffraction analysis of the obtained new compounds 2-amino-2-hydroxyethyl 4-bromobenzoate, 2-amino-2-hydroxyethyl 4-nitrobenzoate and 2-amino-2-hydroxyethyl 4-aminobenzoate added to the central crystallographic database of Cambridge (Crystallography Open Database, <https://www.crystallography.net>, CCDC 2041177, 2041176, 2041175). Result made it possible to use in the synthesis of new substances similar to those included in the base;

2-butoxy-2-hydroxyethyl-4-aminobenzoate and 2-benzyloxy-2-hydroxyethyl-4-aminobenzoate, obtained on the basis of the sodium salt of p-aminobenzoic acid, have been introduced into practice as an inhibitor against the corrosion process on metal structures and structures of the Muborek gas processing plant (Reference 821 / GK-06 dated June 30, 2020). Result enabled the production of inhibitors used in reducing the growth of bacteria that cause corrosion of metals;

Methods for the synthesis of esters of aromatic carboxylic acids were used in the synthesis of complex derivatives of substituted benzoic and acetic acids in the project "Study of the reactions of chloroacetylation of isomeric aminophenols and the synthesis of biologically active substances based on the products of chloroacetylation" under the number Ф3-2017- 102476 (Certificate of the Ministry of Higher and Secondary Special Education dated June 23, 2020 under number 89-03-8319).

**The structure and volume of the thesis.**

The thesis consists of an introduction, three chapters, conclusions, a list of used literature and an appendix. The volume of the thesis is 117 pages.

## Список опубликованных работ

### List of publications

#### I бўлим (I часть; I part)

1. Т.С.Холиқов, Ф.А.Сапаев, Ч.Ғ.Ёдгоров, Ҳ.С.Тожимухамедов, А.К.Абдушукуров Натрий бензоатнинг хлорсирка кислотасининг н-бутил-, бензил эфирлари ва монохлорацетамид билан реакциялари // “ТошДТУ хабарлари”-Тошкент, 2017 й. №1. С 161-166 (02.00.03, №11).

2. Сапаев Ф.А., Холиқов Т.С., Тожимухамедов Ҳ.С., Абдушукуров А.К. “п-Аминобензой кислотаси натрийли тузининг хлорсирка кислотаси эфирлари билан реакцияси”// ЎзМУ хабарлари 2017 й. № 3/2. С.454-458 (02.00.03, №12).

3. Сапаев Ф.А., Холиқов Т.С., Тожимухамедов Ҳ.С., “п-Нитробензой кислотасининг натрийли тузининг хлорсирка кислотасининг эфирлари билан реакциялари” // ЎзМУ хабарлари 2020 й. № 3/1 249-253 стр. (02.00.03, №12).

4. Сапаев Ф.А., Холиқов Т.С., Бўрихонов Б.Х., Тожимухамедов Ҳ.С “п-Бром-, п-нитробензой кислоталар натрийли тузларининг хлорсирка кислотаси эфирлари билан реакцияси” // СамДУ хабарномаси 2019 й. № 5. С. 53-55 (02.00.03, №9).

5. Т.С.Холиқов, Ф.А.Сапаев, Ч.Ғ.Ёдгоров, Ҳ.С.Тожимухамедов, А.К.Абдушукуров “Реакции натриевой соли п-бромбензойной кислоты с эфирами хлоруксусной кислоты ” Universum: химия и биология (Россия) 2017 г. № 10(40) URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/5145> (02.00.03 №2).

6. Ф.А.Сапаев, Т.С.Холиқов, Ҳ.С.Тожимухамедов, Ў.А.Қурбонов “Синтез 2-алкокси-2-оксиэтил-4-бромбензоатов” Universum: химия и биология (Россия) 2020 г. № 9(75) URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10678> (02.00.03 №2).

7. F. A. Sapayev, R. Ya. Okmanov, T. S. Kholikov, Kh. S. Tadjimukhamedov and B. Tashkhodjaev Crystal structures of 2-amino-2-oxoethyl 4-bromobenzoate, 2-amino-2-oxoethyl 4-nitrobenzoate and 2-amino-2-oxoethyl 4-aminobenzoate monohydrate // (2020). (Scopus E-ISSN 2056-9890, SiteScore 1.0) Acta Cryst. E76, 1805–1809.

#### II бўлим (II часть; II part)

8. Сапаев Ф.А., Холиқов Т.С., Таджимухамедов Х.С. взаимодействие натриевой соли п-гидроксibenзойной кислоты с изопропиловым и бензиловым эфирами хлоруксусной кислоты // Симпозиум «химия в народном хозяйстве» 2020 г. 12 февраль Москва, Россия С.58.

9. Сапаев Ф.А., Таджимухамедов Х.С. п-Алмашган бензой кислоталар тузларининг хлорсирка кислота эфирлари билан реакцияси // “Инновацион ривожланиш даврида интенсив ёндашув истиқболлари” Халқаро анжуман Наманган 2018 й., 188-189 б.

10. Сапаев Ф.А., Холиқов Т.С., Тожимухамедов Ҳ.С. п-гидрокси бензой кислотасининг натрийли тузини монохлорсирка кислота эфирлари ва амиди билан реакциялари // “Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари ” Профессор ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий- амалий анжумани материаллари 2020 й. 19-20 март 425-б.

11. Sapayev F.A., Xoliqov T.S., Tojimuhamedov H.S. п-Гидроксibenзой кислотаси натрийли тузининг хлорсирка кислотаси изопропил ва бензил эфирлари билан реакциялари // “Ўзбекистонда кимё фанининг ривожланиши ва истиқболлари” мавзусидаги профессор ўқитувчилари ва ёш олимлари ўртасида олиб бориладиган анъанавий илмий-амалий анжумани 26-май 2020 йил 43-б.

12. Сапаев Ф.А., Холиқов Т.С., Тожимухамедов Ҳ.С. Хлорсирка кислота эфирларининг натрий бензоат билан реакциялари // Илим-фан ва техниканинг ривожланишида инновацион ёндашувлар илмий- амалий онлайн конференция Навоий 2020 йил 20 ноябр 80-81 б.