

ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ ЧИРЧИК ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА  
ИНСТИТУТИ ХУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.03/30.09.2020.К.82.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ  
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

---

АБСАЛИМОВА ГУЛНОЗА МАМАТКУЛОВНА

БИС-НАФТОКСИ КАРБАМАТЛАР ХОСИЛАЛАРИ СИНТЕЗИ ВА  
УЛАРНИНГ КИМЁВИЙ УЗГАРИШЛАРИ

02.00.03–Органик кимё

КИМЁ ФАИЛАРИ БУВИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Чирчиқ – 2021

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси  
авторферати мундарижаси

Отглавление авторферата диссертации доктора философии (PhD)  
по химическим наукам

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

Абсалямова Гулноза Маматкуловна  
Бис-нафтоксен карбаматлар ҳосиллари синтези ва уларнинг кимёвий  
ўзгаришлари ..... 3

Абсалямова Гулноза Маматкуловна  
Синтез и химическое превращение производных бис-нафтокса  
карбаматов ..... 21

Abzalayamova Gulnoza Mamatkulovna  
Synthesis and chemical transformation derivatives of bis-naphthoxy  
carbamate..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати  
Список опубликованных работ  
List of published works ..... 42

ТОШКЕНТ ВЕЛОЯТИ ЧИРЧИК ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА  
ИНИСТИТУТИ ХУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.03/30.09.2020.К.82.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ  
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНИСТИТУТИ

АБСАЛЯМОВА ГУЛНОЗА МАМАТКУЛОВНА

БИС-НАФТОКСЕН КАРБАМАТЛАР ҲОСИЛАЛАРИ СИНТЕЗИ ВА  
УЛАРИНИ КИМӨВИЙ ӨЗГАРИШЛАРИ

02.00.03-Органик кимё

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРФЕРАТИ







«Республикамизда 2019-2021 йилларда фармацевтика соҳасини жадал ривожлантиришнинг келими чора тadbирлари тўғрисида»ги, 2020 йил 12 августдаги ПК-4805-сонли «Кимё ва биология йўналишларида улуғсиз таълим сифатини ва ям-фан натижаларинини ошириш чора-таdbирлари тўғрисида»ги фармонлари ва қарорлари, ҳамда мажбур фақолига тегишли бошқа меърий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган кўрсаткичларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилган.

**Тадқиқотнинг Республика фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларида мослиги.** Мажбур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг УП «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Мумкиннинг ўрнини таъинлаш даражаси.** Карбамат ва бискарбамитлар, уларнинг ҳосиллари асосида санаотда, кичик ҳўжалиқда биологик фаол препаратлар олинига ҳам-ашё, кўпинча маҳсулотлар сифатини фойдаланиш бўйича кен доирада ялмий тадқиқотлар олиб боришган. Бис карбаматлар ва улар асосида олинадиган ҳосилларини синтез қилиш, мақсадли қўлиши ва яшлаб чиқариш бўйича A.W.Hofman, A.Zschocke, U.Takahashi, T.Takemasa, V.Selimer, O.Ozakin, C.G.Энтелес, O.B.Нестров, H.H.Мельников, В.П.Черныс, И.С.Грищенко, С.Ю.Вязьмина, Д.Л.Рахманкулов, К.Б.Ержанов, К.А.Коряев, В.В.Мочалов, А.Г.Махсумов, X.M.Шохиждоғтов, В.У.Урақов, И.С.Ортиков, С.Э.Нурмонов ва бошқалар ишманат, диссертациялар асосида алифатик, ароматик, гетероциклик, карбамат, мочецина ҳосилларини гетероциклик биримаклари, сульфониал мочециналар, триазинлар, уларнинг гетероциклик анилогларини юкори унум билан синтез қилиш, улар асосида янги турдаги биостимулятор, бўёқлар, ингибиторлар, гербицидлар ва дори воситалари яратиш, санаотда яшлаб чиқаришга самовали унум қўлишганлар.

Нафтол, азо-нафтолларни иккиланганлар билан катализаторлар ёрдамида бис-нафтокси карбаматлар синтез қилиш улар асосида янги турдаги биостимулятор, бўёқ, ингибитор ва дори воситаларни яратишга олиб келади.

**Диссертация мавзусининг асосидаги бажарилган ялмий таълим муассасасининг ялмий-тадқиқот режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институти ялмий тадқиқот ишлари режаларининг ОТ-А.12-53 рақамли «Кимё ва тўқамачилик соҳасида қўлиниладиган аллилазобиримаклар асосида бўёқ моддалар олишнинг янги самарали технологиясини яшлаб чиқиш» мақсудидаги ялмий лойиҳаси доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади бис-нафтокси карбаматларни янги ҳосиллари синтезини ва кимёвий ўзгаришларини амалга ошириш, уларнинг физик-кимёвий ҳосиллари, шунингдек биологик фақолигини аниқлашдан иборат.**

**Тадқиқотнинг вазафалари:**

техсаметилсндиэозианат, тетраметилсндиэозианат билан нафтол-1, нафтол-2, и-фенил-азо-нафтол реакциалари асосида бис-карбаматларни янги ҳосилларини синтез қилиш ва уларнинг юкори унум билан чиқариш ҳарорат, вақт ва эритувчиларнинг таъбирини таъинлаш.

бис-карбаматларни олинишида реакцияга қарийлаётган тексаметилсндиэозианат билан нафтоллар ва уларнинг ҳосилларини ўзаро таъбирлашувини аниқлаш мақсудида таъбирини яратиш;

олинган N,N'-тексаметилсн, тетраметилсн бис-[(нафтокси)-карбаматлар]нинг ҳосиллари асосида уларни: N,N'-динитроэолиш, N,N'-диметаллаш, N,N'-диэолилаш, N,N'-диэолилаш реакциаларини олиб бориш; N,N'-тексаметилсн бис-[(нафтокси)-карбаматлар]нинг таркиби, қозалиги ва турмушини ялмивий физик-кимёвий тадқиқот усулларини ялмивий таъбирини

N,N'-тексаметилсн бис-[(нафтокси)-карбаматлар]нинг ҳосилларини синтез қилиш технологиясини яшлаб чиқариш; олишган бис-[(нафтокси)-карбаматлар]лар ҳосилларини орасида юкори фақолига та бўлган биостимуляторларни аниқлаш қўлиш;

олинган бис-[(нафтокси)-карбаматлар] ҳосиллари орасида метиллар биокоррекциясини таъбирини юкори самарали ингибиторларни аниқлаш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида нафтол-1, нафтол-2, и-фенил-азо-нафтол-1, тексаметилсндиэозианат, тетраметилсндиэозианат, метилэолиш, бензилэолиш, изопропилэолиш, кўригувчилар ва эритувчилар.

**Тадқиқотнинг предмети** кимёвий ўзгаришлар, нуклеофил биримини, динитроэолиш, диэолилаш, диэолилаш, диэолилаш, олишган миҳурлотларни физик-кимёвий ва биологик фақолигини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Тадқиқотлар жараёнда органик синтез, спектротомия (ИК, УВ-), хроматография (ЮКХ, ЮХ) усуллари, масс-спектрометрия, элемент таҳлили, кимёвий-кимёвий ҳисоблашлар (Hansch-Fock (HF)) классик кимёвий усуллар реакциаларни фойдаланишган.

**Тадқиқотнинг ялмий натижаси** қўлиниладиган иборат:

ялм бис-[(нафтокси)-карбаматлар], тетраметилсндиэозианатлар билан нафтол-1, нафтол-2, и-фенил-азо-нафтоллар реакциаси асосида бис-карбаматларни янги ҳосиллари олишган;

реакцияни олиб боришнинг муқоим шароитлари, нафтол ва и-фенил-азо-нафтолларни нуклеофил биримини реакциаси қозалиқларни яратишган;

бис-карбаматларни NaNO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>ONa, CH<sub>3</sub>I, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-I ва Ca(OCl)<sub>2</sub> лар билан реакциасида, N-H гуруҳидаги «Н» фаол бўлганлиги учун олиш ва юкори унум билан чиқариш аниқланган.

бис-[(нафтокси)-карбаматлар] ҳосилларидан N,N'-тексаметилсн бис-[(нафтокси)-карбаматлар]нинг биологик фақолига эги эклиги аниқланган.

**Тадқиқотнинг ялмий натижаси** қўлиниладиган иборат:

техсаметилсн, тетраметилсндиэозианатларни нафтоллар билан электрофил ва нуклеофил аниқлиниш, биримини реакциалари натижасида юкори унум билан синтез қилиш усуллари аниқланган;

N,N'-тексаметилсн бис-[(нафтокси)-карбаматлар]нинг ҳосилларини олишнинг чиқариш таъбирини яшлаб чиқариш.

олинган бис-[(нафтокси)-карбаматлар] ҳосиллари орасида юкори фақолига эга бўлган ингибиторларни санаотда қўлинишга таъбирини яширган.



синтез қилинган бис-карбаматларнинг янги ҳосилдорларининг кишлоқ хўжалигида ўсимликларни ўсиши ва ривожланишининг фазол бошиқарувчи биостимуляторлик хоссаҳари аниқланган.

Синтез қилинган  $N,N'$ -гексаметилен-бис-[(нафтхоксен-1, -2)-карбамат]дан металл конструкторлар биокоррозиясига қарши ингибитор сифатида фойдаланилган.

Талоккот натижаларининг шимчаланлиги ялмий тадқиқот ишларида лимоний ИҚ-спектроскопия, УВ-спектроскопия, элемент анализ, квант-кимёвий ҳисоблаш, ЮКХ, биологик ва бошқа тадқиқот усулларидан олинган натижалар асосида янгиликлар тарҳда таҳлил қилинган.

Талоккот натижаларининг ялмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг ялмий аҳамияти бис-нафтхоксен карбаматларини синтез қилиш жараёни боришида эригувчиларнинг роли, электрофил ва нуклеофил бирлиши ўрни алмашиши, ҳамда реакцияда тузилган гуруҳини электрон булуғлар юқори эҳтиш ва жойлашувчи ҳамда реагентлар билан реакциялари миқдорли амалга оширилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти, синтез қилинган бис-нафтхоксен карбаматлар (ғўза, помидор, бодринг ва бошқ.) ўсимликларнинг эрта етилиши, ялдининг боҳуватлигини оширишга ҳамда кучли биостимулятор фазолниққа эга моддалар эканлиги, ундан ташқари санъатда металл конструкторлар ва жиҳозларда коррозияни ҳосил бўлишини олдини олиш яъни коррозияларни миқдорини кампайтурвчи самарадор ингибиторлар яратилганлиги ва уларнинг қўлланилиши, гексаметилен бис-нафтхоксен карбаматлар асосида истиқболли препаратларнинг янги турларни яратишга хизмат қилиши билан изоҳланади.

Тадқиқотнинг жорий қилинганлиги: бис-карбаматлар ва уларни ҳосилдорларининг самарали синтез усуллари ва молификациялари буйича олинган ялмий натижалар асосида:

синтез қилинган  $N,N'$ -гексаметилен-бис-[(нафтхоксен-1)-карбамат] Самарқанд вилояти Пастдаргом тумани, Окдербў тумани, Каттақўрғон туманилари фермер хўжалиқлари ташируфотидаги ғўза майдонларида амалдаги уруғлик чигитига биостимулятор сифатида жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2020 йил 21 октябрь 02.025-3934-сон маълумотномаси). Натижадан ғўза ҳосилдорлигини ошириш имконини берган.

синтез қилинган  $N,N'$ -гексаметилен-бис-[(нафтхоксен-1 ва -2)-карбамат]лари «Навий кон-металлургия комбинатининг дахилит корхонаси амалдаги ингибиторлар сифатида жорий қилинган (навий кон-металлургия комбинатининг давлат корхонасининг 2021 йил 15 январь 02-06-07/578 сон маълумотномаси) Натижада металл коррозиясини камайтириш ва лимон даражасини ялмий конструкторлар биокоррозиясини камайтириш ва лимон даражасини ошириш имконини берган.

