

**ИНСТИТУТИ ИЛМИЮ ТАҲҚИҚОТИИ
ДОНИШГОҲИ МИЛЛИИ ТОҶИКИСТОН**

Бо ҳуқуқи дастнавис

**ВБД: 546.(575.3)
ТБК: 24.1(2Т)
Ш-25**

ШАРИПОВ Фирдавс Нуралиевич

**«МОДИФИКАТСИЯИ ҲОСИЛАҲОИ НИТРОГЕНДОРИ
ГЛИТСЕРОЛ, ДИГЛИТСЕРОЛ ВА ИМКОНИЯТИ
ИСТИФОДАБАРИИ ОНҲО ДАР
СИНТЕЗИ ОРГАНИКӢ»**

ДИССЕРТАТСИЯ

**барои дарёфти дараҷаи илмии доктори фалсафа Ph.D-доктор
аз рӯйи ихтисоси 6D060606 – «Химия»
(6D060603 - Химияи органикӣ)**

Роҳбари илмӣ:

**Раҷабзода Сирочиддин Икром -
доктори илмҳои химия, профессор**

Душанбе - 2025

МУНДАРИҶА

	Саҳ.
Номгӯи ихтисораҳо, аломатҳои шартӣ	
Муқаддима.....	5
БОБИ 1. ШАРҲИ АДАБИЁТ.	
1.1. Роҳҳои синтез ва бадастории атсеталҳои хаттӣ ва ҳалқагии нитрогендор.....	14
1.2. Модификатсияи атсеталҳои хаттӣ ва сиклӣ	29
1.3. Фаъолнокии фармакологии пайвастаҳои ҳамшабеҳи сохти ҳосилаҳои нитрогендори глицерол, диглицерол ва ҳосилаҳои онҳо	35
БОБИ 2. ҚИСМИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛӢ (ТАҶРИБАВӢ)	
2.1. Синтез, моддаҳои аввала, таҷҳизотҳо ва техникаи таҷрибавӣ	40
2.2. Синтези пайвастаҳои фуранӣ	41
2.3. Методикаи ҳосилкунии формалҳо ва атсеталҳо...	41
2.4. Методикаи этерификатсияи кислотаҳои карбонӣ бо спиртҳо.....	50
2.5. Методикаи О-атсилронии спиртҳо бо хлорангидридҳо.....	52
2.6. Методикаи карбенизатсия атсеталҳо.....	56
2.7. Методикаи карбенизатсияи олефинҳо.....	58
2.8. Синтези ҳосилаҳои аминӣ ва аминоспиртҳо.....	60
2.9. Методикаи ҳосилкунии карбоматҳо.....	61
2.10. Синтези намакҳои чорумаи аммоний.....	63
2.11. Усулҳои синтези N-алкениламинҳо ва намакҳои N-алкениламмоний.....	64
2.12. Усули алкенизатсияи полиаминофениленҳо....	64
2.13. Синтези N-ҳосилаҳои кислотаи аминобутанат.....	65
2.14. Ҳосилкунии аминобутирилглицерол.....	65
2.15. Ҳосилкунии 1,2-ди-О-бензил-диглицерол.....	66

	2.16. Ҳосилкунии 1,2-Ди-О-(N-аминобутирил)-диглитсерол.....	66
	2.17.Ҳосилкунии 1,3-ди-О-(N-аминобутирил) диглитсерол.....	67
БОБИ 3.	МОДИФИКАТСИЯИ ҲОСИЛАҲОИ НИТРОГЕНДОРИ ГЛИТСЕРОЛ ВА ДИГЛИТСЕРОЛ (МУҲОКИМАИ НАТИҶАҲО)	
	3.1. Тавлифи атсеталҳои атсеталалдегид	68
	3.2. Синтези атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо.....	78
	3.3. Модификатсияи атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои онҳо.....	87
	3.4.Модификатсияи дихлорсиклопропандиглитсеролҳо ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо.....	94
	3.5. Синтези атсеталҳои сиклӣ и дихлорсиклопропанҳо дар асоси 1,2-дихлорметилбензол	101
	3.6.Гидрогенизатсияи баъзе атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ.....	107
	3.7.Модификатсияи 1-0-(γ-аминобутирил)диглитсерол.	114
	3.8. Самтҳои таъбиқи баъзе аз атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо.....	125
	Х У Л О С А	131
	НОМГҶИ АДАБИЁТ	132
	1. АСАРУ МАҚОЛАҲОИ ИЛМӢ	144
	ЗАМИМАҲО	149

Номгӯи ихтисораҳо, аломатҳои шартӣ:

Phth - ангидриди фталат

ХГМ - хроматографияи гази моеъ

РМП - резонанси магнитии протон

РМЯ - резонанси магнитии ядро

ИС - спектри инфрасурх

ТЕВА, - Хлориди триэтилбензиламмоний

HZSM5 –Лантанҳои модифитсиронӣ

МСМ-41-16 - силикатҳои модифитсиронии мезомасома

МФИ, - сеолитҳо

БЭА - неруи фаъолинейронҳо

FAU, - кислотаи индоилатсетат

МФИ, - гидразиди кислотаи малеинат

ВЕА- сеолити ВЕА

ДХСП-дихлорсиклопропан

ДМДХСП-дигидросиметилдихлорсиклопропан

QAC – Компонентҳои амоний.

МФК - кислотҳои метилфосфонат

МУҚАДДИМА

Мубрамии мавзуи таҳқиқот: Солҳои охир диққати муҳақиқони химияи органикӣ ба моддаҳои нитрогендорӣ сиклии алифатӣ, ки дар асоси онҳо реагентҳои карбо- ва гетеросиклӣ ба даст оварда мешавад то рафт зиёд шуда истодааст.

Аз ин рӯ, таҳқиқотҳое, ки ба ҳосилкунии атсеталҳои моно-, ди-, ва бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, ҳосилаҳои нитрогендори глитсерол, диглитсерол ва аналогҳои онҳо нигаронида шудаанд, аз нуқтаи назари илмӣ мубрам буда, ба самтҳои афзалиятноки илм дар Ҷумҳурии Тоҷикистон ба ҳисоб меравад.

Таҳлилҳо нишон дод, ки аксарияти пайвастаҳои нитрогендори глитсерол, диглитсерол атсеталҳои моно-, ди-, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, диглитсерол ва аналогҳои онҳо то ҳол пурра омӯхта нашудаанд.

Бинобар ин коркарди методика, ҷустуҷӯи роҳҳои нави синтез, тағйир додани молекулаи пайвастаҳои нитрогендори глитсерол, диглитсерол ва ошкор намудани қобилияти реаксионии онҳо имкон медиҳад, ки як қатор моддаҳои фаъоли биологӣ ба даст оварда шавад ва дар оянда ҳамчун реагентҳои нави химиявӣ дар синтези маҳини органикӣ истифода гарданд.

Дарачаи таҳқиқи мавзуи илмӣ. Дар рушди химияи глитсерол, диглитсерол, атсеталҳо ва пайвастаҳои карбо-гетеросиклӣ корҳои як қатор олимон аз ҷумла: Раҳманқулов Д.Л., Кимсанов Б.Х., Злотский С.С., Кантор Е.А., Кузнесов В.В., Ролник Л.З., Зорин В.В., Имашев У.Б., Клетер Е.А., Т.В. .Х., Тимофеева С.А., Казакова А.Н., Михайлова А.Н., Расулов С.А., Каримов М.Б., Раҷабзода С.И., Раскилдина Г.З., Олимов Р.А. ва бисёр аз дигарон ба риштаи таҳқиқ кашида шудааст.

Бо вучуди ин, маълумот дар адабиёти илмӣ оид ба коркарди методикаи синтез, модификатсияи атсеталҳои моно-, ди-, ва бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, диглитсерол ҳосилаҳои

нитрогендори глитсерол ва диглитсерол кам буда, қариб ки омӯхта нашудааст.

Робитаи таҳқиқот бо барномаҳо (лоихаҳо) ва ё мавзуҳои илмӣ. Диссертатсия дар озмоишгоҳи «Химияи глитсерин»-и ба номи д.и.х., профессор, узви вобастаи АМИТ Кимсанов Б.Ҳ., назди Институти илмию таҳқиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон мутобиқ ба лоихаҳои фармоишии бучети Ҷумҳурии Тоҷикистон аз рӯйи мавзуҳои «Ҳосилаҳои γ -аминокислотаи рағғанӣ дар асоси эпихлоргидрин ва α -монохлоргидрин глитсерин: синтез, хосият ва истифодабарии он» (рақами ба қайдгирии давлатиаш №0119ТJ01002) ва «Синтези ҳосилаҳои аминокислотагии глитсерол, диглитсерол ва C_{60} бо мақсади дарёфти маводи фаъоли биологӣ» (рақами ба қайдгирии давлатиаш 0124ТJ1600) иҷро карда шудааст.

ТАВСИФИ УМУМИИ ТАҲҚИҚОТ

Мақсади таҳқиқот: коркарди методикаи синтез, модификатсияи атсеталҳои моно-, ди-, ва бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, диглитсерол ҳосилаҳои нитрогендори онҳо, ва муайян кардани қобилияти реаксионии онҳо мебошад.

Вазифаҳои таҳқиқот:

- омӯзиши қобилияти реаксионии ҳосилаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшаванда ва дихлорсиклопропанҳо;

- рафтори ҳосилаҳои нави атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ;

- барои синтези маҳини органикӣ ҳосил намудани моддаҳои нави органикӣ ва реагенти нави химиявӣ;

- таҳқиқи хосиятҳои фармакологии баъзе ҳосилаҳои нави атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшавандаи дорои боқимондаи гурӯҳҳои OH, NH₂ ва COOH;

- тавсия оид ба соҳаҳои истифодабарии моддаҳои модификатсияшуда дар асоси эфирҳои атсеталҳо, дихлорсиклопропанҳо, глитсерол ва диглитсерол.

Объекти таҳқиқот атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо башумор меравад.

Мавзӯи (предмети) таҳқиқот. Синтез, модификатсияи атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ҳосилаҳои нитрогендори онҳо ва дарёфти пайвастаҳои дорои ситотоксикӣ, зиддимикробӣ, антиоксидантӣ ва гербисидӣ.

Навгони илмӣ таҳқиқот:

1. Ҳосилаҳои атсеталҳои нави хаттии моно-, ди- ва бисёр ивазшавандаи ҳалқагӣ синтез ва модификатсия карда шуданд.

2. Шароитҳои оптималии синтези ҳосилаҳои атсеталҳои нави хаттии моно-, ди- ва бисёр ивазшавандаи ҳалқагӣ дарёфт карда шуданд.

3. Бори аввал усули қулай, самарабахш ва дастрас оид ба синтези 2,3-диметоксидихлорсиклопропанҳо пешниҳод карда шуд, ки дар асоси онҳо якқатор атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо ба даст оварда шуданд.

4. Рафтор, таркиб ва сохти ҳосилаҳои атсеталҳои нави хаттии моно-, ди-, бисёр ивазшавандаи ҳалқагӣ, глитсерол ва диглитсерол дар зери таъсири зарбаи электронӣ омӯхта шуданд.

5. Сохти ҳосилаҳои нитрогендори глитсерол ва диглитсерол муқаррар карда шуда, ҳолати конформатсиявии онҳо ошкор карда шуд.

6. Камзаҳрии баъзе аз ҳосилаҳои нитрогендори глитсерол ва диглитсерол ва хусусиятҳои ситотоксикӣ, зиддимикробӣ, антиоксидантӣ ва гербисидӣ.

Аҳамияти назариявӣ ва илмию амалии таҳқиқот:

- дар асоси таҳқиқотҳои ба даст оварда шуда натиҷаҳои аниқ ва саҳеҳи қиматҳои эксперименталӣ муайян карда шудааст;
- муқоисаи натиҷаҳо бо натиҷаҳои дар адабиёт овардашуда, асоснок карда шудааст;
- саҳеҳии қонуниятҳои назариявии муқарраршуда ва хулосаҳои асосии кори диссертатсионӣ бо асосҳои химияи органикӣ асоснок карда шудааст;
- пайвастаҳои синтез ва модификацияшуда бо методҳои физикӣ-химиявӣ аз қабилҳои ХБЭ, спектри массавӣ, РМЯ, РМП, ТЭ ва таносуби моддаҳои боҳамтаъсиркунанда, илман исбот ва асоснок карда шудааст.

Аҳамияти илмию амалии таҳқиқот дар он ифода меёбад, ки методи синтез ва модификацияи ҳосилаҳои атсеталҳои моно-, ди-, ва бисёривазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ҳосилаҳои нитрогендори онҳо коркард шуда ва қобилияти реаксионии онҳо муайян карда шуд:

- омӯзиши қобилияти реаксионии ҳосилаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшаванда ва дихлорсиклопропанҳо муайян карда шуд;
- рафтори ҳосилаҳои нави атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зерин таъсири гурӯҳҳои ОН, NH₂ ва СООН муқаррар карда шуд;
- маҳсули нисбатан дастрас ва арзон дар асоси атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшавандаи дорои боқимондаи гурӯҳҳои ОН, NH₂ ва СООН ба даст оварда шуд;
- таҳияи ҳосилаҳои нави атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда ҳамчун реагенти нави химиявӣ дар синтези маҳини органикӣ тавсия карда шуд;
- ҳосиятҳои фаъолнокии биологии баъзе ҳосилаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшаванда, дихлорсиклопропанҳо, глитсерол ва

диглитсерол, ки дорои хусусиятҳои ситотоксикӣ, зиддимикробӣ, антиоксидантӣ ва гербисидиро доранд ошкор карда шуд.

Нуқтаҳои ба ҳимоя пешниҳодшаванда:

- натиҷаҳои таҳқиқи қобилияти реаксионии ҳосилаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшаванда, дихлорсиклопропанҳо, глитсеролҳо ва диглитсеролҳо;

- рафтори ҳосилаҳои нави атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшаванда, глитсеролҳо ва диглитсеролҳо зеро таъсири гурӯҳҳои OH, NH₂ ва COOH;

- усулҳои нисбатан дастрас ва арзон дар асоси атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшавандаи глитсеролҳо ва диглитсеролҳои дорои боқимондаи гурӯҳҳои OH, NH₂ ва COOH;

- натиҷаҳои таҳқиқи ҳосилаҳои нави атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшавандаи глитсеролҳо ва диглитсеролҳо ҳамчун реагенти нави химиявӣ дар синтези маҳини органикӣ;

- камзаҳрии баъзе аз моддаҳои синтез ва модификатсияшуда, хусусиятҳои ситотоксикӣ, зиддимикробӣ, антиоксидантӣ ва гербисидӣ.

Дарачаи эътимоднокии натиҷаҳо: маълумотҳои бадастомада бо усулҳои замонавии физикӣ-химиявӣ таҳқиқот, коркарди статикӣ натиҷаҳо таъмин ва асоснок карда шуд. Барои муайян намудани сифатан ва миқдоран таркиби массаи реаксионӣ аз усулҳои зерини таҳлил истифода кардем: хроматографияи газӣ-моеъ (дар таҷҳизоти «Кристалл 2000»), спектроскопияи массавӣ (дар таҷҳизоти «Хроматэк-Кристалл 5000М» бо информатсияи NIST 2012), РМЯ-спектрометрия (дар таҷҳизоти «Bruker AM-500» бо частотаи кори 500 ва 125 МГц).

Мутобиқати диссертатсия ба шиносномаи ихтисоси илмӣ.

Диссертатсия ба якчанд банди шиносномаи ихтисоси 6D.06.06.03– «Химияи органикӣ» мутобиқат мекунад:

Мувофиқи банди 1. Омӯзиши сохт ва хосиятҳои пайвастаҳои органикӣ бо истифодаи усулҳои химиявӣ, физикӣ-химиявӣ, физики таҳқиқот ва ҳисобҳои назариявӣ. – боби 2.3.;

Мувофиқи банди 2. Омӯзиши қобилияти реаксионӣ ва механизмҳои реаксияҳои пайвастаҳои органикӣ. Тавсифи назариявии вобастагиҳои байни сохт, хосият ва қобилияти реаксионии пайвастаҳои органикӣ.– бобҳои 1.2. ва 2.3;

Мувофиқи банди 3. Кашфи реаксияҳои нави пайвастаҳои органикӣ ва усулҳои таҳқиқи онҳо.– боби 2.3.;

Мувофиқи банди 6. Химияи органики саноатӣ ва асосҳои илмӣ технологияи синтези органикӣ.– бобҳои 1.2 ва 2.3.

Саҳми шахсии докталаби дараҷаи илмӣ дар таҳқиқот: Таҳқиқот аз ҷустуҷӯ, таҳлил ва ҷамъбасти маълумоти илмӣ оид ба коркарди методикаи синтез, модификасияи атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глицерол, диглицерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо иборат буд. Докталаби дараҷаи илмӣ таҷрибаҳои дар диссертатсия овардашударо мустақилона иҷро намуда, пайвастаҳои ниҳоиро ҷудо ва тоза намудааст. Таркиб, сохти ҳосилаҳои атсеталҳои нави хаттии моно-, ди-, бисёр ивазшавандаи ҳалқагиро дар зерӣ таъсири зарбаи электронӣ омӯхта, таносуби моддаҳои таъсиркунанда, инчунин қобилияти реаксионии онҳоро шарҳ додааст, тасдиқи корҳоро дар конференсияҳои дараҷаҳои гуногун маъруза намуда, оид ба тайёр кардани нашрияҳо корҳоро ба анҷом расонидааст. Таҳияи хулосаҳо ва талаботи асосии диссертатсияро мустақилона ба анҷом расонида саҳми ӯ 85 ҷисадро дар бар мегирад.

Тасвир ва амалисозии натиҷаҳои диссертатсия. Маводи кори диссертатсионӣ дар якқатор конференсияҳо ва симпозиумҳои дараҷаҳои мухталиф маъруза ва муҳокима карда шудааст. **Аз ҷумла,** Конференсияҳои илмӣ-назариявии ҳайати омӯзгорону профессорон, кормандон, аспирантон ва донишҷӯёни Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, Душанбе, солҳои 2018-

2024; маводи конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-амалӣ бахшида ба Даҳсолаи байналмилалӣ амал «Об барои рушди устувор, солҳои 2018-2028», «80-солагии ёдбуди Юсуфов Тилло Юсуфович» дар мавзӯи «Синтези ҳосилаҳои нави глитсеринии аз ҷиҳати биологӣ ғайрӣ дар асоси аминокислотаҳо, пептидҳо ва фуллерен C₆₀» (28-29 июни соли 2018). Душанбе, 2018.; маводи конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати устодону кормадони ДМТ бахшида ба Даҳсолаи байналмилалӣ амал «Об барои рушди устувор, солҳои 2018-2028», «Соли рушди саёҳӣ ва ҳунарҳои мардумӣ», «140-солагии Қаҳрамони Тоҷикистон Садриддин Айнӣ» ва «70-солагии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон» Душанбе-2018; Сборник статей республиканской научно-теоритической конференции на тему «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан». Душанбе, 12-14 сентября 2020г.; маҷмӯаи мақолаҳои конференсияи Ҷумҳуриявии илмию амалӣ дар мавзӯи «Заминаҳои рушд ва дурнамои илми химия дар Ҷумҳурии Тоҷикистон», бахшида ба 60-солагии факултети химия ва гиромидошти хотираи д.и.х., Нӯймонов Ишонқул Усмонович (12-14 сентябри соли 2020). Душанбе-2020.; Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати устодону кормандон бахшида ба чашнҳои 30-солагии истиқлолияти Ҷумҳурии Тоҷикистон, 110-солагии шоири халқии Тоҷикистон, қаҳрамони Тоҷикистон Мирзо Турсунзода, 110-солагии нависандаи халқии Тоҷикистон, Сотим Улуғзода ва “ 20-солаи омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маъориф (солҳои 2020-2040)”. Душанбе, 2021.; маҷмӯи мақолаҳои конференсияи панҷуми илмӣ-байналмилалӣ дар мавзӯи “Масъалаҳои химияи физикӣ ва координатсионӣ” бахшида ба гиромидошти хотираи докторони илмҳои химия, профессорон Ҳомид Мухсинович Якубов ва Зухуриддин Нуриддинович Юсуфов (15-16-уми ноябри соли 2021). Душанбе, 2021.; маводи конференсияи байналхалқӣ дар мавзӯи: Равишҳои инноватсионӣ ба рушди кластери таълимӣ-истехсоли дар саноати нафтӣ газ (30 апрели соли 2022), ш. Тошкент, Узбекистон.; Сборник материалов XIV

международных научных Надировских чтений “Яркие пример преемственности научных традиций и верности профессии”, посвященных 90-летию Академика НАН РК, выдающемуся ученикому, основателю научной школы нефехимии Казахстана Надирову Надиру Каримовичу, (25 февраля 2022г) Казахстан.; маводи III Конференсия илмӣ-амалии олимони ҷавони ДМТ, бахшида ба “Рӯзи ҷавонони Тоҷикистон”-23 май ва “Бистсолаи омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф (солҳои 2020-2040), 18-19 майи соли 2023. Душанбе 2023.; маводи конференсияи ҷумҳуриявии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони ИИТ ДМТ бахшида ба “75-солагии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон”, “115-солагии академик Бобочон Ғафуров”, “Соли 2023-Соли забони русӣ” ва “Соли 2025- Соли байналмиллалӣи ҳифзи пиряхҳо” (20-27 апрели соли 2023); Душанбе 2023; маводи конференсияи VI илмии байналмилалӣ: ”Масъалаҳои химияи физикӣ ва координатсионӣ”, бахшида “Бистсолаи омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф” (солҳои 2020-2040), 90-солагии доктори илмҳои химия, профессор Хомид Мухсинович Якубов, гиромидошти хотираи доктори илмҳои химия, профессор Зухуриддин Нуриддинович Юсуфов, 75-солагӣ ва 53-солагии фаъолияти илмӣ-таълимӣи доктори илмҳои химия, профессор Раҳимова Мубаширхон (15-16 майи соли 2024); маводи конференсияи ҷумҳуриявии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони ИИТ ДМТ бахшида ба «30-юмин солгарди қабули Конститутсияи Ҷумҳурии Тоҷикистон» ва «Соли маърифати ҳуқуқӣ» (22-27 апрели 2024) Душанбе-2024.

Интишорот аз рӯйи мавзӯи диссертатсия. Оид ба мавзӯи рисолаи диссертатсионӣ 19 мақола нашр гардидааст, аз ҷумла 4 мақола дар маҷаллаҳои тавсиянамудаи КОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва 14 мақола дар маводи конференсияҳои илмию амалии байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ нашр шудааст. Инчунин 1 нахустпатент низ гирифта шудааст.

Сохтор ва ҳаҷми диссертатсия. Матни кори диссертатсионӣ дар ҳаҷми 148 саҳифаи чопи компютерӣ, аз ҷумла матни асосӣ дар 131 саҳифа пешниҳод шудааст. Диссертатсия аз муқаддима, се боб, хулоса ва замима иборат буда, дорои 55 нақшаи реаксия, 16 расм, 1 график, 17 ҷадвал ва 111 феҳристи адабиёти истифодашуда мебошад.

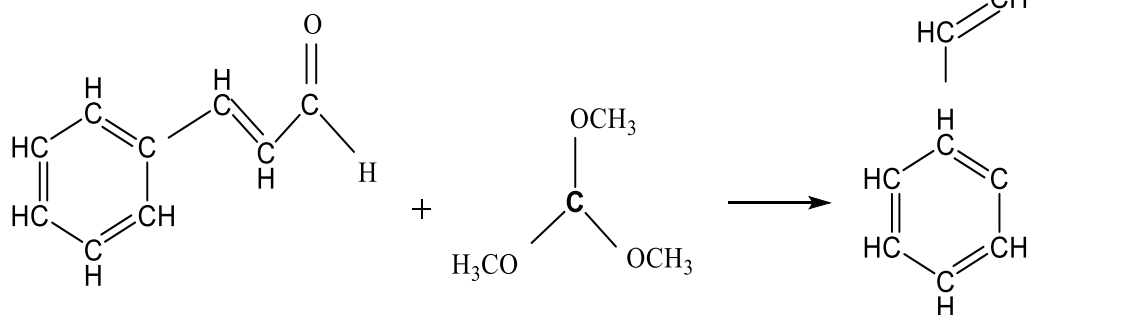
БОБИ 1. ШАРҲИ АДАБИЁТ

1.1.Роҳҳои синтез ва бадастории атсеталҳои хаттӣ ва ҳалқагии нитрогендор

Ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицерол бештар дар асоси пайвастаҳои винилӣ ва орто эфирҳои винилӣ ҳосил карда шудаанд ва дар фрагменти аксарияти моддаҳои органикӣ вуҷуд дошта, ҳамчун моддаҳои аввала ба таври васеъ дар синтези органикӣ истифодашаванда мебошанд [1-3].

Муаллифи кори [4] оид ба усули тайёр кардани атсетали хаттӣ пешниҳод намудааст, ки тавассути конденсатсияи алдегиди кориат ва триэтили ортоформиат дар иштироки катализатори PTSA дар $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ муддати 6 соат ба даст оварда мешавад. Инчунин қайд намудааст, ки баромади маҳсули реаксия 80 фоизро ташкил медиҳад.

Нақшаи реаксияи 1



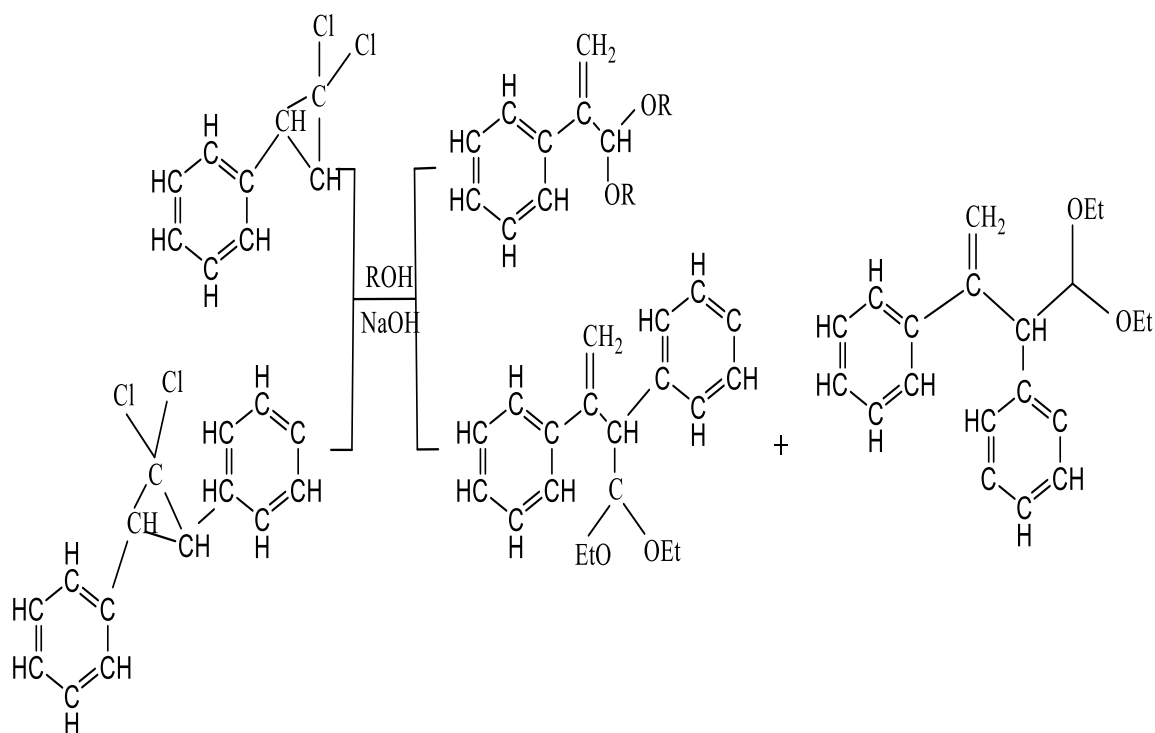
Муаллифи кори [5] чунин меҳисобад, бештар ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицерол аз спиртҳои дихлоросиклопропанарилҳо ҳангоми бо истифода аз спирти мутлақи этанол ва бутанол дар муҳити ишқорӣ ба ҳосилшавии акролеинатсеталҳо мегардад.

Реаксияи боҳамтаъсиркунии спирти мутлақи этанол ва бутанол дар иштироки ишқори NaOH бо 2,3-дифенилдихлорсиклопропанҳо ба

ҳосилшавии 58-71 % маҳсули реаксия ба амал омад. Ин амал дар муддати 15-20 соат ба анҷом расида, сабаби ҳосил шудани ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицероли мувофиқ гардид.

Ҳамин тариқ ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицерол дар реаксияи додасуда яқхела буда, онҳо нисбат ба фенил-гем-дихлорсиклопропан ҳашт маротиба бештар қобилияти баланди реаксионӣ дошта, аммо ҳангоми иваз кардани спирти этил ба бутил, маҳсули реаксия тағйир меёбад.

Нақшаи реаксияи 2

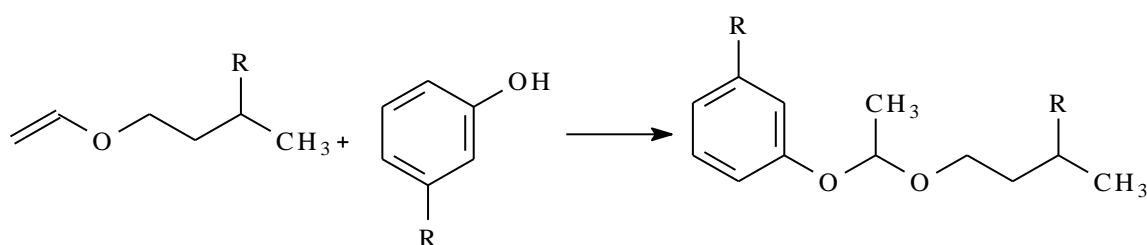


Соҳаҳои истифодабарии ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицеролро таҳқиқотчиён тавсия намуданд, ки дар байни онҳое, ки барои беҳтар кардани ҳосиятҳои зидди зарбаи сӯзишворӣ ва равшанҳо истифода мешаванд, ин пеш аз ҳама ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицеролспиртҳо, эфирҳои онҳо аз ҷумла 1,3-диоксоалканҳои ҳалқагӣ ва бисёрҳалқагӣ хеле зиёд паҳн шудаанд. Ба сӯзишвории дизелӣ илова кардани 1,3-диоксосикланҳо партови моддаҳои зарарнокро ба

атмосфера қошиш медиҳад ва ҳангоми ба бензин 3% илова кардани 4,4-диметил-1,3-диоксан гармии сӯзиши онҳо 2-3% зиёд мешавад [6-7].

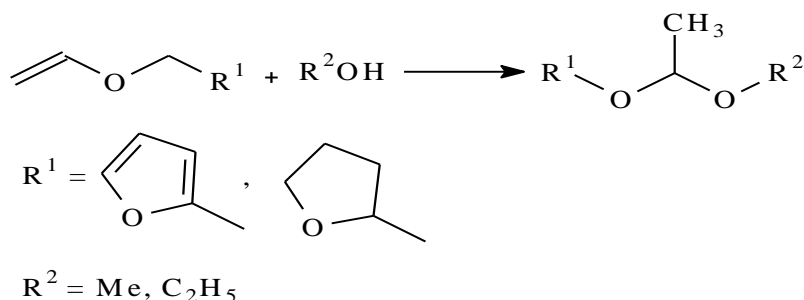
Муаллифи кори [8], усули тайёр кардани ҳосилаҳои нитрогендори глитсерол ва диглитсероларилбутиро тавассути пайваст кардани фенолҳо ба эфирҳои бутилвинилӣ пешниҳод кардааст. Нишон додааст, ки раванди гузариши реаксия дар ҳудуди ҳарорати 20-25 °C дар иштироки миқдори каталитикии (0.3-0.6 мол. %) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ба амал омада, боиси ҳосил шудани маҳсули мақсаднок дар тавлиди миқдорӣ мегардад.

Нақшаи реаксияи 3



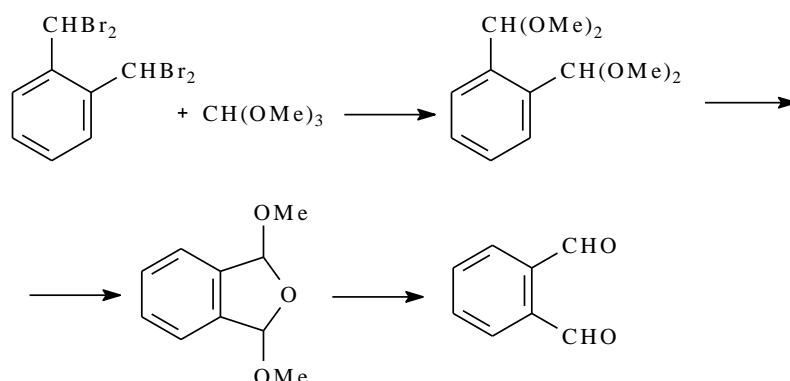
Муаллифи кори [9] таъсири мутақобилаи эфирҳои винилфурфурил ва винилтетрагидрофурфурилро бо спиртҳои гуногун дар ҳарорати (20–25°C, муддати 1–3 соат, 1 ват. % CF_3COOH) амалӣ намуда, аз ҳисоби гурӯҳи винилоксӣ маҳсули дилхоҳ ҳосил намудаанд то 93%).

Нақшаи реаксияи 4



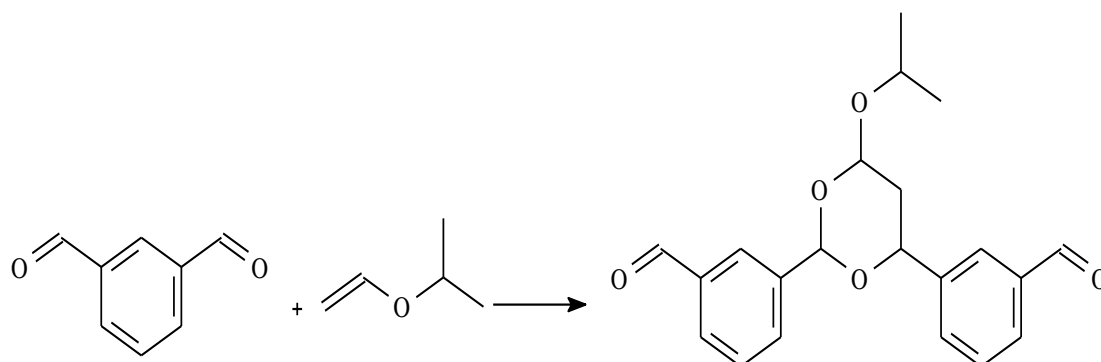
Таҳлили дигар адабиёт [10] нишон дод, ки дар мавриди модификатсияи галогенҳосилаҳои фосфорӣ бо истифода аз муҳити кислотагӣ сабаби ҳосилшавии диатсетал мегардад, ки маҳсули реаксия ба тавлиди алдегиди дорои боқимондаи фталат мувофиқан рост меояд.

Нақшаи реаксияи 5



Читавре, ки аз нақшаи реаксияи 6 бар меояд, реаксияи пайвастшавии бисёрзинагӣ тавассути тримеризатсияи ҳалқагӣ ва бо таъсири эфири винилӣ дар ин маврид ду молекулаи диалдегид ҳосил мешавад. Ҳамин тавр муаллифи кори [11] қайд мекунанд, ки ҳангоми истифода аз катализатори кислотаи Люис дихлорэтиллати алюминий реаксияи мазкур бомуваффақият ба анҷом расида, дар охир пайвастаи калонмолекулии атсетали ҳалқагиро ба вуҷуд меоварад.

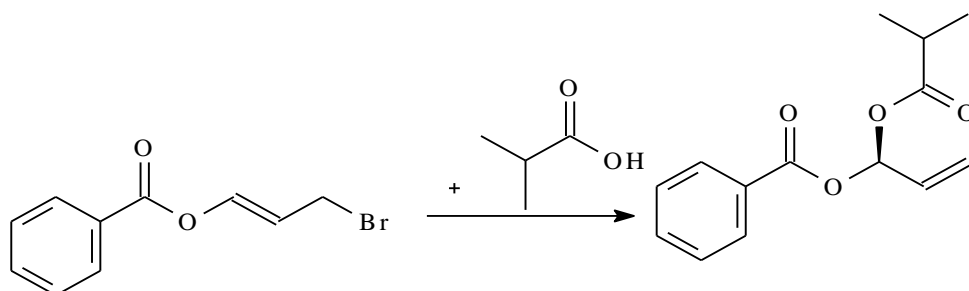
Нақшаи реаксияи 6



Таҳлили адабиёти [12] нишон дод, ки спироатсеталҳои дорои сохтори хатӣ аксар вақт дар феромонҳо, стероидҳо ва дигар молекулаҳои табиӣ мавҷуданд (нақшаи 8).

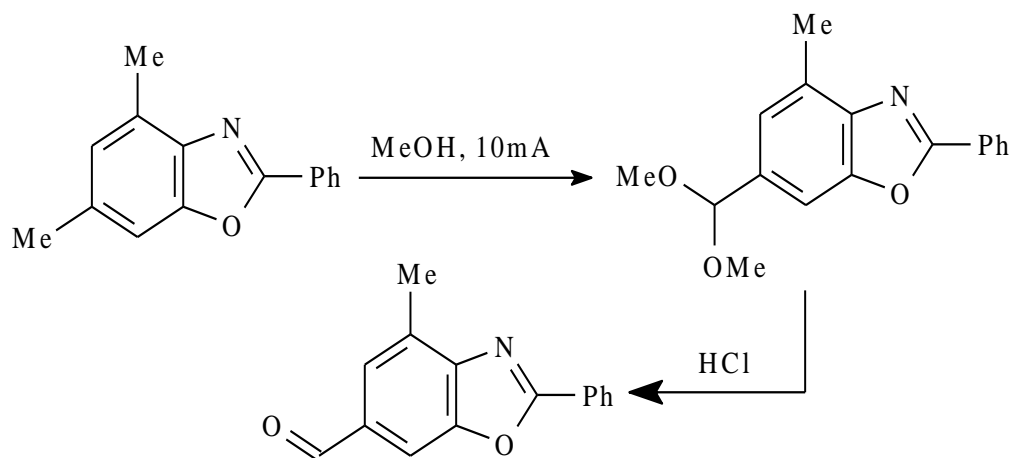
Муаллифи кори [13] ба синтези мақсаднок рӯй оварда, пешниҳод менамояд, ки ҳангоми бо истифода аз катализаторҳо ва дар муҳити гидрофуран дар ҳарорати $25-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ реаксия равон мегузарад.

Нақшаи реаксияи 7



Ҳамин тариқ муаллифи кори [14] қайд намудааст, ки ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицеролатсетаҳои хатириро ба даст овардани як қатор алдегидҳои молекулашон дорои пайвастаҳои ароматии ивазшаванда истифода бурдан мумкин аст. Аммо муаллифи кори [15] пешниҳод намудааст, ки ҳангоми бо истифода аз усули оксидкунии алкиларенҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицеролҳо дар бисёр маврид атсетаҳои хатӣ ба даст овардан имконпазир аст, ки баъдан дар иштироки HCl бо таъсири фталилалдегидҳо ишқоронӣ карда мешаванд.

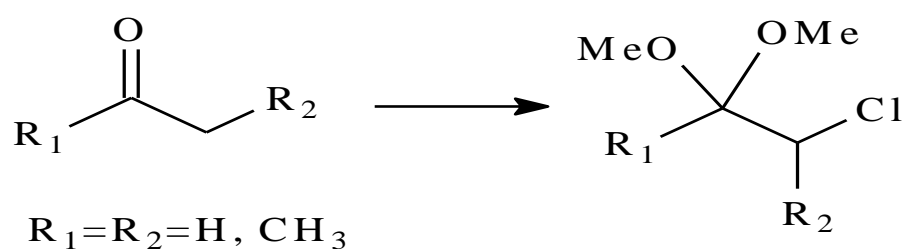
Нақшаи реаксияи 8



Ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицеролхлоркетонди-метилатсетаҳои хаттиро бо усулҳои муосир, яъне бо усули реакторӣ дар

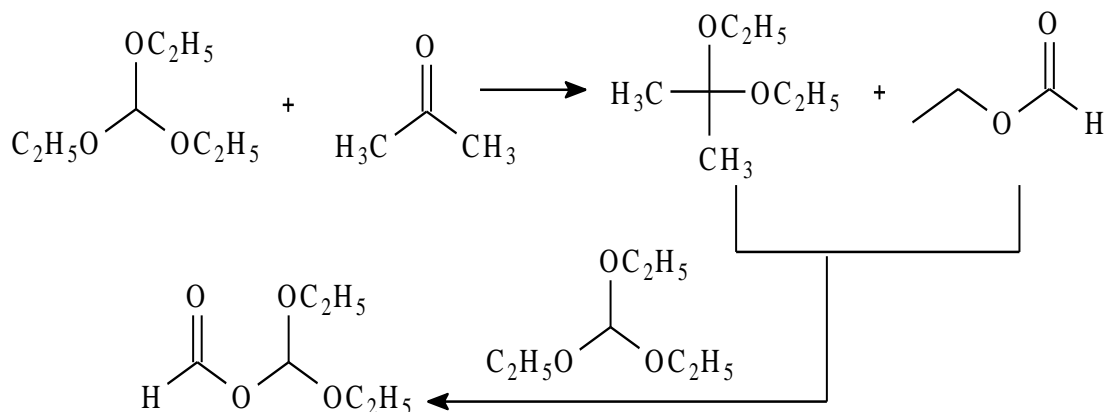
бисёр маврид реактори яккарата низ гуфта мешавад барои синтези мақсаднок аз моддаҳои кетонӣ бо истифода аз намакҳои хлор ва бромдори аммоний дар иштироки семетилформиат дар спирти метил дар ҳарорати 25 °C ба даст оварда мешавад. Лекин ҳамчун манбаи хлор ва моно- пероксисулфатикалий ҳамчун агенти оксидкунанда мавриди истифода бояд, ки қарор гирад. Моддаҳои кетоние, ки дар ҳалқаҳои арилии худ гурӯҳҳои функционалӣ доранд, маҳсули реаксияшон дилхоҳ буда ва маҳсули хуби реаксионии атсеталҳои дорои нитрогендори глитсерол ва диглитсеролхлоркетон-диметилӣ медиҳанд. Муаллифи кори [16] қайд намудааст, ки ин усул дар аксарият вақт катализаторро талаб намекунад ва баъзе бартариҳо низ дорад, ба монанди шароити хуби гузариши реаксия. Яъне реаксия раво мегузарад.

Нақшаи реаксияи 9



Дар корҳои [17-18] оварда шудааст, ки ҳосилаҳои нитрогендори глитсерол ва диглитсеролатсеталҳоро тавассути реаксияи боҳамтаъсиркунии эфирҳои три- этилибутил бо три- этилформиат, ки маъмулан дар аксарият синтези моддаҳои дорои кеталҳои пайвастаҳои карбонил истифода мешаванд, ба даст овардан имконпазир аст. Ҳосилшавии пайвастаҳои ҳамшабеҳи ҳосилаҳои нитрогендори глитсерол ва диглитсеролатсеталҳо дар дигар реаксияҳои формиат низ имконпазир аст. Махсусан, кам шудани баромади маҳсули реаксияи диэтилкеталро ҳангоми таъсири мутақобилаи формиат бо диметилкетон метавон бо пешгири аз кеталшавии формиати этилии озодшуда ба ҳосилшавии ангидрид ва сипас ба ҳосилшавии ди- этили он шарҳ дод.

Нақшаи реаксияи 10



Ҳамин тариқ, ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицеролатсеталҳои хатиро аз маҳсулотҳои нисбатан арзон ва дастрас аз ҷумла аз нафт, маҳсулотҳои коркардшудаи таркиби нафт дар шароити сабук ва бо интихоби мақсаднок ба осонӣ ба даст овардан мумкин аст.

Мушоҳидаҳо ва таҳлилҳои адабиёт нишон дод, ки ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицерол дар аксарият маврид хангоми атсеталкунонии поли- олҳо бо таъсири катализатор тавассути пайвастаҳои молекулашон аз боқимондаҳои карбонилӣ иборат буда, бо усули маъмул аз пайвастаҳои молекулашон аз 1,3-диоксоланҳо ва 1,3-диоксанҳо иборат буда низ ҳосил карда мешаванд.

Аз тарафи дигар ҳосилаҳои онҳо ҳамчун ҷузъҳои сӯзишвории муҳаррик таваҷҷӯҳи хоса доранд. Хусусиятҳои экологии ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицеролро тавассути баланд бардоштани гармии сӯзиш ва зиёд кардани шумораи моддаҳои октанӣ ва атсетанҳо беҳтар мекунанд. Спиртҳои бисёратома, ки молекулашон аз пайвастаҳои нитрогендори глицерол ва диглицерол (аз ҷумла пентаэритритол, атсеталҳо ва аналогҳои он) иборатанд яке аз ҷузъҳои асосии равшанҳои молиданӣ дар ҳарорати паст мебошанд. Ҳосилшавии

аналогҳои онҳо дар қорҳои [19-22] оварда шудааст, ки бо истифода аз катализаторҳои навҳои гуногун, муаллифони қори мазкур тавсия додаанд.

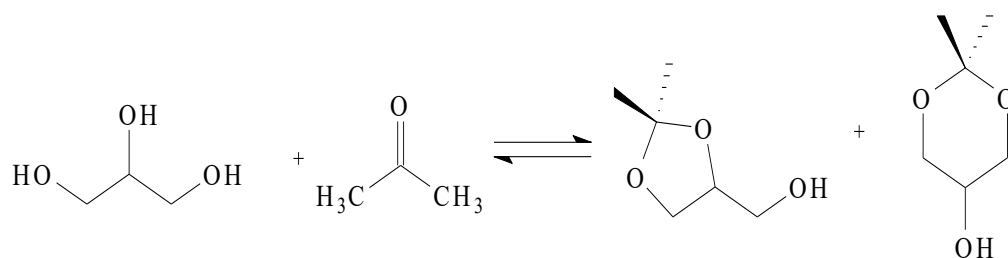
Нақшаи реаксияи 11



Дар замони муосир усулҳои атсетализатсияи полиолҳо дар иштроки катализаторҳои гетерогенӣ - сеолитҳо маълуманд. Ҳамин тариқ, муаллифони қорҳои [23-25] қайд мекунанд, ки усули тайёр кардани ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицеролро дар асоси моддаҳои органикии ду,ду-диметил-чор-гидроксиметил-як,се-диоксолан дар ҳарорати 35-40 °C ба даст овардан имконпазир аст.

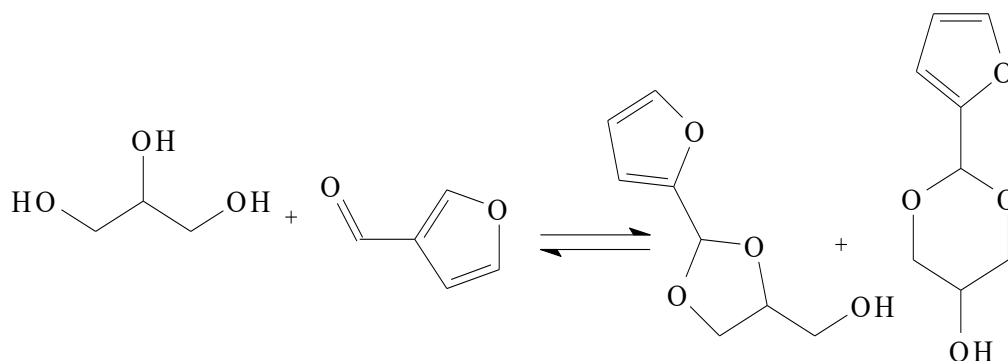
Аз тарафи муаллифони қори дар боло ишорашуда боз муайян карда шудааст, ки ҳосилаҳои ҳамшабеҳи онҳо фаъолнокии баланди каталитикӣ нишон медиҳад ва дар ин маврид ҳосили мақсадноки онҳо 86 %-ро ташкил медиҳад.