Талоккот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 16 та жумладан 9 та халқаро ва 7 та Республикада журналларида

ҳамда халқаро ва Республика ялмий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳофизатини ўтказилган.

Талоккот натижаларининг эълон қилинганлиги. Дилсертация маълумоти буйича жами 24 та ялмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий ағтестация комиссиясининг философа доктори (РФД) дилсертациялари асосий ялмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган ялмий нашрларда 2 та мақола республика, 5 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Дилсертациянинг тузиллиши ва ҳажми. Дилсертация таркиби қирини, 4 боб, хулоса, фойдаланилган адабийётлар руйҳати ва иловаҳаридан иборат. Дилсертациянинг ҳажми 101 бетни ташқил этади.

### ДИСЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЪМУНИ

Қирин қисмида ўтказилган тадқиқотнинг дастурлиги ва шартлиги, мақсади ва вазифалари асосланган, объекти ва предмет таърифланган, Республика фан ва технологияларини ривожлантиришининг усулдор бўлишлариға мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг ялмий ялдини ва ялмий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ялмий ва амалий аҳамияти ёритилган, натижаларининг амалиётга жорий қилиниши, нашр этилган ялмий ишлар ва дилсертация тузиллиши буйича маълумотлар келтирилган.

Дилсертациянинг «Ў.т.ерод сакловчи бирикмалар ва уларни органик синтезда шилатилаш» деб номланган биринчи бобида дунёдаги адабийётларни қарбаматлар маълумотиға таҳлиллар 1991-2020 йиллар ичиде нашр қилинган патентлар, мақолаҳар, халқаро ва Республика миёбисидеги конференциялардаги мақолаҳарини ўрганиб чиқиб таҳлил қилинган. Қарбамат ва бис-карбаматлар соҳаси буйича Ўзбекистонда ялмий ишлар 200 дан ортиқ патентлар, хорижий, Республика миёбисидеги теле мақолаҳарини ташқил қилади. Дунё адабийётлари ичиде моно- ва дилсертациялар жуда кам миқдорда «HO», -SH, HN< ва R-NH<лар билан иш қилинган. Қилинган ишлар орасида спиртлар, феноллар ва бошқалар билан таъширлануви баён этилган. Реакцияларини сувсизлантирилган бис-бис, ацетон, толуол, диоксен, ТГФ, ҳамда триэтиламин асосларни шилтировида ялмий берилган. Ҳарорат 20-80 °С гич, баъзилар ундан ҳам юқорида, қарбаматларни унуви 49-87% ни таъсил этади. Дилсертациялар ва нафттоллар. азо-нафттоллар билан бажарилган ялмий ишлар дараж учрамади бах олин берилмаган, бирок шилтирталар олин мақсадида дилсертациялар ва дилполлар билан қамдан ҳам иш олин берилган.

Дилсертациянинг «Бис нафтхоксен карбаматларини синтез қилиши усуллари» деб номланган иккинчи бобида тадқиқотини олин берини учун зарур қимёвий бирикмалар, нафттол-1 ва нафттол-2 ларнинг дилсертациялар билан ўзаро реакциялари,  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтхоксен)-карбаматлар]ни қимёвий ҳосиллари ва  $N,N'$ -динатрифташ,  $N,N'$ -диэтиллаш,  $N,N'$ -диэтиллаш, фисине-қимёвий ўрганиши усуллари ҳақида маълумотлар



келтирилган. Синтез қилинган бирикмаларнинг ИК-, УВ-спектри ўрганилди. Диссертацциянинг бу бобида ишлатилмайдиган реагентларнинг физик қиммەтвий хиссалари келтирилган. Синтез қилинадиган моддаларнинг лаборатория шароитида олиниш усуллари, шартлилари келтирилган. Синтез қилинган моддаларни элемент анализ ёрдамида ўрганиш натижалари келтирилган.

Диссертацциянинг «Бис нафтокси карбаматлар олиниш ва уларнинг хоссалари» деб номланган ўқиниш бобида  $N,N'$ -дишаметилен бис-[(нафтокси-1)-карбаматлар]нинг хоссаларини чиқардиқли олиш усуллари ҳақиқатли маълумотлар баён қилинган. Нафтоқлар ва унинг хоссалари асосида карбамат, бис-карбаматларни синтез қилишни давом эттириши мубайнида, бис-динизоанилин ё- ва  $\beta$ -нафтол, фенил-нэо-нафтоқлар билан реакциялари ўрганилган. Динизоанилин (I) нафтоқлар (ва азонафтоқлар) (II) билан реакцияларини 1:1-1:2 моль нисбатларида ва 35-40 °C ҳароратда, 3-4 соат давомида олиб борилган.



Реакция натижасида рангсиз, кристалл, сулда эримайдигин, органик қутбл эритувчиларда эрийдиган  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси) карбаматлар] (АГМ-1, АГМ-2) олиниши кўрсатилган.

1-жадвал  
 $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматлар]нинг физик-қиммەтвий таъсифлари

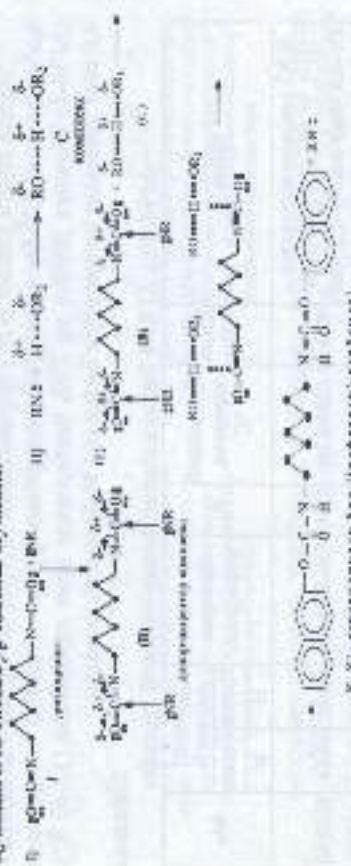
Номи	Узунлиги, %	Суюқла- ниш ҳаро- рати, °C	Re	Элирик формуласи	Элемент анализ,%		Мд
					Хисоб.	Топап	
$N,N'$ -гексаметилен бис- [(нафтокси-1)-карбамат]	97,4	190-191	0,72	$C_{24}H_{18}N_2O_4$	6,14	6,06	454,52
$N,N'$ -гексаметилен бис- [(нафтокси-2)-карбамат]	95,7	182-183	0,64	$C_{24}H_{18}N_2O_4$	6,14	6,01	454,52

Жадвалдан кўриниб турибдики,  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматлар]нинг (АГМ-1, АГМ-2) унуми нафтоқлар молекуласидаги OH-гурухини ҳалқадаги тутган ўрнига боғлиқ. Масалан, нафтол-1 ва нафтол-2ни бир хил эритувчиларда гидроксили гурухлиги водород хисобига алмашиниш реакциялари ҳам алаббетларини келтирилган натижаларига мос келади, яъни, углеводлар жойлашини, ҳосил бўлган маҳсулотлари унуми (%)да ва хоссаларида ҳам фарк бор.

Булардан ташқари, келтирилган  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматлар]нинг унуми жакорининини сабаби туташган ( $N,N'$ -O) гурухини электрон булутини жакори эчилиги ва осон ҳаракатланувчанлиги бўлиб, иккинчиат гурухлиги углевод атомини мушбат зарқлини ортшига олиб келиши, бу атоми нуклеофиль агентларга ҳужумини осонлаштиради, шунигдек фазовий түснкләр бўлмайди. Буқдан ташқари, бис- ( $N,N'$ -O) гурухи түзилишига ва динкционат молекулалирини ҳам статистик ҳам динамик ҳолатидаги электрон эчилигини тахснмаланишига боғлиқ, маш шу омиллар

қилинча динизоанилат келтириладиган реакциялар табиати, эришилгини аниқлайди.  $N,N'$ -O гурухини реакцияли қобилияти унинг электрон түзилиши орқали аниқланади. Буқда кўринок  $N-N$  ва  $>C-O$  боғларини нисбий реакцияли қобилияти муҳимлигини хисобга олишганда  $-N=C$  ва  $>C-O$  боғларининг тартибли реакцияли қобилияти сафатида ва  $N, C$  ва  $O$  атомларининг эса түник  $\pi$ -электрон зарқларидан фойдаланиши мақсадга мувофиқ хисобланади. Чунки айнан шу омиллар нуклеофиль бирикши ( $AdN$ ) реакцияларида боғларини реакцияли қобилиятини белгилайди.

Электронларнинг қайта тахснмаланиши  $-N-C$  боғида  $>C-O$  ги нисбатан юқори. Таъсирлашууни зарқларлар кемиланганда азот атомидаги нисбий зарқ  $>C-O$  боғига нисбатан ортали. Ушбу ҳолат шуни кўрсатадики,  $-N-C$  боғининг қутбланувчанлиги  $>C-O$  боғига нисбатан қатта ва айнан  $-N-C$  боғи нуклеофиль, реагентлар билан  $N-C$  гурухига ҳужум қилинганда осонлик билан узинини таъминлайди. Шундай қилиб, қвант қиммەтвий хисоблашлар натижасидан шу нарса маълум бўладики, иккинчиат гурухи  $n-\pi^*$ -O гурухи углеводлиги қатта мушбат зарқ хисобига электрофилинги устуноқ бўлган мураккаб электрофиль - нуклеофиль түзилишига эга бўлади. Демак, иккинчиат учун нуклеофиль, реагентларга бирикши реакциялари аниқлана ҳаракетрин бўлади. Аммо били ҳолатида иккинчиат гурухи ўзини худди осеводалоғса қабл тутали ва бошқа атом ёки атомлар гурухига алмашиниши мумкин. Буқдан ташқари иккинчиат гурухи фаилилиги  $-N-C-O$  молекуласидаги R-радиқаллар түзилиши муҳим таъсир кўрсатади. Олинган натижалар асосида шундай ҳулоса қилиш мумкинки, нуклеофиль, реагентларга бирикши реакцияларида иккинчиат гурухини реакцияли қобилиятини электрон-активатор ўрнибосарлари оширилади, электрон-донорлари эса қамайтиради. Нафтоқларини гексаметилендинизоанилат билан таъсирлашувини эҳтимоллини механизминини қўйилганча тасаввур қилиш мумкин.

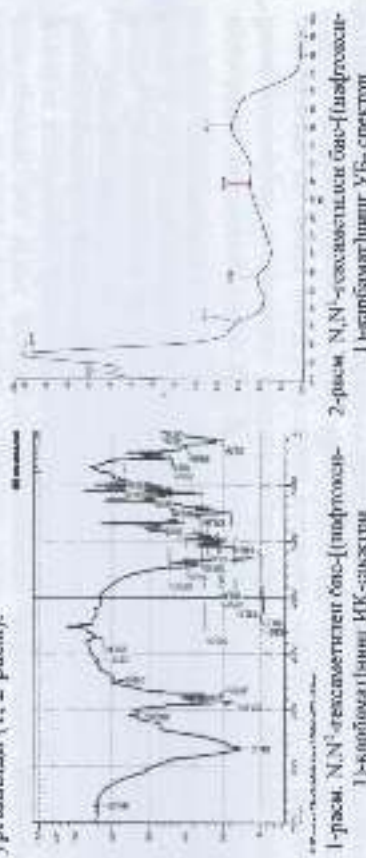


1-жадвал.  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматлар]

Шундай қилиб, гидроксили гурухини нуклеофилинги ошириш учун асослик мумкинлиги ҳосил қилувчи эритувчиларини қўлаш ( $Et_3N$  ёки  $Py$  иштирокида) қатта аҳамиятга эга бўлиб, бу бирикши таъсирини ошириши ва



охирги маҳсулот унуми ортининги ижобий таъсир қилади бироқ нефтолларни гексаметилендициклическиларга бирикшининг механизми тўғрисидаги масалани узи қисси исботлаш учун реңкилар қиёликисини қўшимча ўрганиш талаб этилади. Синтез жўлиган  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтилоксен)-карбамаглар]ни тузишни ИК-, УВ-спектроскопия усулларда ўрганилди (1, 2-расм).