Нақшаи реаксияи 12



Дар қори [26] муаллифон пешниҳод менамояд, ки усули ҳосилкунии омехтаи изомерҳои 1,3-диоксациалканҳо аз глицерол ва фурфурол бо истифода аз катализатори баландэффekt ва селективии МСМ-41-16 аланин амалӣ мешавад.

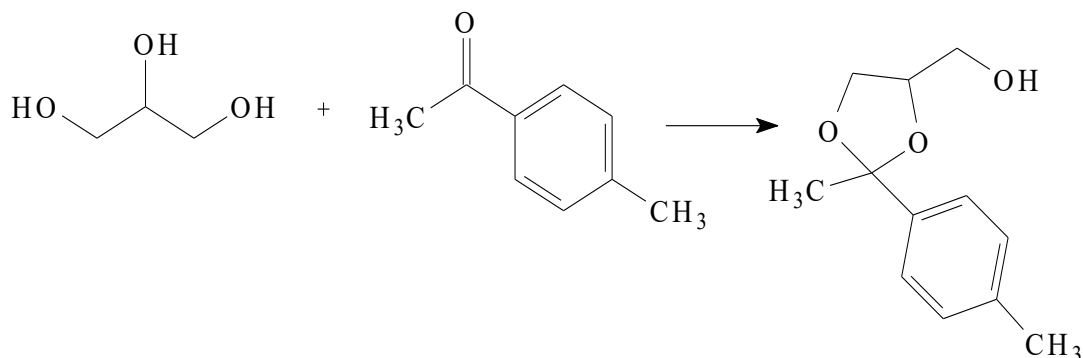
Нақшаи реаксияи 13



Ошкор карда шудааст, ки ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицерол, ки дар асоси моддаҳои органикии ду,ду-диметил-чор-гидрокси-метил-як,се-диоксолан ба даст оварда шудааст дар иштироки толуоли мутлақ ҳамчун интиқолдиҳандаи об қодир аст ва мметавонанд бо кетонҳои алифатӣ, ароматӣ ва гетеросиклӣ ба реаксия равон раванд [27].

Муаллифони кори [28] хангоми ба глицерол таъсир намудани метилатсеталҳои ароматӣ дар иштироки катализатор пешниҳод карданд, ки дар муддати вақти 20 соат ҳосилаҳои ҳалқагии глицеролатсетали панҷузвдор бо баромади 90 %, ба даст омад.

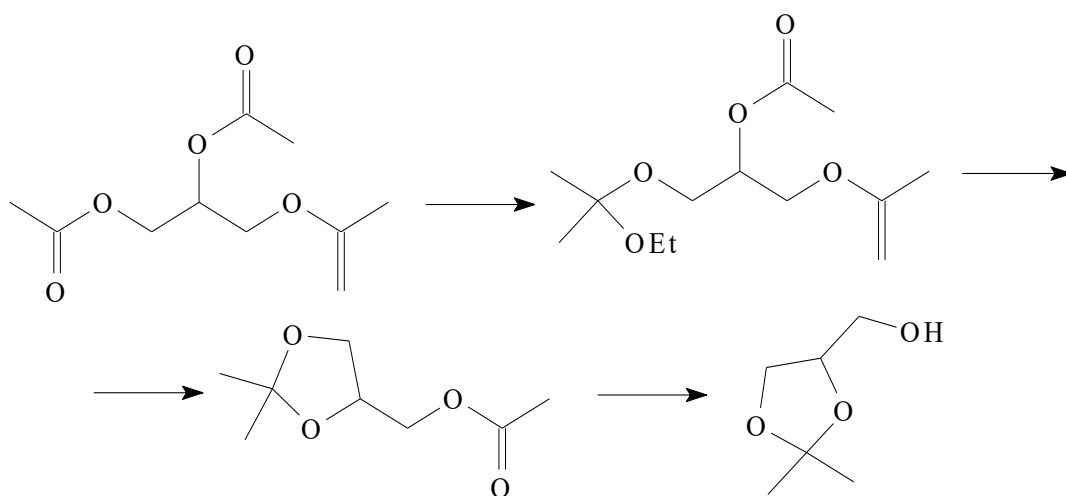
Нақшаи реаксияи 14



Муаллифони кори [29] дар таҳқиқоти худ нишон додааст, ки равиши синтези нав дар асоси глицерол, ди-, глицеролҳо дар якҷоягӣ

бо атсеталкунони глитсерол бо пайвастаҳои карбонилӣ кор карда шуда сабаби маҳсулотҳои биодизелӣ мегардад.

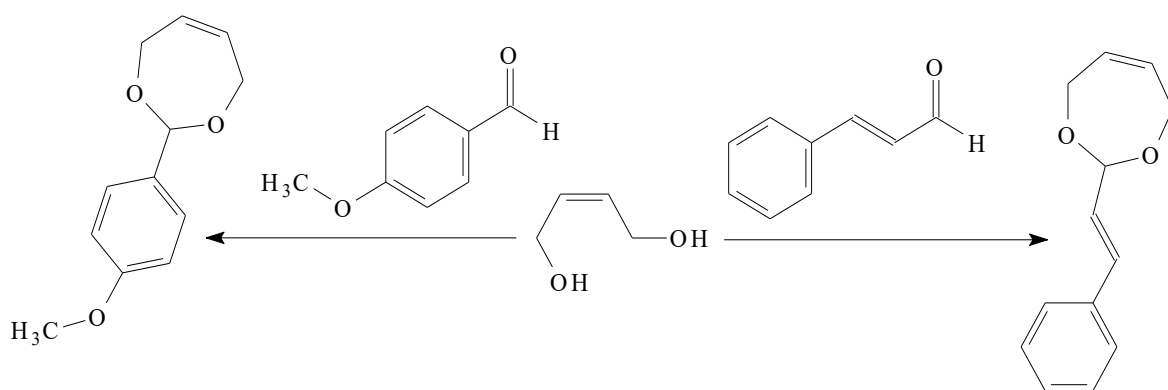
Нақшаи реаксияи 15



Аз ҷониби муаллифони кори [30-32] атсеталҳо, ки дар таркибашон молекулаҳои карбогидрогенҳои беҳад доранд, ба даст оварда шудаанд. Таъсири мутақобилаи баъзе эфирҳои молекулашон дорои пайвастаҳои винилӣ ва фурфуролӣ бо спиртҳои алифатӣ ва ароматӣ дар шароити муқаррарӣ сабаби ҳосилшавии аддуктҳо мегарданд, ки аналогҳои онҳо ба ҳосилаҳои нитрогендори глитсерол ва диглитсерол наздик мебошанд.

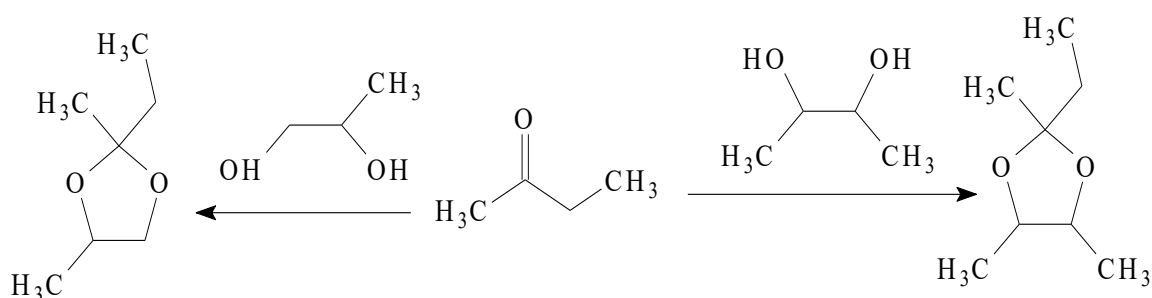
Дар ин ҳолат, ҳосилаҳои ҳамшабеҳи нитрогендори глитсерол ва диглитсерол бо истифода аз ду мол алдегид зиёд нисбат ба спиртҳои диол дар ҳалкунандаи бензоли мутлақ ва этилдусианоду-нитрофенилсулфониламин ҳамчун катализатор истифода шудааст. Ин усули пешниҳод шуда имкони шароити равони реаксияро фароҳам оварда, синтези қулай, ҳосили маҳсули реаксия хуб ва миқдори ками маҳсули иловагӣ ҳосил мегардад.

Нақшаи реаксияи 16



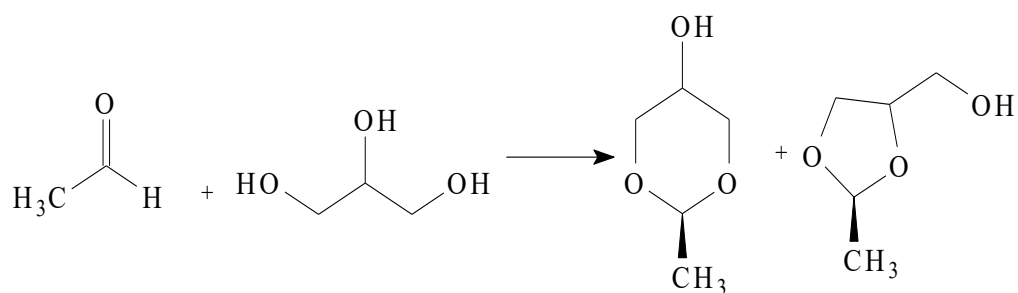
Дар кори [33] роҳҳои ҳосил кардани ҳосилаҳои ҳамшабеҳи глицерол ва диглицерол дар асоси атсеталҳои ҳалқагии бутан-2,3-диол ва пропан-1,2-диол омӯхта шуданд. Маҳсули натиҷавӣ ҳамчун ҳалқунандаҳои эҳтимолии аз ҷиҳати экологӣ тоза ва ҷузъҳои таркибии бензин баррасӣ карда мешаванд.

Нақшаи реаксияи 17



Дар кори [34] механизми таъсири мутақобилаи ҳосилаҳои ҳамшабеҳи глицерол ва диглицерол дар пояи алдегиди атсетат оварда шудааст дар натиҷаи таъсири мутақобила, ҳосилшавии чор маҳсули реаксинӣ, яъне чор изомерӣ ҳосил мешавад, ки онҳо *сис*-изомер ва *транс*-изомери 2-метил-5-гидрокси-1,3-диоксан ва *сис*-изомер ва *транс*-изомери 2-метил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан мебошанд.

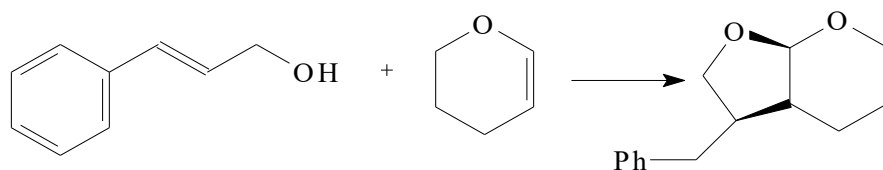
Нақшаи реаксияи 18



Муаллифи кори [35] қайд мекунад, ки атсеталҳои бисиклӣ ивазшаванда як синфи махсуси фармакологияҳоро намояндагӣ мекунанд.

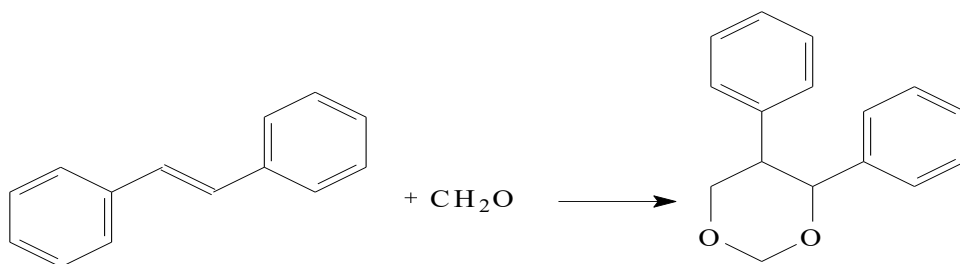
Дар кори [36] муқаррар карда шудааст, ки пайвастиҳои спиртҳои ҳалқагии қаҳвагӣ ба баъзе пайвастиҳои эфирҳои молекулашон дорои энолҳои ҳалқагӣ дар ҳарорати 25°C дар иштироки катализатор сабаби амалишавии ҳосилаҳои ҳамшабеҳи глицерол ва диглицерол мегардад.

Нақшаи реаксияи 19



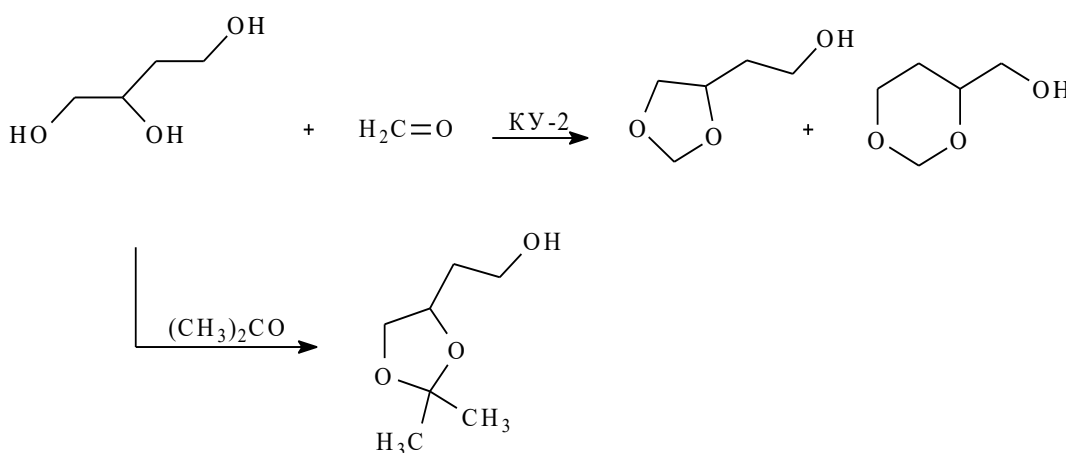
Муаллифони кори [37] роҳҳои навро оид ба синтези пайвастиҳои ҳамшабеҳи глицерол ва диглицерол пешниҳод карданд. Ба сифати катализатор истифода бурдани диэтил-трифториди бор имкон медиҳад, ки 1,2-диоксанҳо, оксанҳо, пайвастиҳои ҳалқагӣ ё ин ки моно-, димерҳои ивазшаванда ҳосил карда шаванд.

Нақшаи реаксияи 20



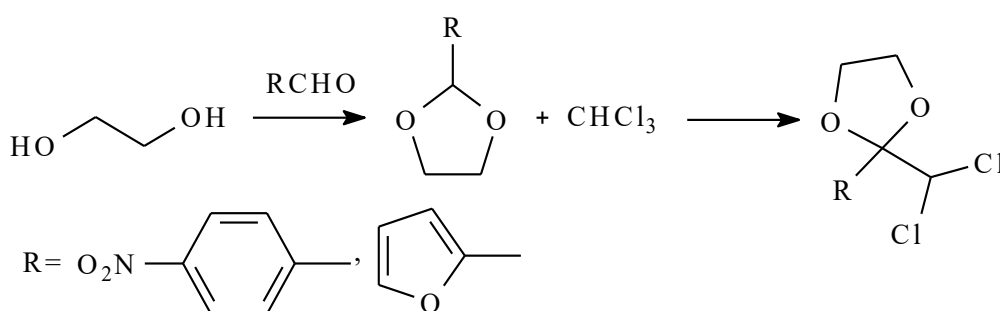
Муаллифони кори [38] таъсири мутақобилаи бутан-1,2,4-триолро бо формалдегид дар ҳалқунандаи бензоли мутлақ дар ҳарорати 78-80°C омӯхтаанд. Маҳсули реаксия, ки ҳосилшудааст ҳамчун ҳалқунандаҳои аз ҷиҳати экологӣ тоза ва ҷузъҳои таркибии бензин баррасӣ карда мешаванд. Дар ҳамон шароит, реаксияи бутан-1,2,4-триол бо диметилкетон сабаби ҳосилшавии як маҳсул ду,ду-диметил-чор-оксиэтилдиоксолан-1,3 оварда расонид.

Нақшаи реаксияи 21



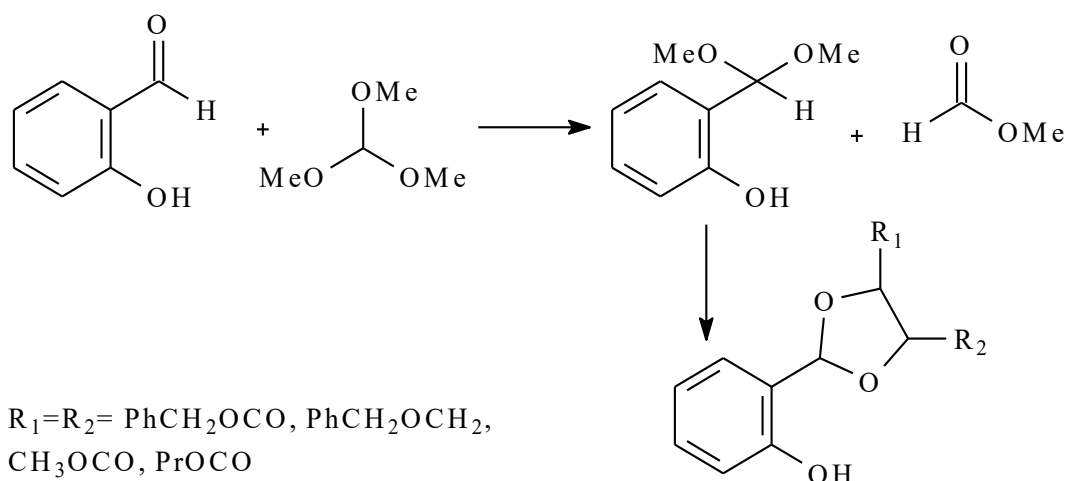
Синтези ҳосилаҳои ду-дихлорметилдиоксолан-1,3 дар кори [39] ба таври возеҳ оварда шудааст. Маҳсули мобайнии диоксолан-1,3 бо этиленгликол дар ҳарорати 25 °C дар иштироки сулфати купрум (CuSO₄)-и беоб ба даст оварда шуд. Ҳосилаҳои ду-дихлорметилдиоксолан-1,3 бо истифода аз БТЭБА (бромидитриэтилбензиламоний) дар иштироки катализатор синтез карда шуданд, кайд менамояд муаллифи кори мазкур.

Нақшаи реаксияи 22



Дар корҳои [40,41] муаллифон усули ҳосилкунии ҳосилаҳои ҳамшабеҳи глицерол ва диглицерол дар пояи энантиомери тоза ва рацемизатсияи диоксоланҳои-1,3-ро бо истифода аз реаксияи алдегидҳои салитсил бо диолҳои дастрас тавсия намудаанд. Ҳосилшавии пайвастаҳои ҳамшабеҳи глицерол ва диглицерол дар дигар реаксияҳои формиат имконпазир аст. Махсусан, кам шудани ҳосили диэтил кеталро ҳангоми таъсири мутақобилаи формиат бо диметилкетон метавон бо пешгирӣ аз кетонкунонӣ аз ҷониби формиати этилии озодшуда бо ҳосил шудани ангидрид шарҳ дод.

Нақшаи реаксияи 23

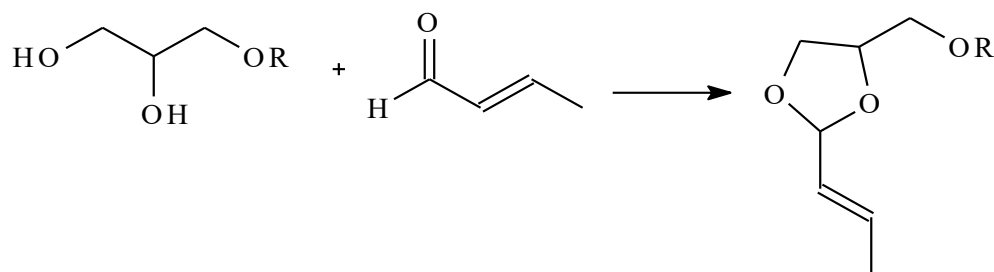


Муаллифони корҳои [42-44] дар натиҷаи таҳқиқотҳои фармакологӣ ошкор карданд, ки ҳамаи пайвастаҳои мавриди санҷиш қарор гирифта ё пайвастаҳои ҳамшабеҳи глицерол ва диглицерол бадастомада бар зидди штамҳои *S. albicans* фаъолияти зиддимикробӣ нишон медиҳанд, дар ҳоле ки аксари пайвастаҳои ҳамшабеҳи глицерол ва диглицерол бар зидди *S. aureus*, *S. epidermidis*, *E. faecalis* ва *P. Aeruginosa* фаъолияти назарраси зиддибактериалӣ доранд.

Синтези пайвастаҳои ҳамшабеҳи глицерол, диглицерол ва ҳосилаҳои диоксолан-1,3-ҳо, ки тавассути таъсири мутақобилаи алдегид ва алкилди-1,2-олҳои мухталиф ба даст оварда шудаанд, дар кори [45]

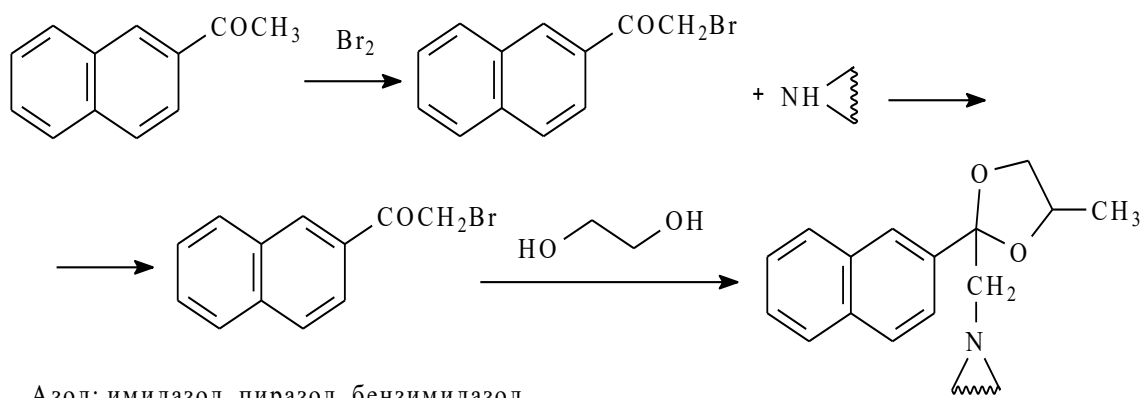
оварда шудааст. Муаллифи кори мазкур қайд менамояд, ки пайвастаҳои ҳамшабеҳи глицерол, диглицерол ва ҳосилаҳои диоксолан-1,3-ҳо синтезшуда доираи васеи фаъолияти фармакологиро нишон доданд. Реаксияи таъсири мутақобила дар иштироки кислотаи сульфати концентронидашуда ва дар ҳалқунандаи бензоли беоб ё мутлақ (бо ҳосилшавии омехтаи азеотропӣ) ё бе ҳалқунанда гузаронида шудааст. Полимершавии моддаи алдегиди аввала бо илова кардани пайвастаи органикии гидрохинон суст мешавад.

Нақшаи реаксияи 24



Муаллифи кори [46] ҳосилаҳои 2-атсетилнафталинро бо сохти 1,3-диоксоландошта барои фаъолияти зидди шамолхурӣ омӯхта ва санҷидааст. Ҳосилаҳои диоксолан тавассути реаксия бо диоли мувофиқ дар этанол дар иштироки кислотаи п-толуолсулфонат омода карда шуданд. Тoluол ҳамчун ҳалқунанда истифода шудааст. Омехта дар давоми 12 соат дар зери хунуккунаки баргарданда ва асбоби Дин-Старк гарм карда шуд. Дар охири реаксия массаи реаксионӣ хунук карда шуда, бо этилатсетат шуста шуд ва ба миқдори зиёдатии карбонати обии калий илова карда шуд. Фазаи органикӣ ҷудо карда шуда, хушк ва филтр карда шуд. Ҳамин тавр 1,3-диоксолан аз омехтаи метанол-этил атсетат ҷудо карда шудааст.

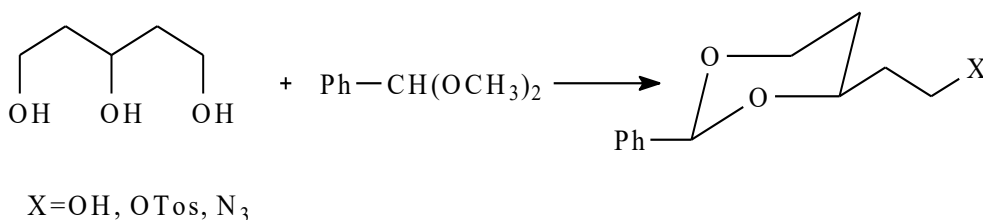
Нақшаи реаксияи 25



Азол: имидазол, пиразол, бензимидазол

Аминоэтилдиоксан-1,3-ҳо бо роҳи транс-атсеталкунонии пайвастаҳои ҳамшабеҳи глицерол, диглицеролатсеталҳои мухталиф бо пентантри-1,3,5-ол, пас аз ҷаълсозии гурӯҳи боқимондаи гидроксиди озод бо тозилхлорид ва ивазкунии минбаъдаи нуклеофилӣ синтез карда шуданд. Баромади пайвастаҳои ҳамшабеҳи глицерол, диглицеролатсеталҳои ҳосилшуда аз 35% то 75% фарқ мекард [47]. Мувофиқи маълумоти адабиёти [48], триоли аввала бо барқароршавии гидридалюменатилитӣ ва диметил-3-оксоглутанат синтез карда шудааст.

Нақшаи реаксияи 26



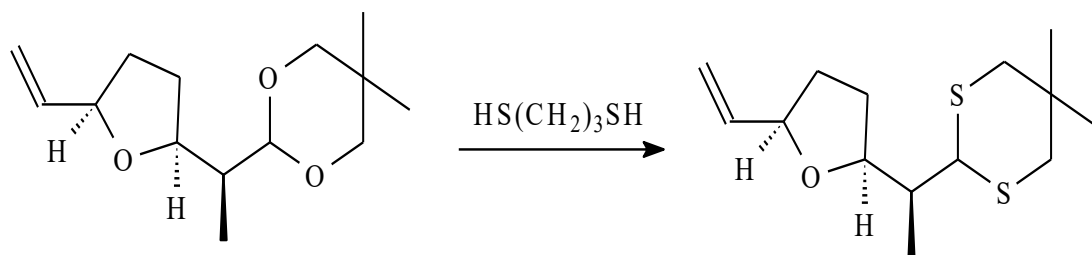
Ҳамин тариқ, аз реагентҳои дар саноат дастрас - моно-, ди-, ва полиолҳо (глицеролҳо, глицерол ва ғ.), ки баромади баланди назаррас доранд, барои синтез ва истеҳсоли пайвастаҳои гуногуни биологӣ ва доруворӣ бештар 99% атсетатҳои ибтидоӣ ва сиклиро гирифтани мумкин аст, ҳамчун хусусияти ҷаълнокии доруворидошта.

1.2. Модификасияи атсеталҳои хатӣ ва сиклӣ

Таҳлили адабиёти илмӣ нишон дод, ки муаллифони кори [49] муайян намудаанд, ки диоксоланҳо ва диоксанҳо дар иштироки

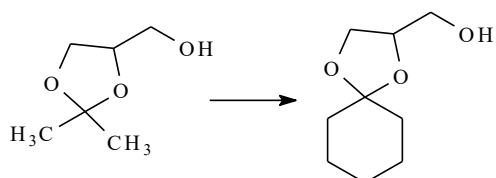
кислотаи Люис бо дитиолҳо ба осонӣ модификатсия шуда, тиацеталҳои мувофиқи сиклиро ба вуҷуд меоранд.

Нақшаи реаксияи 27



Транс-ацетализатсияи «зол-кетал» дар қорҳои [50,51] оварда шудааст.

Нақшаи реаксияи 28

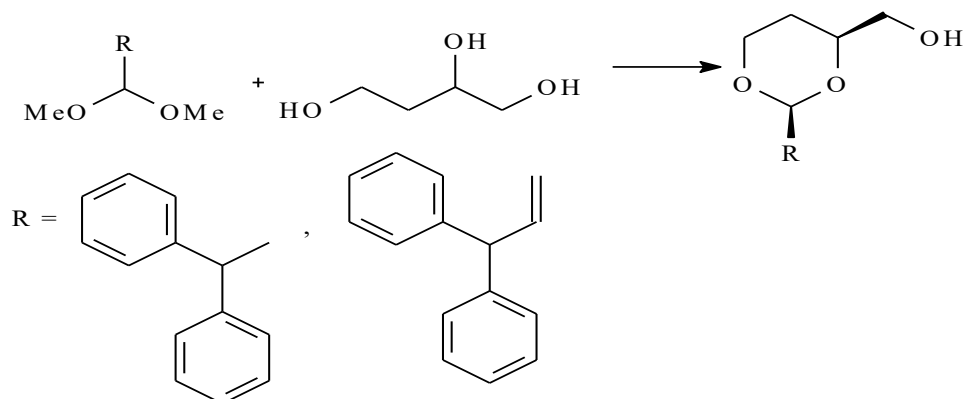


Дар қори [52] оид ба модификатсия, таъсири мутақобилаи пайвастаҳои ҳамшабеҳи глицерол, диглицеролатсеталҳои бутантри-1,2,4-ол бо истифода аз хлориди кобалти (II) бомуваффақият анҷом дода шудааст. Нишон дода шудааст, ки ҳосилшавии пайвастаҳои ҳамшабеҳ дар дигар реаксияҳои формиат имконпазир аст. Махсусан, сусти шудани баромади диэтилкетонҳоро ҳангоми таъсири мутақобилаи формиат бо диметилкетон метавон бо пешгирӣ аз кетоншавӣ аз таъсири формиати этилии озодшуда бо ҳосил шудани ангидрид ва пайвастаҳои ҳамшабеҳи глицерол, диглицеролатсеталҳо шарҳ дод.

Реаксия дар шароити оддӣ ва раво дар ацетонитрил муддати 2,5 соат давом карда сабаби ҳосилшавии моддаҳои синфи глицеролҳо мегардад. Эффеќти самаранокӣ ду кислотаи Люис мубадалшавии ацеталҳои бутантри-1,2,4-олро (ба ду-алкил- ё ду-арил-) катализ намуда,

метанолҳоро боиси баланд шудани маҳсулнокии реаксия мерасонад оварда мерасонад.

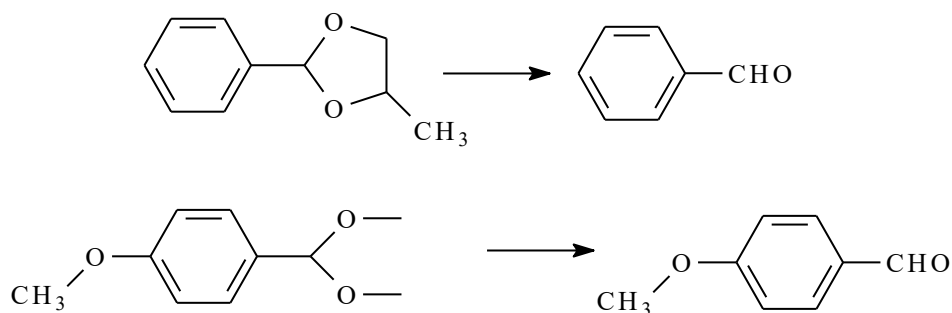
Нақшаи реаксияи 29



Ҳамин тариқ, ошкор гардидааст, ки аз вақти реаксия ва ҳарорат, инчунин қобилияти реаксионии моддаҳои карбонилӣ самаранокии баланди модификатсияи онҳо аз ҷумла пайвастаҳои ҳамшабеҳи глицерол, диглицеролатсеталҳоро метавон бо иштироки катализатор муайян кард.

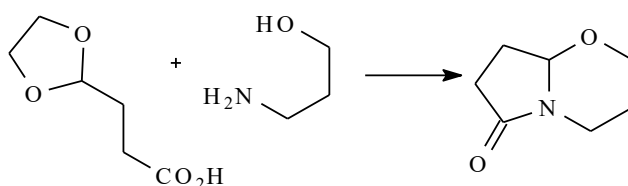
Муаллифи кори [53] ошкор намудааст, ки пайвастаҳои ҳамшабеҳи глицерол, диглицеролатсеталҳоро дар пояи ди-атсеталкунонӣ бо иштироки катализаторҳои бисёрфунксионлӣ амалӣ намудан мумкин аст. Натиҷаҳои таҷрибавӣ нишон доданд, ки $\text{SiO}_2 + \text{SO}_3\text{H}$ дар ди-атсеталкунонӣ ҳосилаҳои чорметоксибензалдегиддиметилатсетал фаъол буда, метавонад дар давоми вақти 45 дақиқа дар системаи толуол:об 98 % бошад.

Нақшаи реаксияи 30



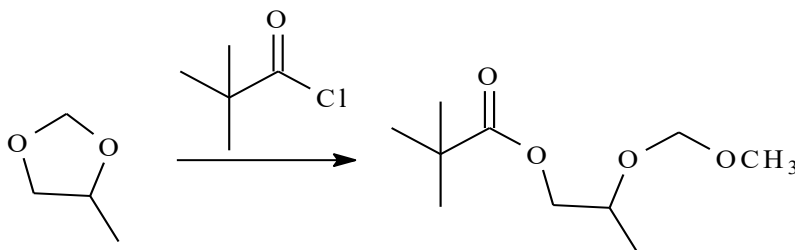
Озод ё канда гирифтани атсетали химояшуда ҳамчун намуна барои ҳосилкунии амидҳои бисиклӣ аз ҷониби муаллифони кори [54] ба таври возеҳ оварда шудааст. Барои тайёр кардани пайвастаҳои ҳамшабеҳи глицерол, диглицеролатсеталҳо ва як қатор пайвастаҳои ҳалқаи омехтаи гетероҳалқагӣ шароити реаксияи муқаррарӣ истифода шудааст, ки баъзеи онҳо дар шакли энантиомерӣ мустақим ва ҳамчун ба монанди ғиштҳои сохтмонӣ барои истеҳсоли молекулаҳои мураккабтари мақсаднок таваҷҷӯҳи хоса доранд, ки ин метавонад роҳ ба сӯи реагентҳои нави химияи органикӣ оварда расонад.

Нақшаи реаксияи 31



Кандашавии пайвастаҳои ҳамшабеҳи глицерол, диглицеролатсеталиронӣ – реаксияи этерификатсияро дар корҳои [55, 56] муаллифон возеҳ нишон додаанд. Муқаррар карда шудааст, ки реаксия дар ҳалқунандаи гексан дар ҳарорати 20-25°C муддати 4 соат мегузарад. Ин усул имкон медиҳад, ки пайвастаҳои ҳамшабеҳи глицерол, диглицеролдиолҳои модификатсияшуда интихоб карда, гирифта шаванд.

Нақшаи реаксияи 32

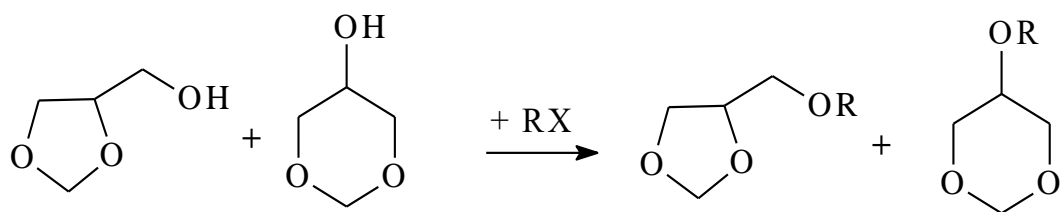


Ҳамин тариқ, усули қулай, самарабахш ва дастрас оид ба синтези 2,3-диметоксидихлорсиклопропанҳо пешниҳод карда шудааст, ки дар асоси онҳо якқатор атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо ба даст овардан мумкин аст ва самаранокии бартариатнокро бо иштироки катализатор мдиҳад, албатта вақти реаксия ва ҳароратро низ муайян кардан мумкин аст.

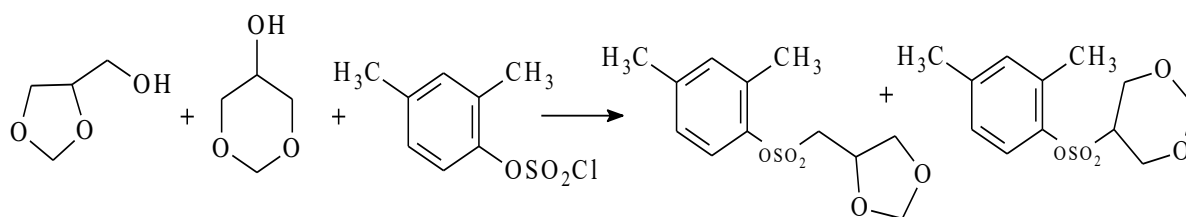
Муаллифони корҳои [57-59] пешниҳод намудаанд, ки якқатор атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо три-, олҳо дар синтези маҳини органикӣ татбиқи васеъ пайдо кардаанд.

Шароити оптималии баромади атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо три-, олҳо дар зери катализи интиқоли фаза инҳоянд (ТЭБАБ ё ТЭБАБСН). Ҳангоми истифодаи спиртҳои алифатӣ ва беҳад ҳосили миқдории эфирҳо дар 185-245 дақиқа ба 82-94 % мерасад, барои спиртҳои дуҷумдараҷа бо атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо вақти реаксияи дарозтар лозим аст [60, 61].

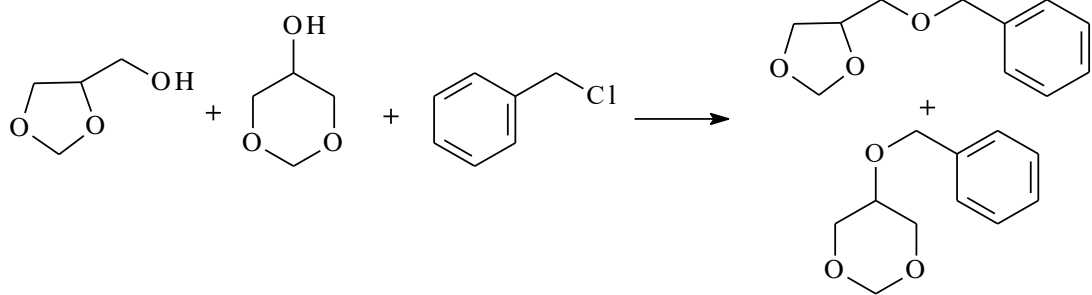
Муаллифони кори [62] қайд менамоянд, ки баромади атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо бо таъсири мутақобилаи омехтаи спиртҳо бо ҳосилаҳои мухталифи галогенҳо (хлоридҳо ё бромидҳо) ба пайдоиши омехтаи изомерҳои алилий оварда мерасонад. Дар ин ҳолат агентҳои алкилизатсиякунанда метавонанд хлоридҳои алкил ё бромиди алкил, хлоридҳои сулфонил (паратолуэнсулфохлорид), полихлоралканҳо (1,2-дихлорпропан), полихлоролефинҳо (1,3-дихлоропропен) бошанд.



Ҳосил кардани арилсулфон [63] дар асоси омехтаи изомериҳои спиртҳои диоксолан ва хлоридҳои сулфонилароматӣ протсессии муҳим аст, зеро ин пайваستاҳо моддаҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол буда, боис мегардад, ки дар молекула хосиятҳои гуногун пайдо шаванд.



Дар корҳои [64-65] ҳангоми татбиқи ин синтез ишқори калий ё маҳлули обии 50%-и он истифода шудааст. Ҳосилшавии пайваستاҳои ҳамшабеҳи сохти ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицерол муқаррар карда шуда, ҳолати конформатсиявии онҳо ошкор карда шуд, ки дигар реаксияҳои формиат ҳосилшавиашон имконпазир аст. Махсусан, паст шудани баромади маҳсули диэтилкеталро ҳангоми таъсири мутақобилаи формиат бо диметилкетон метавон бо пешгирӣ аз кеталшавӣ бо истифода аз этилформиат бо ҳосил шудани ангидрид шарҳ дод. Ҳарорати раванд = 70 °C.



Системаи ҳалқунандаҳои ДМФА–ДМСО, ишқори калий–ин шароити оптималӣ барои гузаронидани синтези эфирҳо махсуб меёбад, қайд намудааст муаллифи кори [66].

1.3. Фаъолнокии фармакологии пайвастаҳои ҳамшабеҳи сохти ҳосилаҳои нитрогендори глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои онҳо

Пайвастҳое, ки дар таркибаш фрагментҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшаванда, дихлорсиклопропанҳо, глитсерол ва диглитсерол доранд хусусиятҳои ситотоксикӣ, зиддимикробӣ, антиоксидантӣ ва гербисидиро доранд ва ҳосиятҳои фаъолнокии биологии баъзе аз ин ҳосилаҳо ошқор карда шудааст, ҳамчун маҳсули мобайнӣ ва ниҳой дар саноати дорусозӣ, атриёт ва пайвастаҳои калонмолекулаи васеъ истифода мешаванд. Ҳосилаҳои атсеталҳои нави хаттии моно-, ди- ва бисёр ивазшавандаи ҳалқагӣ, нишон додааст, ки ҳосиятҳои барҷастаи зиддибактериалӣ бар зидди *Staphylococcus aureus* ва *Staphylococcus epidermidis* ва инчунин фаъолнокии зидди fungal *Candida albicans*-ро фрагментҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшаванда, дихлорсиклопропанҳо, глитсерол ва диглитсерол нишон доданд. Думетилду(дугидроксифенил) диоксолан-1,3-дикарбоксилат-1,4 ва ду[(4S,5S)чор-панҷбис(бензилоксиметилдиоксолан)-1,3-ду-ил]фенол чунин хусусиятро дорад [67].

Муаллифи кори [68] бо ҳамкоронаш дар натиҷаи омӯзиши ҳосилаҳои нави хаттии моно-, ди- ва бисёр ивазшавандаи ҳалқагӣ бо фрагменти дорои молекулаи диоксолан муайян карданд, ки ин пайвастаҳо дар аксарият маврид таъсири зиддишамолхурдагӣ доранд. Гузашта аз ин, дар кори [68] муаллифон нишон додаанд, ки

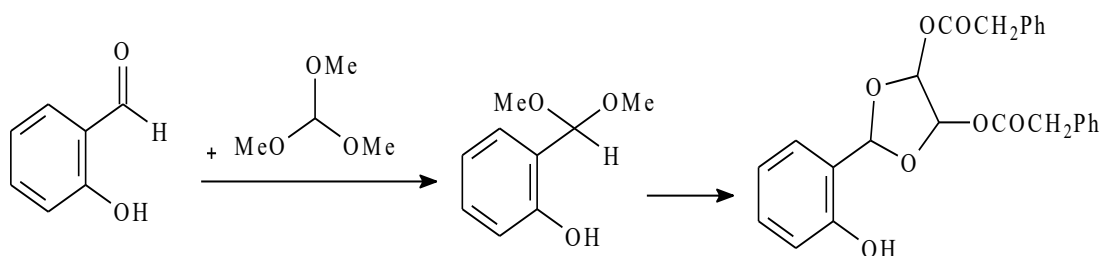
гетероҳалқаҳои диоксолан-1,3, ба ғайр аз муқофимат бар зидди саратон, қодиранд муқовимат ба маводи муҳаддирро низ дошта бошанд, ки яке аз мушкилоти асосии табобати муваффақонаи саратон мебошад, оид ба бартараф кардани он мусоидат намоянд.

Муаллифони корҳои [69, 70] пайвастаҳоеро муайян кардаанд, ки дорои ҳосилаҳои нави хаттии моно-, ди- ва бисёр ивазшавандаи ҳалқагӣ бо фрагменти дорои молекулаи глитсерол ва диглитсерол буда, бо фаъолнокии потенциалии худ муқовимат бар зиддисаратониро доро мебошанд.

Инчунин дар бораи ин пайвастаҳои гетеросиклӣ ба сифати гербисидҳо муаллифи кори [70], антиоксидантҳо муаллифи кори [71], антивирусҳо муаллифи кори [72], антикоагулянтсияҳо ва зидди агрегатсияҳо муаллифи кори [73], инчунин анестетикӣ муаллифи кори [74] иттилоот додаанд.

Дар кори [75], тавассути таъсири мутақобилаи спиртҳои диолҳо ва алдегиди салитсилат бо истифода аз катализатор, диоксолан-1,3-ҳои энантиомерӣ ҳосил карда шуданд. Скрининги биологӣ моддаҳои ба даст овардашуда бар зидди *C. albicans* ва фаъолнокии зидди бактериявӣ бар зидди *S. aureus*, *S. epidermidis*, *E. faecalis* ва *P. aeruginosa* нишон доданд.

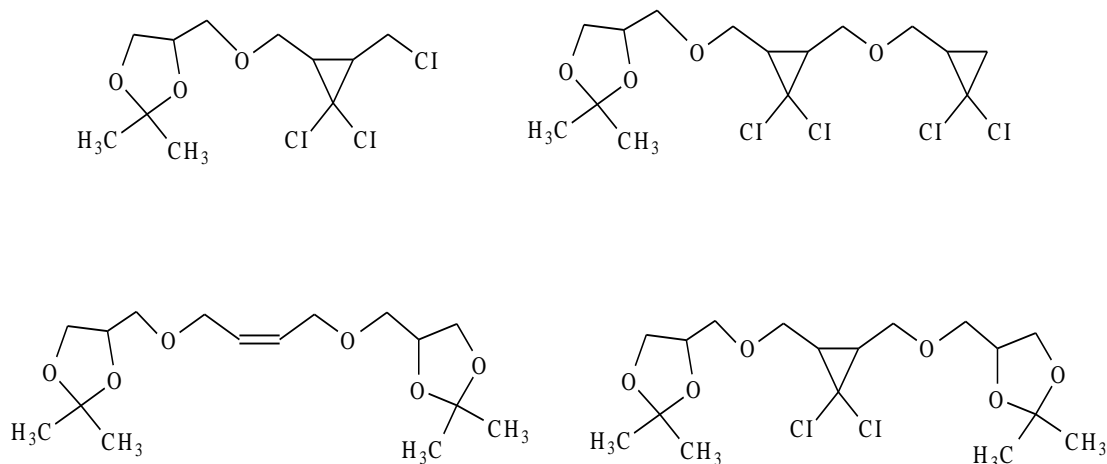
Нақшаи реаксияи 36



Таҳқиқоти *in vitro* оид ба ситотоксикӣ барои пайвастаҳои полисиклӣ (нақшаи 38), ки порчаҳои карбо- ва гетеросиклро дар сохти

онҳо муттаҳид мекунад, бар зидди хатҳои ҳуҷайраҳои HEK293, SH-SY5Y, MCF-7 ва A549 фаъолияти мӯътадили ситотоксикӣ нишон дода шудааст, қайд мекунад муаллифи кори [76].

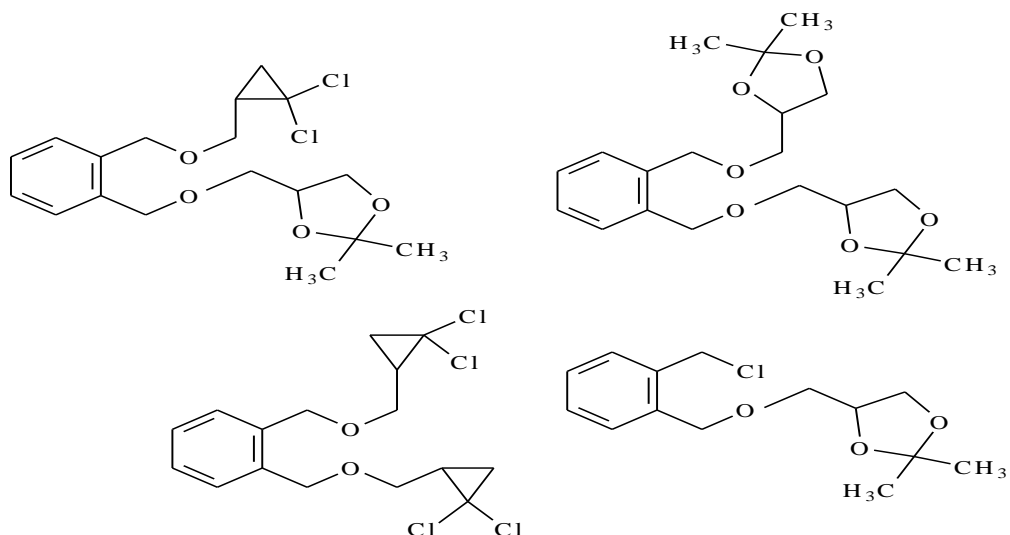
Нақшаи реаксияи 37.