1-расм.  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтоксен)-2,2'-бис-(глицеринило-карбамаг)]нинг ИК-спектри

Бис-карбамагларни АГМ-1, АГМ-2 ИК-спектрида  $-NHCOO$  гуруҳи  $1591-1583$  см<sup>-1</sup> карбамаг гуруҳидиги  $>C=O$  гуруҳи  $1685-1660$  см<sup>-1</sup>,  $(C_2H_5)_6$  гуруҳи  $724-717$  см<sup>-1</sup> ва  $NH-C(=O)-$  учун  $1415-1390$  см<sup>-1</sup> оралиғида кенг ва интенсиив тибраниш чизиқлари қисмида кўрилади.

Юқорида олиб борилган усул билан бис-[2,2'-фенил-азо]-1,1'-(нафтоксен)-глицеринил- $\alpha,\alpha'$ -диоксен- $\beta$ -ома] билан дициклическилар яратилган муҳит асосиди биринчи бўлиб ноёб бирикма  $N,N'$ -полиметилени  $\{[1,3,1',3'$ -тетра- $\beta$ -фенил-азо- $\alpha,\alpha'$ -нафтоксен]-2,2'-бис-(глицеринило-карбамаг)] $\}_n$  ҳосил қилинди (АГМ-3)

Худди шунга ўхшаш  $N,N'$ -тетраметилени  $\{[1,3,1',3'$ -тетра- $\beta$ -фенил-азо- $\alpha,\alpha'$ -нафтоксен]-2,2'-бис-(глицеринило-карбамаг)] $\}_n$ лар синтез қилинди (АГМ-4). Реакция ДМФА ва ТЭА шитроқда ҳона ҳароратида ( $32-40$  °C),  $4,0$  соат давомида тоқори унум билан (АГМ-4) синтез қилинди.

2-жазвал

Поли	Унуми %	Суюқлашадиган ҳарорат, °C	$R_f$	Элементар таҳлил, %		M <sub>n</sub>
				Элементар таҳлил, %	Хисоб Тоша	
$N,N'$ -гексаметилен-тетра- $\{[1,3,1',3'$ -тетра- $\beta$ -фенил-азо- $\alpha,\alpha'$ -нафтоксен]-2,2'-бис-(глицеринило-карбамаг)] $\}_n$	92,4	234-235	0,74	$C_{24}H_{24}N_8O_8$	10,95 10,84	1273,40
$N,N'$ -тетраметилени- $\{[1,3,1',3'$ -тетра- $\beta$ -фенил-азо- $\alpha,\alpha'$ -нафтоксен]-2,2'-бис-(глицеринило-карбамаг)] $\}_n$	93,3	217-218	0,71	$C_{26}H_{26}N_8O_8$	11,25 11,08	1247,40

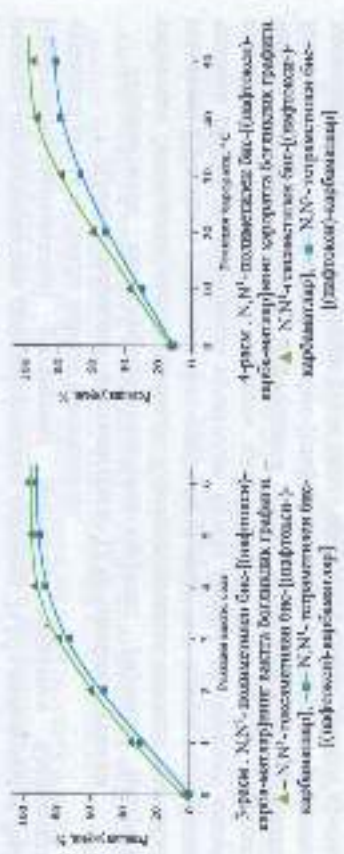
Шунингдек тақлиқот натикалари асосиди  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтоксен-1)-карбамаг]нинг УВ-спектри олинди. АГМ-3 ва АГМ-4 бирикмаларни тозалаш учун ЮКХ усулидан фойдаланилди, қуйидаги система қўлланилди:  $HCOOH \cdot CH_3COOH \cdot CCl_4 = 0,5:5:0,0,5$ . АГМ-3 ва АГМ-4 бирикмаларни тузилишни ИК- ва УВ-спектроскопия ёрдамида ноёбланди.

3-жазвал

АГМ-3 ва АГМ-4 бирикмаларни ИК-, УВ-спектрилари

Поли	ИК спектр, $\nu$ , см <sup>-1</sup>		УВ-спектри, nm	
	OH	N-N	C=O	N-N
$N,N'$ -гексаметилен-тетра- $\{[1,3,1',3'$ -тетра- $\beta$ -фенил-азо- $\alpha,\alpha'$ -нафтоксен]-2,2'-бис-(глицеринило-карбамаг)] $\}_n$	3390	1550	1282	710-696
$N,N'$ -тетраметилени- $\{[1,3,1',3'$ -тетра- $\beta$ -фенил-азо- $\alpha,\alpha'$ -нафтоксен]-2,2'-бис-(глицеринило-карбамаг)] $\}_n$	-	1548	1281	712-694
$N,N'$ -тетраметилени- $\{[1,3,1',3'$ -тетра- $\beta$ -фенил-азо- $\alpha,\alpha'$ -нафтоксен]-2,2'-бис-(глицеринило-карбамаг)] $\}_n$	-	1550	1284	711-691

Бис-карбамаг ҳосиллашнинг сингез қилиниши оғинамла широтини таъмин мақсадида реңкиларнинг вақти, ҳарорати ва ҳосил бўлидиган маҳсулотнинг эритувчи табиғати боғлиқлиги ўрганилди.  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтоксен)-карбамаглар]нинг ҳосиллашлари юқори микдорда чиксинини таъминлаш, шунингдек нақтинг реңкида унумига таъсирини аниқлаш учун ГМДН билан реакцияни термостатда  $25-33$  °C шароитида ўрганилди. Текшириш натикалари график кўриниши 3-расмда келтирилди.



3-расмдан кўришиб тураёдики, реакцияда полиметилени гуруҳи туздан бис-карбамаглар (АГМ-1-АГМ-2) ҳар хил структура тузилиши эта бўлишига қарамай унумидиги фарқлар сезиларли даражада ҳам. Шунингдек, бу ҳолатни нафтоллардан қисқорол атомидиги электрон булут қилиниши оғинам билан тушултириши мумкин.

Ундай ташқари ГМДН ни нафтолларнинг  $\alpha$ - ва  $\beta$ -ҳолдаги ГМ гуруҳи билан реакцияни қирингилда физовий омадлар, яъни қисқорол атомидиги



электрон булувлари анионининг ошishi сабабли нуклеофиль ҳужум таъсирида занжир охиридан бошлаб қучиқлашиб боради.

$N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматлар] синтез реакцияларини ўқашда реакция муҳити учун ҳароратни танлаш қатъ аҳамиятга эга.  $N,N'$ -полиметилден бис-[(нафтокси)-карбаматлар]нинг ҳосилларини синтез қилиш жириёнда нафтоллар, ГМДИ, ДМФА, трийтиламондан ташқи тошан реакцияни араганим  $0^\circ\text{C}$  да ушлаб турилса, маҳсулотнинг унуми 10-11% ни ташқи этади. Ҳароратнинг кўтарилиши билан маҳсулотнинг унуми  $15^\circ\text{C}$  да 40% гача,  $20^\circ\text{C}$  да 50-70% ни ташқил этади. Агар ҳароратни  $25-40^\circ\text{C}$  га оширилса бис-карбаматлар ҳосилларининг унуми 75-99% ни ташқил этади.  $N,N'$ -полиметилден бис-[(нафтокси)-карбаматлар]нинг унумини ҳароратта боғлиқлиги графика кўриниши 4-расмда келтирилди.

Маҳсулот унумининг  $25-40^\circ\text{C}$  да юкори эканлигининг сабаби шундан иборетки, бу ҳароратда гироксил гуруҳидан водороднинг ҳаракатчилиги юкори бўлиши, шунингдек, гексаметилен-, тетраметилден динэоцианатлардаги молекулалараро ва ички молекулар боғланишларининг бўқолиши натижасида уларда қучли реакция қобилиятининг ортшиқ билан тушунтирилади. Бунда таъланган эригувчининг микдори  $n-C_6H_5-O$  гуруҳ билан боғланиши ҳисобига уни фаоллаштиради. Эркин  $-OH$ - гуруҳи эса кейинги бис-карбаматлар ҳосил бўлишида иштирок этади.

Бис-карбаматлар ва уларнинг ҳосилларини юкори унум билан чиқиниға эркинлик мақсадида, шунингдек эригувчи табиатининг таъсирини аниқлаш учун ДМФА, электродонор эригувчилари қатори (пирдин, диэксан, тетрагидрофуран, аниетонитрил ва гександ) синаб кўрилди. Мақсад реакция қириниётган компонентларнинг анионинини таъминлаш ва реакция интенсиблигини самаралорининг ошириши.  $N,N'$ -полиметилден бис-[(нафтокси)-карбаматлар] унумининг эригувчи табиатиға боғлиқлиги қуйидаги келма келмада эканлиги аниқланди.

#### ДМФА-пирдин-аниетонитрил-ПФ-диэксан-гексан

Полиметилден бис-[(нафтокси)-карбаматлар]нинг унумини эригувчи табиатига боғлиқлиги таъқик қилинди. Гександ реакция вақтида дастлабиди моддалар ўзгаришға учрамади. Бис-карбаматларнинг энг юкори унум билан чиқини ДМФА ва пирдинда кузатилади. Бунда ДМФА ва пирдин юкори асослилик ҳосиларига эга бўлиши ҳамда ДМФА нинг юкори самарали протон тшлувчи ҳосил мақсулоти билан тушунтирилади. Реакция даврида  $N,N'$ -полиметилден бис-[(нафтокси)-карбаматлар] ва уларнинг ҳосилларини ДМФА да юкори унум билан чиқиниға сабаб, ДМФА қучли эригувчи бўлиб, қучиқ асослилик ҳосилсига эга, протон сакламлиги, динэоцианатларнинг унда ҳам эриши, шунингдек реакция маҳсулотининг яқши эриши билан тушунтирилади. Бунда рақияда келтишайётган асосларнинг асослилик ҳосилсиги ва нуклеофилнинг фаолигини оширади.

Бис-карбаматлар пирдинда ҳам яқши эрибди. Пирдиндаги илгиди электрон жуфтликларнинг бўлилмаганлиги учун асослилик ҳосилсиги ифозилайди, яъни бу унинг  $n$ -боғларда довор-акцептор боғланиши имконини

беради. Пирдинлар карбонилини хобилиятиға эга бўлиб, асосан нуклеофиль баришда ( $AlCl_3$ ) реакцияларига намойи бўлади. Аниетонитрил, ПФ, диэксан диполар, протонсиз эригувчилар гуруҳига қиради, шунингдек юкори диэлектрик ўтказувчанлик ( $E > 15$ ) ва қатъ диний моменти ( $\mu > 2.5$ ) га эга. Бу эригувчилар  $\pi$ -доворлар гуруҳига қиради, реакцияни араганиман асосли муҳитда синергик минераллашда ва худди юкори полярилик ҳисобидин  $AlCl_3$  нуклеофиль барилиши реакцияға тўқил юкори унум билан боғлани, динэоцианатлар ва нафтоллар билан осон минераллашди. Динэоцианатларға эригувчилар табиати таъсири ўрниниғида қучиқлиқча қучиқ қилиш мумкин, яъни минераллашдан эригувчиларди бис-карбаматлар ҳосил бўлишини, улардаги гидрокси гуруҳининг нуклеофиллиги юкорилиги, углевод атомларига эса электрофиллиги юкори бўлган динэоцианат гуруҳлари ҳисобига мақсулотлар юкори унум билан ҳосил бўлади.

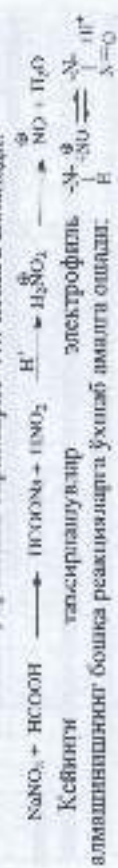
Талекотларнинг асосида  $N,N'$ -полиметилден бис-[(нафтокси)-карбаматлар] ҳосилларини синтез учун энг қучай ҳарорат  $35-45^\circ\text{C}$ , қатълиқатор триэтиламин (ёқши пирдин), эригувчи ДМФА реакциянинг бариш вақти 3,5-4 соат деб кўрсатилади.

$N,N'$ -полиметилден бис-[(нафтокси)-карбаматлар]га  $N,N'$ -динитрозо доксилалини олишиға;  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматлар]ни тумоли қислотасиданги натрий нитрит (қучи микдорда) билан нитрозолаш реакцияс натижасида тетишли  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматлар]ни (АГМ-1, АГМ-4) динитроко ҳосиллаштири 84-90% гача унум билан олинди. Реакция қуйидагиға боради:



Реакция электрофиль алмашиниш ( $S_N2$ ) механизми бўйича амалға ошди.

Ҳужум қилувчи агент нитрозоний иони ( $\text{NO}^+$ ) ҳисобланади. Бунда нитрит қислотаси эркин ҳолда бўлмаганлиги учун жаранини отиб боришда натрий нитрит ва қучли кислота ( $\text{HCOOH}$ ) иштирокчи. Бунда ҳосил бўлган нитрит қислотаси, протонни бариштириб  $\text{NO}^+$  ионига айланади.



$N,N'$ -динитрозо- $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматлар] ҳосилларининг физик-кимий таъсири

Поли	Унум, %	Сухлиқлиги, %	Харорати, $^\circ\text{C}$	Қ	Эпитрак формуласи	Элемент аналит, %		
						Ҳисоб	Тошан	
АГМ-5	87,3	247 (парч)	0,69	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6$	10,88	N	10,71	514,50
АГМ-6	89,8	344 (парч)	0,64	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6$	10,88	N	10,738	514,50
АГМ-7	83,6	250 (парч)	0,69	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6$	10,99	N	10,78	1273,43
АГМ-8	90,7	240 (парч)	0,67	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6$	12,89	N	12,77	1303,39



N-нитрозолаш реакциялар аралашманан согулган билим оlib борилadi. Хароратни ошириш уринсиз булди, эришиш эозим булган махсулут унумини камайтириди, бильан эса реакция буналишига ҳам таъсир кияди. Нитрозокомачи агент сифатида интрит кислотасини ишлатилиши, унинг килдирилганда бекорор булганлиги сабабли, реакцияни локт хароратга олиб борши талаб этилади. N-нитрозобирикмелер, пластификацияси N-нитрозо гуруҳини юткилиш чизилари буйича амалга оширилади. 1500-1430 см<sup>-1</sup> сохалда кучли кўриниш чизилари характерли хисобланади.

Синтез килинган N,N'-гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматлар]ни N,N'-динитрозо хошилаларини АГМ-5, АГМ-6 структуралари элемент иналтига ва ИК-спектрлари билан исботланган. ИК-спектрларида куйидаги юткилиш чизилари кузатилган: >N-N=O гуруҳ учун 1550-1430 см<sup>-1</sup> кучли юткилиш чизиги, >C=O гуруҳ учун -1690-1725 см<sup>-1</sup>, (CН<sub>2</sub>)<sub>6</sub> гуруҳи учун 770-724 см<sup>-1</sup>, -СН<sub>2</sub>- гуруҳи учун 1388-1381 см<sup>-1</sup> да кучли юткилиш чизилари кўрилади, ҳамда -N-C-O гуруҳи учун 1644 см<sup>-1</sup>; C-O гуруҳи 1721 см<sup>-1</sup>; N-СН<sub>2</sub>-

1490 см<sup>-1</sup>; АГМ-7 ва АГМ-8 бирикмелер учун элемент анализ, ИК- ва УБ-спектроскопия спектрлари ури алинди.

АГМ-7 ва АГМ-8 бирикмелер учун, ИК- ва УБ-спектроскопия спектрлари

Поли	ИК спектр, у см <sup>-1</sup>	УБ-спектри, см <sup>-1</sup>		M <sub>n</sub>
		УБ-спектри, см <sup>-1</sup>	УБ-спектри, см <sup>-1</sup>	
АГМ-7	1550 1278 710-690	1550-1431 770-724	207 207	264 318
АГМ-8	1550 1276 709-690	1500-1420 -	228 207	265 317

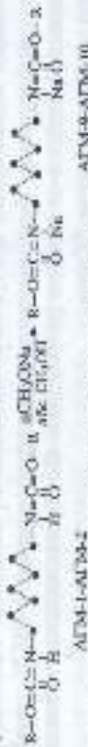
N,N'-гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматлар]ни N,N'-динитрозо-гексаметилен олиши. Металган усулиридан бири, бунда N-металганин кўрлаш билан амалга оширини мумкинлиги булган, N-H гуруҳи буйича водород атомини натрий алмаштирини хисобланади. N-H гуруҳи буйича натрий металл билан йўналтирилган металганга таъсир эттириб, бирикчи марта бис-карбамат хошилаларини синтез килинди.

N,N'-динатрий-, N,N'-гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматлар]нинг физик-химиявий тавсифлари

Поли	Уечуи, %	Суюклиши харорати, °C	Эширик формуласи	Элемент анализ, N, %		M <sub>n</sub>
				Хисоб.	Тошк.	
АГМ-9	69.3	350	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	5.62	5.57	498.48
АГМ-10	65.7	370	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	5.62	5.64	498.48

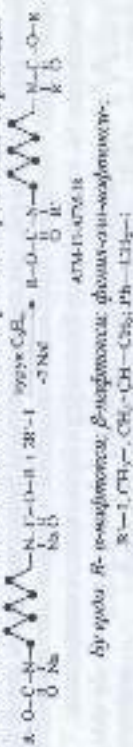
Симметрия N,N'-двалли бис-карбаматларки олиш максалида фазовий жихатдан аначигна нокулэй азот атомл буйича ослектив алыклиш мумкин. Бунда N,N'-гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматлар] N-H гуруҳини СН<sub>2</sub>ОНа таъсирда йўналтирилган металган буйича амалга оширилади.

Алифатик N-металган бис-карбамат билан функцияланган бирикма -N-N- у- да селектив олинди: N,N'-диметалган реакцияси куйидагича боради:



Бу ерда: R-1-нафтокси, 2-нафтокси, фенил-эти-нафтокси-г

N,N'-гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматлар]ни N,N'-алифатик чизиларини олиши: N,N'-гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматлар]ни N,N'-динатрий хошилаларини металл билан абсолют бевозла, хона хароратда (26-30 °C) тлспрлаштириб, алкилани реакцияларни томитлагиб куйган амалга 3 олт двалли аста-секин аралиштириб олиб борилди.



Бу ерда: R-1-нафтокси, 2-нафтокси; фенил-эти-нафтокси; R-1,3-СН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub>-1


Алифатик реакциялари N,N'-даги азот атомл буйича борили бу атом енда карбонил гуруҳи борлиги учун натрий атомл инсбатан осов дисоциаланиш билан гушунтирилади.

N,N'-двалли-, N,N'-гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматлар] хошилаларини (АГМ-11-АГМ-18) физик-химиявий тавсифлари

Поли	Уечуи, %	Суюклиши харорати, °C	R <sub>2</sub>	Эширик формуласи	Элемент анализ, %		M <sub>n</sub>
					Хисоб.	Тошк.	
АГМ-11	90.4	196-197	0.69	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	5.78	5.74	484.51
АГМ-12	89.2	203-204	0.66	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	5.78	5.67	484.59
АГМ-13	94.4	247-248	0.71	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	10.75	10.65	1301.45
АГМ-14	90.8	239-240	0.67	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	11.00	10.8	1280.85
АГМ-15	86.4	203-205	0.69	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	4.40	4.31	812.83
АГМ-16	84.6	244-245	0.66	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	9.30	9.38	1473.812
АГМ-17	88.3	192-193	0.72	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	5.18	5.06	540.70
АГМ-18	87.4	197-198	0.67	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	10.89	10.91	1285.49

ИК-спектри куйидаги юткилиш сохалари кузатилади: -N-C-O- гуруҳи учун

1296-1306 см<sup>-1</sup>; >C=O гуруҳи учун -1723 см<sup>-1</sup>; (СН<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- гуруҳи учун 769-724 см<sup>-1</sup>; -СН<sub>2</sub>- гуруҳи учун 2933-2858 см<sup>-1</sup>; АГМ-13-АГМ-18 моддаларини ИК-спектри тахлиси килинганда куйидаги юткилиш чизилари кузатилади: -N-C-O- гуруҳи

учун 1305-1289 см<sup>-1</sup>; -C=O- гуруҳи учун -1717 см<sup>-1</sup>; (СН<sub>2</sub>)<sub>6</sub> учун 754-718 см<sup>-1</sup>; -СН<sub>2</sub>- гуруҳи учун 2930-2857 см<sup>-1</sup>; -N-N- 1554-см<sup>-1</sup>; -O- учун 712-689 см<sup>-1</sup>; УБ-спектрида энг характерлик 1-нафтокси  гуруҳи 225 смс







ердин кўлимича 1,2-д тумададаги 14669 гектардан кўлимича 2000 га пахта мومини олиниши кутилмоқда. Бундан ташқари назорат вазирлигига ишбатан ўрта етклиги, иссиқлик ва зараркувачдаларга чидамлигини ошири имконияти машқудини кутилди.

*N,N'*-гексаметилен бис-*l*-(нафтокси-1,2)-карбаматларнинг мекхат курамадаги биокоррозияга қарши ингибиторлик сифатида қўлланилиши.

Иккунй ташқикотлар натижасида синтез қилиб олинган  $N,N'$ -гексаметилен бис- $l$ -(нафтокси-1)-карбамат] (I) (МЭНК-1),  $N,N'$ -гексаметилен бис- $l$ -(нафтокси-1)-карбамат] (I) (МБНК-2)ларни Навоий металлургия қомбинати металл қурилмалари, асоб-уқуналари ҳамда пулат қонструкциялар биокоррозиясини келтириб чиқарувчи микрорганизмлар бастерия ва ламбургуларга қарши биологик фазолиги "Навоий металлургия қомбинати" ДК микробий ялмай тилкикот лабораториясида ўрганилди. Талқикотлар шуни кўрсатдики, синтез натижалари асосида ўрганилган препаратлар металл коррозиясига қарши фазол ингибиторлик хоссагага эгаллиги аниқланди, буида эритма муҳитининг рН 2 дан 11 ортини бапан, кислотали ва шқорий муҳитда металллар қоррозия даражаси ингибитор қонцентрацияси ортинша қоррозия тезлигини камайтаради ва химия даражасини омиради.