Бояд қайд кард, ки дар таъсири ситотоксикӣ пайвастаҳо нисбат ба хатҳои ҳуҷайраҳои пайдоиши варамҳои истифодашуда селективии возеҳ муайян карда нашудааст. Ташаккули пайвастаҳои ҳамшабеҳ дар дигар реаксияҳои формиат бо таъсири мутақобилаи атсеталҳои нави хаттии моно-, ди- ва бисёр ивазшавандаи ҳалқагӣ имконпазир аст. Аз ҷумла, кам шудани ҳосили диэтил ҳангоми таъсири мутақобилаи формиат бо диметилкетон метавонад ба камзаҳрии баъзе аз ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицерол ва хусусиятҳои ситотоксикӣ, зиддимикробӣ, антиоксидантӣ ва гербисидӣ оварда расонад.

Маълум аст, ки пайвастаҳое, ки дар молекулаҳои онҳо порчаҳои ҳосилаҳои нитрогендори глицерол, диглицерол ва дихлоросиклопропан доранд, бар зидди ҳуҷайраҳои варамҳо фаъолноки биологӣ нишон диҳанд [77].

Муайян карда шудааст, ки пайвастаҳои дорои нитрогендори глицерол, диглицерол ва дихлоросиклопропан, ки аз рӯи сохт ба биосидҳои маълум наздиканд, бар зидди хатҳои ҳуҷайраҳои HEK293, SH-SY5Y, MCF-7 ва A549 фаъолияти баланди биологӣ нишон медиҳанд.



Роҳҳои номбаршудаи ҷудокунии, синтез, ҳосил кардан ва маълумот дар бораи фаъолнокии биологӣ ҳосилаҳои нитрогендори глицерол, диглицерол ва дихлоросиклопропанҳо бисёр усулҳои ба даст овардани моддаҳои нишон медиҳанд, ки онҳоро дар синтези молекулаҳои гуногун бомуваффақият татбиқ ва истифода бурдан мумкин аст. Фаъолнокии биологӣ аз сохти ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицерол муқаррар карда шуда, ҳолати конформатсиявии онҳо ошкор карда шудаанд.

Рафтор, таркиб ва сохти ҳосилаҳои атсеталҳои нави хаттии моно-, ди-, бисёр ивазшавандаи ҳалқагӣ, глицерол ва диглицерол, ки дар зери таъсири зарбаи электронӣ омӯхта шуданд аз ҷумла, аминпропан-1,2-диолҳо, ки аз боқимондаҳои глицерол ва диглицерол ва аз спиртҳои алифатӣ ва ароматӣ иборатанд, хусусиятҳои зидди нафасгирӣ, зидди аллергия, зиддишамолхурӣ, зиддиварамҳои вазнинро доранд.

Муқаррар карда шудааст, ки якқатор ҳосилаҳои атсеталҳои нави хаттии моно-, ди-, бисёр ивазшавандаи ҳалқагӣ, глицерол ва диглицерол, ки таркибашон аз боқимондаҳои аминҳо ва аминокислотаҳои алифатӣ ва ароматӣ иборатанд, дорои ҳосияти кардиокселективӣ ва гипотензивии кутоҳмуддат доранд [78].

Ҳамин тариқ ҷустуҷӯи маълумотҳои адабиётро оид ба роҳҳои синтез ва бадастории атсеталҳои хатӣ ва ҳалқагии нитрогендор; модификатсияи атсеталҳои хатӣ ва сиклӣ; фаъолнокии фармакологии пайвастаҳои ҳамшабеҳи сохти ҳосилаҳои нитрогендори глицерол, диглицерол ва ҳосилаҳои онҳо, инчунин соҳаҳои истифодабарии ҳосилаҳои муҳими глицерол, ва диглицеролҳоро ҷамбаб намуда метавон гуфт, ки мушкилоти ҷустуҷӯи моддаҳои нави аз ҷиҳати биологӣ фаъол дар асоси глицерол, ва диглицеролҳо яке аз вазифаҳои муҳим дар назди муҳаққиқони ин соҳа боқӣ мемонад.

БОБИ 2. ҚИСМИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛӢ (ТАҶРИБАВӢ)

2.1. Синтез, моддаҳои аввала, таҷҳизотҳо ва техникаи таҷрибавӣ

Спектрҳои инфрасурхи ИС дар дастгоҳи UR-29, ғафсии қабати 125-250 мкм дар маҳлули SSC сабт карда шуданд. Спектрҳои РМЯ дар асбоби Tesla BS-487 (100 MHz) ва Tesla BS-497 (80 MHz) гирифта шуданд. CCl_4 ҳамчун ҳалкунанда истифода мешуд. Тағйирёбии химиявӣ дар боби III оварда шудааст. Стандарти дохилӣ гексаметилдисилоксан аст.

Спектри массавӣ дар спектрометри MX-1310 бо сӯзиши мустақими намуна ба манбаи пурра сабт карда шуданд, ҳарорати камераи ионизатсия $70^\circ C$ ва шиддати ионизатсия 70 эВ буд.

Спектрҳои 1H ва ^{13}C РМЯ дар спектрометри Bruker AVANCE-500 бо басомадҳои кори мутаносибан 400 ва 75 МГц, бо истифода аз $CDCl_3$, C_6D_6 ё $(CD_3)_2SO$ сабт карда шуданд. CS дар миқёси δ (ppm) нисбат ба стандарти дохилии TMS (бензол- d_6 , толуол- d_8) дода мешаванд.

Барои муайян кардани таркиби сифатӣ ва миқдории пайвастаҳои ҳамшабеҳи сохти ҳосилаҳои нитрогендори глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои онҳо усулҳои зерини таҳлил истифода шуданд: хроматографияи баландэффekt (бо истифода аз комплекси таҷҳизот ва нармафзори Crystal 2000), масс-спектроскопия (бо истифода аз дастгоҳи Chromatek-Kristall 5000M бо базаи NIST 2012), спектрометрияи РМЯ (дар дастгоҳи Bruker AM-500 бо басомадҳои кори 500 ва 125 МГц.).

Шароити кори хроматография: ҳалкунандаи-хлороформи дейтерии ронидашуда бо истифода аз эталони ГМДС ҳудуди $26^\circ C$.

Рафти реаксия ва тозагии пайвастаҳои ҳосилкардашуда бо усули хроматографияи маҳинқабат ва ХБЭ санчида шуд. Хроматографияи маҳинқабатро дар лавҳачаҳои «Силуфол», элюентҳо: А) - хлороформ-метанол (60:13); Б)-н-бутанол-об-кислотаи атсетат (10:4:2); В) - бензол-атсетон-кислотаи атсе-тат (8:2:1) гузаронидем. Ошкоркунанда буғи йод.

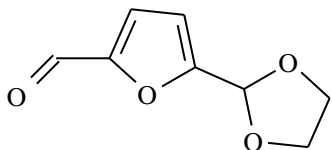
Тахлили газу-хроматографӣ дар хроматографии «Хром-5» истехсоли Чехия гузаронида шуд.

Барои синтези пайвастаҳои ҳосилкардашуда ба сифати реагентҳои аввала аз: глицерол ва диглицерол истифода бурда шуданд.

2.2. Синтези пайвастаҳои фуранӣ

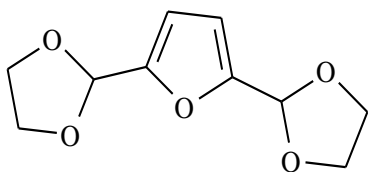
Омехтаи 0,06 (дар сурати диалдегид 0,12 мол) мол спирт, 0,02 мол алдегид, 0,2 г PTSA, 40 мл бензол (ё толуол) дар $t = 80^{\circ}\text{C}$ то 3-8 то ҳадди ҳисоб омехта карда шуд, то миқдори муайяни оби ҷудошуда. Дар охири реаксия омехта бо хлориди калсий хушк карда шуд, намак филтр карда шуд ва бо истифода аз бухоркунандаи даврӣ бухор карда шуд. Маҳсули мақсаднок бо истифода аз дистилятсияи вакуумӣ ҷудо карда шуд.

Бо истифода аз ин усул мо ба даст овардем **5-(1,3-диоксолан-2-ил)-2-фурилалдегид**:



Баромад 75%. $X_{\text{ҷўш.}} = 149-150^{\circ}\text{C}$ (3 мм ст.м.б.). Моеъи беранг, ҳангоми хунук шудан тадриҷан кристалл мешавад. Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

2,2-фуран-2,5-диил-1,3-диоксолан



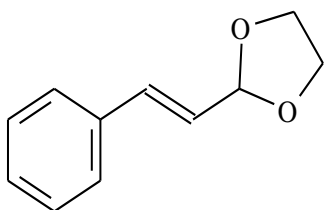
Баромад 75%. $X_{\text{ҷўш.}} = 159-161^{\circ}\text{C}$ (3 мм ст.м.б.). Моеъи беранг, ҳангоми хунук шудан тадриҷан кристалл мешавад. Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

2.3. Методикаи ҳосилкунии формалҳо ва атсеталҳо

Омехтаи спирти 0,02 мол, 0,02 (0,06 мол параформ ё алдегиди мувофиқ дар ҳолати дипентаэритритол, диэтриол ё диглицерол) 0,2 г кислотаи сульфат (3,0 г кислотаи п-толуэнсульфон дар ҳолати 1,4

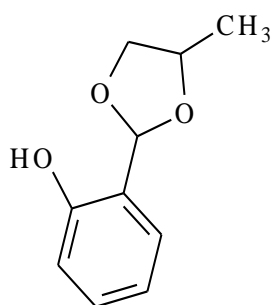
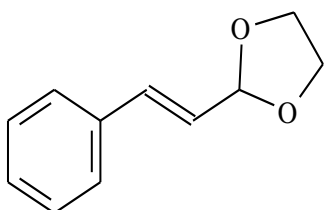
бутендиол 2), (70 мл бензол) ҳолати дипентаэритритол омехтаи ДМФА ва бензол) дар $t = 80^{\circ}\text{C}$ (дар ҳолати ацетон, ҳарорати хонагӣ t°) дар давоми 3-8 соат то баровардани миқдори ҳисобшудаи об омехта карда шуд. Дар охири реаксия омехта бо хлориди калсий хушк карда шуд, намак филтр карда шуд ва бо истифода аз бухоркунандаи даврӣ бухор карда шуд. Маҳсули мақсаднок бо истифода аз дистиллятсияи вакуумӣ чудо карда шуданд. Бо истифода аз ин усул мо ба даст овардем:

2-фенилвинил-1,3-диоксолан



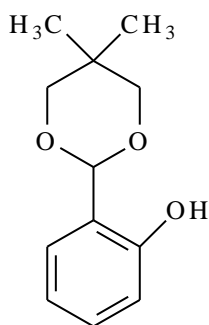
Баромад 90% χ .ҷўш. = 134°C (8 мм ст.м.б.). Моёби бе ранг, константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

2-(4-метил-1,3-диоксолан-2-ил)фенол



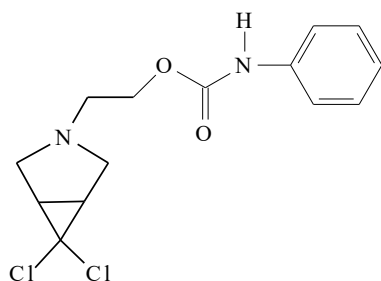
Баромад 90% χ .ҷўш. = 88°C (3 мм ст.м.б.). Константаҳои физикӣ-химиявии пайваста ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунанд.

2- (5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил) фенол



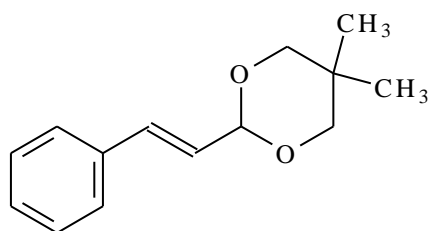
Баромад 90%. Моеъи сабуки зард. Спектри 1Н РМЯ, δ , ҳ.м. (J, Hz):
Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

2-(6,6-дихлор-3-азабисикло[3.1.0]гекс-3-ил-этил) фенолкарбамат



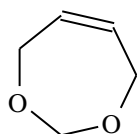
Баромад 78 %. Н.гуд. = 55 °С. Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

5,5-диметил-2-[(z)-2-фенилэтенил]-1,3-диоксан



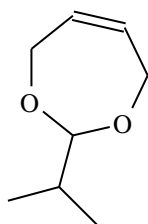
Баромад 90%. Моеъи рангаш зард, константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

4,7-дигидро-1,3-диоксепин



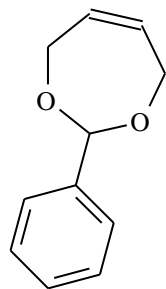
Баромад 92% Ҳ.чӯш. = 41 °С (30 мм ст.м.б.). Моеъи бе ранг.
Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

2-изопропил-4,7-дигидро-1,3-диоксепин

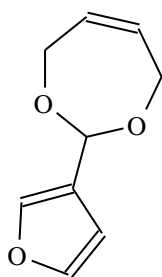


Баромад 92% Ҳ.чӯш. = 62 °С (10 мм ст.м.б.). Моеъи бе ранг.
Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

2-фенил-4,7-дигидро-1,3-диоксепин

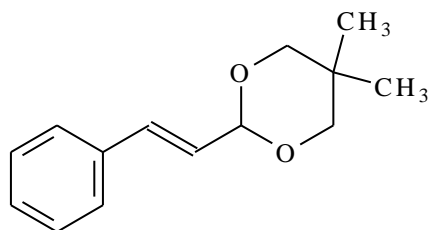


Баромад 98% Ҳ.чӯш. = 138 °С (10 мм ст.м.б.). Моеъи бе ранг.
Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.



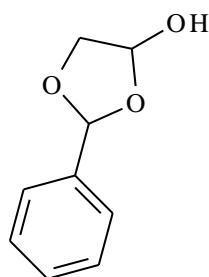
Баромад 98 %. Ҳ.чӯш. = 90 °С (3 мм ст.м.б.). Моеъи бе ранг.
Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт
мувофиқат мекунад.

2-(1-метилэтил)-1,3-диоксолан-4-ол



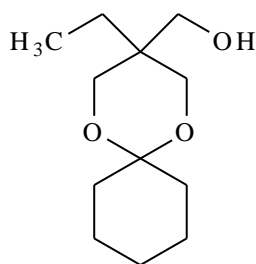
Баромад 90 %. Моеъи рангаш зард. Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

2-фенил-1,3-диоксалан-4-ол



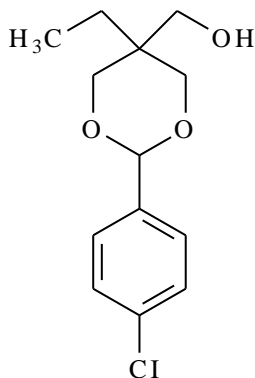
Баромад 80%. Ҳ.ҷӯш. = 144°C (3 мм ст.м.б.). Спектри РМЯ ^1H , δ , х. м. (*J*, Ҳерс): 3.85 (дублел-дублет., 1H, CH_a), 4.06 (дублел-дублет., 1H, CH_b), 4.16 (синглет., 1H, -OH), 5.22 (триплет., 1H, CH), 6.07 (дублет., 1H, CH), 7.21 – 7.66 (мултиплет., 5H, Ph–). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , х.м.): 73.40 (CH_2), 95.88 (CH), 105.57 (CH), 126.35 – 137.27 (Ph–).

(3-этил-1,5-диоксаспиро [5.5] ундек-3-ил) метанол



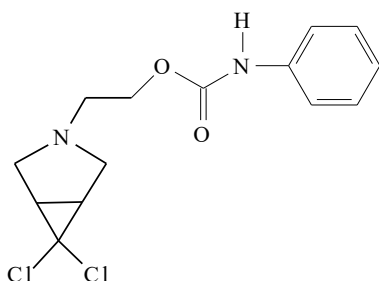
Баромад 90%. Ҳ.ҷӯш. = 143°C (1 мм ст.м.б.). Рангаш зарди хока. Спектри РМЯ ^1H , δ , х.м. (*J*, Ҳерс): 0.77 (триплет., 3H, CH_3), 1.29 (триплет., 2H, CH_2), 3.13 (дублет., 2H, CH_2), 3.47 (дублет., 2H, 2 CH_a), 3.59 (дублет., 2H, 2 CH_b), 5.92 (дублет., 1H, CH), 6.70 – 7.27 (мултиплет., 5H, Ph–), 6.75 (синглет., 2H, 2 OH). Спектри РМЯ ^{13}C (CDCl_3 , δ , х.м.): 7.85 (CH_3), 22.85 (CH_2), 36.52 (C), 62.52 (CH_2), 72.26 (2 CH_2), 98.52 (CH), 116.37 – 155.31 (Ph–).

[2-(4-хлорфенил)-5-этил-1,3-диоксан-5-ил] метанол



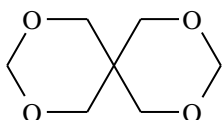
Баромад 90%. Х.чӯш.=160°C (1 мм ст.м.б.). Хокаи рангаш зард.
Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

2-(6,6-дихлор-3-азабицикло[3.1.0]гекс-3-ил-этил) фенилкарбамат



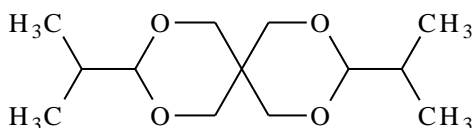
Баромад 78 %. Н.гуд. = 55 °С. Константаҳои физикӣ-химиявии
пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунанд.

2,4,8,10-тетраоксаспиро [5.5] ундекан



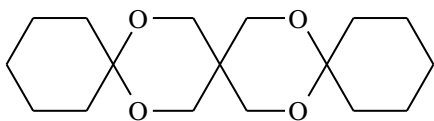
Баромад 90%. Х.чӯш.= 90°C (3 мм.ст.сим.). Рангаш хокаи сафеди
сабук. Спектри РМЯ ¹H, δ, ҳ. м. (J, Ҳерс): 3.62 (мультиплет., 8H, 4 CH₂),
4.70 (дублет-дублет., 4H, 2 CH₂). Спектри РМЯ ¹³C (CDCl₃, δ, х.м.): 32.33
(C), 69.50 (4 CH₂), 93.83 (2 CH₂).

3, 9-диизопропил-2,4,8,10-тетраоксоспироундекан



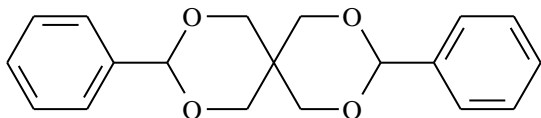
Баромад 90%. $X_{\text{чўш.}}=133^{\circ}\text{C}$ (2 мм ст.м.б.). Хокаи сабук. Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

7, 11, 18, 21-тетраоксоспирогеликозан



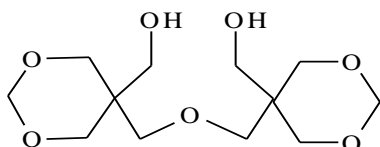
Баромад 90%. $X_{\text{гуд.}}=55^{\circ}\text{C}$. Хокаи сабук. Спектри РМЯ ^1H , δ , ҳ.м. (J , Ҳерс): 1.25-1.70 (мультиплет., 20H, 10 CH_2), 3.65 (дублет-дублет., 4H, 4 CH_a), 3.77 (дублет-дублет., 4H, 4 CH_b). Спектри РМЯ ^{13}C (CDCl_3 , δ , ҳ.м.): 22.25 (4 CH_2), 24.97 (2 CH_2), 31.87 (4 CH_2), 32.22 (C), 63.52 (4 CH_2), 98.52 (2 C).

3,9-дифенил-2,4,8,10-тетраоксаспиро [5.5] ундекан

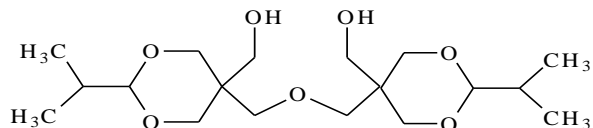


Баромад 80%. $X_{\text{чўш.}}=250^{\circ}\text{C}$ (2 мм ст. сим.). Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

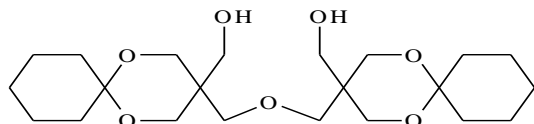
Оксибис-(метилен-1,3-диоксан-5,5-диил)-диметанол



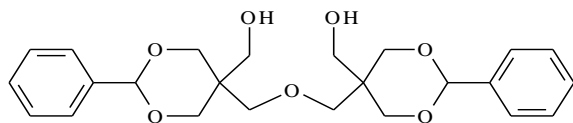
Баромад 86%. Моеъи часпаки ранги каме зард. Константаҳои физикӣ-химиявӣ дар боби 3 оварда шудаанд.



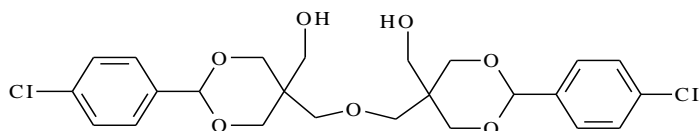
Баромад 90%. Моеъи часпаки ранги каме зард. Константаҳои физикӣ-химиявӣ дар боби 3 оварда шудаанд.



Баромад 90%. Хокаи сабук. Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

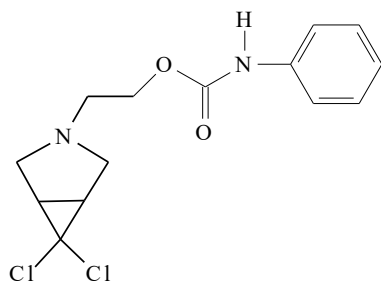


Баромад 80 %. Моеъи рангаш зарди часпак. Спектри РМЯ ^1H (CDCl_3 , δ , х.м.): 3.07 (синглет., 1H, -OH), 3.43 (дублет., 4H, 2 CH_2), 3.49 (дублет., 4H, 2 CH_2), 3.67 (мультиплет., 8H, 4 CH_2), 5.40 (дублет., 2H, 2 CH), 7.22-7.62 (мультиплет., 10H, 2 Ph-). Спектри РМЯ ^{13}C (CDCl_3 , δ , х.м.): 41.82 (2 C), 63.89 (2 CH_2), 70.37 (4 CH_2), 72.52 (2 CH_2), 102.25 (2 CH), 127.72-138.27 (Ph-).



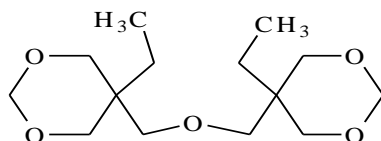
Баромад 80 %. Хокаи сабук. Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

2-(6,6-дихлор-3-азабисцикло[3.1.0]гекс-3-ил-этил) фенилкарбамат

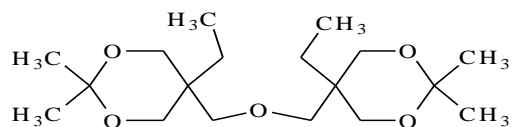


Баромад 78 %. Н.гуд. = 55 °С. Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

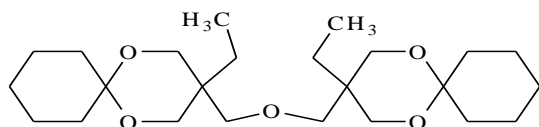
5,5-(оксиди-(метилен))-бис-(5-этил-1,3-диоксан)



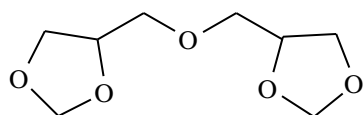
Баромад 90 %. Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.



Баромад 80 %. Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

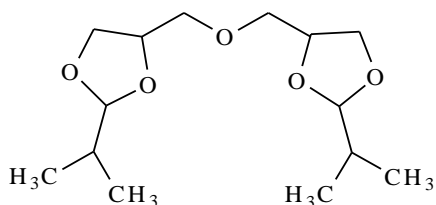


4,4-(оксиди(метилен))-бис-1,3-диоксолан

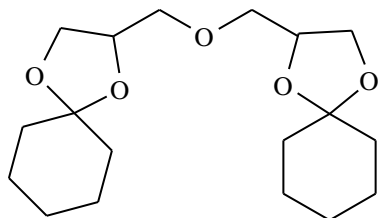


Баромад 90 %. Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

4,4' - (оксидиметандиил) бис [2- (1-метилэтил) -1,3-диоксолан]

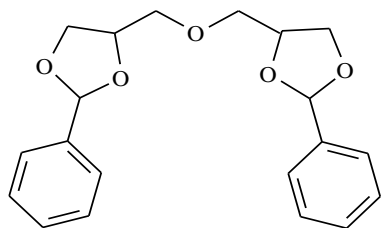


Баромад 90 %. Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

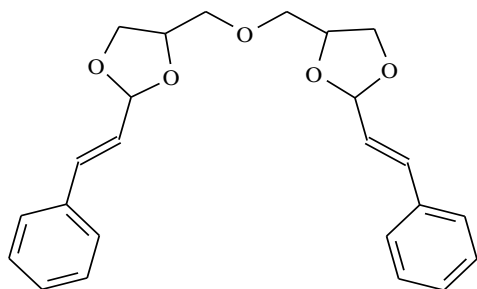


Баромад 90 %. Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

4,4' - (оксидиметандиил) бис (2-фенил-1,3-диоксолан)



Баромад 80 %. Ҳ.чӯш. = 260 °С (2 мм.ст.сим.). Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.



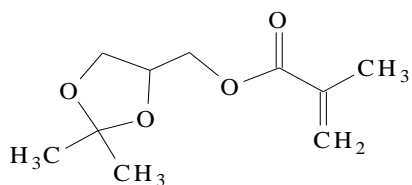
Баромад 80 %. Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

2.4. Методикаи этерификатсияи кислотаҳои карбонӣ бо спиртҳо

Дар колбаи сегардана, ки бо омехтакунаки механикӣ, термометр ва хунуккунаки баргарданда мучаҳҳаз шудааст 0.01 мол (2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолан, ё ин ки 5-этил-5-оксиметил-1,3-диоксан)-ро гирифта, 0.01 мол кислотаи карбониро (дар мавриди дигар 0.02 мол кислотаи малеинат) дар 40 мл бензола омехта кардем. Омехтаи реаксионӣ то ба даст овардани массаи якхела омехта карда шуд. Баъд ба омехтаи реаксионӣ 0,67 мл кислотаи сулфат (пл. 1,84) илова карда шуд. Массаи реаксиониро дар ҳарорати 30-80°С то муддати 12-15 соат омехта карда, сипас бо об шуста, бо хлороформ экстракция карда, бо сулфати магний хушк кардем. Ҳалқунандаро тавассути ротор бугрони шуда ва маҳсули реаксия ҷудо карда шуд.

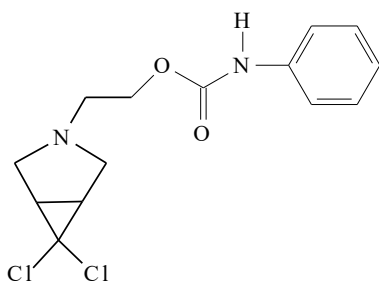
Бо истифода аз ин усул мо ба даст овардем:

(2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил-2-метилакрилат



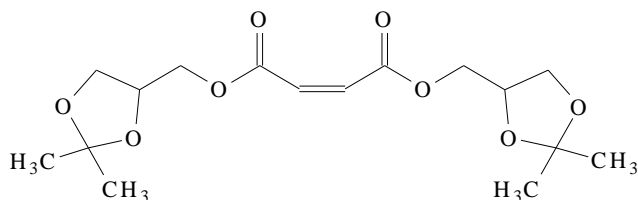
Баромад 70%. $X_{\text{чўш.}} = 103-104 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 мм.ст.сим.). Константаҳои физикӣ-химиявӣ дар боби 3 оварда шудаанд.

2-(6,6-дихлор-3-азабисикло[3.1.0]гекс-3-ил-этил)фенилкарбамат



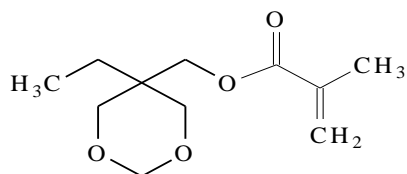
Баромад 78 %. $X_{\text{гуд.}} = 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Константаҳои физикӣ-химиявӣ дар боби 3 оварда шудаанд.

бис(2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метилмаленат



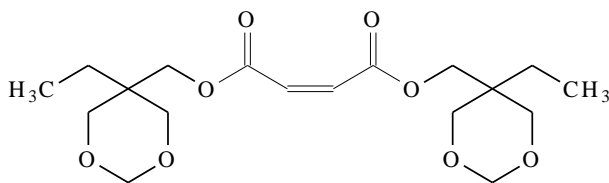
Баромад 60 %. $X_{\text{чўш.}} = 129-131^{\circ}\text{C}$ (1 мм.ст.сим.). Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

(5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метил-2 метилакрилат



Баромад 70%. $X_{\text{чўш.}} = 117-119 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 мм.рт.ст). Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

бис (5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метилмалеат



Баромад 80%. $X_{\text{ч.ш.}} = 123-126^{\circ}\text{C}$ (1 мм.ст.сим.). Константаҳои физикӣ-химиявӣ дар боби 3 оварда шудаанд.

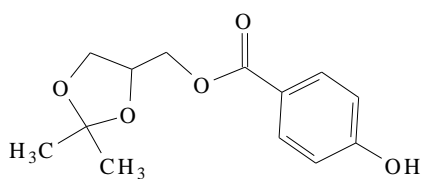
2.5. Методикаи О-атсилронии спиртҳо бо хлорангидридҳо

Дар колбаи сегардана, ки бо омехтакунаки механикӣ, термометр ва хунуккунаки баргарданда муҷаҳҳаз шудааст 0.01 мол спирт, 0.01 (0.02 мол хлорангидрид в дар мавриди дигар 2,3-диметокси-гем-дихлорсиклопропан ва оксибис-(метилен-1,3-диоксан-5,5-диил)-диметанол) ва 40 мл пиридин гирифта, бо омехтакунаки механикӣ аралаш мекунем. Омехтаи реаксионӣ то ба даст овардани массаи якхела пурра омехта карда шуда, муддати 5-7 соат дар ҳарорати 30°C то пурра табдил ёфтани спиртҳо ба конверсия гарм карда шуд.

Баъд маҳсули реаксиониро бо об шуста, бо хлороформ экстраксия карда, бо сульфати магний хушк карда шуд. Маҳлул дар ротор бугронӣ карда шуда, сипас маҳсули ба даст омада ҷудо карда шуд.

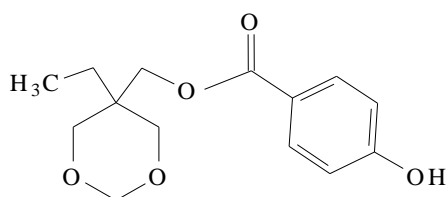
Бо истифода аз ин усул мо ба даст овардем:

(2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил-4-гидроксибензоат



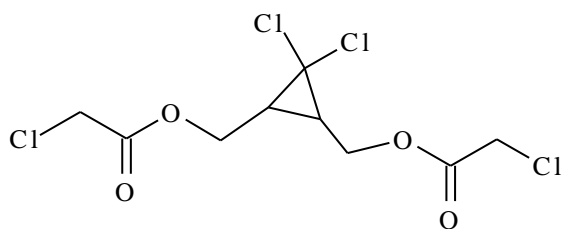
Баромад 30%. $X_{\text{ч.ш.}} = 123-126^{\circ}\text{C}$ (1 мм.ст.сим.). Константаҳои физикӣ-химиявӣ дар боби 3 оварда шудаанд.

(5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метил 4-гидроксибензоат



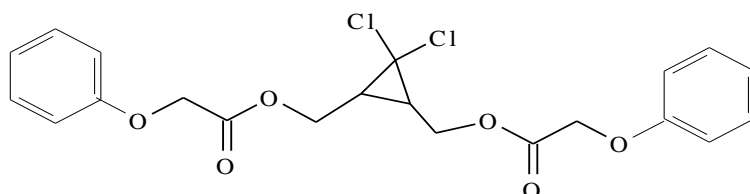
Баромад 90%. Х.чӯш. = 132-133°C (1 мм.ст.сим.). Константаҳои физикӣ-химиявӣ дар боби 3 оварда шудаанд.

(3,3-дихлорциклопропан-1,2-диил)ди(метилен)бис-хлорацетат



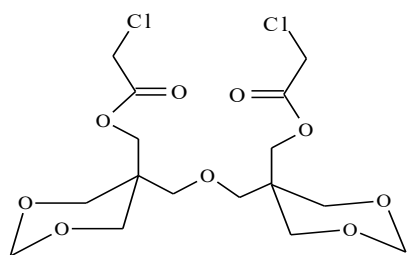
Баромад 90 %. Моеъи часпак. Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

(3,3-дихлорциклопропан-1,2-диил)ди(метилен)бис-феноксиацетат



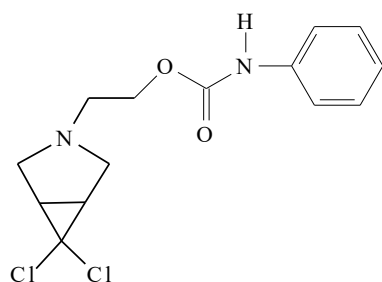
Баромад 89 %. Моеъи часпак. Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

Оксибис-(метилен-1,3-диоксан-5,5-диметилен)-бис-хлорацетат

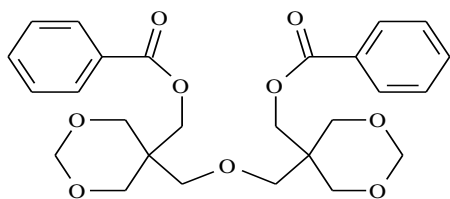


Баромад 80 %. Константаҳои физикӣ-химиявӣ дар боби 3 оварда шудаанд.

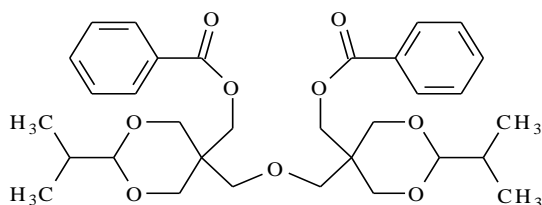
2-(6,6-дихлор-3-азабисцикло[3.1.0]гекс-3-ил-этил)фенилкарбамат



Баромад 78 %. $\chi_{\text{гуд.}} = 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

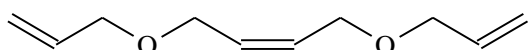


Баромад 80 %. Спектри РМЯ ^1H (CDCl_3 , δ , х.м.): 3.50 (синглет., 4Н, 2 CH_2), 3.55 - 3.60 (мультиплет., 8Н, 4 CH_2), 4.42 (синглет., 4Н, 2 CH_2), 4.62 (дублет., 4Н, 2 CH_2), 7.47-7.92 (мультиплет., 10Н, 2 Ph-), Спектри РМЯ ^{13}C (CDCl_3 , δ , х.м.): 47.72 (2 C), 62.55 (2 CH_2), 68.31 (4 CH_2), 71.32 (2 CH_2), 91.65 (2 CH_2), 128.85-133.52 (Ph-), 167.17 (2 C=O).

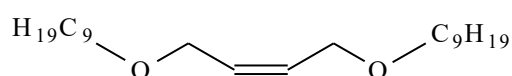


Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

(2Z) -1,4-бис (проп-2-ен-1-илокси) бут-2-ен

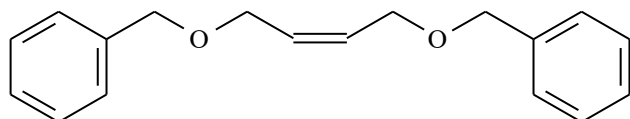


Баромад 90 %. Моеъи рангаш зардчай сабук, $\chi_{\text{ҷӯш.}} = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 мм ст. сим.). Спектри РМЯ ^1H (CDCl_3 , δ , х.м., J/Херс): 4.2 (дублет-дублет., 8Н, 4 CH_2), 5.17 (триплет., 2Н, 2 CH_a), 5.32 (синглет., 2Н, 2 CH_b), 5.72 (синглет., 2Н, 2 $\text{CH}=\text{C}$), 5.92 (мультиплет., 2Н, 2 CH). Спектри РМЯ ^{13}C (CDCl_3 , δ , х.м.): 69.32 (2 CH_2), 70.12 (2 CH_2), 117.22 (2 $\text{CH}_2=\text{C}$), 128.32 (2 $\text{CH}=\text{C}$), 134.55 (2 $\text{CH}=\text{C}$).



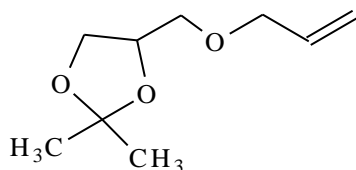
Баромад 88 %. Моеъи зарди часпак. Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

1,1'-[(2Z)-бут-2-ен-1,4-диилбис (оксиметандиил)] дибензол



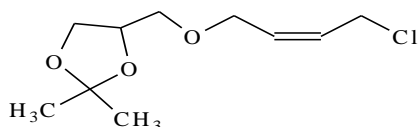
Баромад 86 %. Моеъи часпаки ранги каме зард. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.): 4.10 (т., 4H, 2 CH_2), 4.57 (т., 4H, 2 CH_2), 5.76 (т., 2H, 2 CH), 7.25 – 7.40 (м, 10H, Ph–). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 66.05 (2 CH_2), 71.33 (2 CH_2), 125.75 (2 CH), 126.11 – 139.10 (Ph–).

- 4-[(аллилокси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан



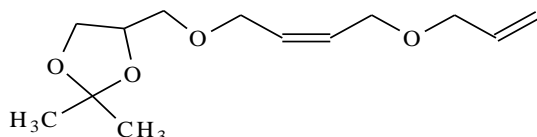
Баромад 92 %, моеъи ранга, нуқтаи қўшиш 74 °С (5 мм ст. сим.). Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

4-([(2Z)-4-хлорбут-2-ен-1-ил]оксиметил)2,2-диметил-1,3- диоксолан



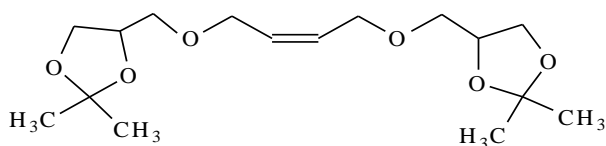
Баромад 83%, нуқтаи қўшиш 81°С (5 мм. ст. сим.). Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

2,2-диметил-4 - ([(2Z) -4- (проп-2-ен-1-илокси) бут-2-ен-1-ил] окси) метил) -1,3-диоксолан



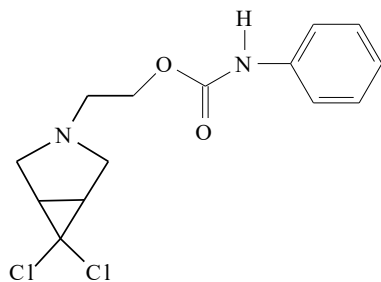
Баромад 80 %. Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

4,4'-[(2Z)-бут-2-ен-1,4-диилбис (оксиметандиил)] бис (2,2-диметил-1,3 диоксолан)



Баромад 90%. Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

2-(6,6-дихлор-3-азабисикло[3.1.0]гекс-3-ил-этил фенилкарбамат



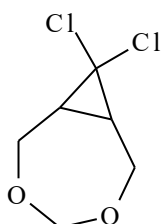
Баромад 78 %. нуқтаи ҷӯшиш = 55 °С. Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

2.6. Методикаи карбенизатсия атсеталҳо

Дар колбаи сегардана, ки бо омехтакунаки механикӣ, термометр ва хунуккунаки баргарданда муҷахҳаз шудааст, 7,1 г (0,05 мол) моддаи 2 ё ин ки 8,8 г моддаи 3, 150 мл хлороформ, 160 г маҳлули 50%-заи NaOH-ро илова карда аралаш мекунем. Реаксия дар ҳарорати 5-7 °С то табдили пурраи пайвастагии ибтидоӣ гузаронида шуд. Дар охир омехтаи реаксионӣ то ҳарорати хонагӣ хунук карда шуда, бо об то нейтрал шуданаш шуста, бо хлориди калсий хушк карда шуд, намак филтр карда шуда ва бо истифода аз бухоркунандаи роторӣ бухор карда шуд. Маҳсули мақсаднок дар вакуум ҷудо карда шуданд.

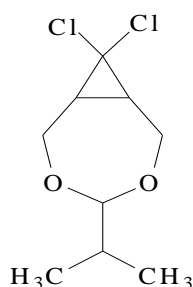
Бо истифода аз ин усул мо ба даст овардем:

(5aR, 6aS) -6,6-дихлорпергидроциклопроп-диоксепин



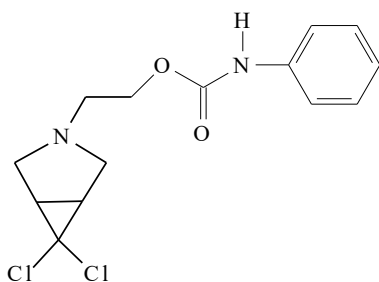
Баромад = 80%. Ҳ.чӯш. = 150 °С (10 мм ст. сим.). Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

8,8-дихлоро-4-изопропил-3,5-диоксабициклооктан



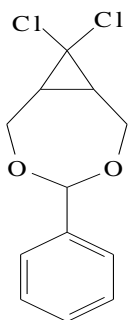
Баромад 98 %. Ҳ.чӯш. = 103 °С (2 мм ст. сим.). Моеъи бе ранг. Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

2-(6,6-дихлор-3-азабисикло[3.1.0]гекс-3-ил-этил) фенилкарбамат



Баромад 78 %. Ҳ.гуд. = 55 °С. Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

8,8-дихлоро-4-фенил-3,5-диоксабициклооктан



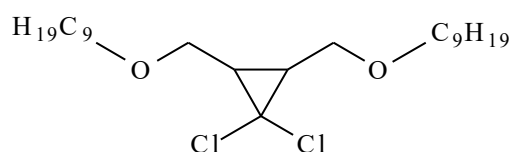
Баромад 96 % . Ҳ.чӯш. = 172 °С (2 мм ст. сим.). Моеъи бе ранг. Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

2.7. Методикаи карбенитатсияи олефинҳо

Дар колбаи сегардана, ки бо омехтакунаки механикӣ, термометр, қифи чакрарез ва хунуккунаки баргарданда мучаҳҳаз шудааст, 0.1 мол олефини мувофиқ, 300 мл хлороформа ва 0.2 г (0.0005 мол) катализатори – катамин АБ гирифта хамаи моддаҳои лозимаро дар ҳарорати 40-45 °С аралаш мекунем. Сипас 320 г маҳлули обии 50% -и NaOH бо шиддат омехта карда, дар давоми 2 соат илова карда мешавад. Реаксия дар муддати 8-10 ба анҷом мерасад. Баъд аз он омехтаи реаксиониро бо об шуста шуд, то он даме, ки муҳит нейтрал шавад. Қабати органикии поёнӣ бо хлориди калсий хушк карда шуда, сипас филтр карда шуд ва пас аз тоза кардани хлороформ маҳсули реаксионӣ тавассути бугронии вакуумӣ ҷудо карда шуд.

Бо истифода аз ин усул мо ба даст овардем:

хлор-2,3-бис-(нонилоксиметил)циклопропан



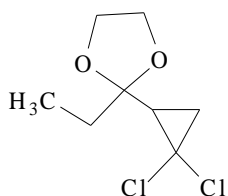
Баромад 88 % (7,5 г). Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунанд ва дар боби 3 оварда шудааст.

1,1-дихлор-2,3-бис-(бензилоксиметил)циклопропан



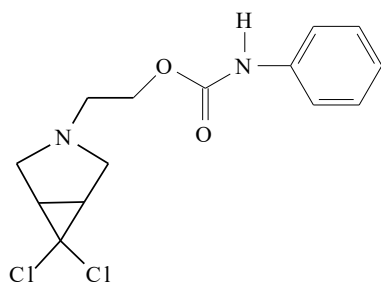
Баромад 86 %. Моеъи часпаки ранги каме зард. Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

2-(2,2-дихлорсиклопропил)-2-этил-1,3-диоксолан



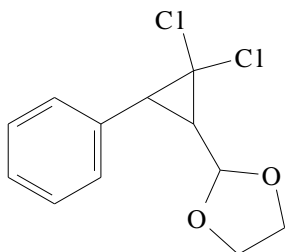
Баромад 94 %. $X_{\text{чўш.}} = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (20 мм ст. сим.). Моеъи бе ранг.
 Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

2-(6,6-дихлор-3-азабисикло[3.1.0]гекс-3-ил-этил фенилкарбамат



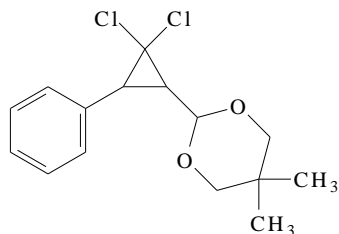
Баромад 78 %. $X_{\text{гуд.}} = 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Константаҳои физикӣ-химиявӣ
 пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

2-(2,2-дихлор-3-фенилциклопропил)-1,3-диоксолан



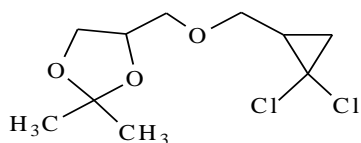
Баромад 90 %. $X_{\text{чўш.}} = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (20 мм ст. сим.). Моеъи беранг.
 Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

2-(2,2-дихлор-3-фенилциклопропил)-5,5-диметил-1,3-диоксан



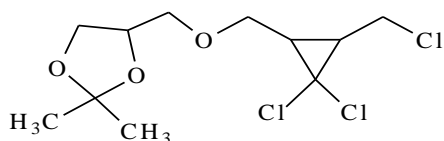
Баромад 90 %. $X_{\text{чўш.}} = 190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 мм ст. сим.). Моеъи беранг.
 Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

4 - {[2,2-дихлорсиклопропил] метокси} метил} -2,2-диметил-1,3-диоксолан



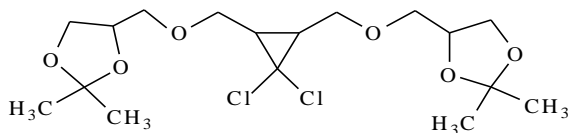
Баромад 90%. Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

4 - ({[2,2-дихлор-3- (хлорметил) сиклопропил] метокси} метил) -2,2-диметил-1,3-диоксолан



Баромад 90%. $X_{\text{чўш.}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 мм ст. сим.). Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

4- {[2,2-дихлор-3- {[2,2-дихлорсиклопропил] метокси} метил} сиклопропил) метокси} метил} -2,2-диметил-1,3-диоксолан



Баромад 90%. Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

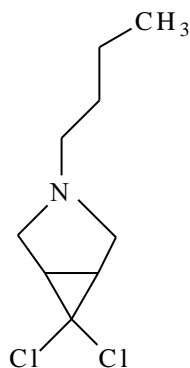
2.8. Синтези ҳосилаҳои аминӣ ва аминоспиртҳо

Дар колбаи сегардана, ки бо омехтакунаки механикӣ, термометр, қифи чакрарез ва хунуккунаки баргарданда мучаҳҳаз шуда 3,7 г (0,05 мол) бутиламин ё 3 г моноэтанолламин, 62 мл ДМСО, 5,2 г (0,025 мол) 2,3-бис(хлорметил)-дихлорсиклопропан, 0,4 г (0,007 мол) ишқори КОН ва 0,2 г ТЭБАХ гирифта, сипас омехтаи реакциониро муддати 10–12 соат омехта мекунем дар ҳарорати 75–80°C. Баъд ба анҷом ёфтани реаксия (назорати реаксия бо ХБЭ) тамоми массаи реаксия бо маҳлули 20% NaOH шуста ва бо эфир экстраксия карда шуд. Қабати органикӣ бо об

шуста, бо K_2CO_3 хушк карда шуд, ҳалқунанда бухор карда шуд ва боқимонда дар вакуум тоза карда шуд.