## ХУЛОСА

1. Бис-карбаматларин олинишида реакцияга қаршибатган гексаметилендиоксидаианат билан нафтислар ва уларнинг хосдаларини ўзаро тий-ярлашув мекханизми тақлиф қилинди.
2. Гексаметилендиоксидаианат, тетраметиленидиоксидаианат билан нафтол-1, нафтол-2, *o*-фенил-изо-нафтол реакциялари асосида бис-карбаматларини янги хосдалари синтез қилинди ва уларнинг юқори унум билан чиниши ҳарорат, вақт ва тригувалларнинг табиатига бағлиқлиги билан иккхланди.
3. Олинган  $N,N'$ -гексаметилен-, тетраметиленилен- $l$ -(нафтокси)-карбаматларнинг хосдаларини  $N,N'$ -динитрозолаш,  $N,N'$ -диметаллаш,  $N,N'$ -диаэколаш,  $N,N'$ -диҳқорзанн реакциялари асосида биологик фазол бирикмаларини синтез қилиш усули тавсия этилди.
4.  $N,N'$ -гексаметилен бис- $l$ -(нафтокси)-карбаматларнинг хусусий физик қатталикларини, туюлиши, тарқиб ва тозаланиши змонавий физик-химий тақлиқ усуллари билан тақлиқ қилинди.
5.  $N,N'$ -гексаметилен бис- $l$ -(нафтокси)-карбаматларнинг хосдаларини синтез қилишнинг экологик юза. ресурс тежамкор ва чиқиндисиз технологик тақлиф этилди.
6. Олинган бис- $l$ -(нафтокси)-карбаматлар] хосдалари орасидан юқори фазолига эга бўлганлари танлаб олинди ва биостимуляторлар сифатида тавсия этилди.
7. Олинган бис- $l$ -(нафтокси)-карбаматлар] хосдалари орасидан металлларнинг биокоррозиясининга қарши қорро самаралиси танлаб олинди ва ингибитор сифатида тавсия этилди.

АБСАЛЪИМОВА ГУЛНОЗА МАМАТКУЛОВНА

## СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БИС-НАФТОКСИ КАРБАМАТОВ

02.00.03-Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (РФД)  
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ

Чирчик-2024



Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером 452021.1.PHD/4.540

Диссертация актомента в Ташкентском химико-технологическом институте. Авторский диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме) размещен на веб-странице Научного совета ([www.scirp.org/journal/ajchem](http://www.scirp.org/journal/ajchem)) и на Информационно-образовательном портале «Бухоро» по адресу ([www.buxoro.net.uz](http://www.buxoro.net.uz))

**Научный руководитель:** Махсумов Абдухамид Гафурович  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** Исабоев Музаффар  
доктор химических наук, профессор

Халиков Турмухамид Суломонович  
доктор химических наук, доцент

**Ведущий научный центр:** Ташкентский государственственный химический университет

Защита диссертации состоится 19 в 05 2021 г. в 19:00 часов на заседании Научного совета Д86.03.01.01.2021 К 82.02. по приглашению ученых секретарей при Ташкентском государственном педагогическом институте Ташкентской области (Адрес: 111720, Ташкентская область, г.Ташкент, ул.Амира Темура, дом 104. Тел: (+998) 70-716-68-05; факс: (+998) 70-716-68-11; e-mail: [scibex@tashkentpi.uz](mailto:scibex@tashkentpi.uz))

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ташкентского государственного педагогического института Ташкентской области. Адрес: 111720, Ташкентская область, г.Ташкент, ул.Амира Темура, дом 104. Тел: (+998) 70-716-68-05; факс: (+998) 70-716-68-11

Автор реферат диссертации размещен с 03 в 05 2021 года  
Расср протокола регистрации № 03 от 03 в 05 2021 года



Ученый секретарь научного совета по  
производству учебной печати  
А.К. Абдушукуроев  
Президент Научного совета при научном  
совете по производству учебной печати  
д.х.н., профессор

### ВВЕДЕНИЕ аннотация диссертации доктора философии (PhD)

Актуальность и востребованность темы диссертации. Одним из важных вопросов в современном мире является осуществление целенаправленного синтеза биологически активных соединений на основе органического синтеза, их успешное применение при получении лекарственных средств против различных заболеваний в сельском хозяйстве, фармацевтике. Поэтому особое значение и этой связи имеет создание недорогих, высокоэффективных, экологически чистых, эфиролетучих отечественных препаратов, изучение их физико-химических и биологических свойств.

С. фенилэтилопиридатом, гексаметилендиэтилопиридатом и другими изолянтами, со спиртами самого разного насыщенного, ненасыщенного алифатического ряда синтезированы моно- и био-карбаматы и на их основе получено множество уникальных производных углеводородов. Выполнен ряд научно-исследовательских работ по синтезу карбамитов и эфиркарбаматов на основе нафталин, жидкофазов, в том числе разработка высокоэффективных методов понижения выхода экологически чистых продуктов из нафталин-карбаматов, аэонафталин-карбаматов без отходов, определение их свойств физико-химическими методами исследования, применение их в качестве биостимуляторов в сельском хозяйстве.

В последние годы в нашей республике осуществляется широкий охват в области расширения ассортимента продукции производства новых видов субстанций, обеспечения местного рынка химически разработанными лекарственными средствами, способными заменить импорт, в результате достигается значительные результаты в создании лекарственных препаратов с уникальными свойствами на основе конкурентоспособных природных компонентов. Важные задачи Стратегии действий на ближайшему развитию Республики Узбекистан направлены на «производство готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местного сырья, разработку принципиально новых продуктов и технологий, тем самым обеспечивая конкурентоспособность национальных товаров на внутреннем и внешнем рынках»<sup>1</sup>. В связи с этим большое значение имеют научно-практические исследования, направленные на создание высокоэффективных препаратов для нефтяной, химической, текстильной, фармацевтической промышленности на основе углеводородов и биоскарбаматов гидроксид- и азотгидроксиэфиров.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполненной задачей, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий на ближайшему развитию Республики Узбекистан», в Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № ПМ-4947 «О Стратегии действий на ближайшему развитию Республики Узбекистан»







нуклеофильного обмена и присоединения;  
разработана безотходная технология производства  $N, N'$ -гексаметилен-  
бис-[(нафтокс-1)-карбамаата];

среди полученных производных бис-[(нафтокс)-карбамаатов]  
рекомендуется промышленное использование ингибиторов с высокой  
активностью;

выявлены биостимулирующие свойства новых производных  
синтезированных бис-карбамаатов, активно контролирующего рост и развитие  
растений в сельском хозяйстве;

синтезированный  $N, N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокс-1,2)-карбамаат] был  
использован в качестве ингибитора биокоррозии металлических конструкций.

**Достоверность результатов исследования** анализируется на основе  
выводов, полученных с помощью современной ИК-спектроскопии, УФ-  
спектроскопии, элементного анализа, квантово-химического расчета, ГСХ,  
биологических и других методов исследования, присущих научно-  
исследовательской работе.

#### **Научная и практическая значимость результатов исследования**

Научная значимость результатов исследования объясняется  
установленной ролью ракторителетей в процессе синтеза бис-нафтокси  
карбамаатов, обменом электрофильных и нуклеофильных соединений, а также  
высокой плотностью и расположением электронных облаков, прилегающих к  
реакции, а также инициирующими осуществляемым реакцией с реагентами.

Практическая значимость результатов исследования синтезированных  
бис-нафтокси карбамаатов (хлопчатника, томата, огурца и др.) при раннем  
возделывании растений заключается в том, что карбаматы являются  
веществами, повышающими жизнеспособность корня и обладающими  
сильной биостимулирующей активностью, кроме того, предотвращают  
образование коррозии в металлических конструкциях и оборудованных, их  
использование позволяет создавать новые виды перспективных лекарственных  
средств на основе гексаметилен бис-нафтокси карбамаатов.

**Внедрение результатов исследования:** На основе полученных научных  
результатов по методам эффективного синтеза и модификациям бис-  
карбамаатов и их производных:

синтезированный  $N, N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокс-1)-карбамаат] введен  
в качестве биостимулятора в озимое зерно, посеянное на хлопковых полях  
фермерских хозяйств Пастдаргомского района, Акдарьинского района,  
Каттакурганского района Самаркандской области (справка Министерства  
сельского хозяйства Республики Узбекистан от 21 октября 2020 года №  
02/025-39/14). Полученный результат дал возможность повысить урожайность  
хлопчатника;

синтезированные  $N, N'$ -гексаметилен- бис-[(нафтокс-1 и -2)-карбамаат]  
были введены в практику государственного предприятия «Навоийский горно-  
металлургический комбинат» в качестве ингибитора. (Справка  
государственного предприятия «Навоийский горно-металлургический

комбинат» от 15 января 2021 года № 02-06-07/578). В результате  
металлические устройства, оборудование и металлоконструкции смогли  
снижать самокоррозию и повысить уровень защиты.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования  
доложены и обсуждены на 16, в том числе 9 международными и 7  
республиканскими научно-практическими конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** Всего опубликовано по  
теме диссертации 24 научных труда, из них 2 статьи и 5 статей опубликованы  
в зарубежных журналах, рецензируемых Высшей аттестационной  
комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных  
результатов диссертаций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения,  
4 глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объем  
диссертации составляет 101 страницу.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во введении обоснована актуальность и необходимость, цели и задачи  
проведенного исследования, описаны объект и предмет исследования, указано  
его значение приоритетным направлениям развития науки и техники  
Республики, изложены научная новизна и практические результаты  
исследования, освещена научная и практическая значимость полученных  
результатов, приведена информация о внедрении результатов в практику, о  
структуре опубликованных научных работ и диссертаций.

В первой главе диссертации «Углеродосодержание соединений и их  
использование в органическом синтезе» анализируется мировая литература  
по теме карбамаатов, изучаются патенты, статьи, материалы международных и  
национальных конференций, опубликованные в 1991-2020 гг. Основные  
работы в Узбекистане в области карбамаатов и бис-карбамаатов составляют  
более 200 патентов, также зарубежных, республиканских дипломных  
материалов. В мировой литературе моно- и диглозилаты были исследованы с  
очень небольшим количеством  $OH$ ,  $-SH$ ,  $HN<$  и  $R-NH_2$ . Среди проведенных  
работ описаны их взаимодействия со спиртами, фенолами и др. Реакции  
проявились с участием обезвоженного бензола, ацетона, толуола, диоксиана,  
ГГФ, а также триэтиламиновых оснований. Температура до 20-80 °С, иногда  
даже выше, выход карбамаатов будет 49-87%. Научные работы по  
дигозианатам и нафтолам, азнафтолам практически не встречаются и не  
проводились, однако с целью получения полукристалов были редкие работы по  
дигозианатам и диолам.

Во второй главе диссертации, озаглавленной «Методы синтеза бис  
нафтокси карбамаатов», приведены сведения о необходимых для проведения  
исследования химических соединениях, реакциях взаимодействия нафта-1 и  
нафта-2 с диглозиантомо, химических свойств  $N, N'$ -гексаметилен бис-  
[(нафтокс)-карбамаатов] и  $N, N'$ -диглозиантомина,  $N, N'$ -диглозиантомина,  
 $N, N'$ -дихлоридомина, физико-химических методах исследования.



Исследованы ИК-, УФ-спектры синтезированных соединений. В данной главе диссертации приведены физико-химические свойства используемых реагентов. Приведены методы, условия получения синтезируемых веществ в лабораторных условиях. Показаны результаты исследования синтезированных веществ с помощью элементного анализа.

В третьей главе диссертации «Ислучение бис-нафтоксикарбаматов и их свойства» изложены сведения о безводных способах получения прожидных  $N,N'$ -полнметилевого бис-[(нафтокси)-карбаматов]. В ходе дальнейшего синтеза карбаматов, бис-карбаматов на основе нафтолов и их производных изучены реакции бис- диэноланата с  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолами, фенол-аль-нафтолами. Реакции динитрианта (I) с нафтолами (п азонафтолами) (II) проводят в соотношении 1:1-1:2 моль и при температуре 35-40 °С в течение 3-4 ч.



Показано, что в результате реакции получают бесцветные, кристаллические, нерастворимые в воде, растворимые в органических жидких растворителях  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси)карбаматы] (АГМ-1, АГМ-2).

Таблица 1  
Физико-химические характеристики  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматов]

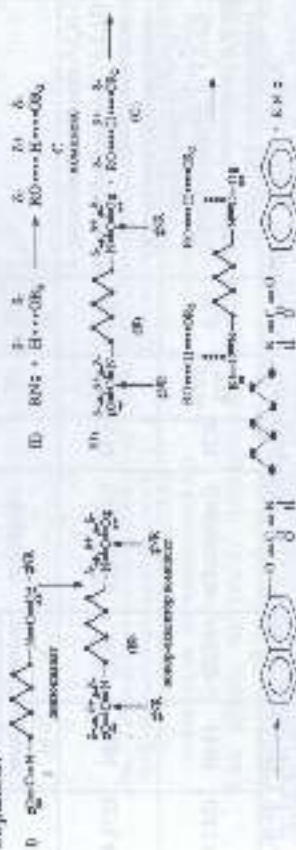
Название	Выход, %	Т.пл., °С	К	Эмпирическая формула	Элем. анализ, %		M <sub>r</sub>
					Напис	N	
$N,N'$ -гексаметилен бис [(нафтокси-1)-карбамат]	97,4	191	0,72	$C_{28}H_{18}N_4O_4$	6,16	6,06	454,52
$N,N'$ -гексаметилен бис [(нафтокси-2)-карбамат]	95,7	183	0,64	$C_{28}H_{18}N_4O_4$	6,1	6,01	454,52

Из таблицы видно, что выход  $N,N'$ -гексаметилен-бис-[(нафтокси)карбаматов] (АГМ-1-АГМ-2) зависит от присутствия группы OH в кольце нафтолов. Например, растворимость нафтола-1 и нафтола-2 в реакциях обмена и присоединения одной и той же OH-группы за счет водорода также соответствует данным, приведенным в литературе, то есть наличие углерода отличается по степени эффективности в % по присутствию свойствам.

Кроме того, высокий выход  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматов] обусловлен высокой плотностью и легкой подвижностью электронной облака  $\pi$ -системы связанной группы, что приводит к увеличению положительного заряда атома углерода в ионизантной группе, т.е. не будет стерических барьеров. Кроме того, мы сочли необходимым рассмотреть структуру бис- $N,N'$ -C=O группы и распределение электронных плотностей как в ступенчатом, так и в двивалентном состоянии молекул динитрианта,

которые часто определяют характер и растворимость реакций с участием динитрианта. Из литературы известно, что реакционная способность  $\pi$ -C=O группы определяется ее электронной структурой. Поскольку нас больше интересует проблема относительной реакционной способности связей -N-C и >C=O, было бы целесообразно применить -N-C и >C=O в качестве показателя реактивности в порядке связей и использовать полные заряды  $\pi$ -электронов атомов N, C и O. Поэтому что именно эти факторы определяют реакционную способность связей в реакциях нуклеофильного присоединения (Add). Расчеты показывают, что во время реакции связи -N-C по сравнению со связью >C=O сильно ослабевает.

Изменение положения электронов в связи -N-C выше относительно >C=O. По мере приближения затронутых частей отрицательный заряд в атоме азота резко возрастает относительно связи >C=O. Этот фактор говорит о том, что полярность связи -N-C больше, чем полярности связи >C=O, в что связь -N-C должна быть, легко разорвана при атаке группой нуклеофильных реагентов. Таким образом, результаты квантово-химических расчетов показали, что из-за большого положительного заряда на углероде -N-C в группе изоцианатов он имеет сложную электрофильно-нуклеофильную структуру, с превосходящей электрофильностью. Следовательно, реакции смещения с нуклеофильными реагентами более характерны для изоцианата. Однако в некоторых случаях изоцианатная группа ведет себя как псевдоалоген и может быть заменена на другой атом или группу атомов. Кроме того, структура R-диалкалов в молекуле -N-C=O оказывает существенное влияние на активность изоцианатной группы. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что реакции смещения изоцианатов с нуклеофильными реагентами увеличивают реакционную способность электронодефицитных заместителей и уменьшают электронодонорные. Вероятный механизм взаимодействия нафтолов с гексаметилендинитриантами можно представить, следующим образом:



Здесь: R<sub>1</sub> - гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбамат]  
R<sub>2</sub> - R<sub>3</sub> - гидроксибутил; R<sub>4</sub> - амилфурфурол

Итак образом, большое значение для повышения нуклеофильности -OH группы имеет применение растворителей, образующих среду оснований (в присутствии  $Li_2N$  или пирролидин Ru), что положительно сказывается на



увеличении скорости присоединения и выходу конечного продукта, однако для перыричного локализации жоруса о механизме присоединения нафтаола к гексаметилендицианаматам требуется дальнейшее изучение кинетики реакции. Строение синтезированных  $N,N'$ -гексаметилен бис-[[нафтаоксн]-карбаматов] изучалось ИК-, УФ-спектроскопическими методами (рис. 1, 2).

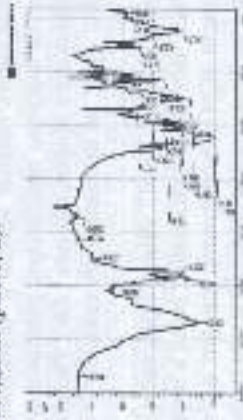


Рис. 1 ИК-спектр  $N,N'$ -гексаметилен бис-[[нафтаоксн]-карбаматов]



Рис. 2 УФ-спектр  $N,N'$ -гексаметилен бис-[[нафтаоксн]-карбаматов]

Бискарбаматы в ИК-спектре АГМ-1, АГМ-2 для группы  $-NHCOO$  (1591-1593  $cm^{-1}$ ), для группы  $>S-O$  в карбаматной группе (1685-1660  $cm^{-1}$ ), для группы  $(CH_2)_6$  (724-717  $cm^{-1}$ ); для  $NH-CH_2-$  (1415-1390  $cm^{-1}$ ) проявляются в виде широких и интенсивных колеблющихся линий.

На основе вышеуказанного метода в определенной среде при взаимодействии бис-[2,2'-фенил-азо]-1,1'-[[нафтаоксн]-глицеринил- $\alpha,\alpha'$ -диоксн- $\beta$ -ола] с динизоцианатами было получено первое уникальное соединение  $N,N'$ -полиметиллен -[[1,3,1'-тетра- $\beta$ -фенил-азо- $\alpha,\alpha'$ -нафтаоксн]-2,2'-бис-[[глицеринило-карбамат]]], (АГМ-3)

Таблица 2 Физико-химическая характеристика соединений АГМ-3 и АГМ-4

Название	Выход, %	Т.пл, °C	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	Элементный анализ, %		M <sub>0</sub>
					формула	найдено	
$N,N'$ -гексаметилен-тетра-[[1,3,1'-тетра- $\beta$ -фенил-азо- $\alpha,\alpha'$ -нафтаоксн]-2,2'-бис-[[глицеринило-карбамат]]]	92,4	234-235	0,74	$C_{54}H_{52}N_{12}O_{16}$	10,95	10,84	1273,44
$N,N'$ -тетраметиллен-[[1,3,1'-тетра- $\beta$ -фенил-азо- $\alpha,\alpha'$ -нафтаоксн]-2,2'-бис-[[глицеринило-карбамат]]]	93,3	217-218	0,71	$C_{36}H_{32}N_8O_8$	11,22	11,08	1247,40

Аналогичным образом был синтезирован  $N,N'$ -тетраметиллен-[[1,3,1'-тетра- $\beta$ -фенил-азо- $\alpha,\alpha'$ -нафтаоксн]-2,2'-бис-[[глицеринило-карбамат]]] (АГМ-4). Реакцию проводили в присутствии диметилоформамида и триэтиламина при комнатной температуре (32-40 °C) в течение 4,0 часа, получен  $N,N'$ -тетраметиллен-[[1,3,1'-тетра- $\beta$ -фенил-азо- $\alpha,\alpha'$ -нафтаоксн]-2,2'-бис-[[глицеринило-карбамат]]] с высоким выходом.

Также на основе результатов исследований был получен УФ-спектр  $N,N'$ -гексаметилен бис-[[нафтаоксн]-карбамата]. Для очистки соединений АГМ-3 и АГМ-4 применяли метод ТСХ, использовали следующую систему:  $HCOOH-CH_2COCH_3-CCl_4-0,5:5:0,0,5$ . Строение соединений АГМ-3 и АГМ-4 подтверждено методами ИК- и УФ-спектроскопии.

Таблица 3 ИК- и УФ-спектры соединений АГМ-3 и АГМ-4

Название	ИК спектр, $\nu, cm^{-1}$		УФ-спектр, nm	
	-OH	-N-N-	$O=C-NH_2$	-N-N-
$N,N'$ -гексаметилен-тетра-[[1,3,1'-тетра- $\beta$ -фенил-азо- $\alpha,\alpha'$ -нафтаоксн]-2,2'-бис-[[глицеринило-карбамат]]]	3390	1550	1282	207
$N,N'$ -тетраметиллен-[[1,3,1'-тетра- $\beta$ -фенил-азо- $\alpha,\alpha'$ -нафтаоксн]-2,2'-бис-[[глицеринило-карбамат]]]	-	1548	1281	206
$N,N'$ -тетраметиллен-[[1,3,1'-тетра- $\beta$ -фенил-азо- $\alpha,\alpha'$ -нафтаоксн]-2,2'-бис-[[глицеринило-карбамат]]]	-	1550	1284	208

Для выбора оптимальных условий синтеза произвольных бис-карбамата изучена зависимость реакции от времени, температуры и природы растворителя полученного продукта. Для обеспечения высоких выходов производных  $N,N'$ -гексаметилен бис-[[нафтаоксн]-карбаматов], а также для определения влияния времени на выход реакции реакцию с ГМДИ изучали в термостате при 25-33 °C. Результаты исследования представлены в графическом виде (рис. 3).

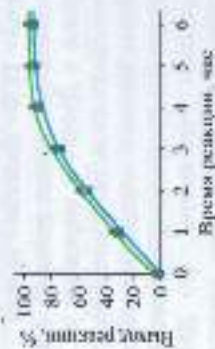


Рис. 3 График зависимости  $N,N'$ -гексаметилен бис-[[нафтаоксн]-карбамата] от времени:  $\Delta$  -  $N,N'$ -гексаметилен бис-[[нафтаоксн]-карбамат];  $\bullet$  -  $N,N'$ -тетраметиллен бис-[[нафтаоксн]-карбамат]

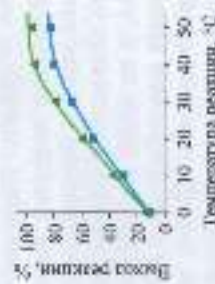


Рис. 4 График зависимости  $N,N'$ -гексаметилен бис-[[нафтаоксн]-карбамата] от температуры:  $\Delta$  -  $N,N'$ -гексаметилен бис-[[нафтаоксн]-карбамат];  $\bullet$  -  $N,N'$ -тетраметиллен бис-[[нафтаоксн]-карбамат]

Как видно из рис. 3, бискарбаматы (АГМ-1-АГМ-2), удерживаемые полиметиленовой группой в реакции, имеют существенные различия на выходе, несмотря на одинаковую структуру. Эту ситуацию также можно объяснить увеличением плотности электронного облака у атома кислорода в нафтаолах.

Кроме того, при реагировании ГМДИ с ДН  $\alpha$ - и  $\beta$ -положения нафтаолов, увеличивается плотность электронных облаков атома кислорода, вследствие



стерических факторов, а также уменьшение атома или плотности кислорода окислительную атаку с конца цепи.

$N,N'$ -гексаметилен-бис-[(нафтоксен)-карбаматов] и выбор температуры для реакционной среды важны для протекания реакции синтеза. В процессе синтеза производных  $N,N'$ -полиметиленил-бис-[(нафтоксен)-карбаматов], когда реакционную смесь, состоящую из нафтазол, ГМ/ИМ, ДМФА, триэтиламина, охлаждают до 0°C, выход составляет 10-11%. С повышением температуры выход продукта составляет до 40% при 15°C; 50-70% при 20°C. При повышении температуры до 25-40°C выход бискарбаматных продуктов составляет 75-99%. График зависимости  $N,N'$ -полиметиленил-бис-[(нафтоксен)-карбаматов] от температуры показан на рис. 4.