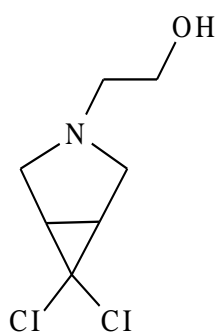
Бо усули зерин ба даст оварда шуданд:

3-Бутил-6,6-дихлор-3-азабисикло[3.1.0]гексан



Баромад 52 % (2,7 г). Ҳ.ҷ.ш. = 102 °С (4 мм ст. сим.). Моеъи беранг. Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунанд.

2-(6,6-дихлор-3-азабисикло[3.1.0]гекс-3-ил-этанол



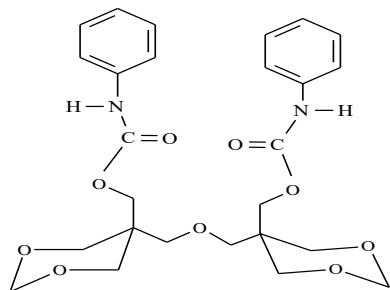
Баромад 88 %. Ҳ.ҷ.ш. = 138 °С (2 мм ст. сим.). Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунанд.

2.9. Методикаи ҳосилкунии карбонатҳо

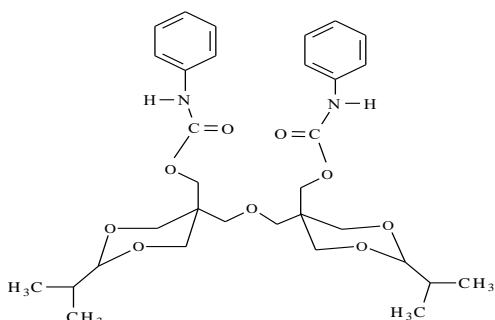
Ба омехтаи 0,05 мол формалдипентаэритритол, 15 мл гексан, 0,025 мол фенил изосианат дар 5 мл гексан илова карда шуд. Сипас бо омехта карда то 35 ° С гарм кардем. Дар охири реаксия (бо ХМҚ назорат карда мешавад) омехта то ҳарорати хонагӣ хунук карда шуд, кристаллҳои афташуда дар қифи Бухнер филтр карда, бо об шуста, ҷудо карда, дар

ҳаво хушк карда шуд. Сипас бо изопропанол дубора кристаллизатсия карда шуд.

Бо истифода аз ин усул мо ба даст овардем:

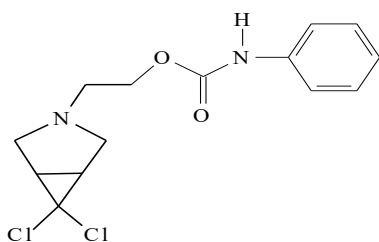


Баромад 90 %. $X_{\text{чўш.}} = 345 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 мм ст. сим.). Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.



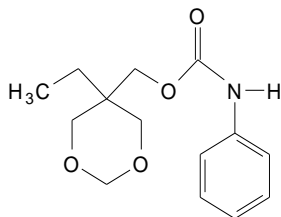
Баромад 90 %. $X_{\text{чўш.}} = 358 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 мм ст. сим.). Кристалли зард. Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

2-(6,6-дихлор-3-азабисикло[3.1.0]гекс-3-ил-этил) фенилкарбамат



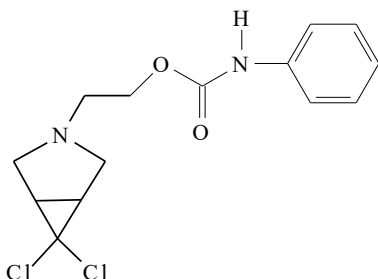
Баромад 78 %. $X_{\text{гуд.}} = 55 \text{ }^\circ\text{C}$. Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

(5-этил-1,3-диоксан-5-ил) метилфенилкарбамат



Баромад 90%. Кристалли зард. Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.

2-(6,6-дихлор-3-азабисикло[3.1.0]гекс-3-ил-этил) фенилкарбамат



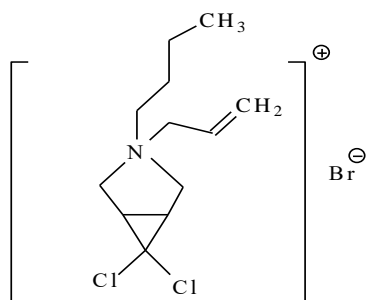
Баромад 78%. $X_{\text{гуд.}}=55^{\circ}\text{C}$. Константаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунанд.

2.10. Синтези намакҳои чорумаи аммоний

3,12 г (0,015) амин 13 ва 1,8 г (0,015 мол) бромиди аллил, ё 2,5 г (0,015 мол) 50 мл бромиди бензил ба колбаи мудаввари поёнхамвор илова карда шуд. Сипас омехтаи массаи реаксионӣ муддати 4 соат дар ҳарорати 35°C нигоҳ дошта шуд. Маҳсуле, ки дар аввал ҳамчун равған афтид, баъд ба кристалл табдил мешавад. Омехта филтр карда шуда, боқимонда дар филтр бо бензол (2×100 мл) шуста ва дар вакуум хушк карда шуд.

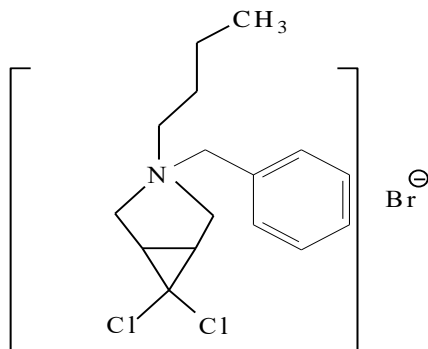
Бо истифода аз ин усул мо ба даст овардем:

3-аллил-3-бутил-6,6-дихлор-3-азабисикло[3.1.0]гексениум бромид



Баромад 75 %. Хокаи сабук ранги паст. $X_{гуд.} = 42 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад (боби 3).

3-бензил-3-бутил-6,6-дихлор-3-азабицикло[3.1.0]гексениум бромид



Баромад 80 %. Хокаи сабук ранги паст. $X_{гуд.} = 49^{\circ}\text{C}$.
Константаҳои физикӣ-химиявии пайвастагӣ ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

2.11. Усулҳои синтези N-алкениламинҳо ва намакҳои N-алкениламмоний

Дар колбае, ки бо омехтаи механикӣ, конденсатори рефлюкс ва термометр мучаҳҳаз шудааст, 9,3 г (0,1 мол) анилин (81), ки дар 50 см³ омехтаи об-этанол = 1:5 гудохта шудааст, гузошта шуд. Бо омехтаи доимии 27,6 г (0,2 мол) K_2CO_3 омехта то 40°C гарм карда шуд ва 25,0 г (0,2 мол) 2-хлорметил-3-хлоро-1-пропен (9) илова карда шуд. Раванди реаксия бо истифода аз маълумоти ХБЭ назорат карда шуд. Дар охири реаксия ба массаи реаксия 50 мл бензол илова карда, бо об (3x50 см³) шуста, намакҳои ғайриорганикӣ об карда, қабати органикиро аз оби чудо кардем. Ҳалкунанда аз қабати органикӣ хориҷ карда шуд ва боқимонда дар хроматографияи колонкагӣ чудо карда шуд (Silicagel L 100/160 мкм, бензоли элюентӣ). Баромад: 1,28 г (18,6%).

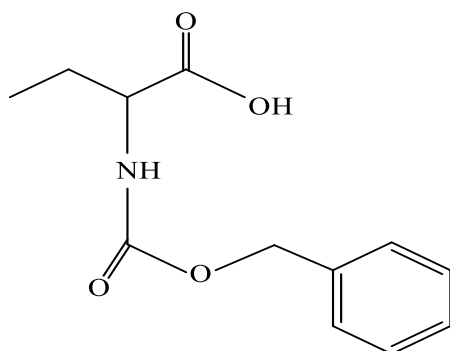
2.12. Усули алкенилизатсияи полиаминофениленҳо

Дар колбае, ки бо омехтаи механикӣ, конденсатори рефлюкс ва термометр мучаҳҳаз аст, 9,1 г (0,1 мол) полиаминофениленҳои дар 50 мл

атсетон гудохташуда ва бо омехтаи доимӣ 12,2 г 3-дихлоро-1-пропен (0,11 мол) 1 гузошта шуданд. Реаксия дар давоми 10 соат дар ҳарорати 60°C гузаронида шуд. Дар охири реаксия поли-алкениламинофенилени ҳосилшударо филтр карда, бо оби соф, баъд бо маҳлули оби аммиак ва боз бо оби соф шуста, дар ротори вакуумӣ дар ҳарорати 60°C хушк карда шуд. Баромад: 18,1 г (85%).

2.13. Синтези N-ҳосилаҳои кислотаи аминобутанат

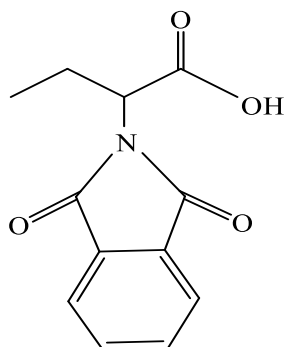
Ба колбаи сеқироға ҳаҷмаш 250 мл 0.5 г кислотаи аминобутанатро гирифта, сипас дар 20 мл ишқори натрий 2 н омехта намуда, пурра ҳал кардем. Колбаи реаксиониро бо ях хунук кардем. Баъдан маҳлулро бо омехтакунаки магнитӣ аралаш намудем. Дар ҳамин раванд ба маҳсули ба даст омада 0.53 гр. карбобензоксиди хлорида илова карда, барои нигоҳ доштани муҳити (РН=8-9) ба омехтаи реаксионӣ маҳлули 4 н NaOH-ро ба миқдори 20 мл илова намудем, ҳангоми пурра сарф шудани карбобензоксиди хлорид, массаи ҳосилшударо боз 2 соат дар ҳарорати хона нигоҳ намудем. Карбобензоксиди хлориди зиёдатиرو то паст шудани бӯйяш бо эфири диэтил экстраксия кардем. Таҳшони афтидаро филтр карда бо изопропанол кристализатсия кардем. Баромад: 1.05 гр. (83.2 %) N-аминобутанат. Константаҳои физикӣ-химиявӣ оварда шудаанд дар боби 3.



2.14. Ҳосилкунии аминобутирилглитсерол

Омехтаи 62.4 г аминобутанат ва 88.8 г ангидриди фталатро омехта карда, 4 соат дар ҳарорати 165 °C ва дар муддати 1,5 соат дар ҳарорати 185 °C гарм намудем. Гудохтаро барои кристалл шудан дар ҳарорати 20

$^{\circ}\text{C}$ гузошта ва бо спирти метанол перекристаллизатсия кардем. Баромад 97.2 г (76%). X , гуд. 117-118 $^{\circ}\text{C}$, $R_f = 0.48$ (A).



$R_f = 0.59$ (Г). ИС-спектр (cm^{-1}): 3410, 3205, (OH, NH); 1740 ($\text{C}=\text{O}$ в COOR); 1595, 1425 1615 [δ (NH)]. Ёфта шуда %: C 62.26; H 6.07; N 3.99. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_6$. Ёфта шуда %: C 47.15; H 8.19; N 7.42. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Ҳисоб шуда %: C 47.47; H 8.49; N 7.93.

2.15. Ҳосилкунии 1,2-ди-О-бензил-диглитсерол

Маҳлули 4.4 г пайвастаи 1,2-ди-О-(N-аминобутирил)-3-О-бензил-диглитсеролро дар 100 мл кислотаи атсетати яхин дар 18-20 $^{\circ}\text{C}$ гидрогенизатсия кардем. Пас аз анҷоми гидрогенизатсия катализаторро филтр намудем бо кислотаи атсетати яхин шуста шуд, сипас боқимондаро хроматография карда моддаи амморфии 1,2-Ди-О-аминобутирилдиглитсеролро бо баромади 86% ба даст овардем.

$R_f = 0.60$ (B). Спектри инфрасурх (СИ) (cm^{-1}): 3525, 3485 (OH), 3115, 3085, 3045, 1625 (ҳалқай ароматӣ), 1725, ($\text{C}=\text{O}$ фталил 1730 ($\text{C}=\text{O}$ дар COOR)). Ёфта шуд % : C 61.95; H 5.02; N 5.79. $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_9$. Ҳисоб шуд %: C 62.07; H 4.99; N 5.37.

2.16. Ҳосилкунии 1,2-Ди-О-(N-аминобутирил)-диглитсерол

Ба 0.5 г маҳлули пайвастаи 1,2-Ди-О-(N-аминобутирил) дар 40 мл спирт 2.5 мл 1M. маҳлули спиртии гидразин гидратро илова намудем. Реаксияро монанд ба моддаи ҳосилшудаи 1-О-(аминобутирил) глитсерол

гузаронида шуд. 1,2-диглитсериди (1,2-Ди-О-(аминобутирил)-диглитсерол) бо баромади 76%-а ҳосил шуд.

$R_f = 0.60$ (Г). Спектори ИС (cm^{-1}): 3995-3210 (ОН NH), 1735 (C=O дар COOR) 1585. 1425 [δ (NH)]. Ёфташуда %: С 60.24; Н 9.12; N 11.28. $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{10}$. Ҳисобшуда %: С 60.96; Н 9.39; N 11.68.

2.17. Ҳосилкунии 1,3-ди-О-(N-аминобутирил) диглитсерол

Ба 5 г 1.3-диглитсерид дар 40 мл спирт 2.6 г маҳлули спиртии 1М гидразингидратро гирифта, сипас реаксияро дар шароити муқаррарӣ амалӣ намудем. Моддаи амморфӣ, бо баромади 77%, ба даст оварда шуд. $R_f = 0.69$ (В). СИ-спектр (cm^{-1}): 3400-3200, (ОН, Н), 1735 (C=O дар COOR), 1585, 1425 [δ (NH)] Ёфта шуда %: С 60.11; Н 9.32; N 11.21. $\text{C}_{44}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_{20}$. Ҳисоб шуда %: С 60.38; Н 9.39; N 11.68.

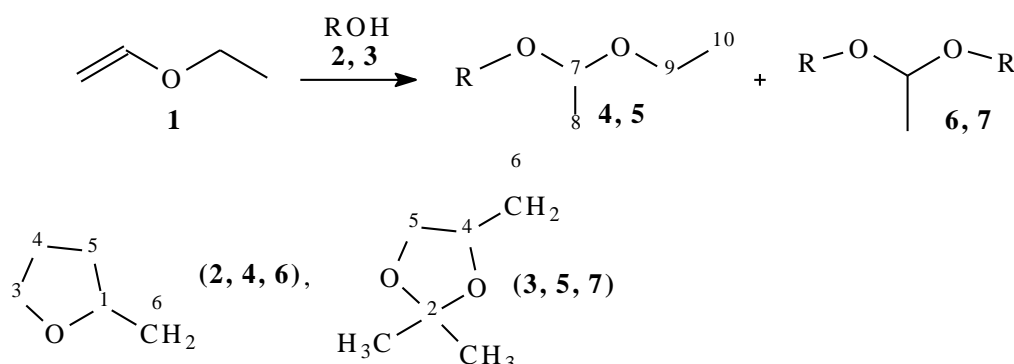
БОБИ 3. МОДИФИКАТСИЯИ ҲОСИЛАҲОИ НИТРОГЕНДОРИ ГЛИТСЕРОЛ ВА ДИГЛИТСЕРОЛ (МУҲОКИМАИ НАТИҶАҲО)

3.1. Тавлифи атсеталҳои атсеталалдегид

Атсеталҳо ва аналогҳои онҳо дар соҳаҳои мухталифи тиб, кишоварзӣ, саноат ва сёи истифода мешаванд ва реагентҳои ибтидоӣ барои тайёр кардани алдегидҳои сохти мураккаб ва кетенҳо, синфҳои гуногуни системаҳои карбо- ва гетеросиклӣ, ки дар асоси онҳо пайвастаҳои дорой хосиятҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол мебошанд.

Аз ин рӯ, ба даст овардани атсеталҳои сохти хаттӣ, ки гурӯҳҳои гуногуни карбо- ва гетеросикл доранд, диқатҷалбкунанда мебошанд. Бо илова кардани спирти тетрагидрофурурил 2 ва 2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан 3 ба эфири винил этил 1, мо атсеталҳои мувофиқи ғайрисимметрии 4, 5 ва атсеталҳои симметрии 6, 7-ро ба даст овардем.

Нақшаи реаксияи 39



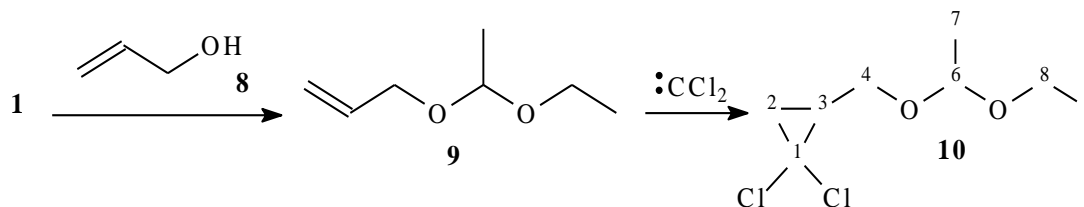
Ҳангоми аз 10 маротиба зиёд будани спиртҳои 2, 3, ивазшавии қариб пурраи гурӯҳи этоксидӣ мушоҳида мешавад ва ҳосили атсеталҳои симметрии 6, 7 зиёда аз 70%-ро ташкил медиҳад. Ҳангоми нарасидани спиртҳои 2, 3 маҳсули асоси атсеталҳои ғайрисимметрии 4, 5 мебошанд, баромади онҳо нисбат ба баромади атсеталҳои симметрии 6, 7 4-5 маротиба зиёд аст. Таносуби эквимолярии реактивҳои эфир: спирт ба он оварда мерасонад, омехтаи асимметрии 4, 5 ва атсеталҳои симметрии 6, 7 ва охири бартарӣ доранд (ҷадвали 1).

Таъсири таносуби молярии эфир: спирт
дар бораи баромади маҳсули реаксия (0,5 масс.% H₂SO₄ консент., 0-5 °С,
3 соат)

Таносуби молии эфир: спирт	Баромади атсеталҳо бо % ва таносуби онҳо
1 : 2 = 1 : 10	4 = 12 %, 6 = 72 % 4 : 6 = 1 : 5
1 : 2 = 10 : 1	4 = 50 %, 6 = 15 % 4 : 6 = 3 : 1
1 : 2 = 1 : 1	4 = 30 %, 6 = 65 % 4 : 6 = 1 : 2
1 : 3 = 1 : 10	5 = 8 %, 7 = 80 % 5 : 7 = 1 : 10
1 : 3 = 10 : 1	5 = 70 %, 7 = 15 % 5 : 7 = 5 : 1
1 : 3 = 1 : 1	5 = 20 %, 7 = 65 % 5 : 7 = 1 : 3

Ҳамин тариқ бо истифода аз реаксияи 39, мо ҳосилаи пайвастаи нухро (9) аз пайвастаи як (1) ва пайвастаи ҳашт (8) ба даст овардем ва бо таъсири мутақобилаи дихлоркарбен мо бо баромади дилхоҳ пайвастаи даҳро (10) синтез кардем, ки ғайрисимметрӣ мебошад.

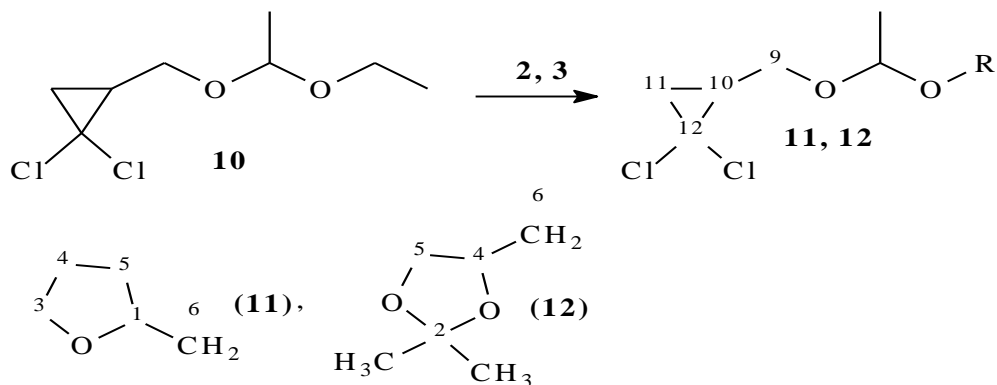
Нақшаи реаксияи 40



Сипас аз пайвастаи 10 ва бо истифода аз спиртҳои гетероҳалқагӣ 2, 3, атсеталҳои ғайрисимметрии пайвастаҳои 11, 12, ки дар молекулашон порчаҳои карбо- ва гетеросикл доранд, синтез карда шуданд.

Таносуби молии реаксия 5 баробар зиёд будан аз спирт дар ҳароратҳои 40-45°C ба амал омад, баромади пайвастаҳои 11, 12 зиёда аз 84 %-ро ташкил дод.

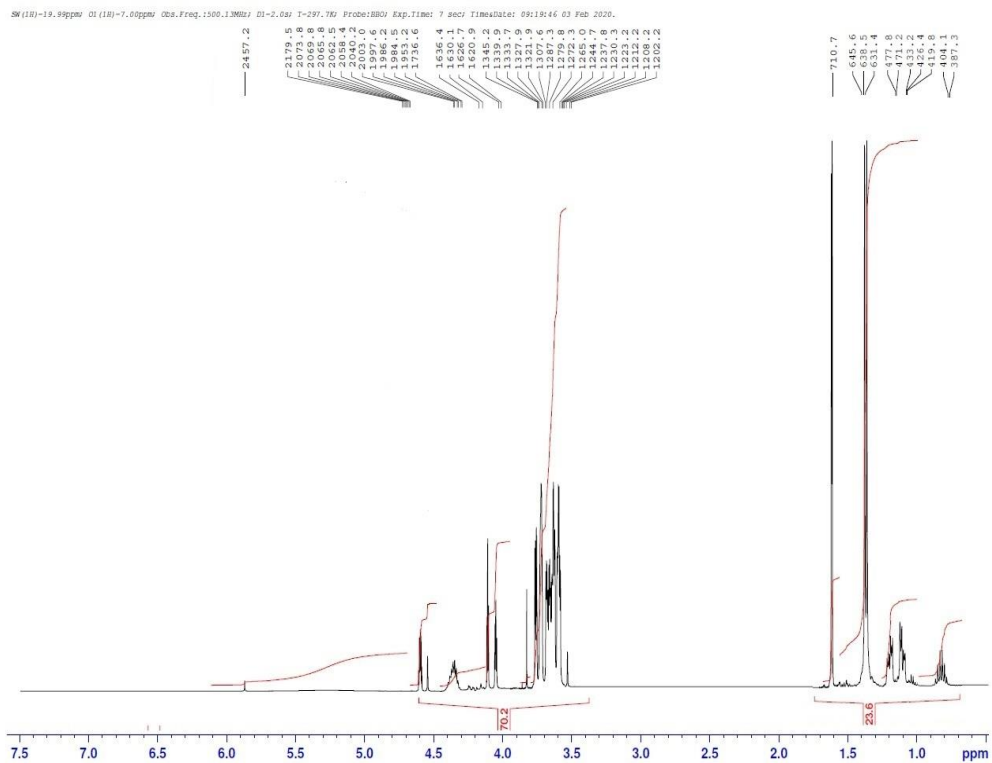
Нақшаи реаксияи 41



Реактиви нисбии спиртҳои 2 ва 3 дар реаксияи атсетализатсия бо усули кинетикаи рақобатӣ муайян карда шуд. Аз рӯи суръати ҷамъшавии маҳсули 11, 12, спирти тетрагидрофурурил 2 нисбат ба 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолан 3 маротиба фаъолтар аст.

Бояд гуфт, ки атсеталҳо ва аналогҳои онҳо дар соҳаҳои гуногуни тиб, кишоварзӣ, саноат ва сарғистии истифода мешаванд ва реагентҳои ибтидоӣ барои тайёр кардани алдегидҳои сохти мураккаб ва кетенҳо, синфҳои гуногуни карбо- ва системаҳои гетеросиклӣ, ки дар асоси онҳо пайвастаҳои дорои хосиятҳои биологӣ синтез карда шудаанд, бинобар ин, ба даст овардани атсеталҳои сохти хаттӣ, ки дорои гурӯҳҳои гуногуни карбо- ва гетеросиклӣ мебошанд, диққатҷалбкунанда буд.

Дар спектрҳои ¹H РМЯ пайвастаи 4-7 ва 11, 12 маъмул аст, ки мавҷудияти сигналҳо аз протонҳои порчаи атсеталии гурӯҳҳои C7H ва C8H3 мебошад, ки барои атсеталҳои ғайрисимметрии 4, 5 ва 10-12 ҳамчун кватрет пайдо мешаванд. Дар ҳудуди 4,61-4,66 ҳ.м. (КССВ ≈ 5,6 Ҳерс) ва триплет дар ҳудуди 1,33-1,45 ҳ.м. (КССВ ≈ 4,0 Ҳерс), барои атсеталҳои симметрии 6, 7, протонҳои гурӯҳҳои C7H ва C8H3 ҳамчун кватрет дар ҳудуди 4,72-4,83 ҳ.м. ба қайд гирифта шудаанд (КССВ ≈ 5,0 Ҳерс) ва триплет дар ҳудуди 1,47-1,55 ҳ.м. (КССВ ≈ 4,5 Ҳерс).



Расми 1. Спектри РМЯ-и пайвастаи 12.

Барои молекулаҳои 5, 7, 12, протони C_4H -и порчаи 1,3-диоксолан ҳамчун мултиплет дар ҳудуди 4,28-4,52 ҳ.м. муайян карда шуд, протонҳои гурӯҳҳои C_5H_2 -и ҳамон порча ҳамчун дублет дар 4,16-4,22 ҳ.м. (КССВ \approx 8,0 Ҳерс) пайдо мешаванд ва триплет дар 4,02-4,08 ҳ.м. (КССВ \approx 6,1 Ҳерс). Мавҷудияти порчаи тетрагидрофурфурил дар спектрҳои пайвастаҳои 4, 6, 11 бо сигналҳои мултиплети протони гурӯҳи C^1H дар ҳудуди 4,00-4,06 ҳ.м., сигналҳои протонҳои гурӯҳи C^3H_2 , ки ҳамчун як порча пайдо мешаванд, тасдиқ карда мешаванд, дублет дар 3,77-3,82 ҳ.м. (КССВ \approx 6,1 Ҳерс) ва триплет дар ҳудуди 3,59-3,71 ҳ.м. (КССВ \approx 6,0 Ҳерс). Сигналҳои гурӯҳҳои C^2H_2 , ки бо атоми оксиген (O) боҳамтаъсир намекунанд, дар ҳудуди 1,62-1,69 ҳ.м. мултиплет ба қайд гирифта шудаанд ва 1,83-1,89 ҳ.м.

Барои молекулаҳои 11, 12 сигналҳои протонҳои (C) порчаи циклопропани гурӯҳи $C^{11}H_2$ дар 1,23-1,25 ҳ.м. ҳамчун триплет пайдо мешаванд. (КССВ \approx 8,5 Ҳерс) ва дублет дар ҳудуди 1,36-1,38 ҳ.м. (КССВ = 7,8

Ҳерс), протонҳои гурӯҳҳои C10H циклопропан бо як мултиплет дар ҳудуди 0,98-1,01 ҳ.м. ба қайд гирифта мешаванд.

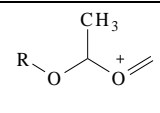
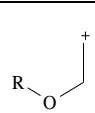
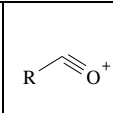
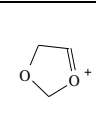
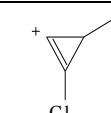
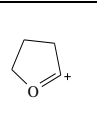
Дар спектрҳои ¹³C-и РМЯ пайвастаҳои 4-7 ва 11, 12, атомҳои карбонии C7 ва C8 порчаи атсеталӣ барои атсеталҳои ғайрисимметрии 4, 5 ва 11 12 дар ҳудуди 96,55-97,29 ҳ.м. пайдо мешаванд ва дар майдони 17,94-18,92 ҳ.м. мутаносибан, барои атсеталҳои симметрии 6, 7, атомҳои карбон C7 ва C8 аз порчаи атсеталӣ дар 98,29-98,83 ҳ.м. ва дар 18,59-18,74 ҳ.м. ба қайд гирифта шудаанд.

Мавҷудияти қисми тетрагидрофурфурил дар спектрҳои пайвастаҳои **4**, **6**, **11** бо сигналҳои атомҳои карбон C1 ва C3 дар ҳудуди 68,44-71,87 ҳ.м. тасдиқ карда мешавад. Барои молекулаҳои **5**, **7**, **12**, атоми карбонии C4-и қисми 1,3-диоксолан дар ҳудуди 72,59-73,94 ҳ.м. ба қайд гирифта шудааст, атоми карбони C5-и ҳамон қисм дар 67,28-68,37 ҳ.м. пайдо мешавад. Мавқеи сигнали C12 дар ҳудуди 58,53–68,21 ҳ.м. аст, ки барои молекулаҳои **11**, **12** мавҷудияти атоми карбони чорумро тасдиқ мекунад.

Натиҷаи спектри массавӣ ва фрагментатсияи моддаҳои 4-7 ва 11, 12 ба таври возеҳ дар ҷадвали 2 оварда шудааст.

Ҷадвали 2

Шиддатнокии нисбии моддаҳои 4-7 ва 11, 12 ва намудҳои асосии ионҳо (е, % аз ҳадди максималӣ)

Пайвастаҳо	Намуди ион, е (%)						
	[M ⁺ •]						
4	1	6	19	11	-	-	100
5	5	6	-	14	100	-	-
6	1	31	69	46	-	-	100
7	5	54	-	59	100	-	-
11	15	81/64/27	-	100/7 1/34	-	59/19	70
12	5	91/59/34	-	100/5 9/34	34	39/15	-

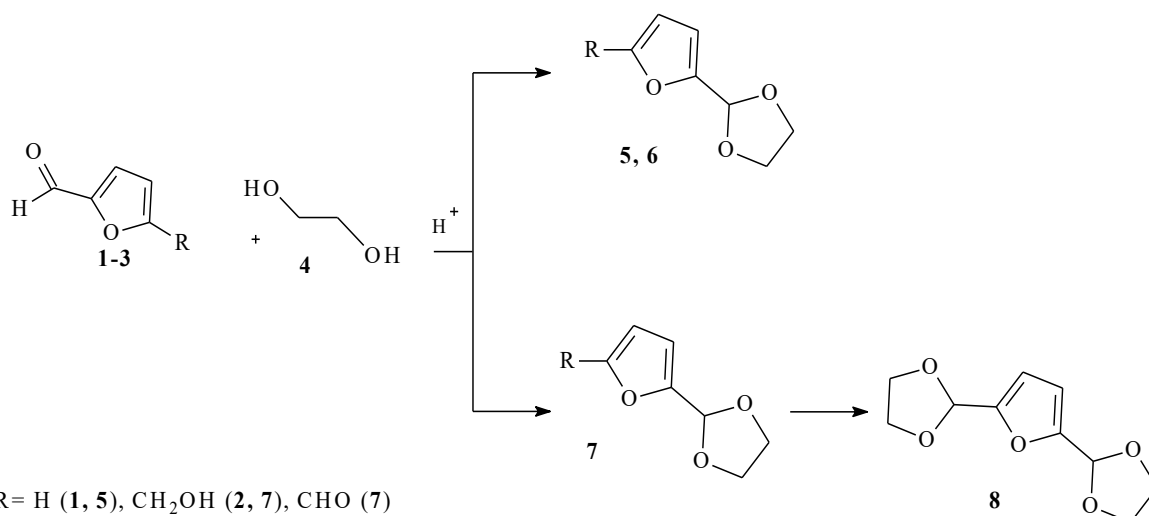
Таҳлили спектри массаи пайвастаҳои 4-7 ва 11, 12 нишон дод, ки ионҳои радикалии молекулавӣ бо шиддатнокии 1% барои атсеталҳои 4, 6 ва 5-15% барои молекулаҳои 5, 7, 11, 12. Дар асоси басомади мушоҳида ва шиддатнокии (%) қуллаҳо, ки дар молекулаҳои 4-7 устувортаринашон гетерофрагментҳо мебошанд, дар ҳоле ки барои пайвастаҳои санҷишии 11, 12 ивазкунандаи дихлоросиклопропан ҳангоми зери зарбаи электронӣ устувортарин аст.

Ҳамин тариқ, атсеталҳои дорои 1,3-диоксолан, ҳалқаҳои тетрагидрофурфурил ё омехтаи порчаҳои карбо- ва оксасиклӣ дар баромади миқдорӣ синтез карда шуданд. Сохти молекулаҳои 1,3-диоксолан, ҳалқаҳои тетрагидрофурфурил ё омехтаи порчаҳои карбо- ва оксасиклӣ бо истифода аз спектроскопияи резонанси магнитии ядро, хроматографияи газию моеъ, инчунин спектри массавӣ омӯхта шуд. Молекулаҳои пешниҳодшударо метавон ба назар гирифт ва дар синтези органикӣ истифода бурд.

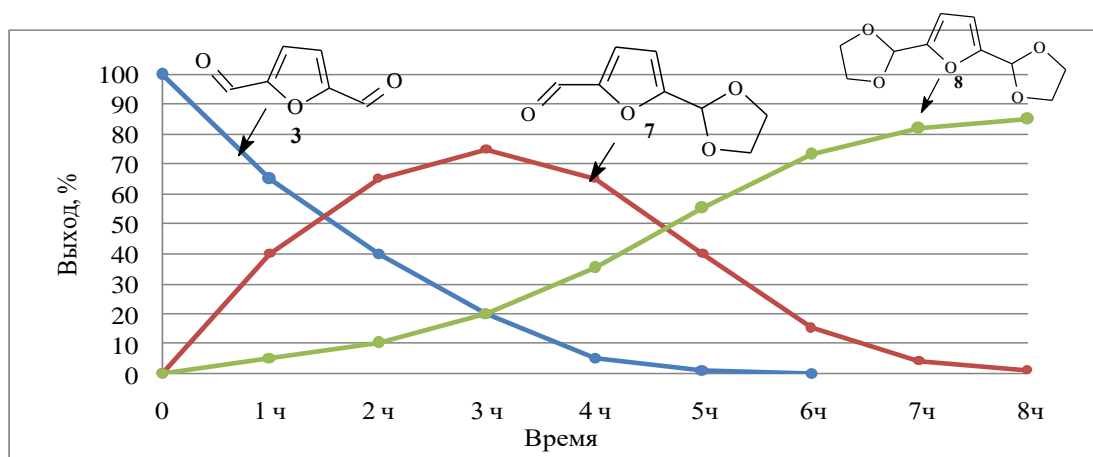
Атсетализатсияи этиленгликол ва меркаптоэтанолҳои фурфузол ва ҳосилаҳои он

Истифодаи ҳосилаҳои нитрогендори глицерол ва диглицеролгидроксиметилфурфузол-5 ва диформилфуран-2,5 дар протсесҳои алкилкунонии ароматӣ-гидрокарбонҳо аз манфиат ҳолӣ набуда, сабаби ҳосилшавии пайвастаҳои бисёрҳалқагӣ мегардад, ки дар натиҷа барои синтези моддаҳои аз ҷиҳати биологӣ ғайри муҳим буда, роҳ ба сӯи соҳаи дорусозӣ мекушояд.

Реаксия бо истифода аз спирти дуатомаи этиленгликоли барзиёдате дар иштироки катализатор дар ҳалкунандаҳои ғайрикутбӣ сабаби баромади дилхоҳ ва ба ду ивазкунандаи диоксасиклоалканҳои мувофиқ гардид.



Диалдегид (2,5-диформилфуран) бо миқдори эквимоларии гликол дар таносуби 6: 1 моно- ва диатсеталро ташкил медиҳад. Бо зиёдатии 6-каратаи диол, маҳсули асосии конденсатӣ пайвастагӣ мебошад. Дар расми 2 қачҳои кинетикии масрафи диалдегиди ибтидоӣ ва ҷамъшавии моно- ва диатсеталҳо дар ин шароит нишон дода шудааст.

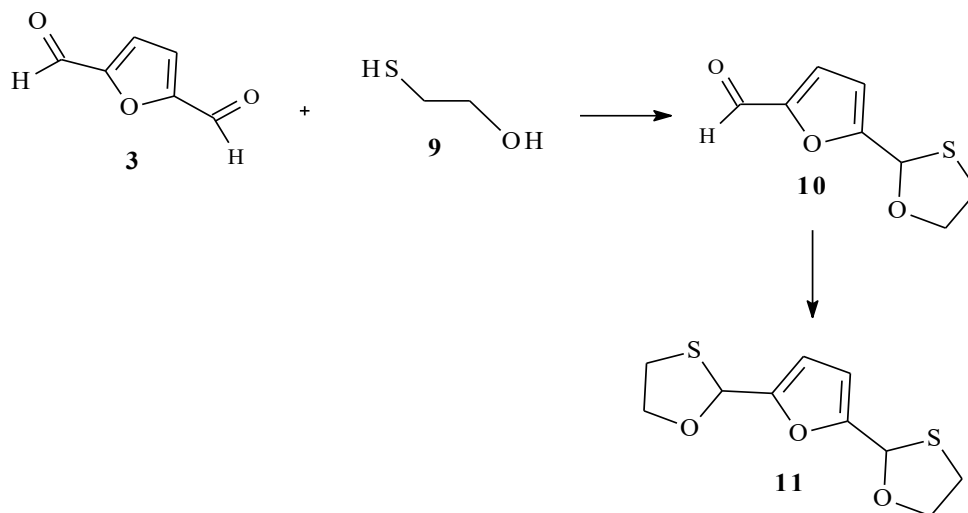


Расми 2. Конденсатсияи 2,5-диформилфуран 3 бо гликол 4 то моно-7 ва диатсетал 8 (шароит: таносуби молярӣ 3 : 4 = 1 : 6, t = 80°C).

Дар шароити омӯхташуда (6 маротиба изофаи молярӣи гликол, 80°C, катализатор *n*-толуолсулфокислота), 90% табдили диалдегиди ибтидоӣ дар 3,5 соат ба даст оварда мешавад ва ҳосили максималии моноатсетал (75%) дар 2 соат мушоҳида мешавад. Барои ташаккули диатсетал дар ҳосили зиёда аз 70%, на камтар аз 6 соат лозим аст.

Ҳангоми таносуби эквимолярии реактивҳо маҳсулоти мувофиқи моно- ва бисиклӣ мавҷуданд. Ҳосили ҳадди максималӣ (90%) дар таносуби молярии 3:9 = 1:4 дар 5 соат ба даст омад.

Нақшаи реаксияи 43



Мо фаъолияти гликол ва меркаптоэтанолро дар реаксия бо диалдегиди 3 бо реаксияҳои конкурентӣ муқоиса кардем. Рафтор, таркиб ва сохти ҳосилаҳои атсеталҳои нави хаттии моно-, ди-, бисёр ивазшавандаи ҳалқагӣ, глицерол ва диглицерол дар зери таъсири зарбаи электронӣ омӯхта шуда дар зинаҳои аввал, маҳсули асосии реаксия моно- ҳосила мебошанд.

Бинобар ин аз рӯи баромади онҳо, спирти дуатомаи этиленгликол 4 назар ба меркаптоэтанол 1,5 маротиба фаъолтар аст (таносуби ибтидоии реагентҳо 3:4:9=0,3:1:1).

Пайвастаҳои синтез ва модификацияшуда бо методҳои физикӣ-химиявӣ аз қабili ХБЭ, спектри массавӣ, РМЯ, РМП, ТЭ ва таносуби моддаҳои боҳамтаъсиркунанда, илман исбот ва асоснок карда шудааст. Сохтори онҳо бо РМЯ муқаррар карда шуд ва бо ХБЭМ исбот карда шуд.

Дар спектрҳои пайвастаҳои ба дастамада натиҷаҳои ¹H РМЯ бо мавҷуд будани сигналҳои хоси порчаи диоксолан-1,3 ошкор гардиданд.

Ҳамин тариқ, сохти ҳосилаҳои атсеталҳои нави хаттии моно-, ди-, бисёр ивазшавандаи ҳалқагӣ, глицерол ва диглицерол бо сигналҳои

протонҳои гурӯҳи метилени ба ду оксигени ҳалқа ва порчаи фуран дар соҳаи δ_H 5,82-5,95 ҳ.м. ошкор гардиданд, албатта дар шакли синглет, сигналҳои протонҳои гурӯҳҳои CH_2 -и ҳалқа дар maidони қавитар δ_H 3,70-4,03 ҳ.м пайдо шуданд дар шакли дублет ва триплет.

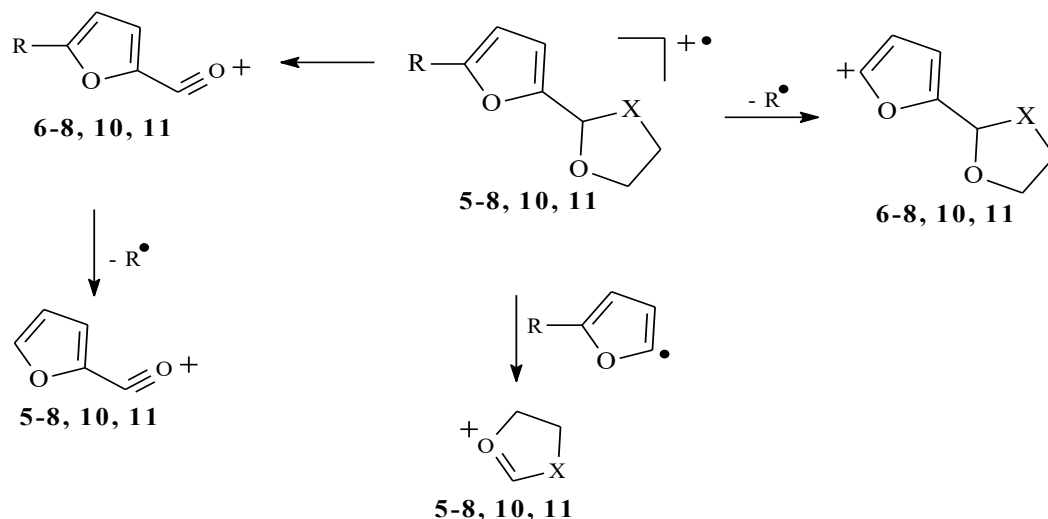
Сигналҳои протонҳои моноатсетал бо мавҷудияти гурӯҳи карбонил дар δ_H 9,50 ҳ.м. сигнал тасдиқ карда мешавад, албатта дар шакли синглет. Ҳалқаи фуран дар молекулаҳои худ бо нигоҳ доштани ду сигнали дугона дар соҳаи δ_H 6,45-7,10 ҳ.м. муқаррар карда шуд.

Мавҷудияти порчаи тетрагидрофурфурил дар спектрҳои пайвастаҳои 4, 6, 11 бо сигналҳои мултиплети протони гурӯҳи $C1H$ дар ҳудуди 4,00-4,06 ҳ.м., сигналҳои протонҳои гурӯҳи $C3H_2$, ки ҳамчун як порча пайдо мешаванд, тасдиқ карда мешаванд дублет дар ҳудуди 3,77-3,82 ҳ.м. ($KCCB \approx 6,1$ Ҳерс) ва триплет дар ҳудуди 3,59-3,71 ҳ.м. ($KCCB \approx 6,0$ Ҳерс). Сигналҳои протонҳои гурӯҳи CH_2 -и ҳалқаи бо сулфур пайваस्तшуда дар maidони пурқувваттар δ_H 3,70-3,90 ҳ.м. пайдо мешаванд дар шакли дублет ва триплет бо $KCCB = 6,1, 2,0$ Ҳерс. Нигоҳдориҳои ҳалқаи фуран дар молекулаҳо бо сигналҳои дублет дар минтақаи δ_H 6,50-7,10 ҳ.м. тавсиф карда мешавад дар $KCCB = 4,9$ Ҳерс.

Сигналҳои атомҳои карбон дар банди дучандаи порчаи фуран барои молекулаҳои 5-8 дар ҳудуди δ_C 113,44-128,27 ҳ.м. сабт карда мешаванд. Ташаккули моноатсетали 7 бо мавҷудияти сигнал дар δ_C 178,01 ҳ.м. тасдиқ карда мешавад ба атоми карбонии карбонил мувофиқ аст.

Барои пайвастаҳои фурфуrol қонуниятҳои таҷзияи дар натиҷаи зери таъсири электрон пайдошуда омӯхта шуданд.

Рафтори ҳосилаҳои нави атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои OH , NH_2 ва $COOH$ муқаррар карда шуданд.



R = H (5), CH₂OH (6), CHO (7, 10)

X = O (5-8), S (10, 11)

Барои пайвастаҳои натиҷавӣ ҷудошавии радикали гидроген бо ҳосил шудани ион $m = 139$ барои молекулаҳо ва $m = 155$ барои молекулаҳо маъмул аст.

Шиддати порчаҳои пайвастаи боқимондаи ба даст овардашуда дар ҷадвали 3 оварда шудаанд.

Ҷадвали 3

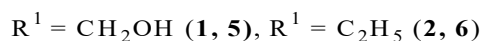
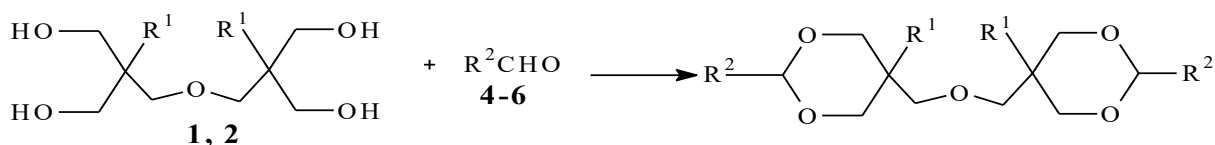
Пайвастагиҳо	Типи ион ва интенсивнокии онҳо (z)				
5	70	-	-	100	25
6	20	20	100	35	73
7	5	10	100	25	15
8	5	4	100	20	50
10	22	8	70	25	100
11	20	25	60	5	100

3.2. Синтези атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глицерол, диглицерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо

Атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глицерол, диглицерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо триоксиметил-1,1,1-алканҳо ва пентаэритриол ба сифати маводи калонмолекули ва рӯйпӯшкунӣ дар саноати полимерсозӣ мавриди истифода қарор дода мешаванд [79-81].

Бинобар ин мо реаксияи байни моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глицерол, диглицерол, полиолҳо, дипентаэритриол, диэтриол-ро бо ҳосилаҳои карбонил мавриди омӯзиш ва таҳқиқ қарор додем. Таҷриба нишон дод, ки маҳсули реаксия ба дигаргуниҳои спиртҳои гетеросикли 5, оварда мерасонад.

Нақшаи реаксияи 45



Боҳамтаъсиркунии полиолҳои 1, 2 бо кетенҳо ва алдегидҳои 4-6 дар ҳалқунандаи гексан, ДМФ дар иштироки катализаторҳои сеолит-720, кислотаи сулфат ва п-толуолсулфо кислота дар $t=80^\circ C$ боиси ба вучудомадани формалҳо ва кетелҳо бо баромади гуногун гардид (ҷадвали 4).

Ҷадвали 4

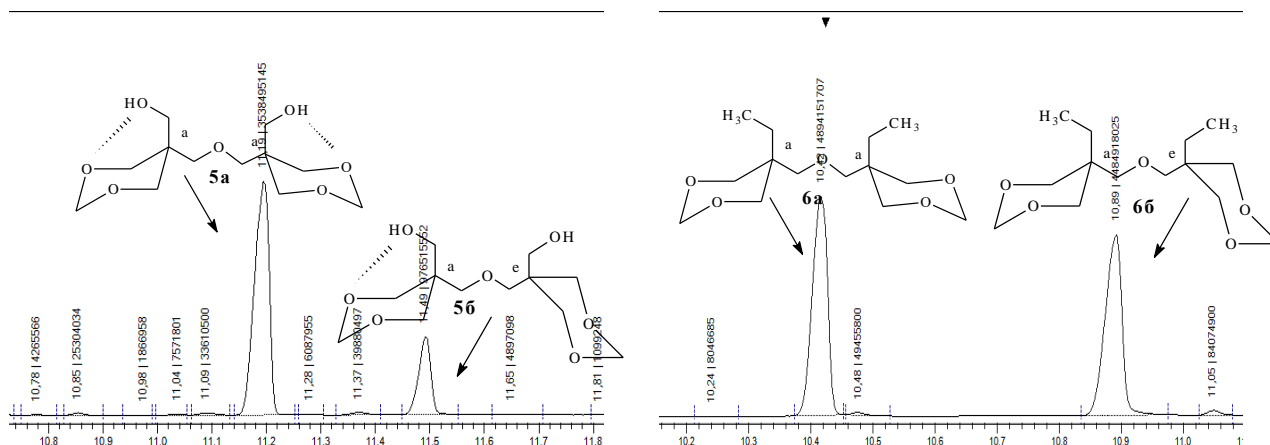
Катализаторҳо ва таъсири онҳо ба ҳосили маҳсули реаксия
(0-5 °C, 3 соат)

Моддаҳои аввала	Катализаторҳо		
	$Me_{2/n}OAl_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$	H_2SO_4	$C_7H_{10}O_4S$
1	4	22	82
	5	37	92

	6	42	87	82
2	4	17	82	72
	5	32	96	92
	6	37	83	82

Бо истифода аз параформаи 4 бо усули реаксияи мутақобила мо фаъолнокии полигликолҳои 1 ва 2-ро дар реаксияи конденсатсия муқоиса ва ошкор кардем.

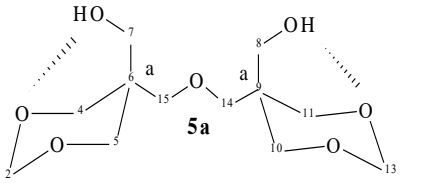
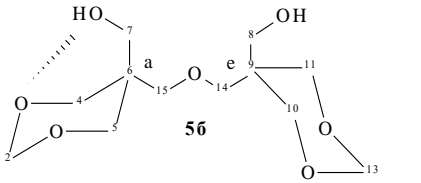
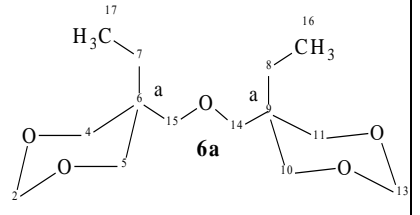
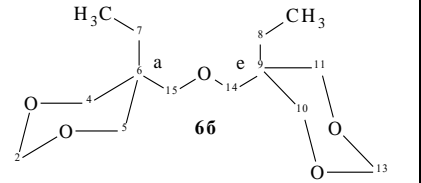
Ҳамин тариқ таҳлилҳои спектрометрияи ХБЭ ва спектроскопияи РМЯ нишон дод, ки гетеросиклҳои 5 ва 6 омехтаи изомерҳои 5а,б ва 6а,б мутаносибан 3:1 ва 6:5 мебошанд. Аз ин рӯ, ҳулоса баровардан мумкин аст, ки маҳсули реаксия дар 4 шакли изомер во меҳурад (расми 3).



Расми 3. ХБЭ – изомерҳои 5-а,б ва 6а,б

Чи тавре аз расми 1 дида мешавад изомерҳои 5-а,б ва 6-а,б аз рӯи самти ҷонишини R (CH_2OH барои 5-а,б ва C_2H_5 барои 6-а,б) дар мавқеи 5-уми ҳалқаҳо - мавқеи диаксиалӣ барои 5-а ва 6-а меҳвар-эквиаториалӣ ва барои 5-б ва 6-б фарқ мекунанд. Бо мавҷудияти ду банди гидрогени дохилимолекулярӣ бо ориентанти диаксиалии гурӯҳҳои CH_2OH бартари (се баробар) изомери 5-а нисбат ба 5-б шарҳ дода мешавад. Таъсири мутақобилаи дохилимолекулави пайвастиаш имкон надорад, аммо таносуби стереоизомерҳо алоқаманди дорад бо ориентанти диаксиалии гурӯҳҳои C_2H_5 . Бинобар ин дар пайвасти 6-а ва ориентанти акси-эквиаториалии ҷонишинҳо дар пайвасти 6б тақрибан якхела аст.

Сигналҳои РМЯ-и дипентаэритрити **5-а,б** ва диэтриоли **6-а,б**

№ атома								
	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
2	4.58 с	95.1	4.58 с	95.0	4.66 д 4.86 д <i>J</i> = 6	95.1	4.61 д 4.81 д <i>J</i> = 4	95.1
4	3.42-3.45 м	68.7	3.42-3.45 м	68.3	3.41-3.51 м	73.3	3.41-3.51 м	73.3
5								
6	-	40.7	-	40.7	-	38.3	-	38.4
7	3.67 с	63.1	3.71 с	64.2	1.31 кв <i>J</i> = 4	25.1	1.26 кв <i>J</i> = 7	24.0
8								
9	-	40.8	-	40.7	-	38.4	-	38.5
10	3.42-3.43 м	68.7	3.42-3.45 м	68.5	3.41-3.51 м	73.3	3.41-3.51 м	73.3
11								
13	4.77 с	96.1	4.81 с	96.0	4.67 д 4.87 д <i>J</i> = 6	96.1	4.62 д 4.82 д <i>J</i> = 4	96.1
14	3.53 с	70.8	3.55 с	68.3	3.81 с	67.2	3.78 с	67.1
15								
16	-	-	-	-	0.86 т <i>J</i> = 7	7.2	0.86 т <i>J</i> = 7	7.6
17	-	-	-	-				
OH	2.94 с	-	2.88 / 2.86 с	-	-	-	-	-

Рафтор, таркиб ва сохти ҳосилаҳои атсеталҳои нави хаттии моно-, ди-, бисёр ивазшавандаи ҳалқагӣ, глитсерол ва диглитсерол дар зери таъсири зарбаи электронӣ ва бо истифодаи ^1H ва ^{13}C РМЯ омӯхта шуданд.

Ҳосиятҳои физикӣ-химиявии пайвастаҳои 5-а,б ва 6-а,б-и синтез кардашуда, спектри массавӣ ва фрагментатсияи моддаҳои 4-7 ва 11, 12 дар (ҷадвали 5 -б) оварда шудааст.

Атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо, N-гетероҳалқаҳо, ки дар асоси сис-дигидрокси-2,3-метил- ва дихлор-2,3-метилдихлорсиклопропанҳо мебошанд, дар бисёр маврид конфигуратсияи сис-ро нигоҳ медоранд. Сигналҳои протонҳои C_2H ва C_3H ҳалқаи ҳосилаҳои нитрогендори онҳо, N-гетероҳалқаҳо дар ҳудуди 1,93—2,90 ҳ.м. дар намуди синглет бо мебошад, бинобар ин протонҳои ҳосилаҳои нитрогендори онҳо, N-гетероҳалқаҳо аз ҷиҳати магнитӣ баробаранд. Он чизе, ки дар спектрҳои ^1H РМЯ ҳосилаҳои нитрогендори N-гетероҳалқаҳо маъмул аст, мавҷудияти сигналҳо аз протонҳои гурӯҳҳои C_4H_2 ва C_5H_2 вобаста мебошад.

Ҳамин тариқ, барои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо, N-гетероҳалқаҳо, протонҳо ҳамчун триплет дар 3,20 ва 3,52 ҳ.м. пайдо мешаванд бо КССВ 10,0 ва 7,0 Ҳерс барои пайваस्तшавӣ, дар 3,50 ҳ.м. бо КССВ аз 5,7 Ҳерс барои молекулаҳо. Барои эфирҳо, протонҳо дар C_4H_2 ва C_5H_2 ба қайд гирифта шудаанд дублет дар ҳудуди 4,30 ҳ.м. бо КССВ 10,0 Ҳерс ва триплет дар ҳудуди 4,40 ҳ.м. бо КССВ 9,8 Ҳерс.

Сигналҳои протонҳо дар қисми C_4H_2 ва C_5H_2 дар канории N-гетероҳалқаҳо ҳамчун дублет дар 2,45 ҳ.м. бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 9,1 Ҳерс ва триплет дар ҳудуди 3,10 ҳ.м. пайдо мешаванд бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 9,0 Ҳерс барои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо ва барои аминокислотаҳо,

сигналҳои протонҳои ҳамшабеҳ ҳамчун дублет дар ҳудуди 2,53 х.м. пайдо мешавад бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 5,6 Ҳерс ва триплет дар ҳудуди 3,15 х.м. бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 5,7 Ҳерс. Дар спектрҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо сигналҳои протонҳо дар гурӯҳҳои C_4H_2 ва C_5H_2 ҳамчун дублетҳо дар ҳудуди 3,15 х.м. ва 3,28 х.м. сабт карда мешаванд бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 9,4 ва 8,2 Ҳерс ва триплет дар ҳудуди 3,28 ва 3,50 х.м. бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 9,6 ва 8,2 Ҳерс барои намак ва 8,4 ва 8,3 Ҳерс барои намак. Сигналҳои протон дар карбамат дар атомҳои карбон C_4H_2 ва C_5H_2 ҳамчун дублет дар ҳудуди 2,96 х.м. пайдо мешаванд бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 5,3 Ҳерс ва триплет дар 3,43 х.м. бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 5,4 Ҳерс.

Дар спектри ^{13}C РМЯ атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол, ҳосилаҳои нитрогендори онҳо ва N-ҳосилаҳо атомҳои C(2) ва C(3) дар ҳудуди 30,48-37,28 х.м. пайдо мешаванд, ки барои сис-2,3-дивазшаванда хос аст сиклопропанҳо, чунон ки қаблан дар боло ишора шуда буд оид ба атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда. Барои молекулаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо, мавқеи сигнали C (1) дар ҳудуди 58,53-68,51 х.м. аст, ки ин мавҷуд будани атоми карбони чорумро дар молекула тасдиқ мекунад.

Дар спектрҳои ^{13}C РМЯ барои пайвастаҳои **ба,б**, атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо баҳодихҳои тағйирёбии ҷаҳиши химиявӣ барои марказҳои хиралӣ C_6 ва C_9 дар ҳудуди δ_C аз 37,4 - 37,5 пайдо мешаванд. Бинобар ин атомҳои карбон $C_{7,8}$ барои моддаи **ба** дар δ_C 24,2 х.м. барои моддаи **бб** - дар δ_C 23,0 х.м. пайдо мешаванд. Сигналҳои протонҳои C_2H ва C_3H ҳалқаи атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда,

аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо дар ҳудуди 1,93-2,90 ҳ.м. бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ аз 4,2 - 10,2 Ҳерс дар намуди триплет мебошанд. Аз ин \bar{r}_U , ин протонҳо аз ҷиҳати магнитӣ баробаранд. Хусусияти умумӣ дар спектрҳои ^1H РМЯ-и атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо мавҷудияти сигналҳо аз протонҳои гурӯҳҳои C_4H_2 ва C_5H_2 мебошад. Ҳамин тариқ, барои молекулаҳо, протонҳо ҳамчун намуди триплет дар 3,20 ва 3,52 ҳ.м. пайдо мешаванд.

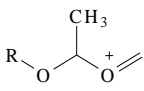





Бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 10,0 ва 7,0 Ҳерс барои пайвастшавӣ дар ҳудуди 3,50 ҳ.м. бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ аз 5,7 Ҳерс барои молекула. Барои эфирҳо, протонҳо дар C_4H_2 ва C_5H_2 тавассути дублет дар 4,30 ҳ.м. муайян карда шуданд бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 10,0 Ҳерс ва триплет дар 4,40 ҳ.м. бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 9,8 Ҳерс мутаносибан. Сигналҳои протонҳо дар C_4H_2 ва C_5H_2 дар шафати гетероатоми N ҳамчун дублет дар 2,45 ҳ.м. бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 9,1 Ҳерс ва триплет дар 3,10 ҳ.м. пайдо мешаванд бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ аз 9,0 Ҳерс барои амини атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол ва диглитсерол барои аминокислотаҳо, сигналҳои протонҳои ҳамшабех ҳамчун дублет дар ҳудуди 2,53 ҳ.м. ошкор гардид, ки бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 5,6 Ҳерс ва триплет дар 3,15 ҳ.м. бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 5,7 Ҳерс буд. Дар спектрҳои пайваस्ताҳо сигналҳои протонҳо дар гурӯҳҳои C_4H_2 ва C_5H_2 ҳамчун дублетҳо дар ҳудуди 3,15 ва 3,28 ҳ.м. ба қайд гирифта шуданд бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 9,4 ва 8,2 Ҳерс ва триплет дар ҳудуди 3,28 ва 3,50 ҳ.м. бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 9,6 ва 8,2 Ҳерс барои намак ва 8,4 ва 8,3 Ҳерс барои намак. Сигналҳои протон дар карбамат дар атомҳои карбон C_4H_2 ва C_5H_2 ҳамчун дублет дар ҳудуди 2,96 ҳ.м. пайдо мешаванд бо

боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 5,3 Ҳерс ва триплет дар ҳудуди 3,43 ҳ.м. бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 5.4 Ҳерс.

Фрагментатсияи моддаҳои **4-7** ва **11, 12** намудҳои асосии ионҳо ва натиҷаи спектри массавӣ, шиддатнокии нисбии онҳо (е, % аз максималӣ) дар ҷадвали 6 нишон дода шудааст.

Ҷадвали 6

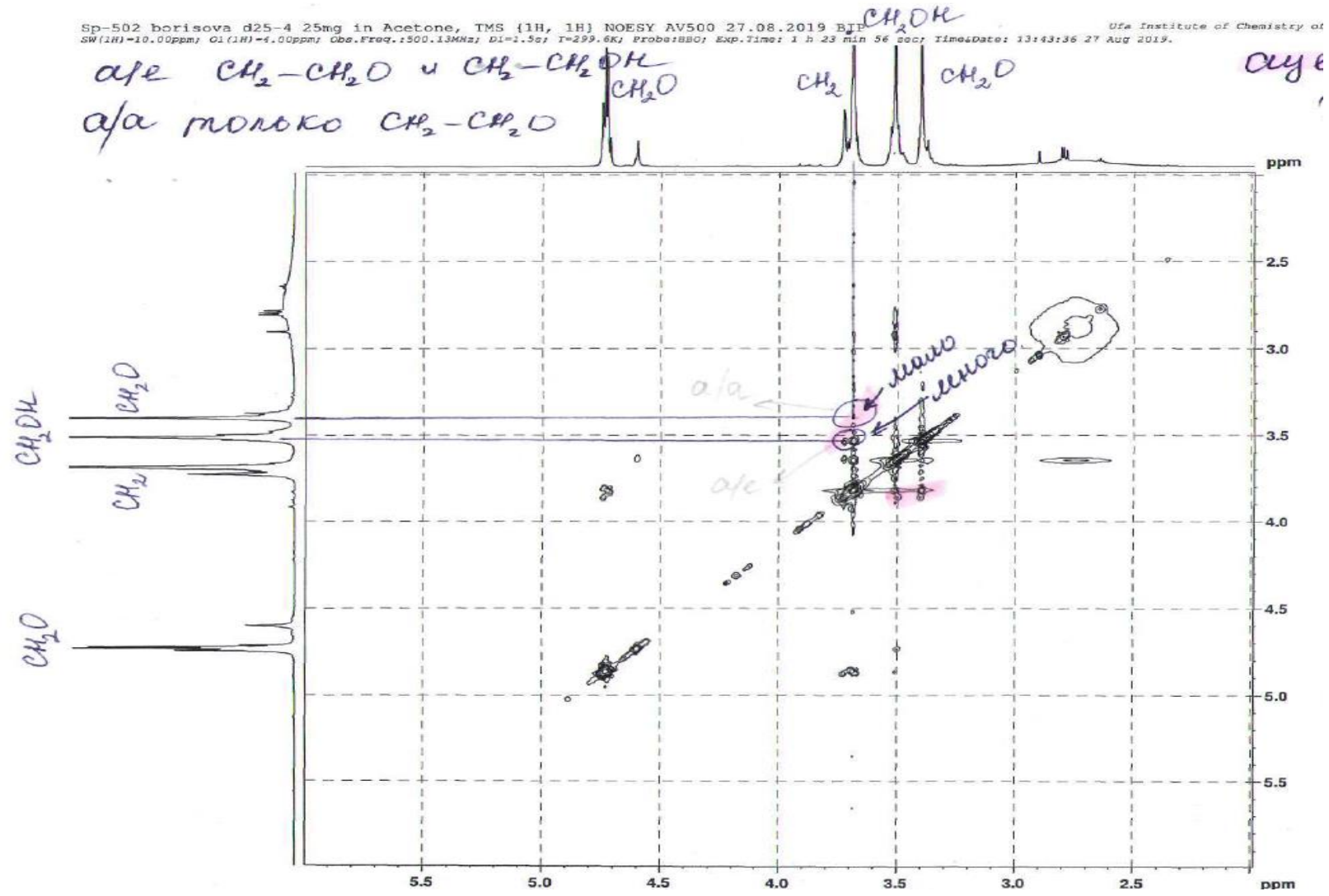
Шиддатнокии нисбии моддаҳои **4-7** ва **11, 12** ва намудҳои асосии ионҳо (е, % аз ҳадди максималӣ)

Пайва с- таҳо	Намуди ион, е (%)						
	$[M^{+\bullet}]$						
4	1	6	19	11	-	-	100
5	5	6	-	14	100	-	-
6	1	31	69	46	-	-	100
7	5	54	-	59	100	-	-
11	15	81/64/27	-	100/71/ 34	-	59/19	70
12	5	91/59/34	-	100/59/ 34	34	39/15	-

Читавре, ки аз ҷадвали 5 дида мешавад дар спектрҳои ^{13}C РМЯ-и моддаҳои ба даст омада ва дипентаэритрити **5-а,б** ва диэтриоли **6-а,б** C(2) ва C(3) дар соҳаҳои 30,48–37,28 ҳ.м. ошкор шуданд, ки барои атсеталҳои нави хаттии моно-, ди-, бисёр ивазшавандаи ҳалқагӣ, глитсерол ва диглитсерол хос аст.

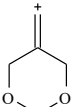

Ҳамин тариқ, мавқеи сигнали C(1) дар ҳудуди 58,53–68,51 ҳ.м. хос аст, ки ин мавҷудияти атоми карбони чорумро тасдиқ мекунад.

Sp-502 borisova d25-4 25mg in Acetone, TMS (1H, 1H) NOESY AV500 27.08.2019 BIP Ufa Institute of Chemistry of
 SW(1H)=10.00ppm; C1(1H)=4.00ppm; Obs.Freq.:500.13MHz; D1=1.5s; T=299.6K; Probe:BB0; Exp.Time: 1 h 23 min 56 sec; Time&Date: 13:43:36 27 Aug 2019.



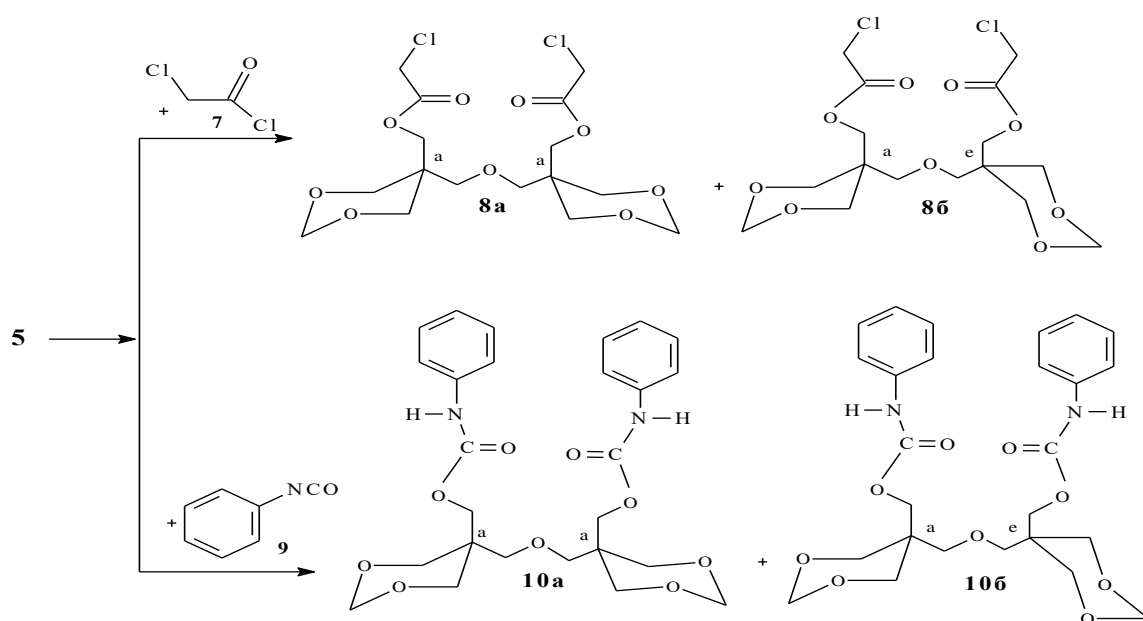
Расми. 4. NOESY спектри формалҳои дипентаэритрит

Ионизатсияи диссоциативии формалалҳои **5-а,б** ва **6-а,б** тавассути

пайдошавии катион бо $m=99$  ба амал меояд. Шиддати он (%) барои **5-а** = 100 %, барои **5-б** = 60 %, барои **6-а** ва **6-б** 94% ва 96 % мутаносибан. Иони молекулавӣ дар молекулаи **6-а** (274/2) ва дар пайвасти **6-б** (274/1) аз ҳама устувор ва намоён аст. Барои ҳосилаҳои дипентаэритритол **5-а,б** иони молекулавӣ ошкор карда нашудааст. Иони характернок бо $m=87$  танҳо дар молекулаи **5-а** бо шиддати 10% ва дар **5-б** (шиддат 100%) муайян карда шуд.

Бо ацелизатсияи гурӯҳҳои гидроксилӣ дар диол **5** бо хлорангидриди кислотаи моноатсетат **7** (пиридин, $t = 50^\circ\text{C}$) эфир **8** дар баромади миқдорӣ ҳамчун омехтаи изомерҳои **8а** и **8б** (таносуби **8а** : **8б** = 3 : 1) ба даст омад. Бо изосианати **9** (гексан, $t = 30^\circ\text{C}$) реагенти **5** уретан **10**-и мувофиқро бо баромади 80% (омехтаи изомерҳои **10а,б** = 3 : 1) ташкил медиҳад. Таносуби изомерҳои эфирҳои **8а,б** ва уретанҳои **10а,б** бо таркиби онҳо дар диоли ибтидоии **5** мувофиқ меояд. Равшан аст, ки фаъолияти гурӯҳҳои меҳвари ва экватории CH_2OH дар реаксияҳои омӯхташуда наздик аст.

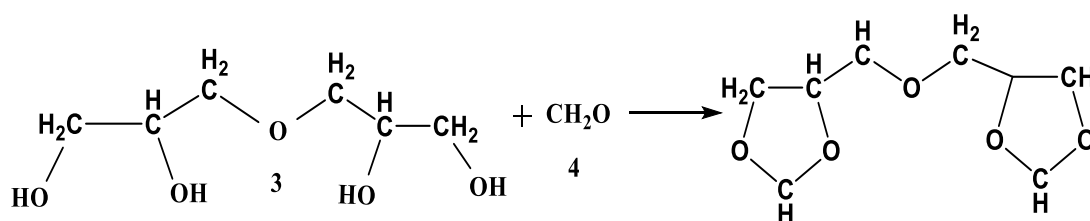
Нақшаи реаксияи 46



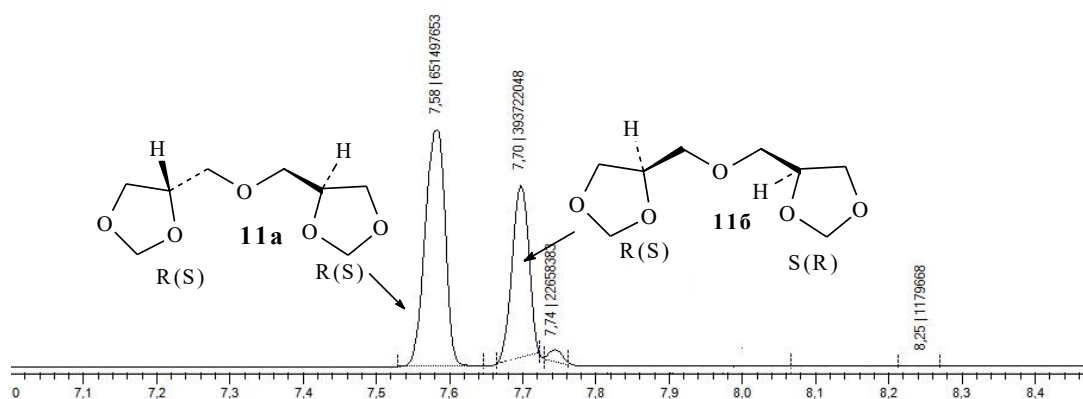
3.3. Модификатсияи атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глицерол, диглицерол ва ҳосилаҳои онҳо

Модификатсияи атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глицерол, диглицерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо дар ин қисмати кори мо, бо пайвастаҳои мухталифи карбонилӣ яке аз ҳадафҳои асосии кор ба шумор мерафт. Ин ба мо имкон дод, ки ҳосили дисиклӣ ба даст оварда шавад, ки маҳсули реаксияи он ба навъ ё интихоби катализатор пеш аз ҳама вобаста аст.

Нақшаи реаксияи 47



Рафти реаксия тавассути спектрометрияи ХБЭ ва спектроскопияи РМЯ назорат карда шуд. Мувофиқи натиҷаҳои ХБЭ ва РМЯ пайвастаи 11 дар намуди ду диастереомер дар таносуби (эритро-) : (трио-) = 5:4 муайян карда шуд (расми 6).



Расми 5. ХБЭ - пайвастаи 11. (шароити таҳлил: вақти таҳлил 15 дақиқа, суръати гарми 5 град/дақиқа, ҳарорат 200-300 °C).

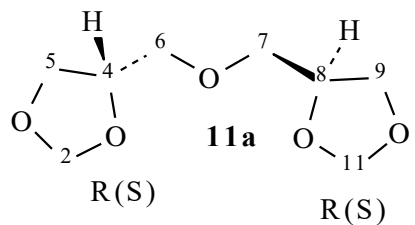
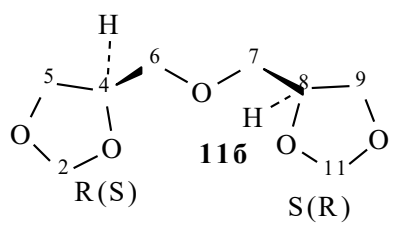
Навъи катализаторҳо ва таъсири онҳо ба баромади маҳсули реаксия
(0-5 °C, 7 соат)

Пайвастаҳои аввала		Навъи катализаторҳо		
		$Me_{2/n}OAl_2O_3xSiO_2yH_2O$	H_2SO_4	$C_7H_{10}O_4S$
3	4	22	83	76
	5	36	91	82
	6	42	88	83

Таҳқиқотҳои физикӣ-химиявӣ аз ҷумла спектри резонанси магнитии ядро нишон дод, ки дар спектри 1H РМЯ-и формалҳои диглисеролҳо, майли химиявӣ ва сигналҳои мултипети гурӯҳҳои протони C^4H ва C^8H пайвастаҳо дар соҳаҳои (δ_H 3.41 – 3.43 х.м.) ва (δ_H 4.11-4.14 х.м.) мавҷудияти стереоизомерҳоро барои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо конфигуратсияи марказҳои хиралӣ нишон медиҳанд. Барои дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол – эритроизомер ва барои ҳосилаҳои нитрогендор – треоизомер.

Ҳамин тариқ протонҳои гурӯҳи C_2H_2 аз қисми диоксолан-1,3 барои дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол-эритроизомер дар шакли ду дублет дар ҳудуди δ_H 4.62 х.м. пайдо мешаванд ва дар ҳудуди 4.79 х.м. (чадвали 8).

Сигналҳои резонанси магнитии ядро барои пайвастаҳои 11a,б

№				
	1H	^{13}C	1H	^{13}C
2	4.62 / 4.79 д 2.7 Ҳерс	93.4	4.79 / 4.92 д 3.1	94.2

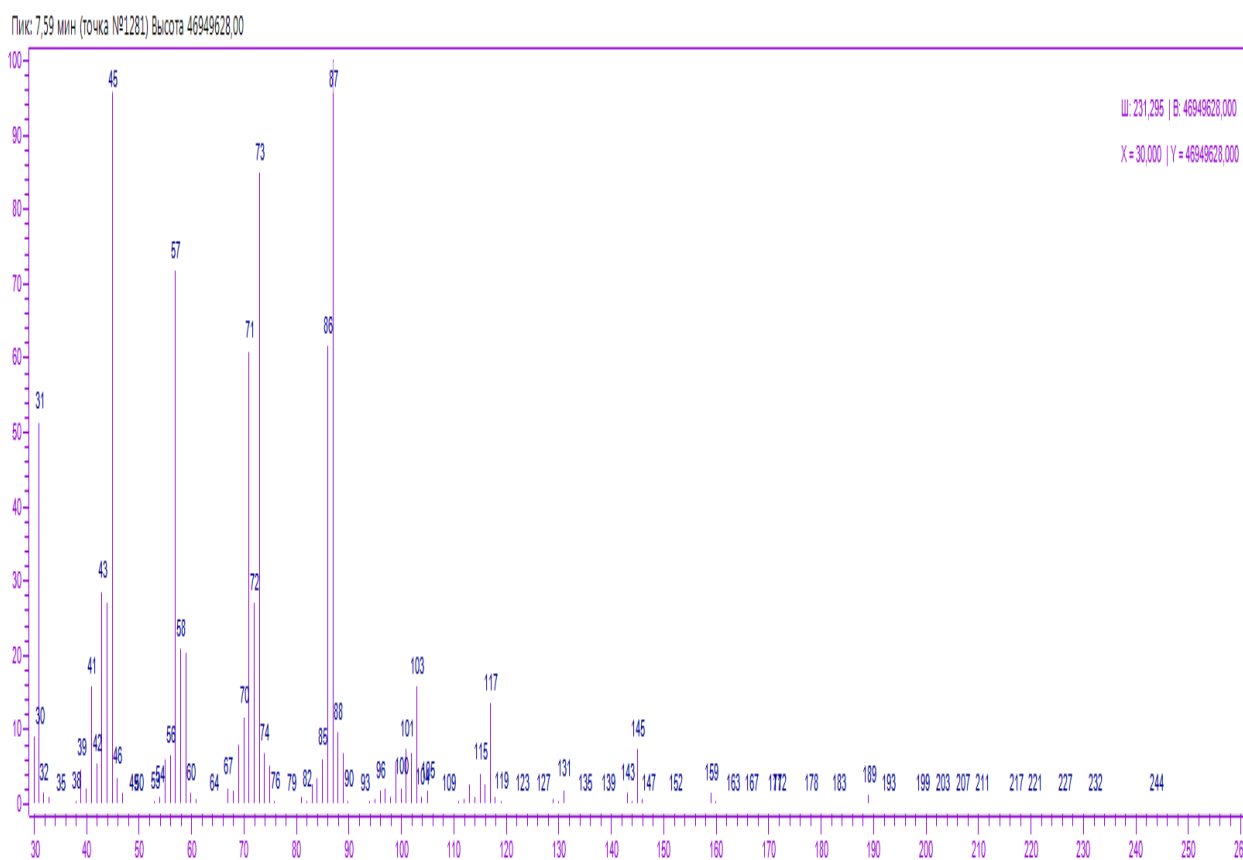
			Ҳерс	
4	3.41 – 3.43 м	70.4	4.11 - 4.14 м	73.3
5	3.48 – 3.55 м	69.5	3.48 – 3.55 м	70.7
6	3.57 – 3.99 м	66.3	3.57 – 3.99 м	68.8
7				
8	3.41 – 3.43 м	70.4	4.11- 4.14 м	73.1
9	3.48 – 3.55 м	69.5	3.48 – 3.55 м	70.5
11	4.62 / 4.79 д 2.7 Ҳерс	93.4	4.79 / 4.92 д	94.2

Эксперимент нишон дод, ки протонҳои гурӯҳи C_5H_2 аз қисми 1,3-диоксолани атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол барои эритроизомер ҳамчун мултиплет дар ҳудуди δH аз 3,48 - 3,55 ҳ.м. ошкор карда шуд. Протонҳои гурӯҳи C_2H_2 қисми 1,3-диоксолани атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол барои треоизомер дар шакли ду дублет дар ҳудуди майдони δH 4,79 ҳ.м. мушоҳида мешаванд ва дар ҳудуди 4,92 ҳ.м. Протонҳои гурӯҳи C^5H^2 аз порчаи диоксолан-1,3 барои треоизомер ҳамчун мултиплет дар ҳудуди δH аз 3,48 - 3,55 ҳ.м. ба монанди сигналҳои эритроизомер пайдо мешаванд.

Дар гурӯҳи C^4H таносуби молии *эритро*- ва таносуби молии треоизомерҳо дар омехтаи реаксионӣ мутаносибан ба 6:5 баробар аст, ки ин вобастагӣ дорад аз протонҳои молекулаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсероли таҳқиқшаванда.

Майли химиявӣ дар спектрҳои ^{13}C РМЯ барои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо, барои марказҳои хиралӣ C-4 ва C-8 дар ҳудуди δc 70,4 ҳ.м. ошкор гардиданд ва барои *эритро*- ва дар ҳудуди δc 74,3 ҳ.м. барои конфигуратсияи три ошкор шуд.

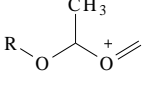





Дар спектриҳои ^{13}C РМЯ рафтори хосилаҳои нави атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшаванда, глитсеролҳо ва диглитсеролҳо зери таъсири гурӯҳҳои NH_2 ва COOH , атомҳои C (2) ва C (3) дар 30,48-37,28 ҳ.м. пайдо мешаванд, ки барои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол хос аст. Барои молекулаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳои глитсерол, диглитсерол, мавқеи сигнали $\text{C}(1)$ дар ҳудуди 58,53–68,51 ҳ.м. мавҷуд будани атоми карбони чорумро тасдиқ мекунад.

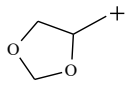

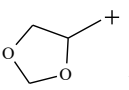


Расми 6. Массай спектри формалҳои диглитсерол (шароити таҳлил: вақти таҳлил 15 дақ., суръати гармкунӣ 5 град/дақ., ҳарорат 200-300 °С).

Дар ҷадвали 9 намудҳои асосии ионҳо ва шиддатнокии нисбии онҳо (ϵ , % аз ҳадди максималӣ) барои пайваستاҳои **4-7** ва **11, 12** оварда шудааст.

Шиддатнокии нисбии моддаҳои 4-7 ва 11, 12 ва намудҳои асосии ионҳо (e, % аз ҳадди максималӣ)

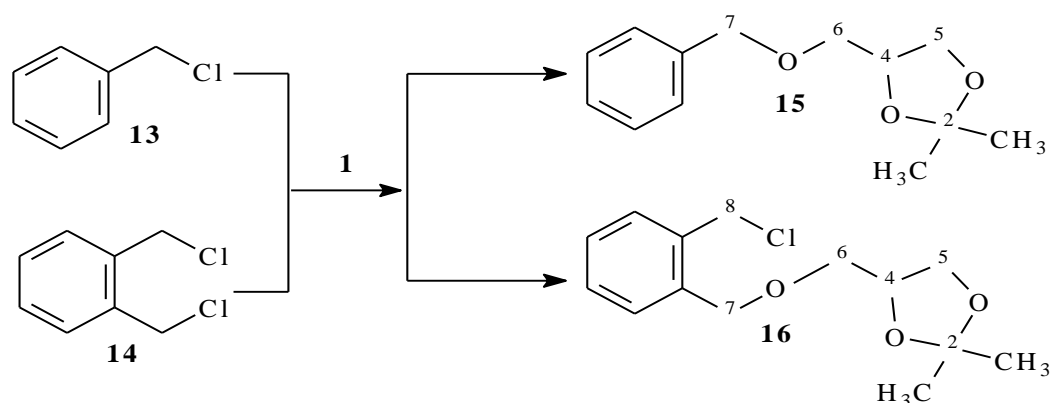
Пайвастаҳо	Намуди ион, e (%)						
	$[M^{+\bullet}]$						
4	1	6	19	11	-	-	100
5	5	6	-	14	100	-	-
6	1	31	69	46	-	-	100
7	5	54	-	59	100	-	-
11	15	81/64/27	-	100/71/34	-	59/19	70

Фрагментатсияи атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшавандаи глицеролҳо ва диглицеролҳои дорои боқимондаи гурӯҳҳои OH, NH₂ ва COOH мебошанд бо пайдоиши ионҳои порчаи якхела ба амал меояд, ки танҳо бо ионизатсияи шиддат фарқ мекунанд. Барои эритроизомерҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшавандаи глицеролҳо ва диглицеролҳо, ионҳои дорои m=88  ва m=74  шиддатнокии максималиро нишон дод. Пас, барои треоизомерҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшавандаи глицеролҳо ва диглицеролҳо танҳо иони дорои m=88  шиддатнокии максималӣ (100%) мебошад. Иони молекулавӣ дар эритроизомери атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшавандаи глицеролҳо ва диглицеролҳо устувортар аст (m/z = 190/5%), шиддатнокии ҳамон ион (m = 190) дар треоизомерҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшавандаи глицеролҳо ва диглицеролҳо 1% аст.

Дар натиҷаи O-алкилкунонии ду, ду-диметил-чор-гидроксиметил-як,се-диоксолан бо аллилхлорид ва сис-дихлоро-1,4-бутен-2, пайвастаҳои дилҳоҳ 4-6 ҳосил карда шуданд, ки баромади маҳсули реаксия 60-90%-ро ташкил дод.

12 (баромад 50%) гардид, ки молекулаи он як 1,3-диоксолан ва ду порчаи дихлоросиклопропан дорад.

Нақшаи реаксияи 49



Пайвастаҳои галогенкарбенҳои **2**, **3** дар реаксия бо ду,ду-диметил-чор-гидроксиметил-як,се-диоксолани пайвастаи **1** бо усули кинетикӣ муайян ва ошкор карда шуданд. Аз рӯи суръати ҳосилшавии маҳсули реаксионии пайвастаҳои **4** ва **5**, аллилхлориди пайвастаи **2** нисбат ба *сис*-дихлор-1,4-бутени-2 пайвастаи **3** ду маротиба нисбат ба пайвастаи **1** фаълтар аст. Бо назардошти шумораи қобилияти марказҳои реаксионӣ, гурӯҳи $\text{CH}_2\text{-Cl}$ дар олефини **2** нисбат ба гурӯҳи монанд дар пайвастагии **3** 4 маротиба фаълтар аст нисбат ба пайвастаи **2**. Атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшавандаи глицеролҳо ва диглицеролҳои атомҳои хлор дар мавқеи 1,4 наздикшавиро нисбат ба гурӯҳи $\text{CH}_2\text{-Cl}$ душвор мегардонанд. Ин тахмин бо он тасдиқ карда мешавад, ки ҳангоми рақобати О-алкилизатсияи ду,ду-диметил-чор-гидроксиметил-як,се-диоксолани моддаи **1** бо бензилхлориди моддаи **13** ва як,ду-дихлорметилбензоли пайвастаи **14**, аз рӯи ҳосилшавии пайвастаҳои **15** ва пайвастаи **16**, монохлориди пайвастаи **13** низ нисбат ба дихлориди пайвастаи **14** якуним маротиба фаълтар аст.

Сохтор, таркиби моддаҳои **4-9**, **11**, **12**, **15** ва **16**-и ба даст овардашударо бо истифода аз спектроскопияи ¹H, ¹³C РМЯ ва хроматография исбот кардем.

Сигналҳои протонҳои C_2H ва C_3H -и ҳалқаи циклопропан дар ҳудуди 1,93-2,90 х.м. дар намуди триплет мебошанд, бинобар ин ин протонҳо аз

чихати магнитӣ баробаранд. Хусусияти умумӣ дар спектрҳои ^1H РМЯ-и пайвастаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшавандаи глитсеролҳо ва диглитсеролҳо мавҷудияти сигналҳо аз протонҳои гурӯҳҳои C_4H_2 ва C_5H_2 вобаста мебошад.

Ҳамин тариқ, барои молекулаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшавандаи глитсеролҳо ва диглитсеролҳо протонҳо дар ҳудуди 3,20 ва 3,52 ҳ.м. ҳамчун триплет пайдо мешаванд. Барои пайвастшавӣ, дар ҳудуди 3,50 ҳ.м. Барои эфирҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшавандаи глитсеролҳо ва диглитсеролҳо, протонҳо дар C_4H_2 ва C_5H_2 тавассути дублет дар ҳудуди 4,30 ҳ.м. муайян карда шуданд, ҳамчун триплет дар ҳудуди 4,40 ҳ.м.

Сигналҳои протонҳо дар C_4H_2 ва C_5H_2 дар канори N - атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшавандаи глитсеролҳо ва диглитсеролҳо ҳамчун дублет дар ҳудуди 2,45 ҳ.м. 3,10 ҳ.м. триплет пайдо мешаванд.

Дар спектрҳои пайвастаҳои N-атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшавандаи глитсеролҳо ва диглитсеролҳо сигналҳои протонҳо дар гурӯҳҳои C_4H_2 ва C_5H_2 ҳамчун дублетҳо дар ҳудуди 3,15 ва 3,28 ҳ.м. ошкор карда шуданд. Сигналҳои протон дар карбамат ва дар атомҳои карбон C_4H_2 ва C_5H_2 ҳамчун дублет дар 2,96 ҳ.м пайдо мешаванд ва триплет N - атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшавандаи глитсеролҳо ва диглитсеролҳо дар ҳудуди 3,43 ҳ.м. ошкор карда шуданд.

3.4. Модификатсияи дихлорсиклопропандиглитсеролҳо ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо

Изомери *cis*-бутен-1,4-диол ва баъзе ҳосилаҳои нитрогендори он дар замони муосир диқати олимони химияи органикӣ ва синтетиконро ба худ бештар ҷалб намудааст. Дар даҳсолаи охир, маҳсули реаксионие, ки аз изомерҳои *cis*-бутен-1,4-диол ва баъзе ҳосилаҳои нитрогендори он гирифта мешавад ё ин ки синтез ва модификатсия карда мешаванд, ҷолиби диқати зиёд буда, роҳ ба сӯи фарматсевтӣ ва моддаҳои фаъоли биологӣ мекушояд.

Лозим ба ёдоварист, ки зина ба зина ҳосилкунии изомерҳои *cis*-бутен-1,4-диол ва баъзе ҳосилаҳои нитрогендори он, диоксепин-1,3 аз атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ ва дар асоси онҳо ҳамчун синфи нави органикӣ ба даст овардан барои синтези маҳини органикӣ муҳим аст. Ин ҳама метавонад дар баробари моддаи аввала барои синтези маҳини органикӣ буданашон, инчунин имконияти истифодабарии онҳо дар синтези доруҳои таъсирбахш ба манфияти соҳаи дорусозӣ ва моддаҳои фаъоли биологӣ бошад.

Бо дар назардошти гуфтаҳои боло мо модификатсияи зинаи якуми 1,3-диоксепин аз 1,4-бутендиол-2, параформ, ДХСП, *cis*-2,3- ДМДХСП-ро бо иваз кардани CH_2O бо *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ ё $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ амалӣ намудем, ки ин ба мо имкон дод, ки давомнокии вақти атсетализатсия то 2,5-3 соат кам карда шавад ва баромади маҳсули реаксия сиклоатсеталҳо то 92-98% боло бардошта шавад. Бо мақсади табдил додан ва ба даст овардани реагент ё лиганди органикӣ мо дихлорокарбениронии диоксепинҳои 2-ро бо ДХСП-и бисиклӣ дар шароити оптималӣ модификатсия намуда ва маҳсули ҳамшабех дар кор сурат гирифт.

Ҳамин тариқ мо аз 1,4-бутендиол-2 ва диолҳои эфирҳои сода ва мураккаб-ро синтез карда хосиятҳои физикӣ-химиявии онҳоро омӯхтем. Дар давоми кор мо дихлорокарбонизатсияи моддаи синтезшудаи *cis*-2,3-ДМДХСП-ро бо аминҳои якума, ки ба ҳосилшавии терт-аминҳои бисиклӣ оварда мерасонад бо баромади 54-89% ба даст овардем.

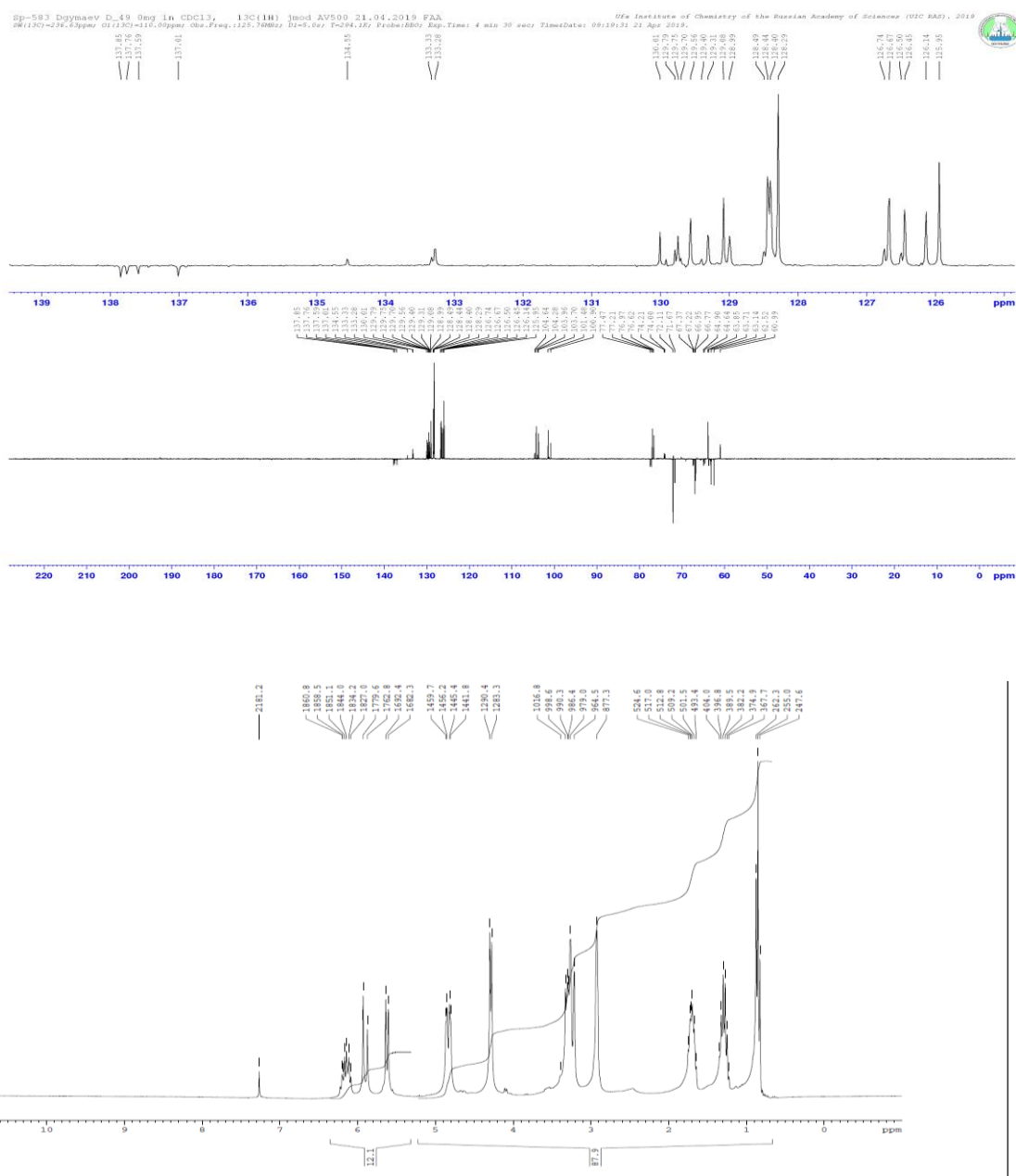
Сипас бо таъсири изомерҳои *cis*-бутен-1,4-диол ва баъзе ҳосилаҳои нитрогендори он, аз атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ *N*-аминокислотаҳо намакҳои мувофиқи онҳоро синтез кардем, ки метавонанд дар баробари моддаҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол буданашон қобилияти баланди реаксионӣ дошта бошанд.

Ҳосилаҳои *cis*-2,3-ДМ- ва 2,3-ДМДХСП, ки аслан эфирҳо ва N-гетеросиклҳо мебошанд, устувор буда дар равшани ва торикӣ тоб оварда хистанд ва *cis*-конфигуратсияро нигоҳ медоранд. Ин гуфтаҳо маълумоти резонанси магнитии ядро тасдиқ менамояд. Ҳамин тариқ аз натиҷаҳои РМЯ бар меояд, ки сигналҳои протонҳои C^2H ва C^3H -и ҳалқаи циклопропан дар ҳудуди 1,94-2,91 ҳ.м. бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ аз 4,3 - 10,2 Ҳерс триплет мебошанд, бинобар ин ин протонҳо аз ҷиҳати магнитӣ эквивалентанд.

Спектри 1H резонанси магнитии ядро эфирҳо нишон дод, ки хусусияти умумӣ дар мавҷудияти сигналҳо аз будани протонҳои гурӯҳҳои эфирии C_4H_2 ва C_5H_2 дарак медиҳад. Ҳамин тариқ, барои молекулаҳои протонҳо дар ҳудуди 3,21 ва 3,52 ҳ.м. ҳамчун дар намуди триплет пайдо мешаванд бо истифода аз боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 10,0 ва 7,0 Ҳерс, дар ҳудуди 3,51 ҳ.м. бошад бо истифода аз боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ дар 5,7 Ҳерс. Протонҳои C_4H_2 ва C_5H_2 дар намуди дублет дар ҳудуди 4,30 ҳ.м. барои эфирҳо ошкор мешаванд бо истифода аз боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 10,0 Ҳерс ва дар ҳудуди 4,41 ҳ.м. бо боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 9,8 Ҳерс дар намуди триплет мутаносибан пайдо мешавад.

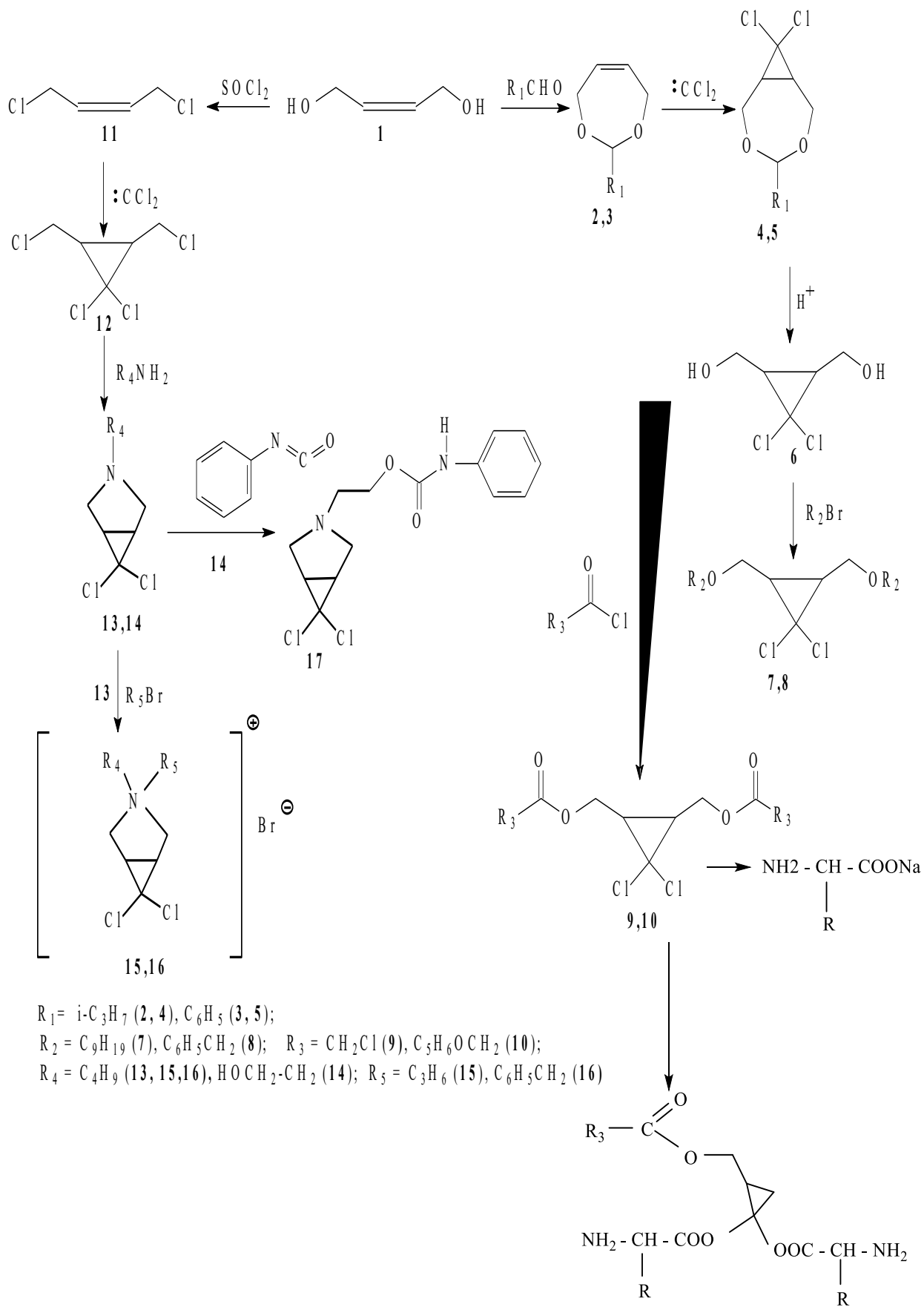
Барои C_4H_2 ва C_5H_2 сигналҳои протонҳои онҳо дар шафати гетероатоми N дар намуди дублет дар ҳудуди 2,46 ҳ.м. бо истифода аз боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 9,1 Ҳерс ва сигнали триплет бошад дар 3,11 ҳ.м. пайдо мешаванд бо истифода аз боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ дар 9,0 Ҳерс. Сигналҳои протонҳои шабеҳ ҳамчун дар намуди дублет дар 2,54 ҳ.м. барои амин, аминоспиртҳо ва аминокислотаҳо ошкор шуданд, бо истифода аз боҳамтаъсиркуни константҳои спин-спинӣ 5,6 Ҳерс ва барои сигнали триплет бошад дар 3,16 ҳ.м.

Дар спектрҳои резонанси магнитии ядро ^{13}C -и молекулаҳо ва N-гетеросиклоҳои атомҳои C(2) ва C(3) дар 30,49-37,29 ҳ.м. пайдо мешаванд, ки барои циклопропанҳои сис-2,3-дивазшаванда хос аст.



Расми 7. РМЯ-и пайвасти 17.

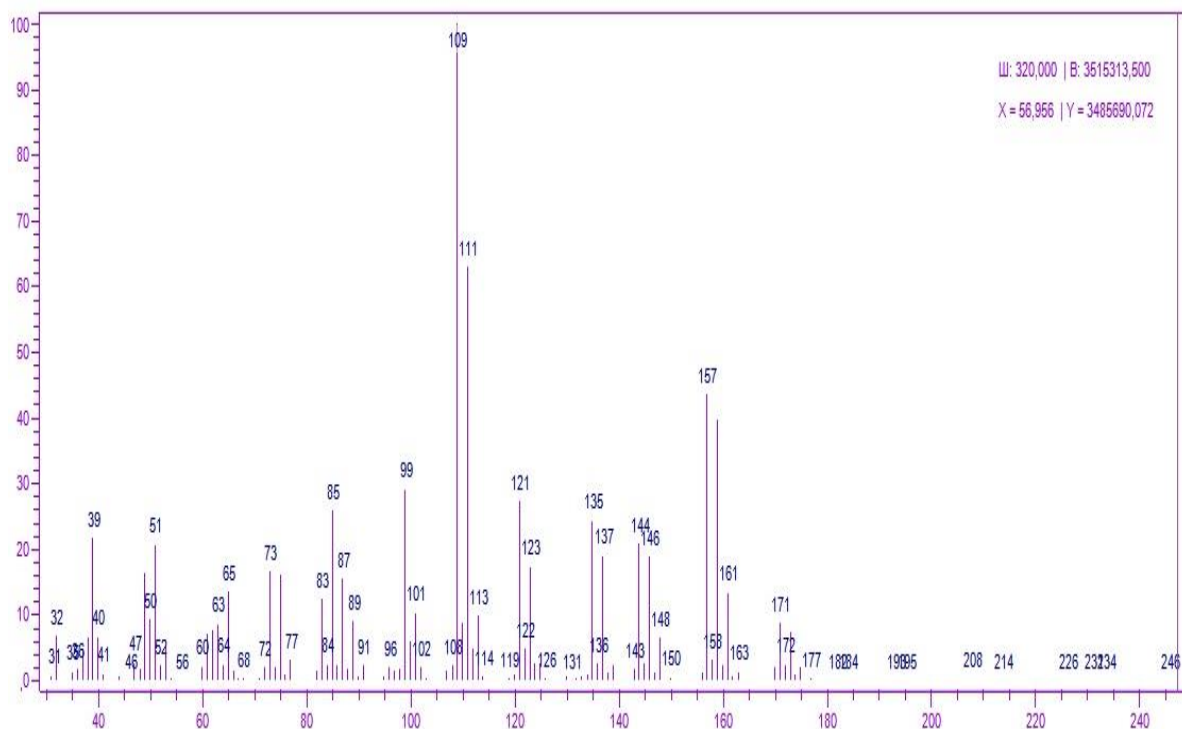
Накшаи реаксияи 50



Спектрҳои атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ дорои сигналҳои карбонҳои C(4) ва C(5) дар 61,97–66,12 ҳ.м. ҳастанд, ки ин аз мавҷудияти банди эфирӣ дар молекулаҳои синтезшуда ишора мекунад. Пайдошавии сигналҳои атомҳои карбон C(4) ва C(5) дар атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ дар ҳудуди 54,19-66,65 ҳ.м. бо мавҷудияти банди C-N шарҳ дода мешавад, ки аз ҳосил шудани ҳосилаҳои N-аминокислотаҳо ва ҳосилаҳои он шаҳодат медиҳад.

Таҳлили спектри массавии атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ нишон медиҳад, ки шиддатнокии максималиро ионҳо $m = 135/137/139$ дар спектр, бо $m = 91$ дар эфир, дар молекула $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{O}^+$ бо $m = 77/79$ ва дар молекула $-\text{C}_6\text{H}_5^+$ бо $m = 77$ нишон медиҳанд. Иони молекулавии радикал дар спектри массавии атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ ба кайд гирифта нашудааст.

Дар спектри массавии атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ (расми 8) шиддатнокии ионҳои аксарияти радикалии молекулавӣ бо $m = 196/198/200$ аз 2% зиёд нест ва характерноктарин фрагментатсия оид ба атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ аз молекулаи HCl хориҷ шудани молекулаи HCl мебошад. Иони радикалӣ, дар натиҷа ион $[\text{M}^+ \cdot - \text{HCl}]^+$ бо $m = 160/162/164$ ва шиддати $z = 90/55/10$ ба вучуд меояд.

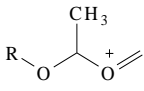







Расми. 8. Спектри ХМС аминспирти 14

Дар ҷадвали 10 намудҳои асосии ионҳо ва шиддатнокии нисбии онҳо (е, % аз ҳадди максималӣ) барои пайваستاҳои 4-7 ва 11, 12 оварда шудаанд.

Ҷадвали 10

Намудҳои асосии ионҳо ва шиддатнокии нисбии онҳо (е, % аз ҳадди максималӣ) барои пайваستاҳо

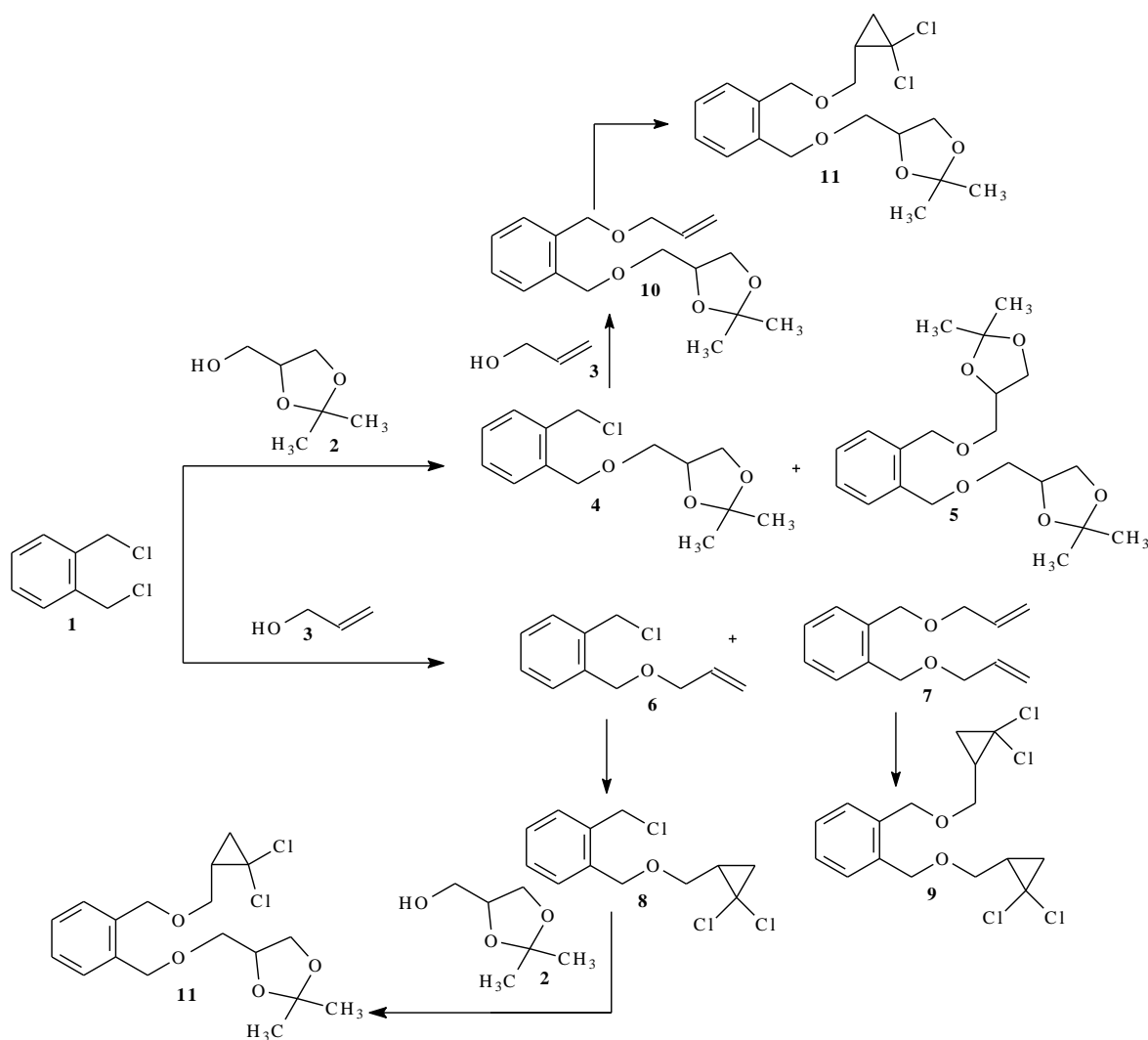
Пайвастаҳо	Намуди ион, е (%)						
	$[M^{+\bullet}]$						
4	1	5	20	10	-	-	100
5	5	7	-	15	100	-	-
6	1	30	70	45	-	-	100
7	5	55	-	60	100	-	-
11	15	80/65/28	-	100/70/35	-	60/20	70
12	5	90/60/35	-	100/60/25	35	40/15	-

3.5. Синтези атсеталҳои сиклӣ ва дихлорсиклопропанҳо дар асоси 1,2-дихлорметилбензол

Мо бо роҳи O-алкилизатсияи пайдарпайи ҳосилаи изопропилидени глицерол 2-ро (2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана) дихлоридом **1** (нақшаи 51) бо 1,3-диоксасиклоалканҳо гирифтем.

Дар сурати 2-4 маротиба зиёд будани молярии пайвасти **1**, реаксия асосан аренҳои моноалкилонидашудаи **4** ба вуҷуд меояд (ҳосили пайвасти **4** аз ҳосили арили диалкилонидашудаи **5** 3 маротиба зиёдтар аст). Ҳангоми 2-4 маротиба зиёд будани молярии спирти **2**, маҳсули бартаридошта дар массаи реаксия арили **5** мебошад, ки дорои ду фрагменти сиклоатсеталӣ мебошад (ҷадвали 12).

Нақшаи реаксияи 51.



Ҳамин тавр, ҳангоми О-алкилизатсияи спирти аллилӣ 3 бо дихлориди 1 низ моно-6 ва диэфирҳои мувофиқ 7 ба вуҷуд меоянд. Ҳангоми кам шудани таносуби молярии дихлориди 1: спирти 2 аз 4:1 ба 1:4, таносуби моноэфир 6 : диэфир 7 мутаносибан аз 4 : 1 ба 1 : 5 тағйир меёбад (ҷадвали 11).

Ҷадвали 11

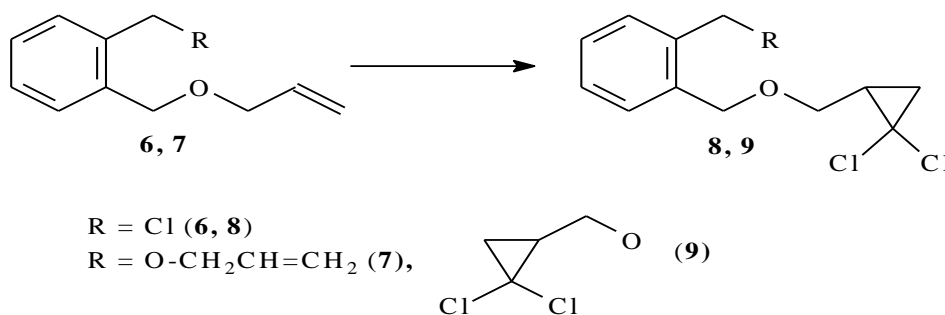
Таъсири таносуби молярии дихлорид:спирт

дар бораи баромади маҳсули реаксия (0,5 вазн.% катамини АВ, 40 °С, 3 соат)

Таносуби молии дихлорид: спирт	Баромади атсеталҳо, % (таносуби онҳо)
1 : 2 = 4 : 1	4 = 65 %, 5 = 20 % (4 : 5 = 3 : 1)
1 : 2 = 2 : 1	4 = 68 %, 5 = 30 % (4 : 5 = 2 : 1)
1 : 2 = 1 : 2	4 = 25 %, 5 = 60 % (4 : 5 = 2 : 5)
1 : 2 = 1 : 4	4 = 12 %, 5 = 85 % (4 : 5 = 1 : 7)
1 : 3 = 4 : 1	6 = 70 %, 7 = 18 % (6 : 7 = 4 : 1)
1 : 3 = 2 : 1	6 = 60 %, 7 = 20 % (6 : 7 = 3 : 1)
1 : 3 = 1 : 2	6 = 30 %, 7 = 50 % (6 : 7 = 2 : 3)
1 : 3 = 1 : 4	6 = 13 %, 7 = 70 % (6 : 7 = 1 : 5)

Дихлоросиклопропанҳо аз моно-6 ва диэфир 7 бо истифода аз тартиби маълум [82,83] дар ҳарорати 10°C дар иштироки хлороформ, ишқдор ва катамини АВ (нақшаи 52) бо баромади миқдорӣ ($\geq 90\%$) гирифта шуданд.

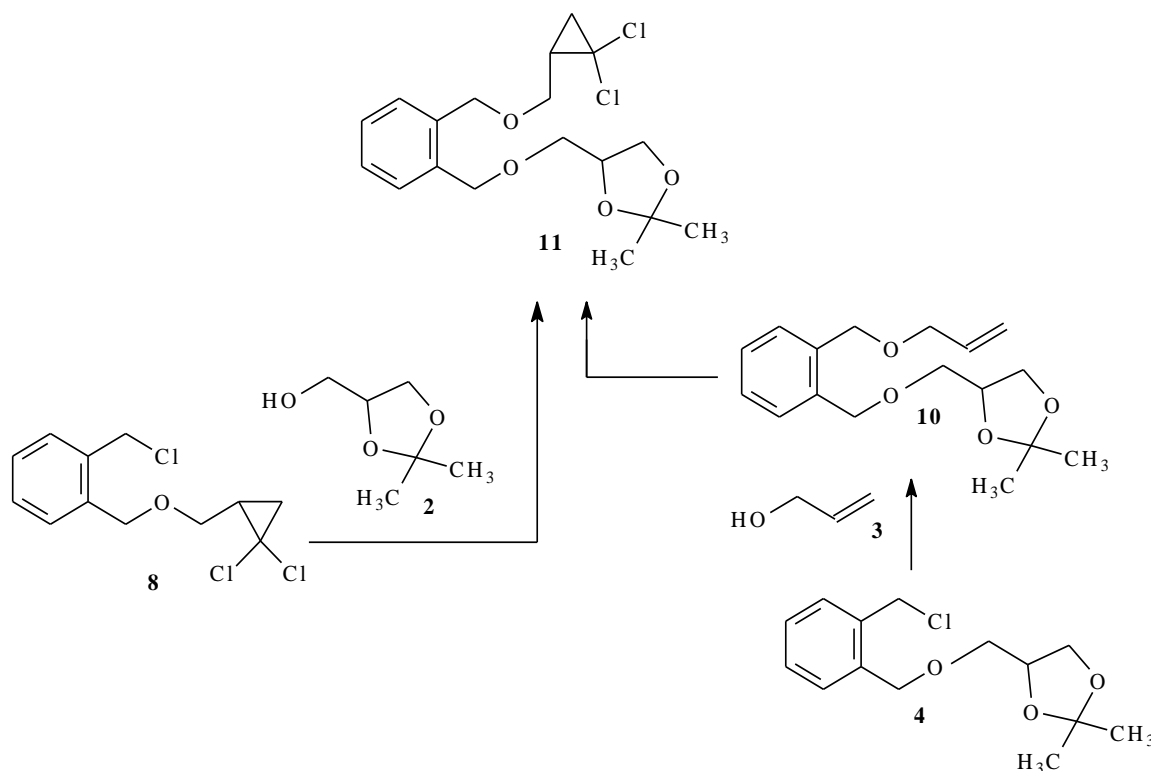
Нақшаи реаксияи 52



Эфири аллил 10 бо баромади миқдорӣ тавассути О-алкилизатсияи спирти аллилӣ 3 бо ҳосилаи хлорметил 4 ба даст оварда шуд (нақшаи 53).

Диэфири 11 (нақшаи 53), ки молекулааш фрагметҳои сиклоатсетал ва дихлорсиклопропан дорад, бо ду усули алтернативӣ - О-алкилизатсияи монохлориди 8 (баромад 11 - 70%) ва дихлорокарбенатсияи алкилии цикликии аллил (баромад 11- 90%) синтез карда шуд.

Нақшаи реаксияи 53



Аз маълумоти бадастомада чунин бармеояд, ки усули афзалтар барои ба даст овардани пайвастаи 11 сиклопропанкунонии олефин 10 мебошад.

Эфирҳои атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ, ки ҳосилаҳои *сис*-ду,ду-дигидроксиметил- ва ду,*се*-дихлорметилдихлорсиклопропанҳо, мебошанд, конфигуратсияи изомери *сис*-ро дар аксарият маврид нигоҳ медоранд. Сигналҳои протонҳои C₂H ва C₃H-и ҳалкаи эфирҳои атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ дар ҳудуди 1,93-2,90 ҳ.м. дар 4,2 - 10,2

Ҳерс дар намуди триплет ҳастанд, ки бештари ҳолат протонҳо аз ҷиҳати магнитӣ баробаранд.

Хусусияти умумӣ дар спектрҳои ^1H РМЯ-и эфирҳо мавҷудияти сигналҳо аз протонҳои гурӯҳҳои эфирии C_4H_2 ва C_5H_2 мебошад. Ҳамин тариқ, барои эфирҳои атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ, протонҳо ҳамчун триплет дар ҳудуди 3,20 ва 3,52 ҳ.м. пайдо мешаванд.

Барои эфирҳо, протонҳо дар C_4H_2 ва C_5H_2 тавассути дублет дар ҳудуди 4,30 ҳ.м. муайян карда мешаванд дар 10,0 Ҳерс ва триплет дар ҳудуди 4,40 ҳ.м. дар 9,8 Ҳерс мутаносибанд. Сигналҳои протонҳо дар C_4H_2 ва C_5H_2 дар шафати гетероатоми N ҳамчун дублет дар ҳудуди 2,45 ҳ.м.

Молекулаҳо бо мавҷудияти ионҳои радикалии молекулавӣ m/z (%) хосанд: 5a – 214/3, 5б – 266/1, 5с – 372/4. Спектрҳои массаи ҳосилаҳои 5-этил-5-гидроксиетил-1,3-диоксан 5a-с дорои як қатор ионҳои маъмули ивазшудаи 1,3-диоксан мебошанд.

Дар спектрҳои ^1H РМЯ, эфирҳои атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ мавҷудияти сигналҳои хоси фрагменти пайвастаҳоро доранд. Ду сигнали триплети гурӯҳҳои CH_3 дар ҳудудҳои баланд (1,30 ва 1,40 ҳ.м.) пайдо мешаванд. Протонҳои метилен CH_2 ва метини CH дар ҳалқаи эфирҳои атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ дар ҳудудҳои заифтар (аз 4,00 то 4,55 ҳ.м.) пайдо шудаанд. Барои (2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил 2-метакрилат 4a, сигналҳо аз банди дучанда дар соҳаи 5,42 ва 5,48 ҳ.м. дарак медиҳад. Радикали фенил дар молекулаи (2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил 4-гидроксибензоат 4б дар ҳудуди аз 7,05 то 8,00 ҳ.м. мушоҳида мешавад. Протонҳои банди дучандаи эфирҳои атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ,

карбоксилӣ ва гидроксилӣ бо ду синглет дар ҳудуди 6,45 ва 6,77 х.м. муайян карда шуданд.

Аз рӯи суръати ҷамъшавии маҳсули **4** ва **5**, хлористий аллил **2** нисбат ба сис-1,4- дихлорбутена-2 **3** маротиба фаъолтар аст. Бо назардошти шумораи марказҳои реаксионӣ, гурӯҳи CH_2Cl дар олефини **2** нисбат ба гурӯҳи монанд дар пайвастаи **3** 4 маротиба фаъолтар аст. Атомҳои хлор дар аксарияти маврид мавқеи 1,4 наздикшавии алкоғолятро ба гурӯҳи CH_2Cl душвор мегардонанд. Қобили зикри хос аст, ки ҳангоми рақобати О-алкилкунонии ду,ду-диметил-чор-гидроксиметил-як,се-диоксолан **1** бо бензилхлориди **13** ва як,ду-дихлорметилбензол **14**, аз рӯи ҳосилшавии пайвастаҳои **15** ва **16**, монохлориди **13** низ нисбат ба дихлориди **14** якуним маротиба қобилияти реакционияшон фаъолтар аст.

Дар ҷадвали 12 намудҳои асосии ионҳо ва шиддатнокии нисбии онҳо (е, % аз ҳадди максималӣ) барои пайвастаҳои 4-7 ва 11, 12 оварда шудаанд.

Навъҳои асосии ионҳо ва шиддатнокии нисбии онҳо (е,% максималӣ)
барои пайвастаҳои 4-7 ва 11, 12

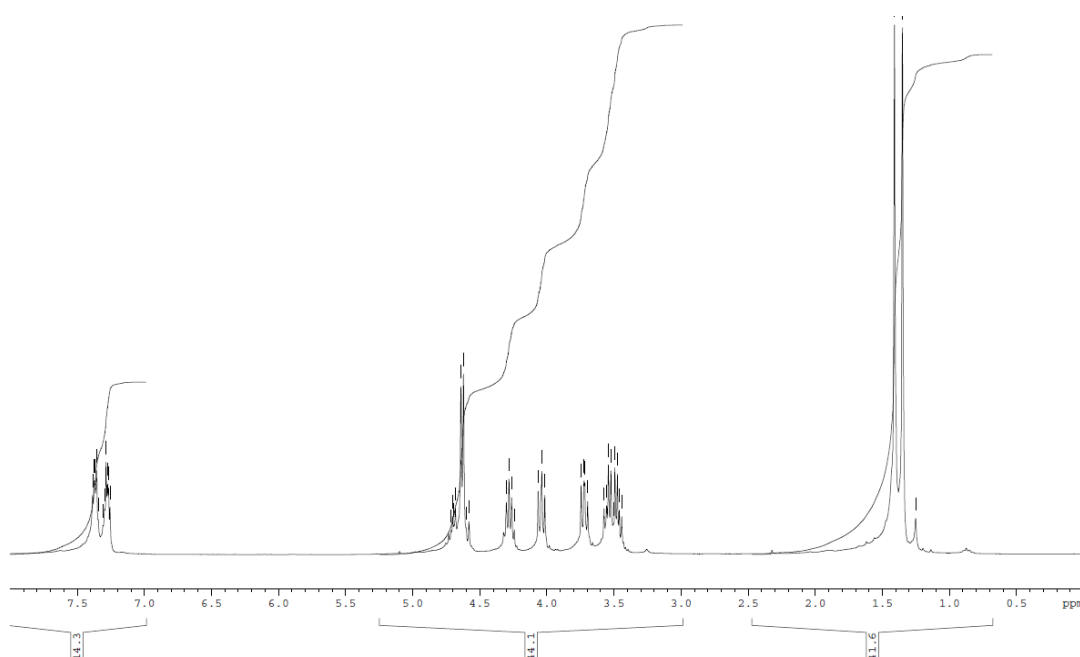
Пайвастаҳо	Намуди ион, е (%)						
	$[\text{M}^{+\bullet}]$						
4	1	5	20	10	-	-	100
5	5	7	-	15	100	-	-
6	1	30	70	45	-	-	100
7	5	55	-	60	100	-	-
11	15	80/65/28	-	100/70/35	-	60/20	70
12	5	90/60/35	-	100/60/25	35	40/15	-

Дар спектрҳои ^1H РМЯ (расми 9) эфирҳои атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ 5 а-в мавҷудияти сигналҳои характерноки фрагменти диоксан-1,3-ро доранд. Протонҳои гурӯҳи метилен CH_2 байни ду

оксигени ҳалқа дар пайвастаҳои 5 а-в дар майдони заифтар дар шакли ду дублет бо тағйирёбии майли химиявӣ дар 4,77 ҳ.м. ба қайд гирифта мешаванд ва 4,90 ҳ.м. Барои (5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метил-2 метилакрилат, сигналҳои банди дучанда дар ҳудуди 5,51 ва 5,96 ҳ.м. хосанд. Сигналҳои радикалии фенил барои (5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метил 4-гидроксибензоат **5б** дар ҳудудҳои аз 6,95 то 8,00 ҳ.м. мушоҳида мешаванд. Протонҳои банди дучандаи эфир бо ду синглет дар майдони заифии ҳудудҳои 6,35 ва 6,83 ҳ.м. муайян карда шуданд.

Дар спектрҳои ^{13}C РМЯ, молекулаҳо мавҷудияти сигналҳои карбон $\text{C}2$ доранд (94,20 барои пайвастаи 5а, 96,21 барои молекулаи 5б ва 94,26 ҳ.м. барои ҳосилшудаи кислотаи малеинат). Атомҳои карбонии ҳалқаи 1,3-диоксан дар ҳудуди 71,44-73,71 ҳ.м. пайдо мешаванд. Карбон дар банди дучанда дар пайвастаи (5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метил-2 метилакрилат дар 125,54 ҳ.м. сабт шудааст. Карбонҳои радикали фенил дар таркиби 5б дар майдони заифтар дар ҳудуди аз 115,16 то 134,40 ҳ.м. пайдо мешаванд.

Барои ҳамаи эфирҳои мураккаб дар ҳудуди 166,93 ва 171,88 ҳ.м. банди $\text{C}=\text{O}$ ба қайд гирифта шудааст, ки пайдоиши эфирҳоро исбот мекунад.



Расми 9. Спектри РМЯ пайвастаи 5

3.6. Гидрогенизатсия баъзе атсеталҳои моно-, ди- ва бисёривазшаванда зери таъсири гурӯҳҳои функционалӣ: аминӣ, карбоксилӣ ва гидроксилӣ

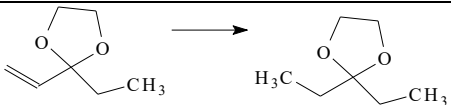
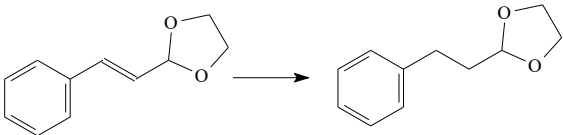
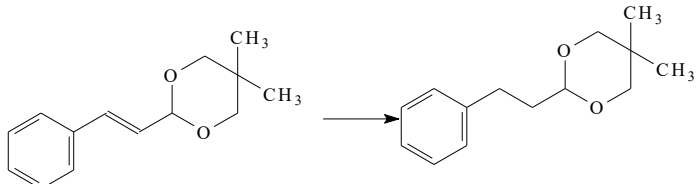
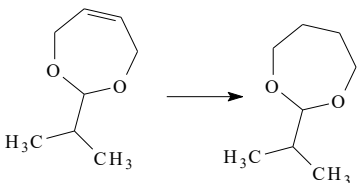
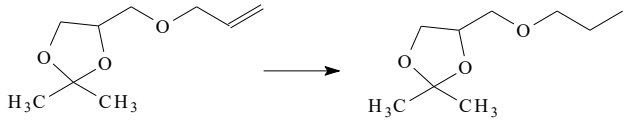
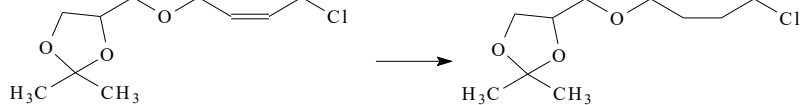
Эфирҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо, ки тавассути модификатсия ва алкилкунонии атсеталҳо ба даст омадаанд, дар катализатори саноатии Pd/C [84-95] дар ҳарорати 23-25 °C ва фишори атмосфера барои 2,5-3,5 соат коҳиш ёфтанд (ҷадвали 13).

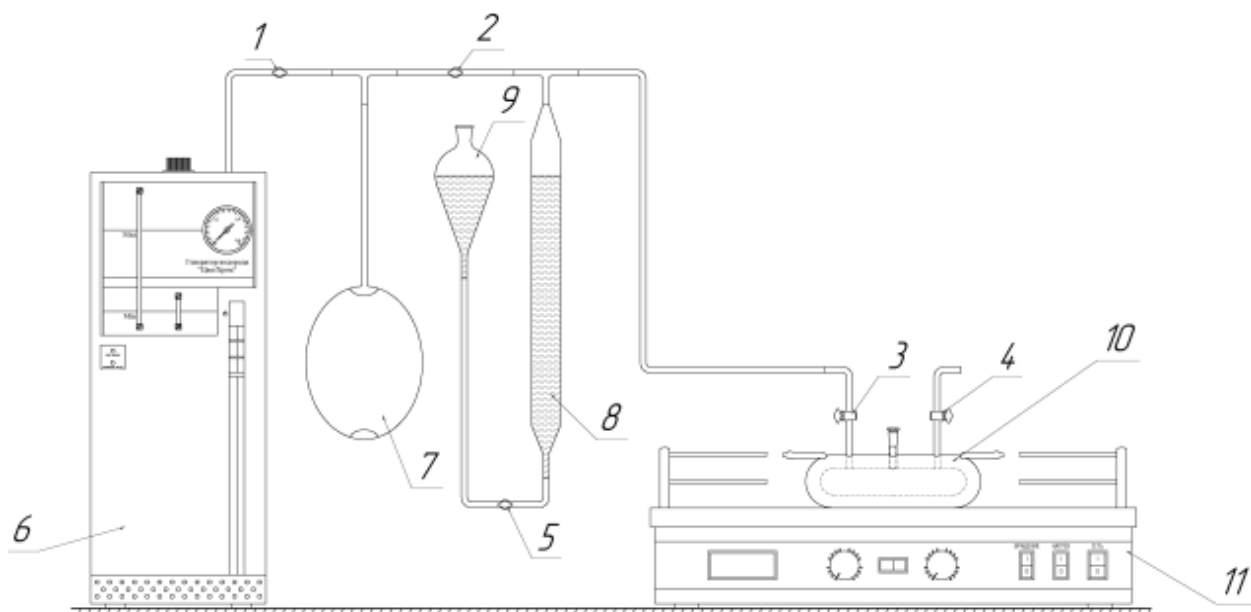
Дар ин шароит, ки эфирҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо гидрогенизатсия карда шудаанд баромади миқдори моддаи 5 ва моддаи 6б ба даст омад. Таносуби охирин ба таркиби моддаи аввала дар омехта мувофиқат мекунад ($6a : 6b = 3a : 3b = 1 : 1.5$).

Методи кинетикӣ [96-100] пайвастаи 2а,б ва ҳосилаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо 3а,б дар реаксияи гидрогенизатсия муайян кард.

Дар шароити омӯхташуда, эфирҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо аз рӯйи суръати ҷамъшавии маҳсули 5 ва 6а,б, ҳосилаҳои пайвастаи 3а,б назар ба ҳосилаҳои пайвастаи 2а,б 2 маротиба фаъолтаранд.

Барои гидрогенизатсия миқдори ҳисобшудаи катализатори Pd/C, ки қаблан дар маҳлул майда карда, дар тарозуи аналитикӣ вазнаш барқашида шуда буд, ба реактор бор карда шуд 20 мл маҳлули дихлоросиклопропан 2а,б, 3а,б дар этилатсетати концентратсияи массаи 50 г/л (массаи басомади субстрат 1,0 г) илова карда шуд. Катализатор палладий дар болои карбон буда, гранулдор Pd/C, TU 2170-300-29131036-97 мебошад, пеш аз истифода онро дар маҳлул кӯфта, кӯфта, дар куттӣ дар экстрактор нигоҳ дошта мешуд.

№	Реаксия	Вақти реакция	Шароит	Баромади пайвастаҳо, %
1		8 соат	0.01 мол пайвастагии беҳад, 20 мл этилатсетат (ё бутилатсетат), 1 г Pd/C, T=22-24°C	90
2		10 соат		80
3		10 соат		90
4		8 соат		80
5		5 соат		80
6		7 соат		88

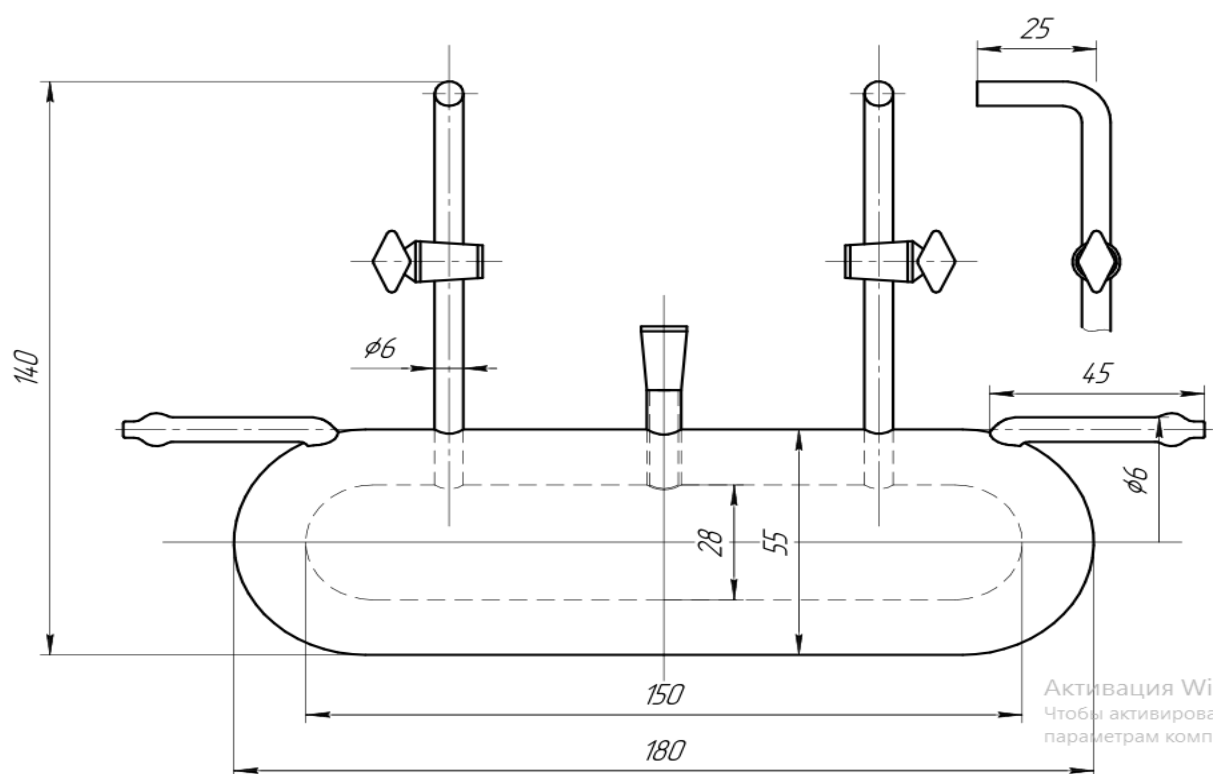


Расми 10. Дастгоҳ барои гидрогенизатсияи фишори муқаррарӣ

1-5 – кран, 6 – генератори гидроген, 7 – зарфи буферӣ, 8 – зарфи цилиндрий, 9 – зарфи фишор, 10 – реактори гидрогенизатсия, 11 – дастгоҳи омехтакунак.

Таҷрибаҳо дар дастгоҳи гидрогенизатсияи фишори муқаррарӣ дар шароити лабораторӣ, ки аз 1-5 – кран, 6 – генератори гидроген, 7 – зарфи буферӣ, 8 – зарфи цилиндрий, 9 – зарфи фишор, 10 – реактори гидрогенизатсия, 11 – дастгоҳи омехтакунак иборат буд, гузаронида шуданд. Диаграммаи установка барои омӯзиши раванди гидрогенизатсия дар фишори атмосфера дар расми 10 нишон дода шудааст.

Реактор барои гузарондани раванди гидрогенизатсия 3 таҷҳизоти термостатдоре мебошад, ки ба насбҳои манометри пайваस्त карда шудааст (расми 11), ки барои аниқ чен кардани ҳаҷми гидрогени азхудшуда ва омӯхтани қонуниятҳои кинетикии реаксия имконият медиҳад.



Расми 11. Реактор барои гидрогенизатсия

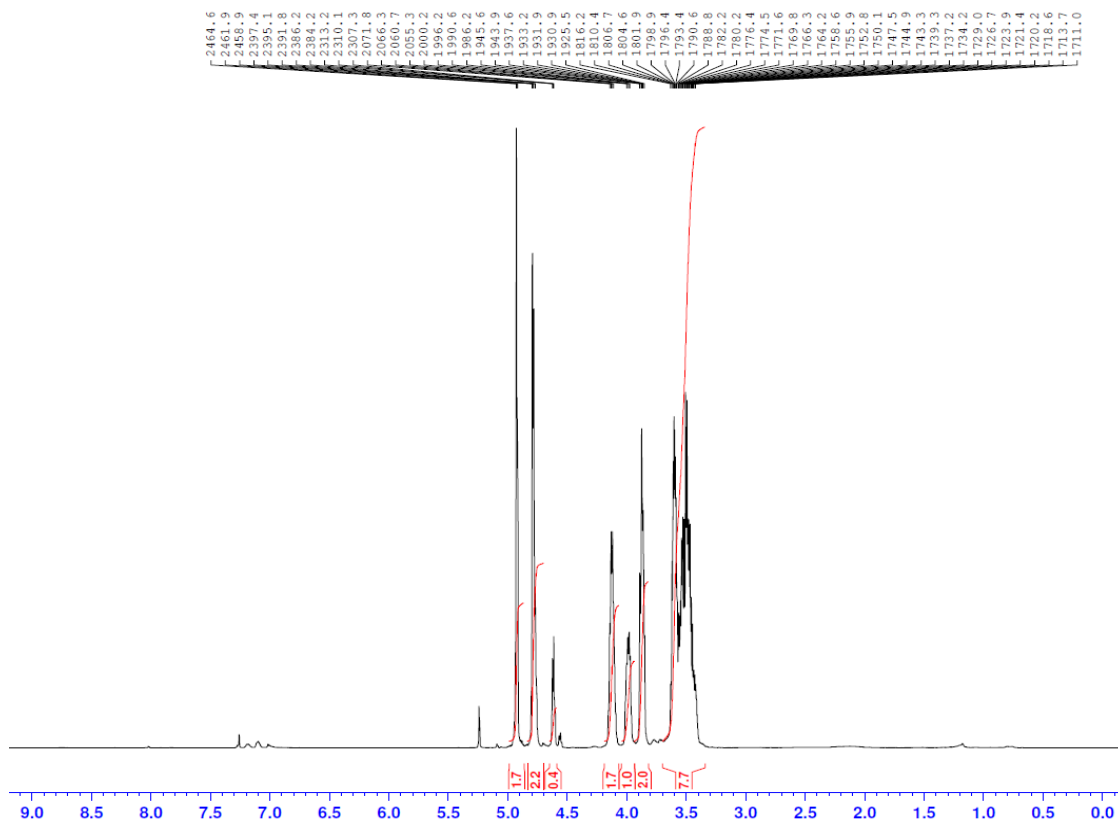
Спектри ^1H РМЯ омехтаи маҳсули атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо **2a,б** ва **3a,б** мавҷудияти сигналҳои пайвастагии сершумори протонҳоро дар атомҳои карбон δ C4 ва C5 барои эфирҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо тавсиф мекунад.

Дар ҳоле ки барои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо **2б**, сигнали протон дар атоми карбон δ C4 дар 5,28-5,35 ҳ.м. ва дар C5 ҳамчун дублет дар ҳудуди 5,37 ҳ.м. пайдо мешавад, ки конфигуратсияи транс банди дучандаи эфирҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда тасдиқ мекунад. Дар омехтаи атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшавандаи **3a** ва **3б**, сигналҳои шабеҳи протонҳо дар атомҳои карбон δ C4 ва C5 яқсон садо медиҳанд, ду маротиба дар 5,75 ҳ.м. ду баробар мешаванд ва мултиплет дар 5,45-5,60 ҳ.м. барои атсеталҳои моно-, ди-,

бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори он.

Протонҳои ҳалқаи атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори он δ C2-и атоми карбон барои изомерҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори он 2а ва 2б дар ҳудуди 1,20 ҳ.м. ҳамчун ду дублет пайдо мешаванд. Як сигнали шабеҳи протон дар атоми карбон δ C2 атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори он 3а ва 3б аз ҷониби ҳамон мултиплет дар 2,20-2,30 ҳ.м. муайян карда мешавад. Протон дар атоми карбон δ C3 барои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори он 3а ҳамчун як синглет дар ҳудуди 1,42 ҳ.м. пайдо мешавад, ки сис-ҷойгиршавии онро нишон медиҳад ва барои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори он 3б - дар майдони қавитар ҳамчун дублет дар ҳудуди 1,11 ҳ.м., ки барои конфигуратсияи транс протон хос аст.

Дар спектри ¹H РМЯ-и эфиратсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори он (расми 12) маҳсули гидрогенизатсия 5 ва ба,б мавҷудияти моддаи 5 сигнали триплети гурӯҳи метилро дар майдони қавӣ дар ҳудуди 0,95 ҳ.м. тавсиф мекунад ва як қатор сигналҳо аз ду гурӯҳи метилени қисми эфир дар ҳудуди 1,20-1,25 ҳ.м. ошкор гардид. Барои изомерҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори он ба,б мавҷудияти сигналҳои протон дар атоми карбон δ C3, ки бо гурӯҳи этилӣ, пропилий ва бутилий пайваст шудаанд, фарқ мекунанд.

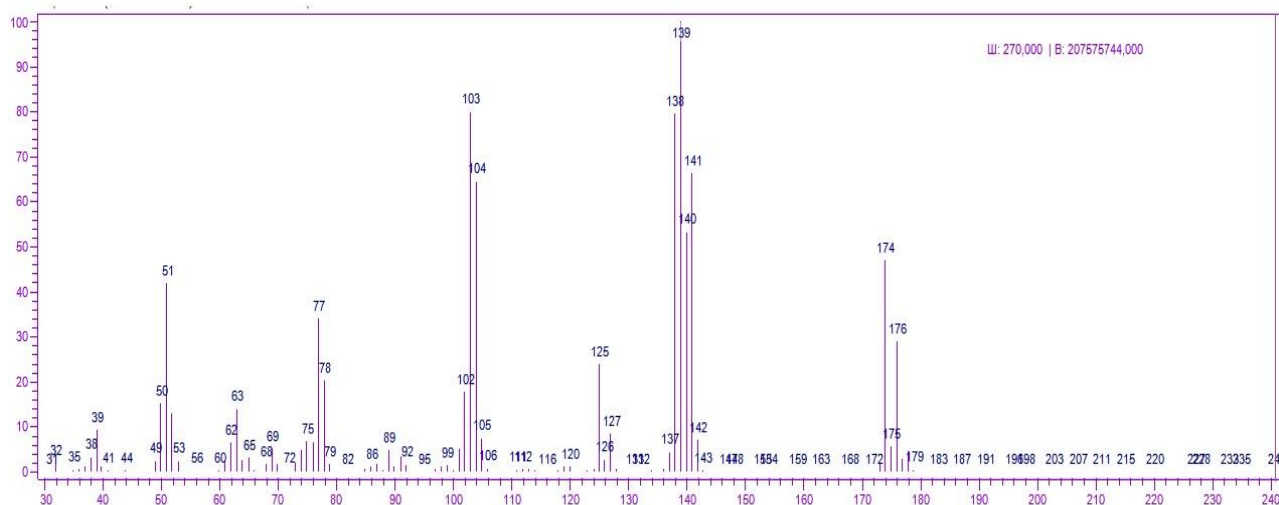


Расми 12 спектри РМЯ-и пайвастаи 5.

Ҳамин тарик, барои *транс*-як,як-дихлор-ду-метил-се-этилсиклопропан **6б**, сигнали ҳамшабеҳ дар майдони заифтари 1,05-1,10 ҳ.м. ҳамчун мултиплет барои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глицерол, диглицерол ва ҳосилаҳои нитрогендори он пайдо мешавад.

Дар спектрҳои ^{13}C РМЯ омехтаи дихлорсиклопропанҳо ва ҳосилаҳои нитрогендори он 2а,б ва 3а,б, сигнали умумӣ атоми карбон С1 дар ҳудуди 61,09 ҳ.м. мебошад. Барои изомери *транс*-2б, онҳо дар майдони заифтар дар 126,63 ҳ.м. пайдо мешаванд. Мавҷудияти сигналҳои майдони кавитар барои карбонҳои δ С2 ва С3 (31,90 ҳ.м. ва 35,91 ҳ.м.) ҳалқаи дихлорсиклопропанҳо ва ҳосилаҳои нитрогендори он барои пайвастагии 3а конфигуратсияи *сис*-ро тасдиқ мекунад, дар ҳоле ки сигналҳои майдони заифи δ С2 ва С3 33,15 ҳ.м. ва 40,19 ҳ.м. мебошанд.

Барои як,як-дихлор-ду-метил-се-этилсиклопропан 5, гурӯҳи метил дар 15,03 ҳ.м, дар молекулаҳои ба,б - дар майдони кавитар дар 10,55 ҳ.м. пайдо мешавад. Мавҷудияти сигналҳои карбон δ C2 ва C3 дар ҳудуди 32,94 ҳ.м. ва 34,01 ҳ.м ҳалқаи як,як-дихлор-ду-метил-се-этилсиклопропан барои таркиб ба конфигуратсияи сис тасдиқ мекунад. Барои молекулаи 3б, сигналҳои δ атомҳои C2 ва C3 дар 34,71 ҳ.м. мебошанд ва 41,39 ҳ.м., ки дар майдони заиф ҷойгир аст, конфигуратсияи транс изомерро нишон медиҳад.



Расми 13 спектри массавии пайвастаи 5.

Дар ҷадвали 14 арзишҳои m ва шиддатнокии нисбии қуллаҳои ионҳо (z , % аз ҳадди максималӣ) барои пайвастаҳои 2а,б ва 3а,б оварда шудаанд.

Ҷадвали 14

Қиматҳои m ва шиддатнокии нисбии қуллаҳои ионҳо (z , % аз ҳадди максималӣ) барои пайвастаҳои 2а,б ва 3а,б.

Пайвастаҳо	m, z (%)					
	M^+ 150/152/154	79	77	115/117	99/101	135/137/139
2а	≤ 3	100	65	44/12	22/8	≤ 5
2б	≤ 4		72	42/12	20/10	≤ 5
3а	≤ 4		70	36/12	20/8	
3б	≤ 8		72	46/26	22/10	≤ 8

3.7. Модификатсияи 1-0-(аминобутирил)-диглитсерол

Дар фаъолияти функцияи мағзи сар аминобутанат нақшаи муасирро мебозад. Ҳангоме, ки аминобутанат ба организм ворид карда мешавад, он ба мушкили ба системаи марказии асаб ворид мешавад. Тибқи маълумотҳои адабиёт ва тавсияҳои мутахассисони соҳаи тиб сабаби мушкили барои муқовимат ба дохилшавии аминобутанат ба мағзи сар ба воситаи мембранаҳои капиллярҳои рағҳои мағзи сар амалӣ карда мешавад.

Бинобар ин атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол сабаб мегарданд, ки оид ба гузариши аминокислотаи бутанат аз мембранаи липидӣ як миқдор энергия барои вайроншудани банди гидрогенӣ аз молекулаи аминокислотаи бутанат, ки об лозим аст, мумкин аст, ки шароит барои гузариши аминокислотаи бутанат ба муҳити дохилии ситоплазмаи ҳуҷайраҳои мағзи сар фароҳам орад [101-110].

Барои бартараф кардани ин мушкилӣ, энергия барои ҳосил кардани банди гидрогенӣ аминокислотаи бутанат ва об зарурат дорад, ки ин пеш аз ҳама атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол сабаби энергия барои ҳосил кардани банди гидрогенӣ шуда метавонанд [111].

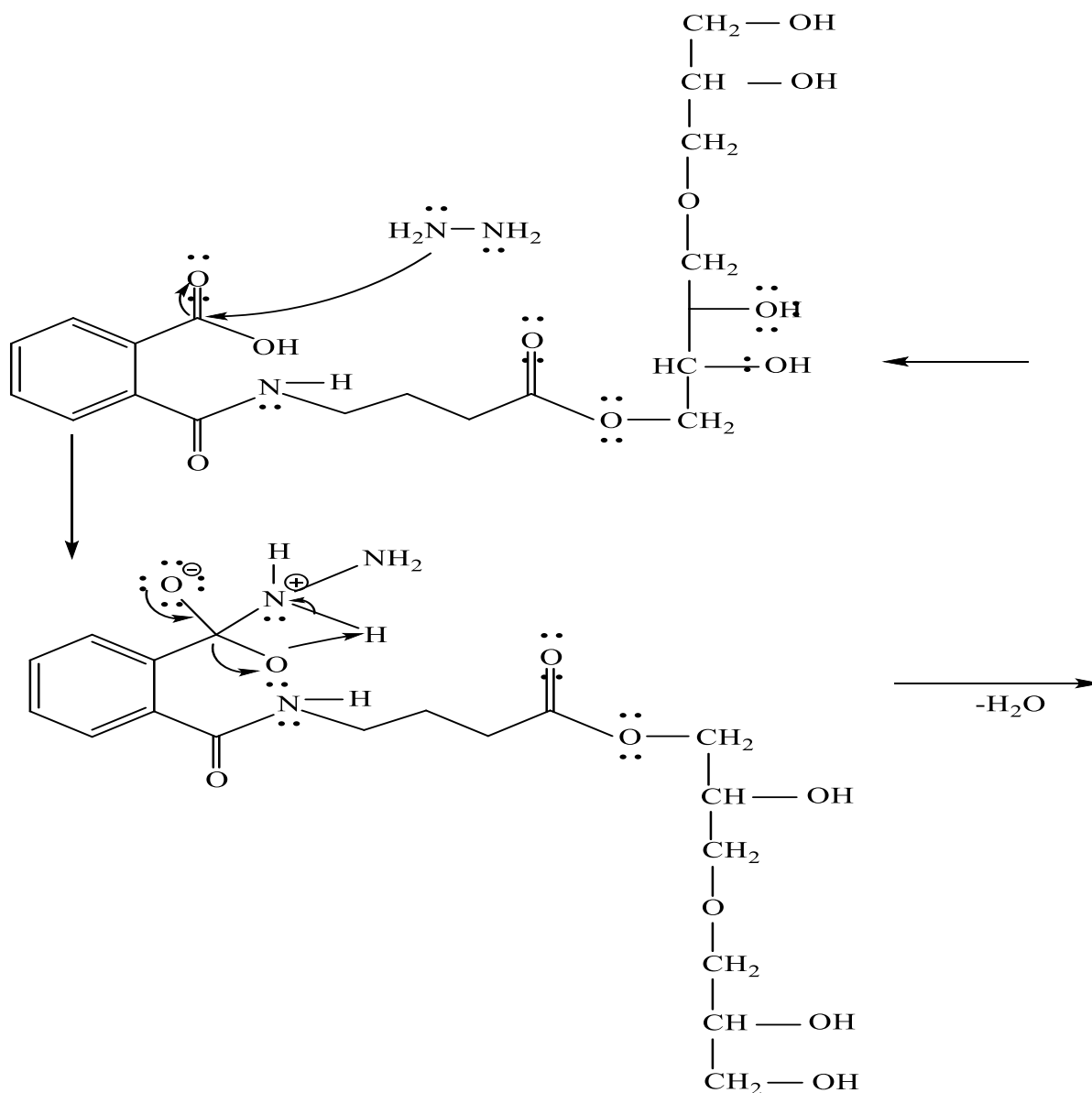
Бо ҳамин мақсад тавачҷӯҳ ба синтез ва модификатсияи 1-0-(γ -аминобутирил)-диглитсеролҳо дода шудааст. Чунин пайвастаҳо метавонанд имконияти ба амал овардани гузариши хуби аминобутанат ро тавассути фазои мембранаи липидӣ ва ҳангоми таъсири ҷуғрафӣ бо комплекси сафедагӣ, ки он боиси тағйирёбии гузариши мембранаҳо мегардад ба вуҷуд оранд, инчунин дар самти фармакологӣ низ диққатҷалбкунанда шуда метавонанд.

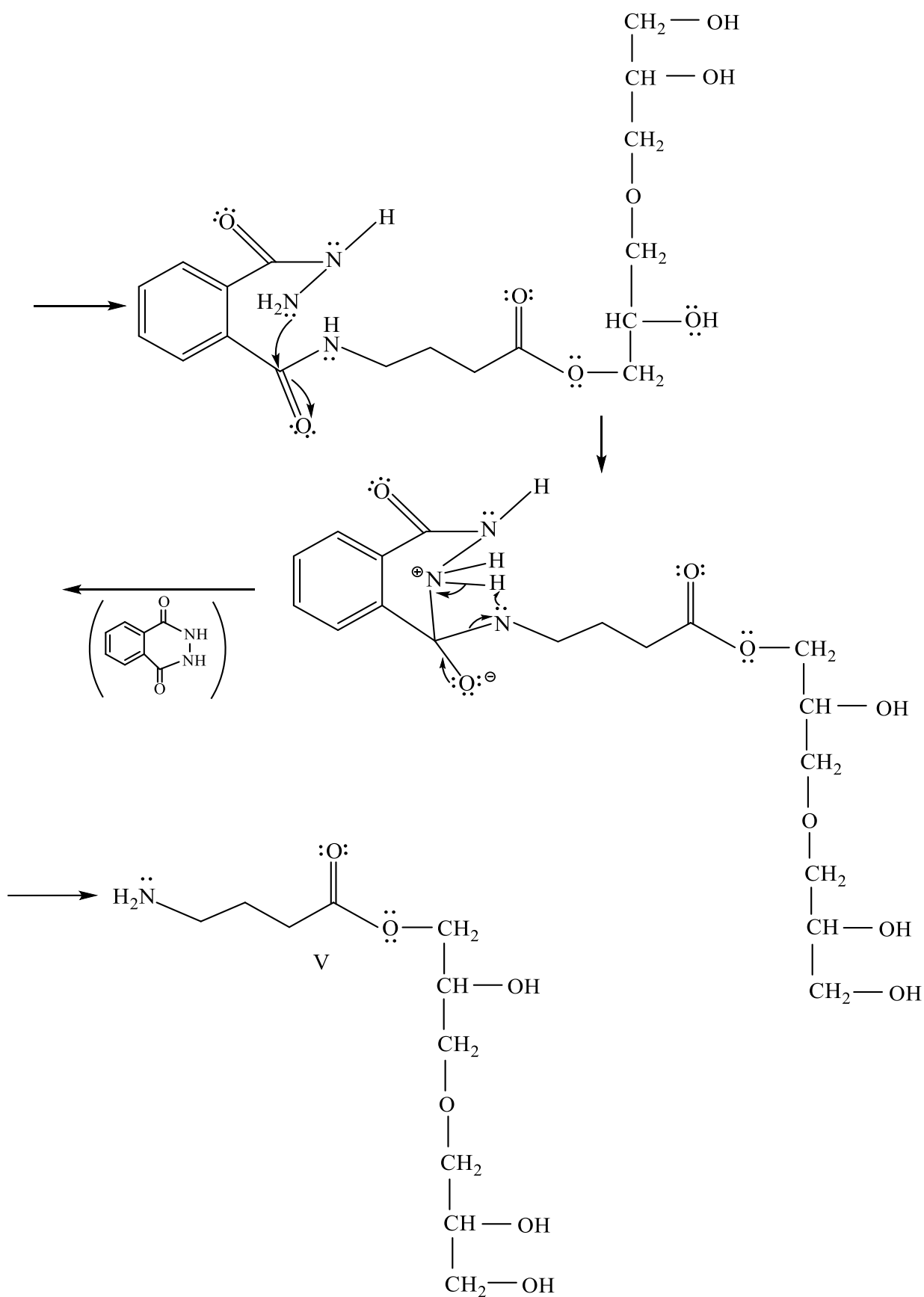
Дар идомаи кор мо ба омӯзиши реаксияи 1-моно - ва 1,2-диатсили глитсерол ва диглитсерол бо γ -аминобутанат машғул шудем. Синтез ва модификатсияи 1-моно - ва 1,2-диатсили глитсерол ва диглитсерол бо γ -

аминобутанат дар ҳалқунандаҳои пиридин, хлороформ ва бензол гузаронида шуд. Дар зинаи аввал гурӯҳи NH_2 γ -аминобутанат Ҳимоя карда шуда ба сифати Ҳимояи гурӯҳи NH_2 γ -аминобутанат гурӯҳи Ҳимоякунандаи ангидриди фталат истифода карда шуд, ки ин гурӯҳи Ҳимоякунандаи ангидриди фталат сипас дар мавриди ба охир расидани реаксия ба осонӣ озод карда шуд.

Омӯзиши реаксияи боҳамтаърискунии N-фталил- γ -аминобутанат бо 1-моно - ва 1,2-диатсили глицерол ва диглицерол дар ҳалқунандаи хлороформ амалӣ карда шуд.

Нақшаи реаксияи 54





1-О-(N-аминобутирил)-2,3-о-изопропилидендиглитсерол бо атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, хангоми коркарди изопропилиденглитсерин-1,2 бо N-аминокислотаи бутанат дар ҳалқунандаи пиридин дар 18 -20 °C ҳосил карда шуд. 1-О-(N-аминобутирил)-2,3-о-изопропилидендиглитсерол аз омехтаи реаксия бо усулҳои муқаррарӣ ҷудо карда шуд ва пас аз кристаллизатсия аз спирти метил дар ҳолати аз ҷиҳати хроматографӣ тоза ба даст омад. Гурӯҳҳои функционалии таркиби изопропилиденглитсерин-1,2 бо N-аминокислотаи бутанат тавасути спектри ИС, ки рахҳои нурфурубари дар соҳаҳои 3150, 3090, 3060, 1620 мавҷуд аст, муайян карда шуд; 1785.1710 (C=O гурӯҳи фталилӣ); 1735 см⁻¹ (C=O дар COOR) ба элементҳои асосии сохти пайваста хос аст.

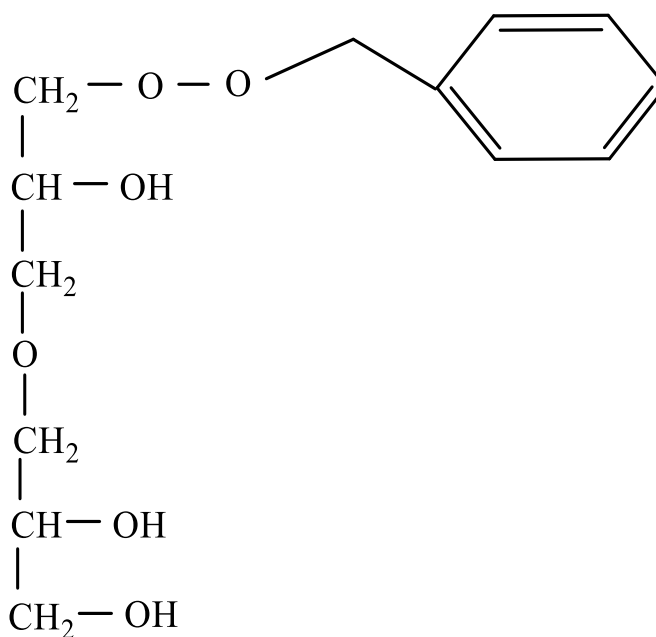
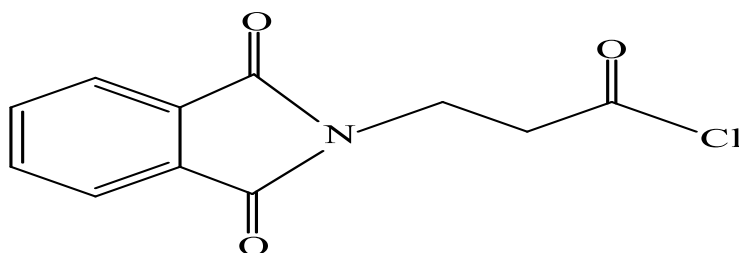
Ҷудо кардани гурӯҳи ҷимоякунандаи 1-О-(N-аминобутирил)-2,3-о-изопропилидендиглитсерол тибқи тартиби методикаи стандартӣ, ки барои ҳосилаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, гли-, диглисиролҳо таҳия шудааст, анҷом дода шуд. 1-О-(N-аминобутирил)-2,3-о-изопропилидендиглитсерол бо роҳи омехта кардани маҳлули метаноли пайваста дар иштироки Амберлит Довекс 50Wx8 (H+) дар 18–20° ҳосил намудем. Тозагии моддаро бо хроматографияи маҳинқабат дар сутуни кремний санчидем (тавлид 75%). Спектри ИС-и 1-О-N-аминобутирилдиглитсерол (г) дорои рахҳои нурфурубари 3485 (ОН), 3110, 3085, 3070, 1620 (ҳалқаи бензол); 1785, 1710 (C=O гурӯҳи фталил), 1730 см⁻¹ (C=O дар COOR) мебошад.

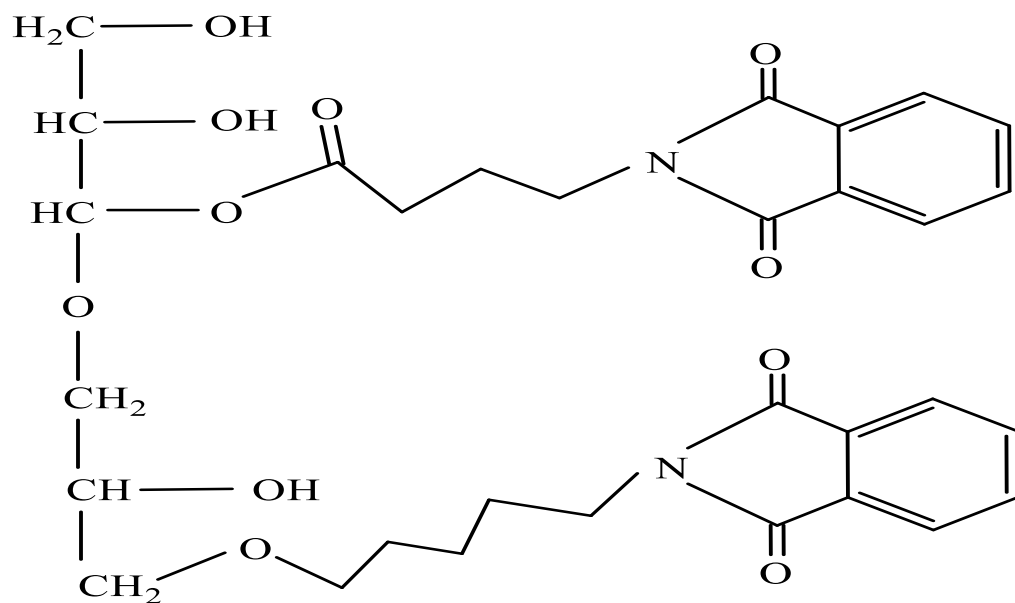
Гурӯҳи ҷимоякунандаи атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо дар пайвастаи бадастомада бо таъсири маҳлули гидразин гидрат дар спирт ҷудо карда шуд. 1-О-аминобутирилдиглитсерол бо ХМҚ дар селлюлоза ҷудо карда мешавад. Дар спектри ИС-и аминабутирилдиглитсерол рахҳои нурфурубарӣ:

$\nu(\text{C}=\text{O})$, COOR 1740, $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{OH})$ 3400,3200 cm^{-1} , $\delta(\text{NH})$ 1425, 1595 cm^{-1} ошкор шуданд.

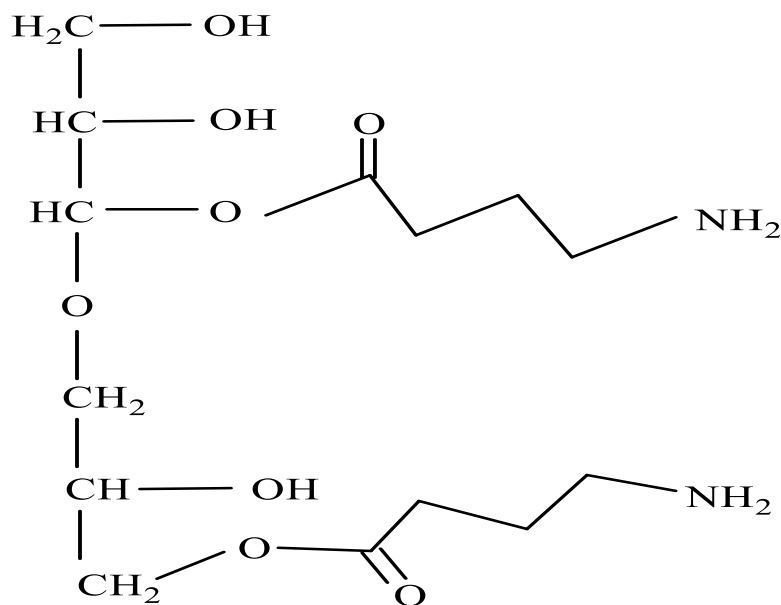
Ди-О-Н-амино-1,2-бутирил-3-О-бензилдиглитсерол бо таъсири N-аминокислотаи бутанат ба 1-О-бензилдиглитсерол ба даст меояд, дар ҳалқунандаи пиридин мутлақ ва аз рӯи натиҷаи ХМҚ, ҳосилаи моноивазшаванда ба вучуд меояд.

Нақшаи реаксияи 55

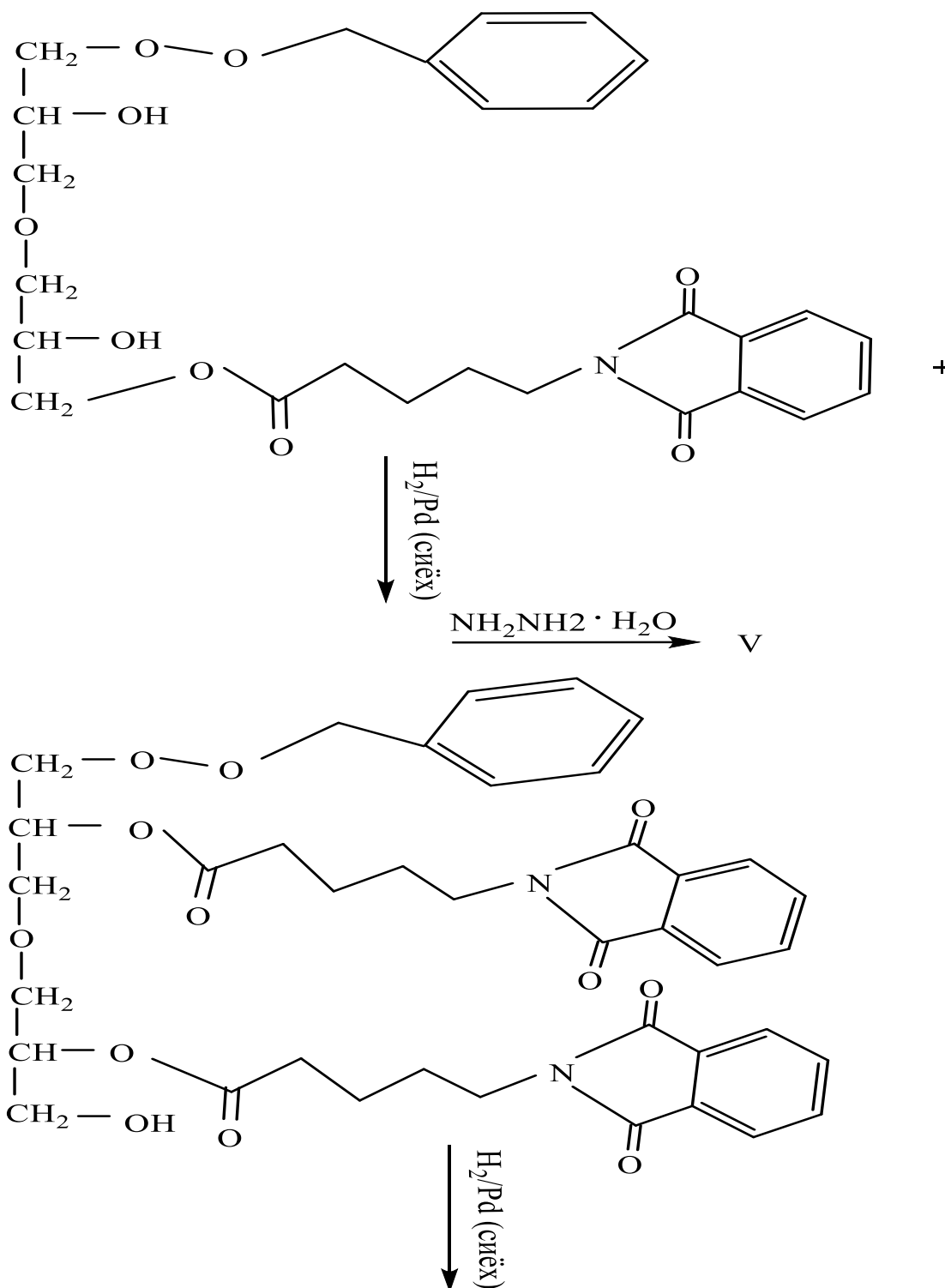




IX



X



Омехтаи пайвастаҳои (а) ва (б) ба таври хроматографӣ дар сутуни кислотаи кремний ҷудо карда шуд; пайвастаро (в) бо омехтаи тетраҳлориди карбон ва пайвастаи (б) бо омехтаи чор ҳлориди карбон-хлороформ (4:1) ҷудо намудем.

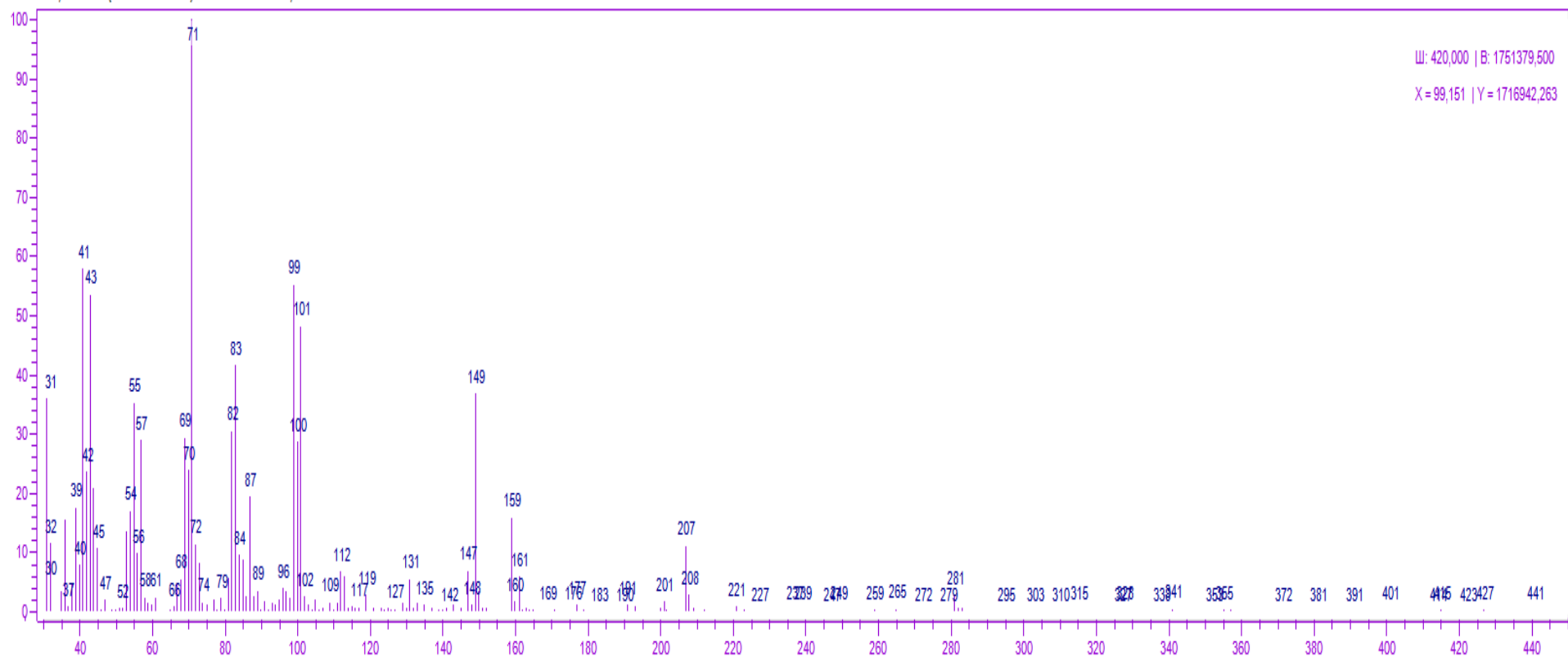
Маълумотҳои гирифташуда тавасути ХМҚ оид ба ҳосилаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо комилан ба ҳосиятҳои, ки ба сохти 1-О-(N-аминобутирил)-2,3-о-изопропилидендиглитсерол тибқи тартиби методикаи стандартӣ, ки барои ҳосилаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, гли-, диглисеролҳо таҳия шудааст, мансуб буда мувофиқат мекунад.

Бо фарқиятҳои мушохидашуда дар қиматҳои R_f барои ҳосилаҳои 1-О-(N-аминобутирил)-2,3-о-изопропилидендиглитсерол мувофиқат мекунад. Фарқияти сохти 1-О-(N-аминобутирил)-2,3-о-изопропилидендиглитсерол ва Ди-О-N-амино-1,2-бутирил-3-О-бензилдиглитсерол бо таҳлили спектри ИС тасдиқ карда шуд, ки дар он ҳамаи рахҳои нурфурӯбарии гурӯҳи фталилӣ, инчунин сохти ароматӣ пайдо шудаанд.

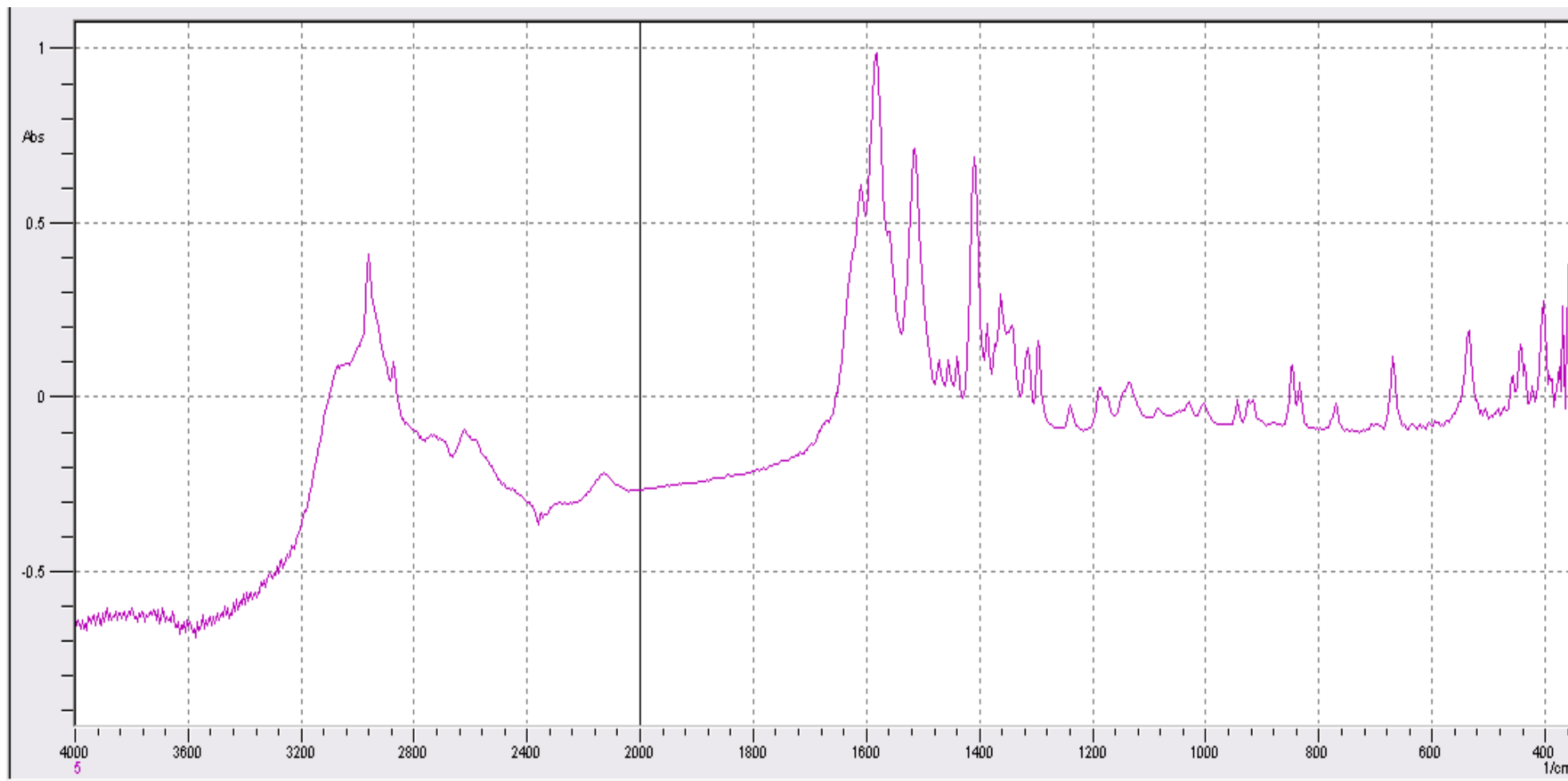
Гурӯҳҳои бензилии ҳимоякунандаи ҳосилаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, гли-, диглисеролҳо бо роҳи гидрогенизатсия дар иштироки палладий дар кислотаи атсетати яхшуда ҷудо карда шуданд. Пайвастаҳои ҳосилшуда, ки тавассути хроматографияи адсорбсионӣ дар кислотаи кремний, ҷудо карда шудаанд ва бо спектрҳои ИС ва ХМҚ тавсиф карда шудааст.

Ҳамин тариқ сохт ва таркиби 1-О-(γ -аминобутирил) глитсерин ва 1,2-ди-О- γ -аминобутирилглитсерин бо истифода аз усули спектри инфрасурх ва спектри массавӣ исбот карда шуд (расми 14,15 ва 16).

Пик: 11,94 мин (точка №2494) Высота 1751379,50

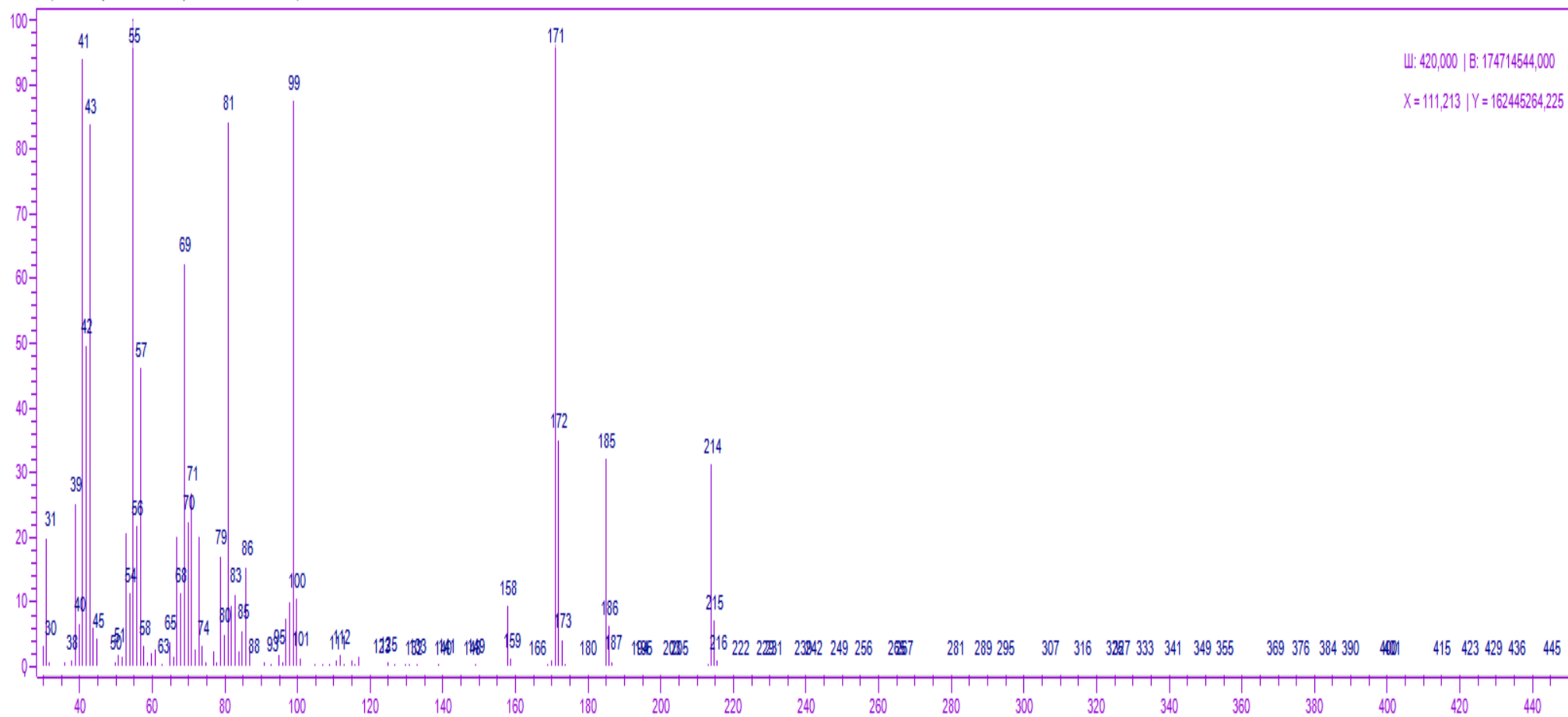


Расми 14. Спектри массавии 1-0-аминобутирилдиглитсерол



Расми 15. Спектри инфрасурхи ИС: 1-0-аминобутирилдиглитсерол

Пик: 9,25 мин (точка №1742) Высота 174714544,00



Расми 16. Спектри массавии 1,2-ди-О-аминобутирилдиглитсерол

3.8. Самтҳои татбиқи баъзе аз атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо

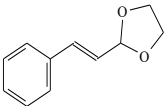
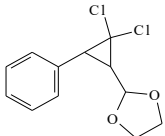
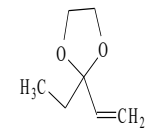
Ситотоксикӣ

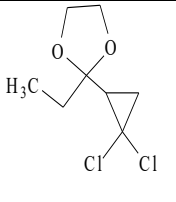
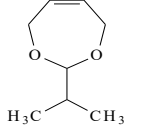
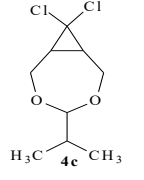
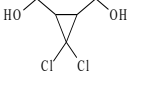
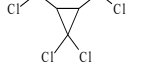
Фаъолнокии биологии баъзе атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо дар *in vitro* омӯхта шуд. Хусусиятҳои ситотоксикӣ бар зидди хатҳои ҳуҷайраҳои HEK293, SH-SY5Y, HepG2, MCF-7, A549 ва Jurkat. муқаррар карда шудаанд. Натиҷаҳои таҳқиқот дурнамои истифодаи ин пайваستاҳоро ҳамчун моддаҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол нишон медиҳанд.

Натиҷаҳо дар ҷадвали 15 оварда шудаанд.

Ҷадвали 15

Таъсири пайвастаҳо ба мавҷудияти ҳуҷайра ($M \pm SEM$)

Пайвастаҳо	IC ₅₀ , мкМ					
	HeK293	SH-SY5Y	HepG2	Jurkat	MCF-7	A549
	>100	>100	>100	>100	>100	>100
	48.08 ± 3.13	58.67 ± 3.67	59.95 ± 3.68	32.65 ± 3.16	27.62 ± 0.77	33.79 ± 2.80
	>100	>100	>100	>100	>100	>100
	>100	28.19 ± 1.31	74.75 ± 4.21	23.49 ± 0.88	38.29 ± 5.65	59.59 ± 0.42

						
	>100	>100	>100	>100	>100	>100
	73.01 ± 5.71	93.27 ± 9.68	49.91 ± 7.63	37.05 ± 0.88	21.06 ± 1.83	56.03 ± 4.24
	>100	>100	>100	>100	>100	>100
	>100	>100	>100	>100	>100	>100

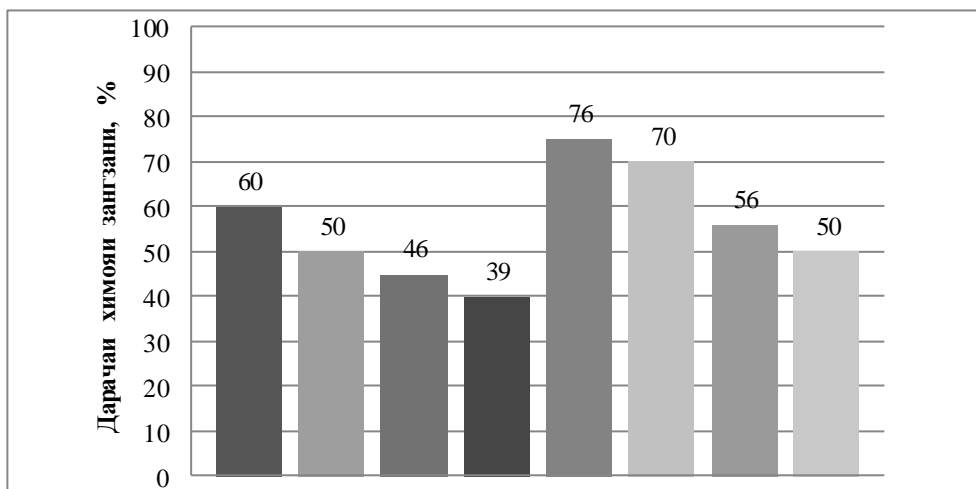
Дар натиҷаи таҳқиқи таъсири моддаҳо ба ҳаёти ҳуҷайраҳо дар 2-(2,2-дихлор-3-фенилсиклопропил)-1,3-диоксолан ва 8,8-дихлор-4-изопропил-3,5-диоксабисиклооктан мавҷудияти фаъолияти ситотоксикӣ бар зидди хатҳои ҳуҷайраҳои HEK293, SH-SY5Y, HepG2, MCF-7 ва A549 муайян карда шуд. Бояд қайд кард, ки 2-(2,2-дихлоросиклопропил)-2-этил-1,3-диоксолан танҳо ба хати ҳуҷайраҳои пайдоиши варамҳо (SH-SY5Y, HepG2, MCF-7 ва A549) таъсири манфӣ мерасонад ва ба ҳаёти ҳуҷайраҳои хати ҳуҷайраи шартан муқаррарии HEK293 таъсир намерасонад. Барои пайвастаҳои боқимондаи синтезшуда дар диапазони консентратсияи 1 - 100 мкМ ҳеҷ гуна таъсир ба индикатори омӯхташуда пайдо нашуд.

Таҳлили алоқаи сохти химиявӣ ва хосиятҳои ситотоксикӣ пайвастаҳои нав — атсеталҳои сиклии этиленгликол ва 1,4-бутенедиол ва ҳосилшудаи N-гетеросиклии онҳо маълум гардид. Пайвастасо, ки дар сохти онҳо танҳо ҳалқаҳои 1,3-диоксолан ё 1,1-дихлоросиклопропан доранд, захролудшавии кам доранд. Дар ҳоле ки молекулаҳо, ки дар сохти худ

порчаҳои циклопропан ва 1,3-диоксоланро муттаҳид мекунанд, фаъолнокии баланди ситотоксикӣ нишон доданд. Ғайр аз он, таъсири интихобии пайвастаи 2-(2,2-дихлоросиклопропил)-2-этил-1,3-диоксолан ошкор карда шуд, ки онро ҳамчун агенти эҳтимолии зиддисаратонӣ тавсиф кард, аммо таҳқиқоти минбаъда дар ин моддаи бадастомада боз ҳам равшанӣ талаб карда мешаванд.

Самаранокии зидди зангзании баъзе аз моддаҳои синтезшуда

Бо мақсади ҷустуҷӯ ва истифодабарии моддаҳои синтезшуда, мо роҳҳои истифодабарии онҳоро дар таҷрибаи зидди зангзанӣ дарёфт намудем. Мақсади мо омӯзиши суръати зангзании электрохимиявӣ баъзе моддаҳои ба даст оварда шуда буд. Ин таҷриба дар муҳити зангзании намунавӣ аз рӯйи (ГОСТ 9.502-82) намунаҳои аз пӯлоди 20 (ГОСТ 1050-2013) бо истифода аз дастгоҳи (индикатори зангзании) «Монитор - 2М» аз рӯйи усули маълум гузаронида шуд. Моддаҳои ҳосилшудае, ки аз тарафи мо дар озмоишгоҳи химияи глитсерин синтез шуда буд, бо консентратсияи массаи моддаи фаъоли 0,1 г/л дар ҳалқунандаи 1,4-диоксан ба муҳити зангзании намунавӣ (ГОСТ 9.502-82) илова карда шуда, мавриди таҳқиқ қарор гирифт. Муқаррар карда шуд, ки давомнокии таҷриба 150 дақиқаро дар бар мегирад. Натиҷаҳо, санҷишҳои ба даст омада дар графикаи 1 нишон дода шудаанд.



Графикаи 1. Самаранокии паст кардани зичии раванди зангзанандагӣ

Чи тавре, ки аз графики 1 дида мешавад, самаранокии зидди зангзанӣ дар байни моддаҳои омӯхташудаи мо бо пайвастаҳо (76%) ва (69%) ва самаранокии пастарин аз рӯйи моддаҳо (46% ва 39%) мебошанд. Эҳтимол меравад, ки мавҷудияти банди амидӣ ба гидрофилии молекулаҳо таъсир мерасонад ва ин сабаб мегардад, ки дараҷаи хемосорбсия дар сатҳи металл ба қадри кофӣ зиёд шавад.

Самаранокии кам кардани зичии ҷараёни зангзанӣ бо маълумоти қаблан синтезшуда бо истифодаи пайвастаҳо муқоиса карда шудаанд ва дар иштироки реагентҳои ба даст оварда мувофиқат мекунанд.

Фаъолнокии антикоагулянтҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо

Тавачҷӯҳ ба ҷустуҷӯ ва таҳқиқи атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо, ҳамчун пайвастаҳои нави антикоагулянтӣ ва зидди агрегатсия торафт зиёд шуда, бо имкони пешгирӣ кардани бисёр бемориҳо ва шароитҳои вазнин, ки дар натиҷаи вайроншавии гемостаз ба вучуд меоянд, шарҳ дода мешавад.

Натиҷаҳои таҳқиқоти қаблан ба даст овардашуда, ки ба ҷустуҷӯи антиполиагрегантҳои фаъол дар силсилаи пайвастаҳои полисиклӣ аз нав синтезшуда нигаронида шудаанд, ба ҷустуҷӯи минбаъдаи корректорҳои потенциалии системаи гемостатикӣ дар байни ҳосилаҳои ин силсила водор мекунанд.

Аз ин рӯ, атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо наздик ба карбо- ва гетеросиклӣ ба биомолекулаҳои табиӣ онҳо объектҳои ҷолиб барои таҳқиқот ҳамчун моддаҳои зидди тромбоситҳо оварда мерасонад.

Таъсири пайвастаҳои нави синтезшуда ва препаратҳои мукоисавӣ ба
параметрҳои агрегатсияи тромбоцитҳо

Ҷадвали 16

Рақами пайвастаҳо	Давраи ҳобравӣ, % бар назорат	Амплитудаи максималӣ, % бар назорат	Суръати агрегатсия, % бар назорат	Дезагрегатсия, % бар назорат
5	+13,6 **, ††,##	-9,6 *,††,#	-14,8 *, ††	0,0 ††
6	+10,2 *, ††,#	-13,5 *, ††	-12,8 *, ††	0,0 ††
10	-16,2 **, ††,#	-12,5 *, ††	-10,6 *, ††	0,0 ††
11	+7,9 *, ††,#	-16,1 **, ††	-5,6 ††,#	0,0 ††
12	-11,3 *, ††,#	-16,3 **, ††	-20,6 **, ††,##	0,0 ††
15	-14,7 *, ††,#	-12,5 **, ††	-10,5 *, ††	0,0 ††
16	-10,2 *, ††,#	-9,7 *,††,#	-13,8 *, ††	0,0 ††
17	-13,7 *, ††,#	-11,5 **, ††	-9,5 *, ††	0,0 ††
18	-12,3 *, ††,#	-17,4 *,††,#	-20,7 *, ††	0,0 ††
Эуфиллин	+19,8 **, ††,#	-7,4 *, ††,#	-21,4 **, †,##	0,0 ††
Кофеин-бензоат натрий	+23,1 **, †,##	-14,7, ††	-30,1 **, ##	0,0 ††
Кислотаи атсетил-салитсилат	-2,1 ††	-13,7**, ††	-10,5 *, ††	0,0 ††

Муайян карда шуд, ки ҳамаи атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глицерол, диглицерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо омӯхташуда дар аксарият маврид фаъолияти зиддиагрегатсия нишон медиҳанд. Пайвастиҳои 16 ва 5 камтар ($\leq 10\%$) фаъолнокӣ доранд. Маводҳои боқимонда дар сатҳи кислотаи атсетилсалитсилат фаъолнокӣ нишон доданд.

Натиҷаҳои таъсири пайвастиҳои **5, 6, 10-12, 15, 16, 17, 18** ба параметрҳои гемостази плазма дар ҷадвали 17 оварда шудаанд.

Ҷадвали 17

Таъсири пайвастиҳои нави синтезшуда ва гепаринии натрий ба нишондодҳои гемостази плазма

Рақами пайвастиҳо	АПТВ, % бо контрол (назорат)	ПВ, % бо контрол (назорат)	Фибриноген, % бо контрол (назорат)
5	7,3 **	0,0	0,0
6	11,9 *	0,0	0,0
10	5,3 **,†	0,0	0,0
11	9,4 **	0,0	0,0
12	9,1 **	0,0	0,0
15	5,4 **,†	0,0	0,0
16	8,7 **	0,0	0,0
17	7,4 **,†	0,0	0,0
18	6,4 **,†	0,0	0,0
Гепарини натрий	20,3	0,0	0,0

Эзоҳ: * $p \leq 0.05$, ** $p \leq 0.001$ – дар муқоиса бо гепарини натрий; † $p \geq 0.05$ – нисбат ба назорат $n=6$.

Х У Л О С А Ҷ О

1. Такмили методикаи синтез, шароити оптималии синтез ва модификатсияи атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшаванда ва дихлорсиклопропанҳо амалӣ карда шуд [1-М, 3-М].

2. Қобилияти реаксионии ҳосилаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшаванда ва дихлорсиклопропанҳо муайян карда шуд [2-М, 4-М].

3. Аввалин маротиба рафтори ҳосилаҳои нави атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшаванда, дихлорсиклопропанҳо, глитсерол ва диглитсерол зери таъсири гурӯҳҳои аминӣ ва карбоксилӣ омӯхта шуд [2-М, 8-М].

4. Роҳҳои ба даст овардани ҳосилаҳои нави атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳо ҳамчун моддаҳои нави органикӣ барои синтези маҳини органикӣ таҳияи шуданд [5-М, 8-М, 9-М, 10-М, 11-М, 17-М].

5. Қонуниятҳои муайяншуда оид ба рафтор, таркиб, сохти ҳосилаҳои атсеталҳои нави хаттии моно-, ди-, бисёр ивазшавандаи ҳалқагӣ, глитсерол ва диглитсерол дар зери таъсири зарбаи электронӣ ва таносуби моддаҳои таъсиркунанда, инчунин қобилияти реаксионии онҳо муайян карда шуд [12-М, 13-М, 14-М, 17-М].

6. Баъзе ҳосилаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёривазшаванда, дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, ва диглитсерол, ҳамчун хосияти ситотоксикӣ, зиддимикробӣ, антиоксидантӣ ва гербисидиро нишон доданд [9-М, 13-М, 15-М, 18-М, 19-М].

Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаҳои таҳқиқот

1. Ҳосилаҳои атсеталҳои моно-, ди-, бисёр ивазшаванда, аз ҷумла дихлорсиклопропанҳо, глитсерол, диглитсерол ва ҳосилаҳои нитрогендори онҳоро ҳамчун моддаҳои нави органикӣ барои синтези маҳини органикӣ мавриди истифода қарор додан мумкин аст.

2. Аз рӯйи натиҷаи санчишҳои биологӣ дар байни пайвастаҳои бадаст-омада, хосиятҳои ситотоксикӣ муайян карда шуд, ки барои таҳқиқи минбаъдаи соҳаҳои марбута ва самтҳои дахлдор истифодаи самаранокии онҳо тавсия дода мешавад.

НОМГҮИ АДАБИЁТ:

1. Кимсанов Б. Х., Рахманкулов Д. Л., Чанышев Р. Р., Хайдаров К. Х. Биологически активные производные глицерина. – М.: Химия, 2003.– 96 С.
2. Кимсанов Б. Х., Рахманкулов Д. Л., Расулов С. А., Дмитриев Ю. К. Способы получения и области применения глицерина. Башкирский химический журнал.– 2000.– Т. 7, № 6.– С. 79–83.
3. Рахманкулов Д. Л., Злотский С. С., Рольник Л. З., Кимсанов Б. Х. Химия производных глицерина.– Уфа: Башк. кн. изд-во, 1992.– 144 С.
4. Кимсанов Б. Х., Рахманкулов Д. Л., Расулов С. А., Бобоев И. К. Эпихлоргидрин в синтезе О-, S-, N- содержащих пятичленных гетероциклов. Башкирский химический журнал.– 2003.– Т. 10, № 2.– С. 33–36.
5. Кимсанов Б. Х., Рахманкулов Д. Л., Суюнов Р.Р., Зокиров А.М. Способы синтеза эпихлоргидрина в области его применения. Башкирский химический журнал.– 2003.– Т. 10, № 2.– С. 37–39.
6. Рахманкулов Д. Л., Кимсанов Б. Х., Рахимов И. Ф., Кимсанов А. Б. Эпихлоргидрин в синтезе биологических активных соединений. Башкирский химический журнал.– 2003.– Т. 10, № 2.– С. 40–44.
7. Рахманкулов Д. Л., Кимсанов Б. Х., Чанышев Р. Р. Физические и химические свойства глицерина.– М.: Химия, 2003.– 200 С.
8. Кимсанов Б. Х., Рахманкулов Д.Л., Расулов С.А., Нимаджанова К. Н. Синтез и росторегулирующие действия производных пропанола-2. Башкирский химический журнал.– 2002.– Т. 9, № 4.– С. 52–54.
9. Кимсанов Б. Х., Каримов М. Б., Расулов С. А., Рахманкулов Д.Л. Перспективы развития синтезов на основе глицерина. Башкирский химический журнал.–2000.–Т. 7, № 1.– С. 8–15.

10. Абдрашитов, Я.М. Глицерин. Методы получения, промышленное производство и область применения / Дмитриев Ю.К., Кимсанов Б.Х., Рахманкулов Д.Л. // - М.: Химия, 2001. – 168 С.
11. Кимсанов, Б.Х. Органический синтез на основе глицерина / Б.Х. Кимсанов, М.Б. Каримов. - Душанбе изд: Маориф, 1998.-203 С.
12. Михантьев, Б.И. Синтез некоторых 1-арилокси-3- этиланилино-2-пропанолов / Б.И. Михантьев, Б.Х. Кимсанов // Докл. АН Тадж ССР-1969. – Т. 12. – №1.– С. 24-26.
13. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Рольник Л.З., Кимсанов Б.Х. Химия производных глицерина.-Уфа: Баш.кн.Изд-во,1992.-144с.
14. Абдрашитов, Я.М. Глицерин. Методы получения, промышленное производство и области применения / Я.М. Абдрашитов, Ю.К. Дмитриев, Б.Х. Кимсанов и др. // М.: Химия, 2001. – 168 с.
15. Кимсанов, Б.Х. Производные глицерина. Синтез, реакции, свойства, области применения: дис. ...докт. хим. наук. /Б.Х. Кимсанов.- Уфа,1987.-289 С.
16. Рахманкулов Д. Л., Кимсанов Б. Х., Чанышев Р. Р. Физические и химические свойства глицерина.– М.: Химия, 2003.– 200 С.
17. Раджабов С.И., Одинаев С.Х., Юсупов Т.Ю. Синтез и ростостимулирующая активность производных глицерина с аминокислотами. Вестник ТНУ. JSSN, 2074-1847, Т.1/3 (102), Душанбе, 2013 С.157-161.
18. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Ч.II. М.:-Медицина. 1977.-130 С.
19. Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химиофармацевтические препараты.-М.: Медицина, 1971.-328 С.
20. Кимсанов Б. Х., Рахманкулов Д. Л., Чанышев Р. Р., Хайдаров К. Х. Биологически активные производные глицерина.-М.: Химия, 2003. 96 С.
21. Кимсанов Б.Х., Каримов М.Б., Расулов С.А. Фармакологические свойства 2-этокси-4-диалкиламинометил-1,3-диоксоланов -В кн.

- Вопросы питания и регуляции гомеосинтеза. ТНИИП. Душанбе. 1999. Т. I. –163-166 С.
22. Одинаев, С.Х. Фармакокинетика конденсированных производных эпихлоргидрина на основе эфиров аминокислот/Р.А. Мустафокулова, С.И.Раджабов, С.Х. Одинаев, З.Д. Ашурова, М.Б.Каримов //Башкирский химический журнал. –Уфа, 2017. Том 24. № 1– С. 88-91.
23. Ошин, Л.А. Производство синтетического глицерина / Л.А. Ошин// – М.: Химия, 1974. – 183 С.
24. Fan, D.-H., Wang, H., Mao, X.-X., & Shen, Y.-M. (2010). *An Efficient and Chemoselective Procedure for Acylal Synthesis. Molecules, 15(9), 6493–6501.* doi:10.3390/molecules15096493
25. Выглазов О. Г., Чуйко В.А., Изотова Л.В., и др. //ЖПХ, 2001, Т. 74, № 11, с. 1829–1832.
26. Максимов А. Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. // Нефтехимия. 2015. Т. 55.№ 1, с. 3–24
27. Zhao, X., Shan, P., Liu, H., Li, D., Cai, P., Li, Z., & Li, Z. (2020). *Poly(ethylene glycol)s With a Single Cinnamaldehyde Acetal Unit for Fabricating Acid-Degradable Hydrogel. Frontiers in Chemistry, 8.* doi:10.3389/fchem.2020.00839
28. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 3.
29. Опарина Л.А., Колыванов Н.А., Гусарова Н.К., Сапрыгина В.Н. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. № 1. С. 19.
30. Rigo, D., Fiorani, G., Perosa, A., & Selva, M. (2019). *Acid-Catalyzed Reactions of Isopropenyl Esters and Renewable Diols: A 100% Carbon Efficient Transesterification/Acetalization Tandem Sequence, from Batch to Continuous Flow. ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* doi:10.1021/acssuschemeng.9b03359

31. Gazizov, M. B., Khairullin, R. A., Ivanova, S. Y., Kirillina, Y. S., Romanenko, I. O., & Gazizova, N. N. (2019). *New methods to synthesize phthalaldehyde and its diacetals. Russian Chemical Bulletin, 68(10), 1878–1882.* doi:10.1007/s11172-019-2640-y
32. Naito, T., Kanazawa, A., & Aoshima, S. (2019). *Polyaddition of vinyl ethers and phthalaldehydes via successive cyclotrimerization reactions: selective model reactions and synthesis of acid-degradable linear poly(cyclic acetal)s. Polymer Chemistry.* doi:10.1039/c9py00043g
33. J. E. Aho, P. M. Pihko and T. K. Rissa, *Chem. Rev.*, 2005, 105, 4406–4440
34. Mistry, N., & Fletcher, S. P. (2018). *Catalytic asymmetric synthesis of geminal-dicarboxylates. Chemical Science, 9(29), 6307–6312.* doi:10.1039/c8sc01786g
35. Sterckx, H., Morel, B. & Maes, B. U. W. Catalytic aerobic oxidation of C(sp³)–H bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.* 58, 7946–7970 (2019).
36. Xiong, P., Zhao, H.-B., Fan, X.-T., Jie, L.-H., Long, H., Xu, P., ... Xu, H.-C. (2020). *Site-selective electrooxidation of methylarenes to aromatic acetals. Nature Communications, 11(1).* doi:10.1038/s41467-020-16519-8
37. Zhong-shi, Z., Li, L., & Xue-han, H. (2013). *A one-pot method synthesis of α -chloroketone dimethyl acetals. Journal of Chemical Research, 37(10), 633–635.* doi:10.3184/174751913x13794472538108
38. Vol'eva, V. B., Komissarova, N. L., Kurkovskaya, L. N., Ovsyannikova, M. N., & Ryzhakova, A. V. (2020). *New Reactions of Ortho Esters. Russian Journal of Organic Chemistry, 56(3), 538–539.* doi:10.1134/s1070428020030276
39. Vol'eva, V.B., Varfolomeev, S.D., Komissarova, N.L., Ryzhakova, A.V., Ovsyannikova, M.N., Koverzanova, E.V., Makarov, G.G., Usmanov, R.A., and Gumerov, F.M., *Analitika*, 2017, no. 2, p. 30. <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2017.33.2.30.35>
40. Ramazanov, D. N., Dzhumbe, A., Nekhaev, A. I., Samoilov, V. O., Maximov, A. L., & Egorova, E. V. (2015). *Reaction between glycerol and*

- acetone in the presence of ethylene glycol. Petroleum Chemistry, 55(2), 140–145.* doi:10.1134/s0965544115020152
41. Maximov, A. L., Nekhaev, A. I., & Ramazanov, D. N. (2015). *Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources. Petroleum Chemistry, 55(1), 1–21.* doi:10.1134/s0965544115010107
42. Kowalska-Kuś, J., Held, A., & Nowińska, K. (2020). *A continuous-flow process for the acetalization of crude glycerol with acetone on zeolite catalysts. Chemical Engineering Journal, 401, 126143.* doi:10.1016/j.cej.2020.126143
43. Neamtu C, Stepan E, Plesu V, Bozga G, Tuluc A. Synthesis and Characterization of New Solketal Alkylesters Usable as Diesel Biobased Fuel Additives. Rev. Chim.[internet]. 2019 Apr;70(4):1167-1172. Available from: <https://doi.org/10.37358/RC.19.4.7086>
44. Baiburtli, A. V., Raskil'dina, G. Z., & Zlotskii, S. S. (2017). *Synthesis of ethers and cyclic acetals in the presence of CBV-720 zeolite. Russian Journal of Applied Chemistry, 90(7), 1098–1101.* doi:10.1134/s1070427217070114
45. Castanheiro, J. E., Vital, J., Fonseca, I. M., & Ramos, A. M. (2019). *Glycerol conversion into biofuel additives by acetalization with pentanal over heteropolyacids immobilized on zeolites. Catalysis Today.* doi:10.1016/j.cattod.2019.04.048
46. Appaturi, J. N., Jothi Ramalingam, R., Al-Lohedan, H. A., Khoerunnisa, F., Ling, T. C., & Ng, E.-P. (2020). *Selective synthesis of dioxolane biofuel additive via acetalization of glycerol and furfural enhanced by MCM-41-alanine bifunctional catalyst. Fuel, 119573.* doi:10.1016/j.fuel.2020.119573
47. C.H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.X. Fan, G.Q. Lu, Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 527–549.
48. Poly, S. S., Jamil, M. A. R., Touchy, A. S., Yasumura, S., Siddiki, S. M. A. H., Toyao, T., ... Shimizu, K. (2019). *Acetalization of glycerol with*

- ketones and aldehydes catalyzed by high silica H β zeolite. Molecular Catalysis*, 479, 110608. doi:10.1016/j.mcat.2019.110608
49. Vol'eva, V. B., Belostotskaya, I. S., Komissarova, N. L., Koverzanova, E. V., Kurkovskaya, L. N., Usmanov, R. A., & Gumerov, F. M. (2015). *Synthesis of biodiesel without formation of free glycerol. Russian Journal of Organic Chemistry*, 51(7), 915–917. doi:10.1134/s1070428015070039
50. Kalita, T., Rao Manne, S., & Mandal, B. (2020). *Ethyl-2-cyano-2-(2-nitrophenylsulfonyloximino)acetate (ortho - NosylOXY) Mediated Acetalization and Thioacetalization of Aldehydes. ChemistrySelect*, 5(39), 12298–12301. doi:10.1002/slct.202003078
51. Augustine, J. K., Bombrun, A., Ramappa, B., & Boodappa, C. (2012). *An efficient one-pot synthesis of coumarins mediated by propylphosphonic anhydride (T3P) via the Perkin condensation. Tetrahedron Letters*, 53(33), 4422–4425. doi:10.1016/j.tetlet.2012.06.037
52. Dong, D., Ouyang, Y., Yu, H., Liu, Q., Liu, J., Wang, M., & Zhu, J. (2005). *Chemoselective Thioacetalization in Water: 3-(1,3-Dithian-2-ylidene)pentane- 2,4-dione as an Odorless, Efficient, and Practical Thioacetalization Reagent. The Journal of Organic Chemistry*, 70(11), 4535–4537. doi:10.1021/jo050271y
53. Samoilov, V., Ni, D., Goncharova, A., Zarezin, D., Kniazeva, M., Ladesov, A., ... Maximov, A. (2020). *Bio-Based Solvents and Gasoline Components from Renewable 2,3-Butanediol and 1,2-Propanediol: Synthesis and Characterization. Molecules*, 25(7), 1723. doi:10.3390/molecules25071723
54. Da Silva Ferreira, A. C., Barbe, J.-C., & Bertrand, A. (2002). *Heterocyclic Acetals from Glycerol and Acetaldehyde in Port Wines: Evolution with Aging. Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(9), 2560–2564. doi:10.1021/jf011391j
55. Karimov, R. R., Tan, D. S., & Gin, D. Y. (2018). *Synthesis of the hexacyclic triterpene core of the jujuboside saponins via tandem Wolff*

- rearrangement–intramolecular ketene hetero-Diels–Alder reaction. Tetrahedron, 74(26), 3370–3383. doi:10.1016/j.tet.2018.04.051*
56. Wu, F., Wang, L., Ji, Y., Zou, G., Shen, H., Nicewicz, D. A., ... Huang, Y. (2020). *Direct Synthesis of Bicyclic Acetals via Visible Light Catalysis. iScience, 23(8), 101395. doi:10.1016/j.isci.2020.101395*
57. Tobiasz, P., Poterała, M., Jaśkowska, E., & Krawczyk, H. (2018). *Synthesis and investigation of new cyclic molecules using the stilbene scaffold. RSC Advances, 8(54), 30678–30682. doi:10.1039/c8ra04249g*
58. Raskil'dina, G. Z., Borisova, Y. G., & Zlotskii, S. S. (2018). *Condensation of 1,2,4-Butanetriol with Carbonyl Compounds and Reactions of Hydroxyalkyl-1,3-dioxacyclanes. Russian Journal of General Chemistry, 88(8), 1601–1605. doi:10.1134/s107036321808008x*
59. Fu, Y., Ye, F., Li, Y., Gao, S., & Zhao, L.-X. (2013). *Microwave-Assisted Synthesis and Crystal Structure of Novel 2-Dichloromethyl-1,3-dioxolanes. HETEROCYCLES, 87(2), 407. doi:10.3987/com-12-12628*
60. Banik, B.K.; Chapa, M.; Marquez, J.; Cardona, M. A remarkable iodine-catalyzed protection of carbonyl compounds. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 2341-2343.
61. Başpınar-Küçük, H.; Yusufoglu, A. Synthesis of New Chiral and Racemic 1,3-Dioxolanes. *J. Heterocycl. Chem.* 2011, doi: 10.1002/jhet.937.
62. Küçük, H. B., Yusufoglu, A., Mataracı, E., & Döşler, S. (2011). *Synthesis and Biological Activity of New 1,3-Dioxolanes as Potential Antibacterial and Antifungal Compounds. Molecules, 16(8), 6806–6815. doi:10.3390/molecules16086806*
63. Genta, M.T.; Villa, C.; Mariani, E.; Loupy, A.; Petit, A.; Rizzetto, R.; Mascarotti, A.; Morini, F.; Ferro, M. Microwave-assisted preparation of cyclic ketals from a cineole ketone as potential cosmetic ingredients: solvent-free synthesis, odour evaluation, in vitro cytotoxicity and antimicrobial assays. *Int. J. Pharm.* 2002, 231, 11-20.

64. Nguyen-Ba, N.; Lee, N.; Chan, L.; Zacharie, B. Synthesis and antiviral activities of N-9-oxypurine 1,3-Dioxolane and 1,3-oxathiolane nucleosides. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2000, 10, 2223-2226.
65. Khaidarov, K. K., & Kimsanov, B. K. (2000). *Synthesis and pharmacological activity of crotonaldehyde-based 1,3-dioxolanes. Pharmaceutical Chemistry Journal*, 34(2), 56–58. doi:10.1007/bf02524358
66. Özkanlı, F., Güney, A., Çalış, Ü., & Uzbay, T. (2011). *Synthesis and Anticonvulsant Activity of Some New Dioxolane Derivatives. Arzneimittelforschung*, 53(11), 758–762. doi:10.1055/s-0031-1299825
67. Utech, T., Köhler, J., & Wünsch, B. (2011). *Synthesis of 4-(aminoalkyl) substituted 1,3-dioxanes as potent NMDA and σ receptor antagonists. European Journal of Medicinal Chemistry*, 46(6), 2157–2169. doi:10.1016/j.ejmech.2011.02.070
68. A. Banerjee, D. Schepmann, B. Wünsch, *Bioorg. Med. Chem.* 18 (2010) 4095e4102.
69. Higuchi, M., Kanazawa, A., & Aoshima, S. (2019). *Tandem Unzipping and Scrambling Reactions for the Synthesis of Alternating Copolymers by the Cationic Ring-Opening Copolymerization of a Cyclic Acetal and a Cyclic Ester. ACS Macro Letters*, 77–83. doi:10.1021/acsmacrolett.9b00874
70. Samoilov, V. O., Ni, D. S., & Maximov, A. L. (2018). *Transacetalization of Solketal: A Greener Route to Bioglycerol-Based Speciality Chemicals. ChemistrySelect*, 3(33), 9759–9766. doi:10.1002/slct.201802135
71. E. García, M. Laca, E. Pe, A. Garrido, J. Peinado, *Energy & Fuels* 2008, 22, 4274–4280.
72. Battisti, U., Sorbi, C., Franchini, S., Tait, A., & Brasili, L. (2014). *Transacetalization of Acetals with Butane-1,2,4-triol Using Cobalt(II) Chloride and Chlorotrimethylsilane. Synthesis*, 46(07), 943–946. doi:10.1055/s-0033-1340662

73. Chen, S., Zhang, F., Yang, M., Li, X., Liang, H., Qiao, Y., ... Fan, W. (2016). *A simple strategy towards the preparation of a highly active bifunctionalized catalyst for the deacetalization reaction. Applied Catalysis A: General*, 513, 47–52. doi:10.1016/j.apcata.2015.12.036
74. Cayley, A. N., Cox, R. J., Ménard-Moyon, C., Schmidt, J. P., & Taylor, R. J. K. (2007). *Deacetalisation–bicyclisation routes to novel polycyclic heterocycles using stannous chloride dihydrate. Tetrahedron Letters*, 48(37), 6556–6560. doi:10.1016/j.tetlet.2007.07.018
75. Bailey, W. F., Zarcone, L. M. J., & Rivera, A. D. (1995). *Selective Protection of 1,2- and 1,3-Diols via Acylative Cleavage of Cyclic Formals. The Journal of Organic Chemistry*, 60(8), 2532–2536. doi:10.1021/jo00113a037
76. Bull, S. D.; Davies, S. G.; Fenton, G.; Mulvaney, A. W.; Prasad, R. S.; Smith, A. D., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1*, 2000, (22), 3765-3774.
77. A. A. Bogomazova, N. N. Mikhailova, S. S. Zlotskiy, *Sovre mennaya khimiya tsiklicheskikh atsetaley: Poluchenie. Reaktsii. Svoystva* [Modern Chemistry of Acetals. Synthesis. Reactions. Properties], Lambert Academic Publishing, Saarbrucken, 2012, 96 pp. (in Russian).
78. Y. Xu, Q. Lian, A. V. Pontsler, T. M. McIntyre, G. D. Prestwich, *Tetrahedron*, 2004, 60, 43.
79. Raskildina, G. Z., Valiev, V. F., Sultanova, R. M., & Zlotsky, S. S. (2015). *Synthesis, structure, and transformations of cyclic glycerol formals. Russian Chemical Bulletin*, 64(9), 2095–2099. doi:10.1007/s11172-015-1123-z
80. G. Z. Raskil'dina, V. F. Valiev, R. M. Sultanova, S. S. Zlotskii, *Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)*, 2015, 88, 1599 [*Zh. Prikl. Khim.*, 2015, 88, 1414].
81. Михайлова, Н.Н. Синтез, дигалогенкарбенирование неопределённых 1,3-диоксациклоалканов и некоторые превращения полученных соединений: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / Михайлова Наталья Николаевна. – Уфа, 2009. – 133 с.

82. Мунасыпов, Д.Н. Получение и кислотнокатализируемое расщепление 2-дигалогенметил-1,3-диоксациклоалканов с использованием микроволнового излучения: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / Мунасыпов Денис Наилевич. – Уфа, 2007. – 111 с.
83. Валиев, В.Ф. Синтез полифункциональных вицинальных гликолей / В. Ф. Валиев, Г. З. Раскильдина, Т. П. Мудрик, А. А. Богомазова, С. С. Злотский // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21. – № 3. – С. 25–27.
84. Валиев, В.Ф. Производные спиртов и аминов, содержащих циклопропановый и циклоацетальный фрагмент / В. Ф. Валиев, Е. А. Яковенко, Ю. И. Булатова, М. С. Миракян, Ю. Г. Борисова, Н. Н. Михайлова, Г. З. Раскильдина // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23. – № 4. – С. 94–98.
85. Богомазова, А.А. Современная химия циклических ацеталей. Получение. Реакции. Свойства / А. А. Богомазова, Н. Н. Михайлова, С. С. Злотский. – Saarbrücken, Germany
86. Raskildina, G. Z., Borisova, Y. G., Dzhumaev, S. S., & Zlotsky, S. S. (2019). *Synthesis of Cyclic Derivatives of Carbonyl Compounds of Furan Series. Russian Journal of General Chemistry, 89(12), 2341–2344.* doi:10.1134/s1070363219120028
87. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Кузьмина У.Ш., Злотский С.С. *Биологическая активность некоторых гетероциклических соединений на основе ацеталей полиолов и их производных. Химико-фармацевтический журнал.* Т.54. № 9. 2020
88. Раскильдина Г.З., Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Спирихин Л.В., Злотский С.С. Синтез и реакции формалей полиолов // Журнал общей химии. - 2020. - Т. 90, № 1. - С. 3-9. DOI: 10.31857/S0044460X20010011
89. Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Шавшукова С.Ю., Раскильдина Г.З. Синтез сложных эфиров на основе ацеталей глицерина и формалей этриола. *Башкирский химический журнал.* 2019. Т. 26. № 2. С. 25-29.

90. Валиев В.Ф. Синтез и превращения оксиметил- и хлорметил-1,3-диоксациклоалканов и гем-дихлорциклопропанов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Валиев Вадим Фирдавирович – Уфа, 2017. – 144 с.
91. Kuznetsova T.S., Yashin N.V. Chemistry of cyclopropane compounds. *Overview. Ufa. Publishing house «Gilem»*; 2012; p. 31-71.
92. Kolesov S.V., Vorob'eva A.I., Muslukhov R.R., Spirikhin L.V., Zlotskii S.S., Khamidullina A.R. *The structure of homopolymers of vinyl-gem-dichlorocyclopropanes. Doklady Chemistry*. 2008; T. 418. № 1; p. 15-16. DOI: [10.1134/S0012500808010059](https://doi.org/10.1134/S0012500808010059).
93. Amrutha P. Thankachan, K. S. Sindhu, K. Keerthi Krishnan and Gopinathan Anilkumar. *Recent advances in the syntheses, transformations and applications of 1,1-dihalocyclopropanes. Org. Biomol. Chem.* 2015; V. 13; p. 8780. DOI: [10.1039/C5OB01088H](https://doi.org/10.1039/C5OB01088H).
94. Arbuzova T.V., Khamidullina A.R., Zlotsky S.S. *Syntheses based on vinyl-gem.-dichlorocyclopropanes. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2007; T. 50; № 6; С. 15.
95. Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Zlotskii S.S. *Dichlorocarbeneation of conjugated diene hydrocarbons. Pet. Chem.* 2017; 57; p. 278–283. DOI: [10.1134/S0965544117020219](https://doi.org/10.1134/S0965544117020219).
96. Brusentsova E.A., Zlotskii S.S., Kutepov B.I., Khazipova A.N. *Relative activity of alkenyl-gem-dichlorocyclopropanes in the reactions of hydrogenation and alkylation. Russian Journal of Applied Chemistry*. 2009; 82(6); P. 1029–1032. DOI: [10.1134/s1070427209060196](https://doi.org/10.1134/s1070427209060196).
97. Raskil'dina G.Z., Borisova Y.G., Davletshin A.R. et al. *Catalytic Isomerization of substituted vinylcyclopropanes. Doklady Chemistry*. 2019; 487; p. 192–194. DOI: [10.1134/S0012500819070115](https://doi.org/10.1134/S0012500819070115).
98. Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J., Lindner F. (2008). Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chem.*, 10, 13-30.
99. Yakovenko Eu.A., Raskil'dina G.Z., Mryasova L.M., Zlotsky S.S. (2019). Synthesis and herbicidal activity of some esters and amides that include

- saturated oxygen-containing heterocycles. *Chemistry and Technology of Organic Substances*, 3(11), 4-11.
100. Sakhabutdinova G.N., Raskil'dina G.Z., Meshcheryakova S.A., Shumadalova A.V., Bortsova Yu.L., Kuzmina U.Sh., Zlotsky S.S., Sultanova R.M. (2020). Antioxidant and cytotoxic activity of a series of O- and S-containing macrocycles. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 63(3), 82-88.
101. Nguyen-Ba N., Lee N., Chan L., Zacharie B. (2000). Synthesis and antiviral activities of *N*-9-oxypurine 1,3-dioxolane and 1,3-oxathiolane nucleosides. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 10, 2223-2226, DOI: 10.1016/S0960-894X(00)00452-2.
102. Raskil'dina G.Z., Sakhabutdinova G.N., Purygin P.P., Bondareva N.A., Borisova Yu.G., Zlotsky S.S. (2021). Anticoagulant and antiaggregatory activities of a series of substituted 1,3-dioxacycloalkanes and *O*-, *S*-containing macrocycles. *Бутлеровские сообщения*, 65(1), 53-58, ROI: jbc-01/21-65-1-53.
103. Zapata-Sudo G., Pontes L.B., Gabriel D., Mendes T.C.F., Ribeiro N.M., Pinto A.C., Trachez M.M., Sudo R.T. (2007). Sedative-hypnotic profile of novel isatin ketals. *Pharmacol. Biochem. Behav.*, 86, 678–685, DOI: 10.1016/j.pbb.2007.02.013.
104. Ovsyannikova M.N., Vol'eva V.B., Belostotskaya I.S. Antibacterial activity of substituted 1,3-dioxolanes. *Pharm Chem.*, 2013, 47, 142-145, DOI: 10.1007/s11094-013-0913-6.
105. Dzhumaev Sh.Sh. Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis and reactions of cis-2,3-disubstitutedgem-dichlorocyclopropane. *Chemistry and Technology of Organic Substances*, 2020, 3(15), 4-11 (in Rus.).
106. Mohammed H. Kailania, Amal G. Al-Bakrib, Haitham Saadeha, Yusuf M. Al-Hiari (2012). Preparation and antimicrobial screening of novel 2,2-dichlorocyclopropane–cis-dicarbamates and comparison to their alkane

and cis-alkene analogs. *Jordan Journal of Chemistry*, 7(3), 239, DOI: 10.47014/7.3.204.

107. Blinnikova Z.K., Golding I.R., Tsyurupa M.P., Fomkin A.A., Pulin A.L., Davankov V.A. Hypercrosslinked polycondensation networks: copolymers of p-xylylene dichloride. *Polymer Science, Series B*, 2018, 60(1), 91-98, DOI:10.1134/s1560090418010013.
108. Tsyurupa, M., Davankov V. (2002). Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials. *Reactive and Functional Polymers*, 53(2-3), 193-203, DOI:10.1016/s1381-5148(02)00173-6.
109. Ramazanov D.N., Dzhumbe A., Nekhaev A.I., Samoilo V.O., Maximov A.L., Egorova E.V. Reaction between glycerol and acetone in the presence of ethylene glycol. *Petroleum Chemistry*, 2015, 55(2), 140-145. DOI:10.1134/s0965544115020152.
110. Raskil'dina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. Selective functionalization of the primary hydroxy group in triols. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, 88(10), 1414-1419.
111. Raskil'dina G.Z., Kuz'mina U.S., Borisova Y.G., Zlotskii S.S. Biological activity of some heterocyclic compounds based on polyol acetals and their derivatives. *Pharm Chem*, 2020, 54, 909-913, DOI: 10.1007/s11094-020-02295-8.

Фехристи интишороти илмии довталаб дар мавзуи диссертатсия

1) *Рӯйхати мақолаҳое, ки дар маҷаллаҳои илмӣ ба тавсияи Комиссияи Олии Аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон нашр шудаанд:*

[1-М]. Шарипов Ф.Н., Синтез 6-фторо-7-метил-2-(7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло [3,2-а] пиримидин-2-илсульфид)- 1,3,4-тиадиазоло [3,2-а] пиримидин-5-она. / Ф.Н. Шарипов, С.И. Раджабов, С.С. Саидов// Паёми Филиали Донишгоҳи давлатии Москва ба номи М.В.Ломоносов дар шаҳри Душанбе. Бахши илмҳои табиӣ. ISSN 2709-6238/ Том 1, №4 (27). Душанбе, 2022. - С. 69-74.

[2-М]. Шарипов Ф.Н., Модификация диглитсерол бо атсеталҳо, кеталҳои ди- ва полиолҳо/ Ф.Н. Шарипов, С.И. Раджабзода, М.С. Икромов// Паёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон. Бахши илмҳои табиӣ. ISSN 2413-452X/ №3. Душанбе, 2024. - С. 120-129.

[3-М]. Шарипов Ф.Н., Синтез некоторых ди- и триэфиров глицерола. / Ф.Н. Шарипов, С.И. Раджабов, М.С. Икромов // Паёми Филиали Донишгоҳи давлатии Москва ба номи М.В.Ломоносов дар шаҳри Душанбе. Бахши илмҳои табиӣ. ISSN 2709-6238/,№3 (41). Душанбе, 2024. - С. 69-74.

[4-М]. Шарипов Ф.Н., Модификация дихлоросиклопропанҳо ва диглитсерол/Ф.Н. Шарипов, М.С. Икромов Р.А. Олимзода, С.И. Раджабзода// Паёми Донишгоҳи давлатии Данғара. Бахши илмҳои табиӣ. ISSN 2410-4221, №2 (28). Данғара, 2024. -С. 108-120.

Нахустпатент:

[5-М]. Раджабзода С.И., Шарипов Ф.Н., Исмоилзода С.С., Аловиддинзода Р.А., Саидова Ш.И. 1,5-дифенил-3,7 диметиленпергидрооксини дорои фаъолияти зиддибактериявӣ. Заявка №2301782, на изобретение выдан малый патент 1272ТJ. СБП (2021): С07D203/02; А31Р 1/04, зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республикӣ Таджикистан 17 январӣ 2023 г. -Душанбе, 2023.

2) Маводи конференсияҳои байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ

[6-М]. Шарипов Ф.Н., Синтез 1-0-(γ -аминобутирил) глицерина и 1.2.-ди-0-(γ -аминобутирил) глицерина. /С.С. Исмоилзода., Ф.Н. Шарипов., С.И. Раджабов// Паёми Донишгоҳи омӯзгорӣ. ISSN 2707-9996/ №1 (10-11). Душанбе, 2021. - С. 309-315.

[7-М]. Шарипов, Ф.Н. Конденсация эпихлоргидрина и дихлоргидринглицерина с третбутилоксипроизводными аминокислот/ Ф.Н. Шарипов, С.И. Раджабов, С.С.Исмоилзода// Маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-амалӣ бахшида ба Даҳсолаи байналмилалии амал «Об барои рушди устувор, солҳои 2018-2028», «80-солагии ёдбуди Юсуфов

Тилло Юсуфович» дар мавзӯи «Синтези ҳосилаҳои нави глитсеринии аз ҷиҳати биологӣ ғайр дар асоси аминокислотаҳо, пептидҳо ва фуллерен C₆₀» (28-29 июни соли 2018). Душанбе, 2018. – С.114-120.

[8-М]. Шарипов Ф.Н. Синтез ва боҳамтаъсиркунии α,γ -дихлоргидринглитсерин бо карбобензоксиптриптофан/ Ф.Н. Шарипов, С.И. Раҷабов, С.Х. Одинаев// Маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-назариявӣ ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба Даҳсолаи байналмилалӣ амал «Об барои рушди устувор, солҳои 2018-2028», «Соли рушди сайёҳӣ ва хунарҳои мардумӣ», «140-солагии Қаҳрамони Тоҷикистон Садриддин Айнӣ» ва «70-солагии ДМТ». Душанбе, 2019. – С.118-120.

[9-М]. Шарипов, Ф.Н. Синтез ва таҳқиқи трипептиди-1-фенилаланил-1-тирозил-3,4-диоксифенилаланин бо α -монохлоргидрини глитсерин/ Ф.Н. Шарипов, С.И. Раҷабов, С.Х. Одинаев // Маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-назариявӣ ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба Даҳсолаи байналмилалӣ амал «Об барои рушди устувор, солҳои 2018-2028», «Соли рушди сайёҳӣ ва хунарҳои мардумӣ», «140-солагии Қаҳрамони Тоҷикистон Садриддин Айнӣ» ва «70-солагии ДМТ». Душанбе, 2019. – С.126-128.

[10-М]. Шарипов, Ф.Н. Синтез и изучение 1,3-диэфиров глитсерина / Раджабов С.И, Ф.Н. Шарипов, Дж Обидов, Р.А.Олимов // Сборник статей республиканской научно-теоритической конференции на тему «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан». Душанбе, 12-14 сентября 2020г. - С.208-213

[11-М]. Шарипов, Ф.Н. Влияние метиловых эфиров ароматических и гетероциклических аминокислот на рост и развитие некоторых растений/ Ф.Н. Шарипов , С.И. Раджабов, М.Б. Каримзода, Л.Г.Мухторов, Е.В. Иванова, Ю.М. Атрощенко// Маҷмӯи мақолаҳои конференсияи панҷуми илмӣ-байналмилалӣ дар мавзӯи “Масъалаҳои химияи физикӣ ва координатсионӣ” бахшида ба гиромидошти хотираи докторони илмҳои химия, профессорон Ҳомид Муҳсинович Якубов ва

Зухуриддин Нуриддинович Юсуфов (15-16-уми ноябри соли 2021).
Душанбе, 2021. -С. 215-219.

[12-М]. Шарипов Ф.Н. Исследование процессов конденсации эпихлоргидрина и α -монохлоргидрина глицерина с N-производными аминокислот. / С.И. Раджабов, Р.А. Мустафакулова, Ф.Н. Шарипов, С.С. Исмоилзода., М.С. Икромов// Материалы международной конференции инновационные подходы к развитию образовательно-производственного кластера в нефтегазовой отрасли Ташкент, Узбекистан-2022. -С. 221-222.

[13-М]. Шарипов Ф.Н. Эффективный гетерогенно-каталитический способ синтеза хинолинов в присутствии цеолитов /А.В. Байбуртли, Ф.Н. Шарипов, Д.Р. Махмутова, Н.Г. Григорьева// Сборник материалов XIV международных научных надировских чтений “Яркие пример преемственности научных традиций и верности профессии”, посвященных 90-летию Академика НАН РК, выдающемуся ученикому, основателю научной школы нефехимии Казахстана Надирову Надиру Каримовичу, (25 февраля 2022г) Казахстан, 2022. – С.160-163.

[14-М]. Шарипов Ф.Н. Исследование смазывающей способности сложного эфира малеиновой кислоты / Ф.Н. Шарипов, С.С. Исмоилзода, Г.Н. Сахабутдинова, В.А. Войнов, М.Х. Шарифов // маводи конференсияи чумхуриявии илмию назариявии хайати устодону кормандони ИИТ ДМТ бахшида ба “75-солагии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон”, “115-солагии академик Бобочон Ғафуров”, “Соли 2023-Соли забони русӣ” ва “Соли 2025- Соли байналмиллалии ҳифзи пирахҳо” (20-27 апрели соли 2023); Душанбе, 2023. -С. 213-218.

[15-М]. Шарипов Ф.Н. Способ получения 1,5-дифенил-3,7-диметиленпергидроцин, обладающий антибактериальной активностью. / Ф.Н. Шарипов, С.И.Раджабзода, С.С.Исмоилзода//Маводи III конференсияи илмӣ-амалии олимони чавони ДМТ, бахшида ба «Рӯзи чавонони Тоҷикистон»- 23 май ва «Бистсолаи омӯзиш ва рушди фанҳои

табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар илму маориф» (Солҳои 2020-2040). Душанбе, 2023. - С. 52-57.

[16-М]. Шарипов Ф.Н. Реакция конденсации некоторых производных глицерина с аминомасляной кислотой // С.И.Раджабзода, А.А. Гулов, Ф.Н. Шарипов, Конференсияи VI илмии байналмилалӣ: "Масъалаҳои химияи физикӣ ва координатсионӣ", бахшида "Бистсолаи омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф" (солҳои 2020-2040), 90-солагии доктори илмҳои химия, профессор Хомид Муҳсинович Якубов, ғиромидошти хотираи доктори илмҳои химия, профессор Зухуриддин Нуриддинович Юсуфов, 75-солагӣ ва 53-солагии фаъолияти илмӣ-таълимӣ доктори илмҳои химия, профессор Раҳимова Мубаширхон (15-16 майи соли 2024). Душанбе, 2024. - С. 336

[17-М]. Шарипов, Ф.Н. Синтез ва модификасияи дихлоросиклопропанҳои диглитсерол/ Ф.Н. Шарипов, С.И. Раҷабзода, С.Х.// Маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ илмию назариявӣ ҳайати устодону кормандони ИИТ ДМТ бахшида ба «30-юмин солгарди қабули Конституцияи Ҷумҳурии Тоҷикистон» ва «Соли маърифати ҳуқуқӣ» Душанбе, 2024. -С. 49-53.

[18-М]. Шарипов, Ф.Н. Синтези атсеталҳо, кеталҳои ди-, полиолҳо ва модификасияи онҳо/ Ф.Н. Шарипов, С.И. Раҷабзода, С.И.// Маводи конференсияи байналмилалӣ дар мавзӯи «Рушди самтҳои нав дар илм: вазъи кунунӣ ва дурнамои он» бахшида ба 20-солагии таъсисёбии Институти илмию таҳқиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон Душанбе, 2024. - С. 54-58.

[19-М]. Шарипов, Ф.Н. Синтез ва модификасияи дихлоросиклопропанҳои диглитсерол / Ф.Н. Шарипов, С.И. Раҷабзода, С.И. Икромов М.С. // маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ илмию назариявӣ ҳайати устодону кормандони ИИТ ДМТ бахшида ба «30-юмин солгарди қабули Конституцияи Ҷумҳурии Тоҷикистон» ва «Соли маърифати ҳуқуқӣ» Душанбе, 2024. – С. 196-200.

ЗАМИМАҶО

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Шарипов Ф.Н.

муаллифи ихтирои *1,5-дифенил-3,7-диметиленпергидрооксини
дорои фаъолияти зиддибактериявӣ*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 1380 дода шудааст.

Дорандаи Рачабзода С.И., Шарипов Ф.Н., Исмоилзода С.С.,
нахустпатент Аловиддинзода Р.А., Саидова Ш.И.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Рачабзода С.И., Исмоилзода С.С., Аловиддинзода Р.А.,
Саидова Ш.И.

Аввалияти ихтироъ 17.01.2023

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 17.01.2023

Аризаи № 2301782

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

5 март с. 2023 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент

этибор дорад аз 17 январӣ с. 2023 то 17 январӣ с. 2033

Ин шаҳодатнома хангоми амали гардонидани ҳукуку
имтиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузори
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Исмоилзода М.