Причина высокого выхода продукта (25-40°C) объясняется высокой ионизированностью группы - при этой температуре и водородных связях, а также внутримолекулярных связей и связей с высокой сверхреакционной способностью тетраметиленил-, тетраметиленилдихлорантацин. Для этого количество обнуленного растворителя связывается с  $N-C=O$  группой, активируя ее. Свободная  $-OH$  группа участвует в образовании последующих бискарбаматов.

Для достижения высоких выходов синтеза бискарбаматов в их производных, и также для определения природы растворителя ДМФА был испытан в ряде электролитных растворителей (пиридин, диоксан, тетрагидрофуран, алилотриглицерин и т.д.). Цель состоит в том, чтобы обеспечить номинально регулируемых компонентов и повысить эффективность ионизированности реакции. Зависимость выхода  $N,N'$ -полиметиленил-бис-[(нафтоксен)-карбаматов] от природы растворителя:

ДМФА > Пиридин > алилотриглицерин > ТГФ > диоксан > тетралин

В гексане исходные вещества не менялись во время реакции. Самые высокие выходы бискарбаматов наблюдались в ДМФА и пиридине; из них ДМФА объясняется наличием высокоэффективного свойства протононосителя ДМФА, и то время как пиридин имеет более высокий порядок основности. (Прочной высокой выхода  $N,N'$ -полиметиленил-бис-[(нафтоксен)-карбаматов] и их производных в ДМФА во время реакции учитывается, что ДМФА представляет собой полярный растворитель, слабый кислотный, без удержания протона, с хорошей растворимостью в диэлектрической среде, а также в продукте реакции хорошо растворим и минерализован. Это увеличивает основное свойство оснований в силу активности нуклеофила.

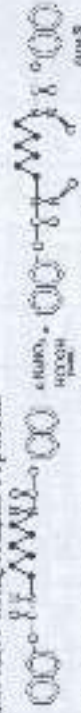
Бискарбаматы хорошо растворимы в пиридине. В пиридине кислот представляет собой основность из-за нелинейности электронных пар, то есть он допускает донорно-акцепторную связь в своих  $\pi$ -связях. Пиридины обладают высокой способностью к карбонилации и проявляются в реакции нуклеофильного связывания ( $Ad_2$ ). Ацетонитрил, ТГФ, диоксан относятся к группе липофильных, не содержащих протонов растворителей, а также имеют высокую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon > 15$ ) и большой дипольный момент ( $\mu > 2.5$ ). Эти растворители относятся к группе  $\alpha$ -доноров и производят

через реакционную смесь, при специфической минерализации в базовой среде и в реакции нуклеофильного присоединения  $Ad_2$  благодаря единичной высокой ионизированности с низким выходом, легко минерализуются диэлектрическими и нафтазолами. Изучив химические природные растворители на диэлектрикатах, можно сделать следующий вывод, образование бискарбаматов происходит с высоким выходом в растворителях, минерализованных и реакционной среде, и в диэлектрических группах с высокой нуклеофильностью в группе  $-OH$  и высокой электрофильностью в атомах углерода.

Осуществив на данных исследованиях, установлено что оптимальная температура для синтеза  $N,N'$ -полиметиленил-бис-[(нафтоксен)-карбаматов] составляет 35-45°C, катализатор триэтиламин (или пиридин), время реакции растворителя ДМФА составляет 3,5-4 часа.

Исследование  $N,N'$ -полиметиленил-бис-[(нафтоксен)-карбаматов]  $N,N'$ -диэтиленил-бис-[(нафтоксен)-карбаматов] При нитроксилировании  $N,N'$ -гексаметилен-бис-[(нафтоксен)-карбаматов] в муравьиной кислоте с избыточным количеством нитрата натрия образуются производные динитрозо  $N,N'$ -гексаметилен-бис-[(нафтоксен)-карбаматов] (АГМ-1-АГМ-4), полученные с выходом 84-90%.

Реакция идет следующим образом:



Реакция протекает по механизму электрофильного обмена ( $Ad_2$ ). Атакующий агент-ион ( $NO$ ) нитрозо. В этом случае кислота не является свободной, и для осуществления процесса используются нитрат натрия и соли муравьиной кислоты ( $HCOON$ ). Образовавшаяся азотистая кислота связывается с протоном и превращается в  $NO$  ион.



Последующие взаимодействия идут аналогично  $N,N'$ -бис-[(нафтоксен)-карбамат] реакции электрофильного обмена

Таблица 4

Физико-химические характеристики

Название	Выход %	Темп. °C	Rf	Эмпирическая формула	Элементный анализ		M <sub>n</sub>
					Вещество	N	
АГМ-5	87,2	247 (раств.)	0,69	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	10,88	10,71	514,50
АГМ-6	89,3	344 (раств.)	0,64	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	10,88	10,73	514,50
АГМ-7	87,6	250 (раств.)	0,69	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	10,99	10,78	1273,43
АГМ-8	90,7	240 (раств.)	0,67	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	12,89	12,77	1303,39

$N$ -нитроксилирование осуществляется путем охлаждения реакционной смеси. Повышение температуры нежелательно, т.к. снижает выход продукта, который должен быть достигнут, а также также влияет на

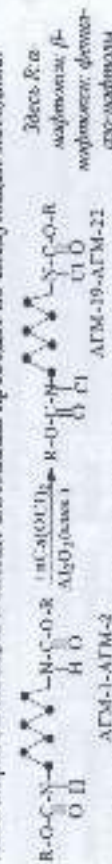






наблюдается для группы 1-нафтокси  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}$  225 нм; для группы -N-N- 263 нм; для группы  $\text{C}_6\text{H}_5$  207 нм. Изучение реакций метилирования  $\text{N}_2\text{N}'$ -диметил-,  $\text{N}_2\text{N}'$ -гексаметилен бис-(нафтокси)-карбаматов] указывает, что ход реакции зависит от расположения радикалов, растворителя, температуры метилирующего агента, т.е. алкилирование этих соединений с использованием аналитических  $\text{CH}_3\text{X}$  представляет несомненный интерес для определения степени замещения металлирующей атома на галогенид X в реагенте.

**Получение  $\text{N}_2\text{N}'$ -дихлоридных производных  $\text{N}_2\text{N}'$ -гексаметилен бис-(нафтокси)-карбаматов]**  $\text{N}_2\text{N}'$ -гексаметилен бис-(нафтокси)-карбаматы] являются чрезвычайно ценным сырьем для синтеза различных биологически активных соединений в технике и сельском хозяйстве, а также в качестве высокомолекулярных полимеров (группа N-II) для пулсифицированных электрофильных реакций. Разработан эффективный, быстрый, недорогой, рентабельный и экологически чистый метод синтеза  $\text{N}_2\text{N}'$ -дихлор- $\text{N}_2\text{N}'$ -гексаметилен бис-(нафтокси)-карбаматов]. N-хлорирование карбаматов глянцолитом калия в окисле алюминия проводят по следующей методике:



В результате реакции были получены соединения с выходом 90-95%.

Таблица 8  
Физико-химические характеристики АГМ-19, АГМ-22

Название	Выход, %	Темп, °С	IR	Эмпирическая формула	Элем. анализ, %			Время, час	Мп	
					Вычислено	Найдено	Средн.			
АГМ-19	92,3	151-152	0,63	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8$	5,72	14,48	5,69	14,26	28	489,43
АГМ-20	91,4	156-157	0,67	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8$	5,72	14,48	5,21	5,61	21	489,43
АГМ-21	90,5	174-175	0,66	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8$	10,43	5,29	10,27	5,21	24	1342,32
АГМ-22	92,3	181-182	0,68	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8$	10,66	5,32	10,61	5,31	26	1314,28

Структура  $\text{N}_2\text{N}'$ -дихлоридных производных  $\text{N}_2\text{N}'$ -гексаметилен бис-(нафтокси) карбаматов] была изучена с использованием элементного анализа, раствора солей серы (AgNO<sub>3</sub>) и ИК-спектров.

В результате  $\text{N}_2\text{N}'$ -дихлорирования,  $\text{N}_2\text{N}'$ -диметилирования,  $\text{N}_2\text{N}'$ -дихлорирования,  $\text{N}_2\text{N}'$ -дихлорирования производных бис-карбамата по N-N-реакционному центру было получено 18 соединений. Изучены физико-химические свойства синтезированных соединений. Даны рекомендации по вернитому механизму образования реакции (Адв). Впервые исследованы физико-химические характеристики  $\text{N}_2\text{N}'$ -гексаметилен бис-(нафтокси)-1, нафтокси-2-карбаматов], то есть фенол-азо-нафтокси-1, фенол-азо-нафтокси-2-карбаматов, а также разработаны синтезированный безотходный экологически чистый технологический метод с высоким выходом.

В четвертой главе диссертации «Технология производства и применение

$\text{N}_2\text{N}'$ -гексаметилен бис-(нафтокси) карбамата], приводятся данные об энергосберегающей технологии, разработанной для производства  $\text{N}_2\text{N}'$ -гексаметилен бис-(нафтокси)-1-карбамата].

Для определения биостимулирующей активности 4 новых  $\text{N}_2\text{N}'$ -гексаметилен бис-(нафтокси)-1, нафтокси-2-карбаматов], ранее неизвестных среди синтезированных нами бис-карбаматных продуктов, были изучены в лаборатории фитохимии Института химии растений Рязанского Университета. В ходе эксперимента были посажены огуречный сорт «Узбекистан-740», томатный сорт «Темп» и хлопковые сорта «Бухара-60» и «С-6524», которые сегодня широко используются в сельском хозяйстве. Препараты растворяли в диметилсульфоксидном растворителе и затем готовили их водные растворы в различных концентрациях. Семена закладывали за 18-20 часов до посева. Для эксперимента были приготовлены 3 разные разбавленные растворы с концентрациями 0,1%, 0,01% и 0,001%. При повторении экспериментов 4 раза была показана эффективность у корневых томатов, огурцов; при повторном проведении опыта наблюдалась исключительная и изменение у корневых томатов и огурцов и рост плодов в течение 10 дней, у хлопчатника 7 дней. Результаты эксперимента показали, что наилучшее влияние последнего на рост томатов оказывало замоченное семя в растворе 0,1 и 0,01%  $\text{N}_2\text{N}'$ -гексаметилен бис-(нафтокси)-1, нафтокси-2-карбаматов]. По сравнению с контролем алиинные на рост корневых томатов составляло 146,7%, алиинные на рост теста было 142,3% и на 168,3% выше. Точно так же алиинные  $\text{N}_2\text{N}'$ -гексаметилен бис-(нафтокси)-1-карбаматов] на рост теста томата составляло 0,001% при росте корневых систем. Не смотря на то, что по биостимулирующим свойствам препарат Рослин, АГМ-1 показал в 7500 раз больше, чем сельскохозяйственный препарат Рослин, АГМ-1 показал очень высокие результаты, и этот препарат был отравлен в сельскохозяйственную промышленность для тестирования в полевых условиях.

Таблица 9  
Действие бис-карбаматов (АГМ-1) на всхожесть и рост помидоров

Название	Количество семян, %	Томаты		Хлопчатник	
		Всхожесть, %	Рост, %	Всхожесть, %	Рост, %
Контроль-вода	чужая	55	100,0	85	100,0
$\text{N}_2\text{N}'$ -гексаметилен бис-(нафтокси)-1-карбамат]	0,1	40	33,8	110,0	96
	0,001	60	101,4	142,3	97
	0,0001	70	108,3	116,2	90
Рослин	0,75-1,0	60	103,6	106,4	83,0

Перед посевом семена хлопчатника С-6524 обрабатывали 0,001% -ным раствором препарата. Всхожесть семян, обработанных концентрированным раствором препарата (АГМ-1) 0,001% в течение 5 дней, составила 125,7% по сравнению с контрольным вариантом. Прирост себоя и корневых увеличился на 0,001% до 124,3%.

При использовании 0,001% концентрированного раствора препарата (АГМ-1) на хлопковых полях, засеянных в районах Самаркандской области, создается



ABSALYAMOVA GULNOZA MAMATKULOYVNA

SYNTHESIS AND CHEMICAL TRANSFORMATION DERIVATIVES  
OF BIS-NAPHTHOXY CARBAMATE

02.00.03 – Organic chemistry

DOCTOR OF PHILOSOPHY IN CHEMISTRY (PhD)  
DISSERTATION ABSTRACT

Chirchik – 2021

получение дополнительно 1,2 и хлорка с 14669 га в районе с дополнительными 2000 тонн хлора на гектар. Кроме того, было замечено, что существует возможность повышения устойчивости к жаре и вредителям по сравнению с контрольным вариантом.

Применение  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси-1,2)-карбаматов] в качестве ингибитора биокоррозии металлов исследованы.

$N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси-1)-карбамат] (ГМБНК-1),  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси-1)-карбамат] (ГМБНК-2) синтезированы в результате научных исследований. В Центральной научно-исследовательской лаборатории Научно-исследовательского комплекса изучали биологическую активность микроорганизмов в отношении бактерий и грибов, вызывающих биокоррозию металлов в приборной аппаратуре, оборудования и металлоконструкций на ГО Навоийском металлургическом комбинате. Исследования показали, что изученные препараты по результатам испытаний обладают антикоррозионной активностью наиболее активных ингибиторов коррозии металлов  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси-2)-карбамат], при повышении pH от 2 до 11 степени коррозии металлов в кислой и щелочной средах увеличивается концентрация ингибитора снижает скорость коррозии и повышает уровень защиты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен ионнообменный механизм взаимодействия нафтолов и их производных с гексаметилендиацирилатом при получении бис-карбаматов.
2. Были синтезированы на основе реакции гексаметилендиацирилати, тетраметилендиизоцианата с нафтолом-1, нафтолом-2, а -фениламинафтаолом новые производные бис-карбаматов, а также был определен и рекомендован их высокий выход в зависимости от температуры, времени и природы растворителя.
3. На основе полученных производных  $N,N'$ -гексаметилен, тетраметилен бис-[(нафтокси)-карбаматов] предложены методы синтеза на основе реакции:  $N,N'$ -динитроэтилен,  $N,N'$ -диметаллизации,  $N,N'$ -диалкилирования,  $N,N'$ -дихлорирования.
4. Конкретные физические величины, структура, состав и чистота  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматов] были проанализированы современными физико-химическими методами.
5. Предложена экологически чистая, ресурсосберегающая и безотходная технология синтеза продуктов  $N,N'$ -гексаметилен бис-[(нафтокси)-карбаматов].
6. Выбраны и рекомендованы в качестве биостимуляторов полученные производные бис-[(нафтокси)-карбаматов], обладающие высокой активностью.
7. Из обривозначенных производных бис-[(нафтокси)карбаматов] выбран наиболее эффективный противобактериальный металл, рекомендованный в качестве ингибитора.







ЭЪЛОН ҚИЛЛИНГАН ИШИЛАР РЎЙХАТИ  
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ  
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Makhsumov A.G., Ismatov D.N., Valeeva N.G., Absalyamova G.M., Saidakmetova Sh. // Synthesis, properties and biological activity N, N'-hexamethylene bis-(1-naphthoxy)-carbamate // International Journal of engineering sciences & research technology, India, 2018, 7(8), p.p.194-200. (IF: 5.164) (International Impact Factor Services 6).
2. Makhsumov A.G., Valeeva N. G., Absalyamova G.M., Xollikova S.D. Synthesis and research of N,N'-hexamethylene bis'- [bis'- [2,2'- (phenyl)-azo]-1,1'-(naphthol) - glyceryl]-2,2'-dioxo-β-ola]-carbamate], its property and application // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology, 2019, vol.6, Issue 5 (India), p.p.9395-9405. (International Impact Factor Services 6).
3. Makhsumov A.G., Valeeva N. G., Absalyamova G.M., Rustamova G. Synthesis, Properties of Derivative N,N'-Hexamethylene Bis-[(Methanol)-Carbamate] and Its Application // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology, 2019, vol.6, Issue 6 (India), p.p.9683-9692 (International Impact Factor Services 6).
4. Makhsumov A.G., Valeeva N.G., Absalyamova G.M., Khaitov Zh.K. Research in the Field of Derivatives N,N'-Polimethylene Bis-[(4-Dialkylamino- (Butin-2-yl)-xarbamat] and Their Biological Properties // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology, 2019, vol.6, Issue 8 (India), p.p.10394-10402. (International Impact Factor Services 6).
5. Makhsumov A.G., Absalyamova G.M., Ismatov B.M., Mashaev Z.Z. Синтез и свойства производного N,N'-гексаметилен бис-[(орто-аминоэтилфенилкси)]-карбамата и его применение // Университет. Химия и биология, 2019, №3(57), С.65-72 (02.00.00) №2).
6. Makhsumov A.G., Ismatov B.M., Absalyamova G.M., Mirzaaxmedova M.A. Ацетиленовые азоткодианаты: Синтез, свойства и их биологическая активность // Узбекский химический журнал, 2019, №6, С.59-70, (02.00.00) №6).
7. Absalyamova G.M., Makhsumov A.G., Синтез N,N'-тетраметилден {[1,3,1,3'-тетра-[β-фенил-azo - α,α'-дифторкси)]-2,2'-бис-(глицеринило-карбамата)} и его физико-химические свойства // Научный вестник СамГУ 2020, №5, - С.80-83. (02.00.00., №9)

II бўлим (часть II; part II)

8. Валлер А.А., Мухомов А.Г., Абсалямова Г.М., Синтез N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>, N<sup>3</sup>, N<sup>4</sup>-тетрафторпропана, -N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>, N<sup>3</sup>, N<sup>4</sup>-тетрафенил-пентаэтилендиуровидного карбамата // Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук, Ташкент, 2017, часть С.43-44

9. Makhsumov A.G., Absalyamova G.M., Xakimova G., Teshaboev T. Разработка синтеза анти 1-гидрокс-2-(орто-нитрофенил)-азо-нафталина // Международный симпозиум по инновационной научной конференции "Интеграция и интеграция науки и образования", Ташкент, 2018, С.255-256.
10. Makhsumov A.G., Absalyamova G.M., Xakimova G.P., Teshaboev T. Поиск фунгицидов, усилителей вулканизации клучков на основе аллил-нитроло-карбаматов // Международный симпозиум по инновационной научной конференции "Интеграция и интеграция науки и образования", Ташкент, 2018, С.257-258.
11. Makhsumov A.G., Absalyamova G.M., Xakimova G.P. Разработка синтеза метил-фосфинпропартил-карбамата // Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефть-газоперерабатывающей и пищевой промышленности. Ташкент 2018, С.81-82.
12. Makhsumov A.G., Ismatov B.M., Absalyamova G.M., Ибодуллаева Ю.Х. Синтез, пероксидный механизм, свойств производного азо-нафталин // Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефть-газоперерабатывающей и пищевой промышленности. Ташкент 2018, С.83.
13. Absalyamova G.M., Ismatov B.M., Makhsumov A.G. Энергосберегающие синтез производного 1-фенил-азо-нафталин-2 // Международной научной практической конференции: «Перспективное образование в устойчивом развитии: Проблемы и решения», Чирчик, 2019, С.215-216
14. Рузметов Б.Г., Абсалямова Г.М., Машаев З.З., Исмаилов Б.М., Мухомов А.Г. N,N'-динитроэтиленовые N,N'-гексаметилен бис-[[1,7,7-триметилбишпило [2,2,1]-геттан-2-ол]-карбамата] // Умидли кимётарлар-2019», Ташкент, 2019, С.216-217.
15. Кулджиков С.С., Исмаилов Б.М., Абсалямова Г.М., Колдиров О.О., Мухомов А.Г. Получение N,N'-динитрил замещенного N,N'-гексаметилен бис-[[макро-цикло-алкила]-карбамата] // Умидли кимётарлар-2019», Ташкент, 2019, 127-6.
16. Absalyamova G.M., Шахитов Ф.У., Мухомов А.Г. Синтез, свойства N,N'-гексаметилен бис-[[1-фенил-азо-нитрокси-2]-карбамата] и его применение // Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан», Душанбе 2019, С.102-104.
17. Ismatov B.M., Makhsumov A.G., Absalyamova G.M. Синтез производного [1,7,7-триметилбишпило [2,2,1]-геттан-2-ола] и его свойства // Международный научно-практической конференции «Интернационализация и инновации в области высшего образования», посвященная 20-летию Университета дружбы народов имени академика А. Кузнецова и 75-летию заслуженного работника образования Республики Казахстан, к.а.п. проф. К.П. Кузнецовой, Чивокент 2019, С.200-201.
18. Absalyamova G.M., Makhsumov A.G., Azamatov U.P., Koldirov O.O., Xakimova G. Химические свойства производного N,N'-диэтилгеттан-А(О-



фенил-азо-)-нафтали ва их свойства.// Международной конференции «Инновационное развитие нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы» 2020. С-384-385.

19. Абсалямова Г.М., Махсумов А.Г., Холиқова С.Ж., Хасимова Г., Усманов И.И., Саблахметова Ш.Р. Экологически чистый метод получения  $N,N,N'$ -дихлорзамещенного бис-карбамата. //Международной конференции «Инновационное развитие нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы» 2020. С-382-383.

20. Абсалямова Г.М., Махсумов А.Г., Азаматов ў.Р., Қолпиров О.О., Хасимова Г. Селективный и перспективный способ получения производного А-(β-фенил-азо)-нафтали. //Международной конференции «Инновационное развитие нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы» 2020. С-430-431.

21. Абсалямова Г.М., Ибодуллов А.С., Махсумов А.Г. Применение  $N,N,N'$ -тетраметилена [1,3,1',3'-тетра(β-фенил-азо-α-нафтокси) -2,2'-бис-(глицеринило-карбамата)] для вулканизации каучуков.// Функционал полимерлар фанининг заманвий ҳолати ва эстетикболлари. Профессор ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий амалий анжумани материаллари. Т-2020. 192 бет.

22. Абсалямова Г.М., Махсумов А.Г., Холиқова С.Ж.Синтез и свойства  $N,N,N'$ -тетраметилена бис-[1-(фенил-азо)-(нафтокси-2)-карбамата] Международная научно-практическая конференция "Актуальные проблемы и инновационные технологии в области естественных наук", Ташкент 2020. С.

23. Абсалямова Г.М., Махсумов А.Г., Исмаилов Б.М. Получение  $N,N,N'$ -дибензил  $N,N'$ -тексаметилен-бис' -{бис<sup>2</sup> -[2,2']- (фенил-азо)-1,1'] - (нафтоло)-глицерил-2,2' -диокси - β -ол]- карбамата Международная научно-практическая конференция "Химия товаров и проблемы и перспективы народной медицины" Андижан 2020. С.186-187.

24. Абсалямова Г.М., Махсумов А.Г., Исмаилов Б.М. Синтез и исследование  $N,N'$ -тексаметилен бис'-{бис<sup>2</sup>-[2,2']-(фенил-азо)-1,1']-(нафтоло)-глицерил-2,2'-диокси-β-ола]-карбамат} //Международная научно-практическая конференция "Химия товаров и проблемы и перспективы народной медицины", Андижан 2020. С.199-200.

Бичими: 84x60 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>, «Times New Roman» гарнитураси,  
Рақамли босма усулда босилди.  
Шарҳли босма таъбири: 3. Аҳади 100. Буюртма № 40/21.

Тупоқлама № 10-3719

«Тошкент қимё технология институти» босмахонасида эълм эинилди.  
Босмихова мунзати: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй.