

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc. 03/30.12.2019.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ИБРАГИМОВ АБДУМАЛИК АЗИЗОВИЧ

**БИС- АЗО-ТИМОЛИЛКАРБАМАТЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ
ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ ВА УЛАРНИНГ БЎЎВЧИЛИК
ХОССАЛАРИНИ ЎРГАНИШ**

02.00.14 –Органик моддалар технологияси ва улар асосидаги материаллар

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИНИНГ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2022

Флсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Content of the dissertation abstract of doctor of Philosophy (PhD)

Ибрагимов Абдумалик Азизович

Бис-азо-тимолилкарбаматларнинг ҳосилалари технологиясини ишлаб чиқиш ва уларнинг бўёвчилик хоссаларини ўрганиш..... 3

Ибрагимов Абдумалик Азизович

разработка технологии производных бис-азо-тимолилокарбаматов и изучение их красящих свойств..... 21

Ibragimov Abdumalik Azizovich

Research and development of technology obtaining derivatives of bis-azo-thimolyl-carbamates..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 42

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc. 03/30.12.2019.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ИБРАГИМОВ АБДУМАЛИК АЗИЗОВИЧ

**БИС-АЗО-ТИМОЛИЛОКАРБАМАТЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ
ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ ВА УЛАРНИНГ БЎЎВЧИЛИК
ХОССАЛАРИНИ ЎРГАНИШ**

02.00.14 - Органик моддалар технологияси ва улар асосидаги материаллар

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИНИНГ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2022

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.3.PhD/Т386 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида www.tkti.uz манзили ва «ZiyoNet» ахборот-таълим портали www.ziyounet.uz манзилида жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Махсумов Абдухамид Гафурович
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Тешабаева Элмира Убайдуллаевна
техника фанлари доктори, профессор
Мирхамитова Дилором Худайбердиевна
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Тошкент тўқимачилик ва енгил саноати институти

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.Т.04.01 рақамли Илмий кенгашнинг «_3_» 03 2022 йил соат 11⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. Манзил: 10011, Тошкент шаҳри, Шайхонтохур тумани, А.Навоий кўчаси, 32. Тел.: (99871) 244-79-20; факс: (99871) 244-79-17; e-mail: tcti_info@edu.uz.

Диссертация Тошкент кимё-технология институтининг Ахборот-ресурс марказида _288 рақам билан рўйхатга олинган. У билан АРМ да танишиш мумкин. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳри, Алишер Навоий кўчаси, 32. Тел.: (99871) 244-79-20.

Диссертация автореферати 2022 йил «_18_»_02_куни тарқатилди.
(2022 йил «_12_»_02_даги _97_ рақамли реестр баённомаси).

С.М.Туробжонов
Илмий даражалар берувчи
Илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

Х.И.Кадиров
Илмий даражалар берувчи Илмий
кенгаш котиби, т.ф.д., профессор

Г.Р.Рахмонбердиев
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзуининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунёда карбаматлар, бис - карбаматлар қишлоқ хўжалиги, медицина, техника, резина саноати, фармацевтика, органик синтезд соҳаларида, ҳамда улар асосида турли хил препаратлар ишлаб чиқаришда қўлланилади. Шу билан бирга бис-(азо-тимолил)-карбаматнинг янги ҳосилалари яратиш, бис-(фенил-азо-тимолил)-карбамат чиқишига омилларнинг таъсирини, N-N бўйича физик-кимёвий хусусиятларни, диметиллаш ва диалкиллаш, бис-(фенил-азотимолил)-карбаматларнинг ҳосил бўлиш реакцияларининг механизмини, уларнинг ҳосилалари ва оқимининг хилма - хиллигини, қолдиқсиз N,N'-гексаметилен бис-[(фенил-азо-тимолил) карбамат] ишлаб чиқариш технологиясини яратиш, синтезланган бис-азо-тимолил-карбамат асосида синтетик полимер ва табиий толаларни бўйаш учун бўёқлар ва биологик фаол моддалар ишлаб чиқаришга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Жаҳонда фенол ва изоцианат асосида бис-(азо-тимолил)-карбаматнинг янги ҳосилаларини яратиш бўйича қатор илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада, бис-фенил-азо-тимолил-карбаматнинг гидрокси-, карбокси-, сульфокси-ҳосилаларини синтез қилиш, уларнинг физик-кимёвий хоссалари, таркибий хусусиятларини ўрганиш, кимё саноатида бўёқлар ва биологик фаол воситалар сифатида қўллаш, синтетик полимер ва табиий толаларни бўйаш учун бўёқлар олиш технологияларини ишлаб чиқиш ва синовдан ўтказишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда сўнгги йилларда фенол ва изоцианат асосида кимё саноати ва қишлоқ хўжалигини бўёқ ва биологик фаол моддалар билан таъминлаш мақсадида маҳсулот ишлаб чиқариш ҳажмини ошириш, технология жараёнларини такомиллаштириш, ишлаб чиқарилаётган маҳсулот сифати ва сонини кенгайтириш бўйича бир қатор ишлар амалга оширилмоқда. Ўзбекистон Республикасини ривожлантириш бўйича ҳаракатлар Стратегиясида «маҳаллий хом ашё ва иккиламчи ресурслардан импорт ўрнини босувчи маҳсулот олиш технологияларини яратиш» юзасидан муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада фенол ва изоцианатлар асосида бис- фенил-азо-тимолил-карбаматнинг аввалдан берилган хоссаларга эга ҳосилаларини олиш технологиясини ишлаб чиқишга йўналтирилган илмий-тадқиқотлар муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги, 2017 йил 6 апрелдаги ПФ-4891-сонли «Товарлар (ишлар, хизматлар) ҳажми ва таркибини танқидий таҳлил қилиш, импорт ўрнини босадиган ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштиришни чуқурлаштириш тўғрисида»ги, 2017 йил 21 апрелдаги ПҚ-2916-сон «2017-2021 йилларда маиший чиқиндилар билан боғлиқ ишларни амалга ошириш тизимини тубдан такомиллаштириш ва ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги қарорлари ва фармонлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялар ривожланиши-нинг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Бис- фенил-азо-тимолил-карбамат ҳосилаларини олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича Т. Jscs Shidota, Romberger, A. John, A. Daniel, G. Woodward, C. Kelsten, P. Graham, B. Brettell, S.T. Arab, A.M. Al-Turkustani, L. Krayner, J. Herbert, J.Manspeaker, M. Robi, G. Edwards В.Я. Темкин, Н.В. Циркульникова, Г.Ф. Ярошенко, Р.П. Ластовский, З.Виршпа, Я. Бженизинский, П.А. Дирай, Н.М. Дятлова, С.А. Болезин, Л.И. Антропов, Н.В. Цирульникова, А.П. Ковальчук, Ф.Ф. Чеусов, Б.Н.Дриккер, Ю.Н. Калимуллин, А.С. Михалев, В.К. Пинигин, Е.М. Уринович, Ф. Курбонов, А.Б. Аловитдинов, Д. Юсупов, А.Т. Жалилов, В.П. Гуро, А. Икромов, С.М. Туробжонов, А.Г. Маҳсумов ва бошқалар томонидан илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда.

Улар томонидан бис-фенил-азо-тимолил-карбаматнинг гидрокси-, карбокси-, сульфокси- ҳосилалари, уларнинг физик - кимёвий ва эксплуатацион хоссалари, жараён боришига таъсир этувчи турли хил омиллар ўрганилган ва уларни кимё саноати ва қишлоқ хўжалигида бўёқ, ҳамда биологик фаол моддалар сифатида ишлатиш технологиялари жорий этилган.

Шу билан бирга бир қаторда азо- тимол билан ГМДИ аралашмасининг ўзаро таъсири асосидаги бис-(азо-тимолил)-карбаматнинг янги ҳосилаларини синтез қилиш, бис-(фенил-азо-тимолил)-карбамат чиқишига омилларнинг таъсирини, N-N марказлар бўйича физик-кимёвий хусусиятларини ўрганиш, бис-(фенил-азотимолил)-карбаматларнинг ҳосил бўлиш реакцияларининг механизми, уларнинг ҳосилалари ва оқимининг хилма – хиллигини, қолдиқсиз N,N'-гексаметилен бис-[(фенил-азо-тимолил) карбамат] ишлаб чиқариш технологиясини яратиш, синтезланган бис-азо-тимолил-карбамат асосида синтетик полимер ва табиий толаларни бўйаш учун бўёқлар, шунингдек биологик фаол моддаларни ишлаб чиқиш устида тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Диссертация мавзуининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг №ОТ-ФЗ-143-сон «D- ва F- конфигурацияли металллар координатсион бирикмаларининг кимёвий боғининг тузилиши ва табиати, ҳамда улар асосида зарур хусусиятларга эга бўлган янги бирикмаларни режалаштириш (башорат қилиш)» (2005-2009 йй.), №И-8-7 «Ўзнефтгазқазибчиқариш» АЖ нефть-газ саноати учун ингибиторлар ишлаб чиқариш технологиясини яратиш» (2008-2009 йй.), №6-070 «Маҳаллий хом ашё асосида туз ажралиши (тўпланиши) ингибиторларини яратиш, хусусиятларини ўрганиш ҳамда олиш технологияларини ишлаб чиқиш» (2009-2011 йй.) ва №А-12-73 «Минерал тузларнинг тўпланиши ва коррозия ингибиторларини синтезлаш, уларнинг хусусиятлари ва ишлаб чиқариш технологияси» бўйича режалаштирилган

амалий, фундаментал ва инновацион илмий –тадқиқот лойиҳалари доирасида амалга оширилган.

Тадқиқотнинг мақсади бис- фенил-азо-тимолил-карбамат ҳосилаларини олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

ГМДИ билан алмаштирилган азо-тимолнинг ўзаро таъсири асосидаги бис-(азо-тимолил)-карбаматнинг янги ҳосилаларини олишни аниқлаш;

бис-(фенил-азо-тимолил)-карбаматнинг чиқишига таъсир этувчи омилларни аниқлаш;

N-H марказлар бўйича физик-кимёвий хусусиятлари диметиллаш ва диалкиллашни аниқлаш;

бис-(фенил-азотимолил)-карбаматларнинг ҳосил бўлиш реакцияларининг тахминий механизми, уларнинг ҳосилалари ва оқимининг хилма – хиллигини асослаш;

чиқиндисиз N,N'-гексаметилен бис-[(фенил-азо-тимолил) карбамат] ишлаб чиқариш технологиясини ва улар асосида синтетик полимер ва табиий толаларни бўйлаш учун бўёқлар, ҳамда биологик фаол моддаларни ишлаб чиқиш технологияларини яратиш.

Тадқиқотнинг объекти алмаштирилган ва алмаштирилмаган фенил-азо-тимоллар: 2-метилфенил-азо-тимол, 2-хлорфенил-азо-тимол; 4-нитро-фенил-азо-тимолар ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предметини гексаметилен-1,6-диизоцианат, синтетик полимерлар ва табиий толалар, шунингдек биологик фаол моддалари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида замонавий физик – кимёвий, элемент таҳлил, ИК-ва ПМР- спектроскопия, ТСХ ва кванткимёвий ҳисоблаш ва экспериментал режалаштириш усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги куйидагилардан иборат:

диметилформаид, триэтиламин муҳитидаги фенил-азо-тимоллар билан алмаштирилган алифатик диизоцианат асосида 98% гача юқори чиқиш билан N,N'-полиметилен бис-[(x-фенил-азо-тимолил)-карбамат] олиш усули ишлаб чиқилган;

бис-карбомоиллаш реакциялари асосида 2-метилфенил-азо-тимол, 2-хлорфенил-азо-тимол ва 4-нитрофенил-азо-тимол олинган;

N, N'-полиметилен бис-[(x-фенил-азо-тимолил)-карбамат] ҳосил қилиш механизмининг тахминий назарий концепцияси ишлаб чиқилган;

олинган N,N'-диметаллаш, N,N'-диалкиллаш бирикмаларнинг кимёвий хоссалари аниқланган;

бис - [(x-фенил-азо-тимолил)-карбамат]нинг N-H гуруҳлари реакция марказлари CH_3ONa , $(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa})$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{J})\text{CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ билан реакцияга киришиши ва N,N'-динатрий; N,N'-диэтил-, N,N'-диизопропил ҳосилалар ҳосил бўлиши исботланган;

субстратлар ва реагентлар тузилиши, эритувчиларнинг табиати, ўзаро таъсирнинг ҳарорати ва вақтнинг реакция йўналиши ва реакция натижасида олинган маҳсулотнинг ҳосил бўлишига таъсири аниқланган;

илк бор бис-фенил-азо-тимолил-карбаматлар ҳосилаларини қолдиқсиз олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

диметилформаид, триэтиламин муҳитидаги фенил-азо-тимоиллар билан алмаштирилган алифатик диизоцианат асосида 98% гача юқори чиқиш билан N,N'-полиметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолил)-карбамат] олиш усули яратилган;

N,N'-полиметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолил)-карбамат] ҳосил қилиш механизмининг тахминий назарий концепцияси ишлаб чиқилган;

бис-фенил-азо-тимолил-карбаматлар ҳосилаларини қолдиқсиз олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги бис-карбобоиллаш реакциялари асосида олинган 2-метилфенил-азо-тимоил, 2-хлорфенил-азо-тимоил ва 4-нитрофенил-азо-тимоилларни хоссаларини ўрганишда кимёвий, физик-кимёвий ва стенд тадқиқотларининг қўлланилиши ва олинган маҳсулотларни ишлаб чиқаришга жорий қилиниши билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти гексан-1,6-диизоцианатнинг 2-метилфенил-азо-тимоил, 2-хлорфенил-азо-тимоил ва 4-нитро-фенил-азо-тимоил билан ўзаро таъсир этиш натижасида юқори реакцияга киришиш, ҳамда юқори чиқиш билан N,N'-полиметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолил)-карбамат] лар олишнинг илмий асослари яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти турли хил тузилиш, реакцияга киришиш қобилияти ва хусусиятларига эга бўлган N,N'-полиметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолил)-карбаматов] асосида импорт ўрнини босувчи ва рақобатбардош лок-бўёқ материаллари, полимерлар ва биологик фаол моддалар олиш технологияларининг ишлаб чиқилганлиги билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий қилиниши. Бис- фенил-азо-тимолил-карбамат ҳосилаларини олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

антиоксидант хоссасига эга бўлган олигомер стабилизаторни олиш усулига Ўзбекистон республикаси интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти олинган (№IAP 04208, 2006 й.). Натижада, антиоксидант хоссасига эга бўлган олигомер стабилизаторни ишлаб чиқариш имконини берган;

махаллий хоашёлар асосида N,N'-полиметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолил)-карбамат] олиш технологик жараёни «Ўзкимёсаноат» АЖнинг «2022-2023 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киртилган («Ўзкимёсаноат» АЖнинг 2021 йил 23 июндаги 23-3-1171-сон маълумотномаси). Натижада, лок-бўёқ материаллари, полимерлар ва биологик фаол моддалар ишлаб чиқаришни хомашёсини маҳаллийлаштириш имконини беради;

N,N'-полиметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолил)-карбамат] асосида лок-бўёқ материаллари, полимерлар ва биологик фаол моддалар олиш технологиялари «Ўзкимёсаноат» АЖнинг «2022-2023 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича

истикболли ишланмалар рўйхати»га («Ўзкимёсаноат» АЖнинг 2021 йил 23 июндаги 23-3-1171-сон маълумотномаси). Натижада, лок-бўёқ материаллари, полимерлар ва биологик фаол моддалар ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштириш ва тан нархини 50% камайтириш имконини беради.

Тадқиқот натижаларини синовдан ўтказиш. Тадқиқот натижалари 5 та халқаро ва 21 та республика илмий-техникавий конференцияларда муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация иши бўйича 33 та илмий иш, шу жумладан, 6 та мақола фалсафа доктори (PhD) диссертация ишларининг асосий илмий натижаларини чоп этиш учун Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация комиссияси томонидан тавсия этилган илмий журналларда чоп этилган, 2 та мақола хорижий илмий журналларда, 2 та республика журналларида ва 2 та патент, 27 та тезис халқаро ва республика илмий-амалий конференцияларнинг тўпламларида эълон қилинган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация иши кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 101 бетни ташкил қилади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

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

Диссертациянинг «**Карбаматлар, олиниши, хоссалари ва қўлланилиши**» деб номланган биринчи бобида адабиётлар шарҳи келтирилган. Уларда лок-бўёқ маҳсулотларини материаллар ва биологик фаол моддаларнинг бўёғи сифатида ишлаб чиқаришда қўлланиладиган маълум органик моддаларнинг батафсил таҳлили берилган. ГМДИнинг фенол ва азафеноллар билан алмаштирилган ароматик спиртларнинг ҳосилалари билан реакциялари кўрсатилган ва улар нисбатан кам ўрганилган. Кўплаб мисолларда A_N реакцияси бир хил эмас. Кўпгина тадқиқотчиларнинг фикрига кўра, унинг йўналиши таъсир кўрсатаётган алмаштирилган фенолларнинг асосийлигига боғлиқ. 1960-2012 йилларда эълон қилинган патент, мақола ва монографиялар асосан таркибида гидроксил бўлган CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, ТГФ толуол, диоксан, эфир каби турли эритувчилар муҳитида, ФЭА асоси 3-8 дан 24 соат давомида 20дан $80^{\circ}C$ гача, баъзида эса ундан ҳам катта ҳароратда мавжуд бўлганда алифатик, фенол ҳосилалари ва гетероциклик гидроксиллар билан алмаштирилган изоцианатнинг ўзаро таъсир реакциясига бағишланганлиги аниқланди. Кимёнинг ушбу соҳасидаги тадқиқотлар, бир томондан карбаматларнинг органик бирикмалари

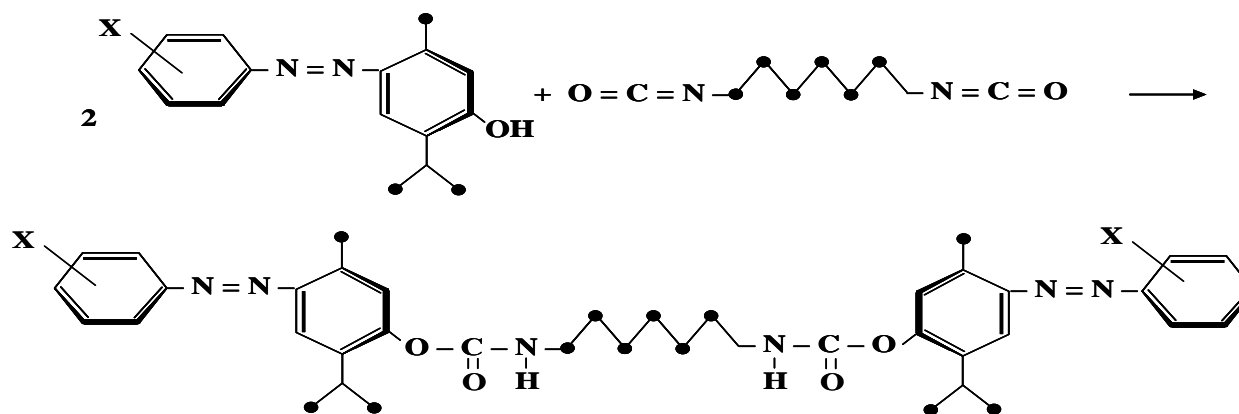
ва реакцияларнинг тахминий механизмларидаги принципиал янги қонуниятларни очиш имконини беради ва бу билан органик синтезда янги назарий тасаввурларнинг ривожланишига кўмаклашади.

Иккинчи томондан, ушбу ноёб тадқиқотларнинг янги биологик препаратлар, бўёқлар, ўсимликларнинг ўсишини тартибга солувчилар, нозик органик синтез ва технологиялар яриммаҳсулотларининг амалий аҳамияти жуда катта. Ушбу соҳада чуқур назарий тадқиқотлардан оддий амалий масалаларгача бўлган ишлар кимё-технология мутахассислари томонидан ҳал этилмоқда. Карбаматларнинг органик бирикмалари, уларнинг келгусида қўлланиши, олиш технологияси бўйича мавжуд адабий манбаларни ўрганиш натижасида диссертация ишининг мақсад ва вазифалари аниқланди.

Диссертациянинг «Синтезланган бирикмаларнинг тузилишини аниқлаш усуллари, фойдаланиладиган бошланғич реагентлар ва асбоб-ускуналар» деб номланган иккинчи бобида карбаматларни олиш бўйича мақсадли тадқиқотлар ўтказиш, ўтказилган экспериментал тадқиқотлар натижасида уларни синтезлаш усуллари ишлаб чиқиш. Ингредиентларнинг физик-кимёвий хусусиятлари ва параметрларидан келиб чиқиб ушбу реакцияларнинг кечиш қонуниятлари аниқланш. Уларнинг тузилиши ва таркиби замонавий таҳлил усуллари: ИҚ-спектроскопия, хром-масс-спектр, элемент таҳлиллар ҳақида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «Карбаматлар ҳосил бўлишининг эҳтимолӣ механизмини тадқиқ қилиш» деб номланган учинчи бобида карбаматлар ҳосил бўлишини ўрганиш натижалари келтирилган. Инафтол билан алмаштирилган азофеноллар асосидаги бис-карбамат ҳосилаларини синтезлашни давом эттириб, диизоцианатнинг алмаштирилган фенил-азо-тимололнинг ҳосилалари билан реакцияси ўрганилди ва диизоцианатнинг (I) азотимоллар (II) билан реакцияси реагентларнинг 1:1=1:2 молли нисбатида, 25-33 °С ҳароратда, 3,0-3,5 соат давомида, диметилформаид ва триэтиламин иштирокида ўтказилди.

Реакция қуйидаги схема асосида кечади:



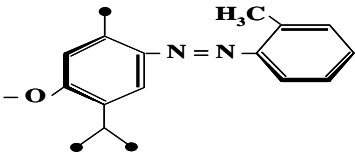
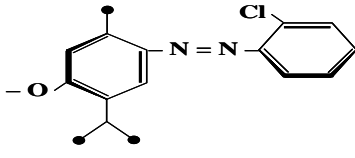
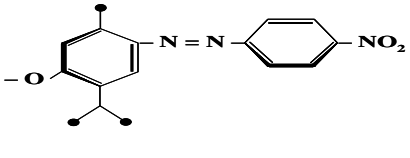
бунда X: 2-CH₃-; 2-Cl-; 4-NO₂;

Реакция натижасида ёрқин бўялган, юқори эрувчан, сувда ва бошқа енгил учувчан органик эритувчиларда қийин эрийдиган N, N'-гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолӣл)-карбаматлар] ҳосил бўлади, бу эса иккита карбамат гуруҳи ва тимоль қолдиқларининг мавжудлигини исботлайди. N, N'- полиметиле́н-бис-

[(X-фенил-азо-тимолил)-карбаматлар] нинг чиқиш фоизи жуда юқори -94-95%ни ташкил этади. Олинган бис-азо-карбамат ҳосилалари чиқишининг юқорилиги юқори зичлик ва бириккан (N=C=O) гуруҳи электрон булутларининг энгил ҳаракатланиши билан изоҳланади деган таҳмин бор, бу изоцианат гуруҳининг углерод атомида ушбу атом ҳужумини нуклеофил агент билан қайтаради, шунингдек стерик тўсиқларсиз мусбат заряднинг кўпайишига олиб келади. Биринчи марта синтезланган N, N'-гексаметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолил)-карбаматлар]нинг тузилиши ИҚ-спектроскопия усули билан исботланган ва элемент таҳлил маълумотлари билан тасдиқланган (1-жадвал).

1-жадвал.

Бис-Х-фенил-азо-тимолил-карбаматлар ҳосилаларининг спектрал маълумотлари. R-OOCNH-(CH₂)₆NHCOOR

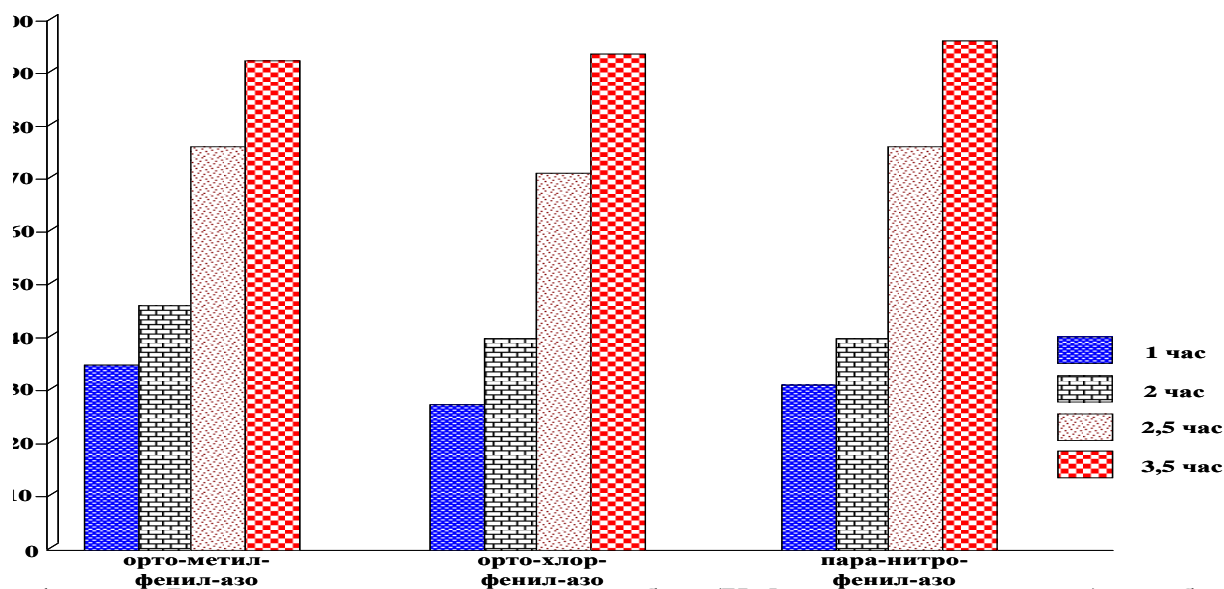
R-	ИҚ-спектр, ν см ⁻¹				
	$\begin{array}{c} -\text{N}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	-N=N-	$\begin{array}{c} -\text{N}-\text{C}-\text{O}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	-(CH ₂) ₆ -
	3297	1698	1576	1291	760-720
	3302	1697	1574	1293	755-723
	3305	1696	1572	1290	758-726

Шуни таъкидлаш лозимки, N, N'-полиметилен-бис-[(х-фенил-азо-тимолил)-карбаматлар] ни олиш технологиясини ўтказишда гексан-1,6-диизоцианатнинг орто- ва пара-Х-фенил-азо-тимолил билан ўзаро таъсири реакцияси зарарли газлар (H₂S, HCl, HF, HCN, Cl₂, CO, CO₂, NO ва бошқалар.) ажралишидан ҳоли тарзда кечди. Сўнгги вақтларда олим, технолог, кимёгарларнинг карбамат ҳосилаларига бўлган қизиқишлари ортмоқда, чунки изоцианатлар кимёси жуда тез ривожланмоқда, изоцианатнинг бирикмалар таркибидаги HO-, NH-, NH₂-, SH ва бошқа гуруҳлар билан реакциялари анча осон кечмоқда ва кўп ҳолларда реакция маҳсулоти юқори чиқишлар билан синтезланмоқда ва юқори, самарали биологик фаолликни намоён қилмоқда.

Олинган бис-азо-карбамат ҳосилалари чиқишининг юқорилиги юқори зичлик ва бириккан (N=C=O) гуруҳи электрон булутларининг энгил ҳаракатланиши билан изоҳланади деган таҳмин бор, бу изоцианат гуруҳининг углерод атомида ушбу атом ҳужумини нуклеофил агент билан қайтаради, шунингдек стерик тўсиқларсиз мусбат заряднинг кўпайишига олиб келади.

Бундан ташқари – $N=C=O$ гуруҳининг тузилиши ва электрон зичликнинг тақсимланишига тўхталишни лозим деб топдик. Диизоцианат молекулаларида статик ва динамик ҳолатда, чунки айнан ушбу омиллар билан диизоцианатлар киришадиган реакцияларнинг характери аниқланади.– $N=C=O$ гуруҳининг реакцияга киришиш қобилияти унинг электрон тузилишига боғлиқ.

Шунингдек, бизни кўпроқ $-N=C$ ва $>C=O$ боғларнинг нисбий реакцияга киришиш қобилияти қизиқтиради, реакцияга киришиш қобилиятининг индекси сифатида $-N=C$ ва $C=O$ боғларнинг тартиблари ҳамда N, C ва O атомларининг π -электрон зарядларидан фойдаланиш мақсадга мувофиқдир. Айнан мана шу омиллар нуклеофил бирикиш (A_N) реакциясида боғларнинг реакцияга киришиш қобилиятини аниқлайди. Квант ҳисоб-китоблари реакция давомида $N=C$ боғлар $C=O$ боғларга нисбатан кўпроқ заифлашишини кўрсатмоқда. Таъсир этувчи зарралар яқинлашганда $N=C$ боғнинг электрон билан тўлишидаги ўзгаришлар $C=O$ дагига нисбатан кўпроқ кузатилди. Азот атомидаги манфий заряд $N=C$ боғнинг кислород атомидагига нисбатан $C=O$ билан таққослаганда тезроқ кўтарилади ва айнан $N=C$ - $N=C=O$ гуруҳининг нуклеофил реагентлар билан зарбасида осонроқ узилиши кераклигидан дарак беради.



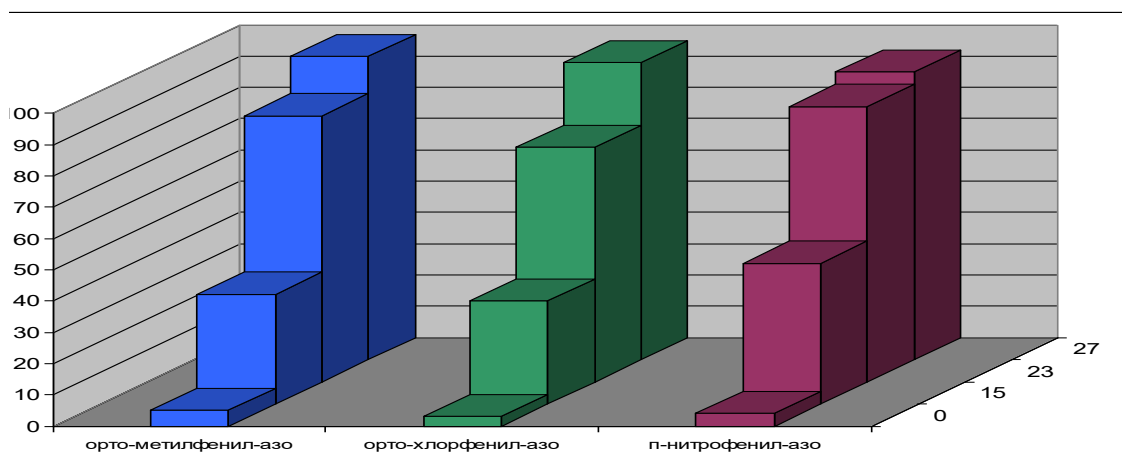
1-расм. Реакция давомийлигининг бис-(X-фенил-азо-тимолил) карбаматлар чиқишига таъсири.

Шундай қилиб, кванткимёвий ҳисоб-китоблардан кўришиб турибдики, изоцианат гуруҳи мураккаб электрофил-нуклеофил тузилишга эга, бунда электрофил тузилиш ундаги – $N = C = O$ гуруҳининг углеродидаги катта мусбат заряд ҳисобига устун келади, демак, изоцианатлар учун нуклеофил реагентларга бирикиш реакциялари муҳимроқ бўлиши керак. Лекин баъзи ҳолларда изоцианат гуруҳи ўзини галлогенлар сифатида намоён қилади ва бошқа атом ёки атом гуруҳларига ўтиши мумкин. Бундан ташқари, изоцианат гуруҳининг фаоллигига - $N=C=O$ молекулаларидаги R радикалнинг тузилиши ҳам сезиларли таъсир этади. Адабий ва экспериментал маълумотларга асосланиб, изоцианатлар нуклеофил реагентларга бирикиш реакцияларида электрон донорларини камайтиради деган хулосага келиш мумкин.

Бис-(X-фенил-азо-тимол-карбаматлар) ҳосилаларини синтезлашнинг оптимал шароитларини белгилаш мақсадида реакция давомийлиги, ҳарорати, эритувчи табиатининг мақсадли маҳсулот чиқишига бўлган таъсири ўрганилди. Реакция давомийлигининг таъсирини аниқлаш учун гексан-1,6-диизоцианат билан термостатда солиштирма шароитларда $30 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ да тажрибалар ўтказилди, жараён давомийлиги 1 соатдан 4соатгача ўзгартирилди (1-расм).

Олинган натижаларга кўра, энг кўп маҳсулот чиқишини таъминловчи реакциянинг оптимал давомийлиги 3,5 соатни ташкил этади.

Мақсадли маҳсулотнинг чиқишига ҳароратнинг таъсири совитилганда реакция ўтказиш орқали ва реакция муҳитининг турли хил ҳароратда бўлган ҳолатида ўрганилди (2-расм).



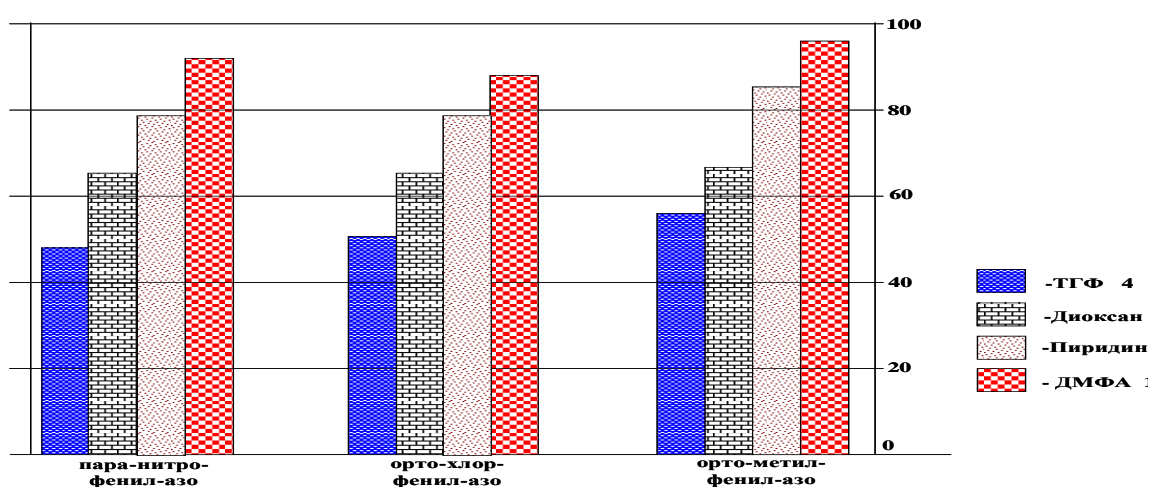
2-расм. Бис-(X-фенил-азо-тимол)-карбаматнинг чиқишига ҳароратнинг таъсири.

Расмдан кўриниб турибдики, 0°C да ўтказилган реакция натижасида мақсадли маҳсулотнинг чиқиши 5 дан 7% гача бўлди. Ҳарорат кўтарилиши билан чиқиш ҳам ўсди, 15°C да чиқиш 15дан 27% ни ташкил этди, 23°C да 45-57%гача, 27°C да эса 99,0% га етди. 27°C даги юқори чиқишларни бундай ҳароратда N-N гуруҳлари реакция марказининг ҳаракатчанлиги юқори бўлиши билан тушунтириш мумкин, бу эса ички ва молекулалараро водород боғламнининг бўлмаслигини таъминлайди. Бунда эритувчининг маълум қисми боғланади ва $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ гуруҳ ҳамда эркин $\text{N}=\ddot{\text{O}}$ - гуруҳ гексан-1,6-диизоцианат билан фаоллашади ва бис-азо-тимол-карбаматларнинг ҳосилалари ҳосил бўлади.

Эритувчи таркибининг таъсирини ўрганиш учун диметилформаиддан ташқари бир қатор таъсир этувчи компонентлар ионлашувини қўлловчи электрон донор эритувчилардан (ТГФ, пиридин, бензол, диоксан, ацетонитрил) фойдаландик, бу эса реакциянинг тезлашишига олиб келди, деган эҳтимол мавжуд. Диизоцианатлар индифферент эритувчида хона ҳароратида иссиқлик ажратиб тимол ҳосилалари билан алмаштирилса таъсир этади. N, N'-

полиметилен бис-[(X-фенил-азо-тимоллил)-карбаматлар]нинг чиқишига эритувчи таркиби катта таъсир этиши тажрибада аниқланди.

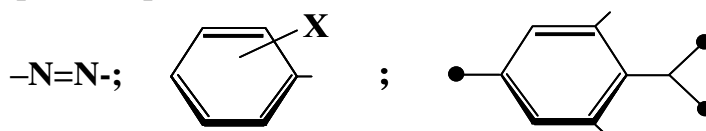
Шундай қилиб, апротон биполяр эритувчиларнинг дипол дақиқаси ошиши билан мақсадли маҳсулотнинг чиқиши қуйидаги тартибда ўзгарди: ДМФА=3,8> пиридин=2,19> ТГФ=1,7> ошади (3-расм). 30⁰Сда диметилформамаиддаги гексан-1,6-диизоцианат таркибида $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$ ли тимоллар билан осон таъсирга киришиши ва N, N'- гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимоллил)-карбаматлар] ҳосил қилиши аниқланди. Эришнинг «Подобное в подобном» принципига мувофиқ диметилформамаиднинг гетероцикллар билан ўзаро таъсири айниқса региоселектив тарзда кечади, бу эса – N=C=O ва тимолнинг $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$ гуруҳлари ўртасидаги мустаҳкам барқарор комплекснинг ҳосил бўлишига олиб келди.



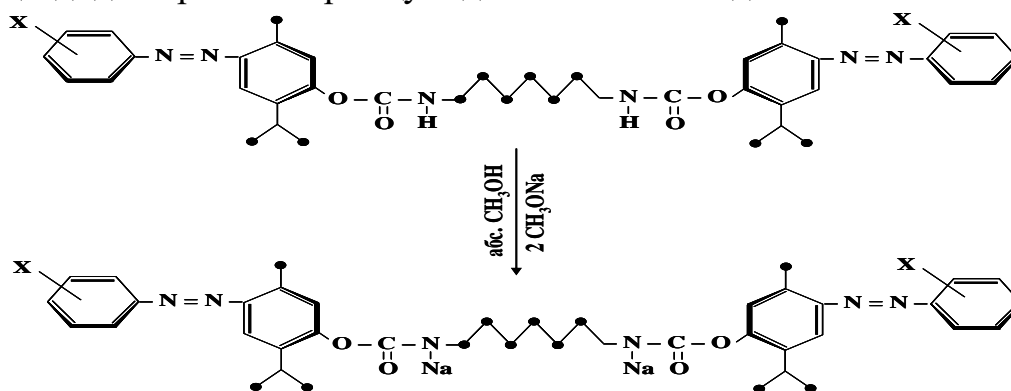
3-расм. Бис-х-фенил-азо-тимоллил-карбаматлар чиқишининг эритувчиларга боғлиқлиги.

Шундай қилиб, биполяр апротон эритувчилар катта дипол дақиқа ва юқори диэлектр ўтказувчанлик билан мақсадли маҳсулот чиқишини ўстириб берувчи мустаҳкам донор-акцептор комплексларни ҳосил қилиш қобилиятига эга. Махсус сольватациянинг изоцианат гуруҳи карбонил углероди билан реакцияси жараёнида тимолларнинг НО- гуруҳи асослилиги донор-акцептор комплекс ҳосил бўлиш ҳисобига кучаяди. Шундай, ТГФ ва диоксанда диметилформамаидга нисбатан А_N бирикма мақсадли маҳсулотининг чиқиши реакциясида пасайиш кузатилмоқда. ДМФАнинг пиридин билан сольватацияси ТГФ ва диоксанга нисбатан энгилроқ кечади, шунинг учун чиқиш кўпаяди.

Шундай қилиб, N, N'-полиметилен бис-[(X-фенил-азо-тимоллил)-карбаматлар] ҳосил бўлиши реакцияси учун оптимал шароитлар: 30⁰С ҳарорат; ДМФА эритувчи; 3,5 соат давомийлик. N,N'- гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимоллил)-карбаматлар]нинг ҳосилалари турли хил кимёвий тузилишга эга бис-азо-ароматик бис-карбамат бирикмаларни синтезлашда қимматбаҳо хом ашё ҳисобланади. Улар таркибида



бўлганлиги, ҳаёт учун ўта муҳим, нуклеофил ва электрофилларни алмаштиниш реакцияларини ўтказиш учун зарур бис-(X-фенил-азо-тимолил)-карбаматлар таркибидаги юқори реакция марказ ($-N-H$, $-NH-CO-O$ – гуруҳ) мавжудлиги сабабли кўплаб соҳа мутахассислари: тўқимачи кимёгар, тери саноати, бўёқчи, фармацевт, тиббиёт соҳаси, биокимёгар, биолог, полимерчи, қурувчи ва бошқалар учун жуда катта қизиқиш уйғотади. N,N'- гексаметилен бис- [(X-фенил-азо-тимолил)-карбаматлар] билан алмаштирилган N,N'- диметал олиш мақсадида биринчи марта қуйидаги схема асосида



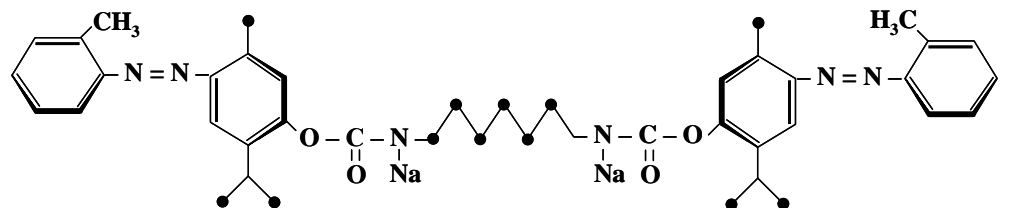
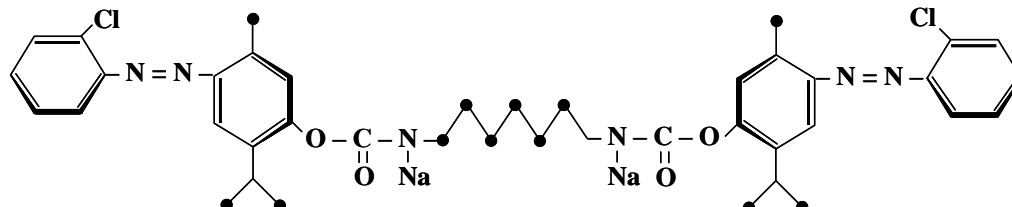
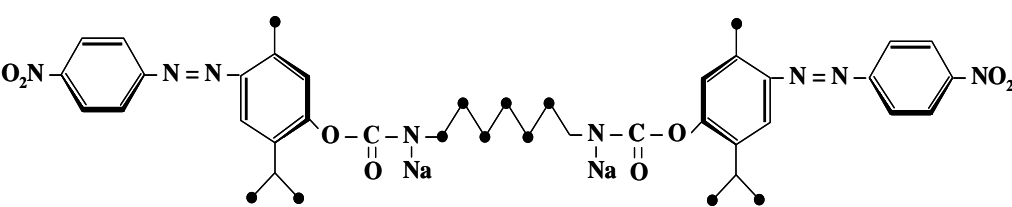
бунда: X=2-метил-; 2-хлор-; 4-нитро-;

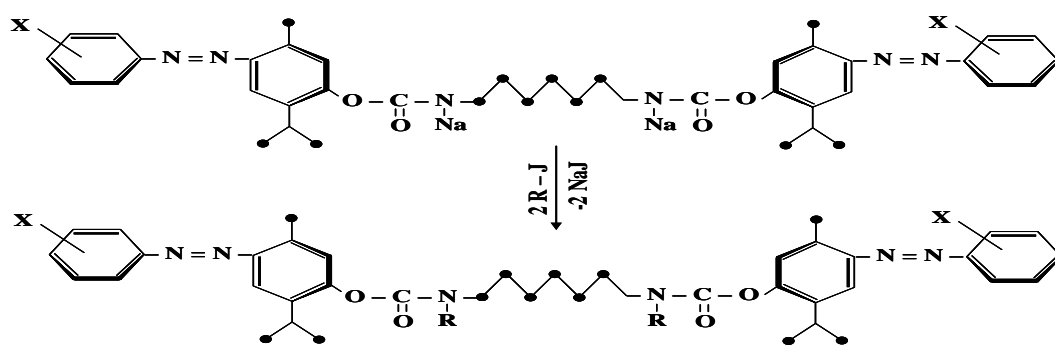
бис-[(X-фенил-азо-тимолил) -карбаматлар] ни метилат натрий билан соф метил спиртида 4 соат давомида 25-40⁰С ҳароратда N,N'- динатрийлашнинг самарадорлиги юқори, қулай, арзон, тез, барқарор, экологик соф усули ишлаб чиқилди. Биринчи марта синтезланган N, N'- динатрий билан алмаштирилган N, N'- гексаметилен-бис-[(X-фенил-азо-тимолил)-карбаматлар] тавсифи 2–жадвалда келтирилган.

Шундай қилиб, биз томондан N,N'- динатрий билан алмаштирилган бис-карбаматларни N,N'- гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолил)-карбаматлар] билан метилат натрийнинг қуруқ метанолдаги ўзаро таъсири орқали олиш мумкинлиги аниқланди. Бис-карбаматларнинг N-H гуруҳи бўйича алкилгалогенидлар билан N, N'- диалкиллаш шак-шубҳасиз бирикма сақловчи – NH- реакция марказининг реакцияга киришиш қобилиятини аниқлаш учун қизиқиш уйғотади. Алкиллаш реакцияси йодли этилнинг N,N'- гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолил)-карбаматлар] билан алмаштирилган N, N' - динатрий ўзаро таъсири остида 2,5:1 молли нисбатда бензолда, 28-30⁰С хона ҳароратида 4,0 соат давомида қуйидаги схема бўйича амалга оширилади:

2-жадвал

N, N'- динатрий билан алмаштирилган N, N'- гексаметилен-бис-[(X-фенил-азо-тимолил)-карбаматлар]нинг физик- кимёвий параметрлари

№	Тузулмавий формуласи	Чиқиш, %	Эриш х., °С	Брутто формула	Элемент таҳлил N, %	
					ҳисобл.	топилган.
1.		91,2	310 (разл.)	$C_{42}H_{50}Na_2N_6O_4$	11,23	10,99
2.		90,1	288 (разл.)	$C_{40}H_{44}Cl_2Na_2N_6O_4$	10,64	10,58
3.		93,4	312 (разл.)	$C_{40}H_{44}Na_2N_8O_8$	13,82	13,60



бунда X=2-CH₃; 2-Cl; 4-NO₂-; R=C₂H₅-; i-C₃H₇-.

ИҚ спектрларда чуқур ютилиш чизиклари учради: NHCOO гурухида ютилиш чизиги 1618-1554 см⁻¹; N(C₂H₅)-CH₂- 1246-1307 см⁻¹ учун; C=O 1720-1728 см⁻¹; (-CH₂)₆ – 726-759 см⁻¹; -CH₂- 2420-2860 см⁻¹ учун эса -N=N- 1540 см⁻¹. N,N'- гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолил)-карбаматлар] билан алмаштирилган N, N'- динатрий реакциясининг кечиши «X» (галоид)-алкилловчи агентнинг R-J табиати, эритувчилар, «суюқлиги» ёки «юмшоқлиги», ҳаракатчанлигига боғлиқлиги экспериментал тарзда аниқланди. Хусусан, R-X алкилгалогенидларнинг алмашиш реакцияларига киришиш хусусиятининг юқорилиги уларнинг молекулалари тузилишидаги ўзига хослик билан боғлиқ, ҳамда радикалнинг тузилиши, галоген табиати, шунингдек реакция ўтказилаётган муҳитдаги эритувчи тури ва реакция шароитларига боғлиқ. (3- жадвал).

Жадвалдан кўриниб турибдики, R-J да нисбий зичлик ва қайнаш ҳарорати шунга мувофиқ бромланганларга нисбатан юқорироқ. Ўз навбатида бромланганларнинг зичлиги ва қайнаш ҳарорати хлорланганларга нисбатан юқорироқ. Молекула таркибига кирувчи «X» атом вазнининг ортиши билан R-X нинг нисбий зичлиги ортади, нисбий зичлик шунингдек, боғ энергияси, унинг узунлиги ва бошқаларга боғлиқ (4-жадвал).

Органик молекулаларда қутбланувчанлик хусусияти мавжуд, яъни хужум қилаётган реагент яқинлашганда боғ қутбланишининг кучайиши содир бўлади. Боғнинг қутбланувчанлиги қанча кўп бўлса, боғ ҳосил қилувчи атомларнинг электрон қобиғи шунча ҳажмли ва серҳаракат бўлади.

Қутбланувчанлик хусусияти C-X боғи қаторида яхши кузатилади, агар R-F, R-Cl, R-Br и R-J боғларнинг қутблилиги анча яқин бўлса, C-J боғларининг қутбланувчанлиги C-F боғларга нисбатан анча юқори.

R-X нинг физикавий хусусиятлари

Галоген ҳосила (R-X)	Қайнаш ҳарорати °C				d_4^{20}			
	F	Cl	Br	J	F	Cl	Br	J
C_2H_5X	- 37,2	13	38	72,2	0,816	0,921	1,430	1,993
$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_3 \\ \\ X \end{array}$	62,8	109,2	129	156	0,788	0,88	1,2500	1,5200

4-жадвал

Молекула таркибига кирувчи «X» атом вазнининг ортиши билан R-X нинг нисбий зичлиги, боғ энергияси, унинг узунлиги боғлиқлиги

Боғ	Энергия, ккал/моль	узунлик, Å ⁰	Қутбланганлик, Д	Қутбланувчанлик
C-F	102	1,40	2,3	1,7
C-Cl	78	1,76	2,3	6,5
C-Br	65	1,91	2,2	9,6
C-J	57	2,12	2,0	14,6

Демак, нуклеофил алмашишнинг (S_N) барча реакцияларида қутбланувчанлик билан аниқ мутаносибликда C-J боғлар бошқа C-Xларга нисбатан максимал даражада фаол. Шунинг учун, R-J билан алкиллаш реакцияси тезроқ кечади ва юқори чиқиш билан



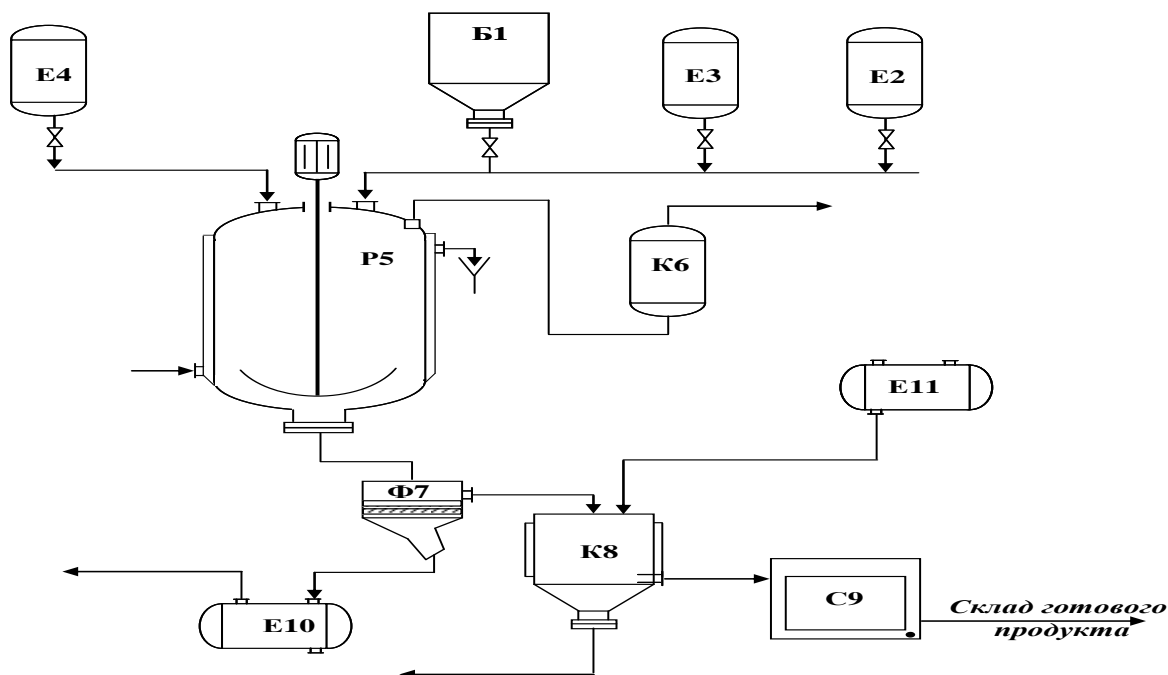
ҳосил бўлишига олиб келади. Алкиллаш реакциясининг айнан иккита атом бўйлаб кечиши (этиллаш, изпропиллаш) нисбатан енгил диссоциация туфайли содир бўлади, натижада қўшни карбонил гуруҳлар пайдо бўлади.

Шундай қилиб, N, N'-гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолил)-карбаматлар]ни йодли этил (ва изпропил) билан N, N'-диалкиллаш реакциясини ўрганиш N, N'-диалкиллаш сўнгги маҳсулотининг барча ҳолларда селектив ҳосил бўлишини кўрсатди. Йодалкил билан N, N'-диалкиллашнинг афзаллиги N, N'-диалкиллаш жараёнини термодинамик назорат қилиш мумкинлиги, яъни олинган N, N'-диэтил (диизпропил) N, N'-гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолил)-карбаматлар] термодинамик барқарор, натижада алкил гуруҳининг пайдо бўлиши билан изоҳланади.

Диссертациянинг «Электрон тузилишни ўрганиш ва фойдаланилган бирикмаларнинг кванткимёвий ҳисоби» деб номланган тўртинчи бобда кванткимёвий ҳисоб-китобларни ўрганиш натижалари келтирилган. Тадқиқ қилинган бирикмаларнинг кванткимёвий тавсифлари ва молекуляр-динамик ҳисоб-китоблари асосида улар иштирокидаги нуклеофил бирикиш жараёни кечадиган реакция ва реакция марказининг йўналиши ҳақидаги тахминлар

айтилди. Келтирилган маълумотлар олинган экспериментал натижалар билан тасдиқланди.

Диссертациянинг «**N,N'-гексаметилен бис-[(2-метилфенил-азо-тимолил)-карбаматлар]** олиш технологиясини ишлаб чиқиш» деб номланган бешинчи бобида N, N'- гексаметилен бис-[(2-метил-фенил-азо-тимол) ва (2-хлор-фенил-азо-тимолил)-карбаматлар] олиш технологиясини ишлаб чиқиш натижалари келтирилган (4-расм).



1 - 4-нитро-фенил-азо-тимол учун бункер; 2, 3, 4 – диметилформаид, триэтиламин и гексан-1,6-диизоцианат учун идиш; 5 – реактор; 6 – хлоркальций трубкали колонна; 7 – фильтр; 8 – кристаллизатор; 9 – қуритувчи шкаф; 10 – ишлатилган эритувчи учун идиш; 11 – уксус кислотаси учун идиш.

4-расм. N,N'-гексаметилен бис-[(4'-нитрофенил-азо-тимолил)-карбаматлар] ишлаб чиқаришни технологик технологияси.

N,N'- гексаметилен бис-[(2-метилфе-нил-азо-тимолил) ва (2-хлорфенил-азо-тимолил)-карбаматлар] олишнинг ишлаб чиқилган усули 2-метилфенил-азо-тимолил (ёки 2-хлорфенил-азо-тимолил) ни гексан-1,6-диизоцианатга 28-32⁰С ҳароратда эритувчи ва катализатор (асос) иштирокида нуклеофил бириктириш, маҳсулотни 157-159⁰С ҳароратда филтрлаш ва қуритишни англатади. N, N'- гексаметилен бис-[(2-метилфенил-азо-тимолил) ва (2-хлорфенилазо-тимолил)-карбаматлар]ни олиш жараёнида газсимон ва қаттиқ қолдиқлар ҳосил бўлмайди. Суюқ қолдиқ сифатида эритувчи ва асос катализатори ҳосил бўлади, ундан регенерациядан сўнг кейинги операцияларда фойдаланилади. N, N'- гексаметилен бис-[(4'-нитро-фенил-азо-тимолил)-карбаматлар]ларни ишлаб чиқаришнинг технологик схемаси битта асосий линиядан ташкил топган. 5 позициядаги механик аралаштиргич билан таъминланган реакторга 1 ва 3 позициядаги идишдан маълум миқдорда 4'-нитро-фенил-азо-тимол ва

диметилформаид узатилади. Қоришма 4'-нитро--фенил-азо-тимол тўлик эригунга қадар аралаштирилади.

Сўнг аралашмага 2 позициядаги идишдан белгиланган миқдорда триэтиламин қўшилади. Бунда реакция муҳитининг ҳарорати ва рН назорат қилинади. Ҳароратни белгиланган режимда сақлаб туриш учун реакторга совуқ ёки иссиқ сув юбориш мумкин. Шундан сўнг тез-тез аралаштириб турган ҳолда реакторга 4 идишдан қисмлаб гексан-1,6-диизоцианат юборилади. Аралаштириш 30⁰С да, 2-2,5 соат давом этади. Вақт ўтгандан сўнг реакцияга киришган қоришмадан тайёр маҳсулот миқдори учун намуна олинади.

Маҳсулот чиқиши 98,0 %дан кам бўлмаслиги керак. Шундан сўнг тайёр маҳсулот 7 позициядаги филтрдан ўтказилади. Эритувчини 10 позициядаги идишларга йиғилади ва ажратиш ҳамда тозалаш учун юборилади. N, N'-гексаметилен бис-[(4'-нитро-фенил-азо-тимолоил)-карбамат]ларнинг кристаллари қайта кристаллантирилади. Бунинг учун технологик линияда уксус кислотаси ва бошқа органик эритувчилар учун 11 позицияда ва кристаллизатор учун 8 позицияда идиш мўлжалланган. Тайёр маҳсулотни қайта кристаллантирилгандан кейин қуритиш шкафида (9поз) 50⁰С да қуритилади ва тайёр маҳсулот омборига жўнатилади.

Шундай қилиб, Ўзбекистон маҳсулотини ишлаб чиқаришда кутилаётган иқтисодий самара йилига транспорт харажатларининг иқтисодини ҳисобга олмаган ҳолда 630000000 сўмни ташкил этди.

ХУЛОСА

1. Бис-[(х-фенил-азо-тимолоил)-карбамат] ларни юқори чиқиш (98%) билан х-фенил-азо-тимолларнинг ГМДИ билан ўзаро таъсири остида олиш усули тавсия этилди.

2. Бис-(х-фенил-азо-тимолоил)-карбаматлар ҳосил бўлишининг эҳтимолли механизмлари яъни ўтиш ҳолатини (С) ҳосил қилиш билан ГМДИ молекуласидаги - электрофил марказ гуруҳлари томонидан нуклеофил ҳужумини назарда тутаяди, сўнгра реакцияни охириги маҳсулотига қайта гуруҳланиши тавсия этилди.

3. N,N'-гексаметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолоил)-карбамат]лар номаълум ҳосилаларининг N-N реакция марказлари бўйича кимёвий ҳолати, ҳосилаларни N,N'-диметиллаш, - диэтиллаш,- иизопропиллаш, ҳамда ушбу реакцияларнинг эҳтимолли йўналишлари ишлаб чиқилди.

4. Олинган бирикмалар орасида баъзилари лок-бўёқ материаллари ва синтетик полимер материаллар учун пигмент вазифасини ўтовчи, баъзилари эса кимё саноатида фойдаланиш учун ярқли бўяш хусусиятига эга бўлган препаратлар тавсия этилди.

5. Полимер саноати учун N,N'-гексаметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолоил)-карбамат] бўёқлар олиш технологияси тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSC.03/30.12.2019.Т.04.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ИБРАГИМОВ АБДУМАЛИК АЗИЗОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДНЫХ БИС-АЗО-ТИМОЛИЛО-
КАРБАМАТОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ КРАСЯЩИХ СВОЙСТВИВ**

02.00.14 - Технология органических веществ и материалы на их основе

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

Тошкент - 2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2017.3.PhD/Т386

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте

Автореферат диссертации написан на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)), размещен на веб-странице Научного совета по адресу www.tkti.uz и информационно-образовательном портале Ziyonet по адресу www.ziyonet.uz.

Научные руководитель:

Махсумов Абдухамид Гафурович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Тешабаева Элмира Убайдуллаевна
доктор технических наук, профессор
Мирхамитова Дилором Худайбердиевна
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности

Защита диссертации состоится «_3_»_03_2022 г. в _11⁰⁰_ часов на заседании научного совета DSc.03/30.12.2019.Т.04.01 при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, дом 32. тел: (99871) 244-79-20, факс: (99871) 244-79-17, e-mail:tkti_info@edu.uz.

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института за №_288_, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32. тел: (99871-244-79-20).

Автореферат диссертации разослан «_18_»_02_2022 года.

(протокол рассылки №_97_от_12. 02_2022 г.).

С.М.Туробжонов

Председатель научного совета по присуждению ученых степеней, д.т.н., профессор

Х.И.Кадиров

Ученый секретарь научного совета по присуждению ученых степеней, д.т.н., доцент

Г.Р.Рахмонбердиев

Председатель научного семинара при научном совете по присуждению ученых степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Сегодня в мире карбаматы, бис-карбаматы применяются во многих отраслях: сельском хозяйстве, медицине, технике, в резиновой промышленности, фармацевтике, органическом синтезе и на их основе получают разнообразные препараты. Поэтому, важно получение новых соединений на основе производных замещенных фенолов и изоцианатов по выпуску красителей и биологически активных веществ.

Во всем мире проводится ряд научных исследований по получению новых производных бис-(азо-тимолил)-карбамата на основе фенола и изоцианата. В связи с этим особое внимание уделяется синтезу гидрокси-, карбокси-, сульфоксид-производных бис-фенил-азо-тимил-карбаматов, изучению физико-химических и структурных свойств, применению в качестве красителей и биологически активных веществ, разработке технологии производств красителей для синтетических полимеров.

В мире ведутся исследования по созданию технологии синтеза новых соединений на основе производных замещенных фенолов и изоцианатов а также исследование их физико-химических свойств, структурных особенности и практическое применение химической промышленностью, сельского хозяйства по выпуску красителей, биологически активных веществ, научных основ состава композиций и технологии их применения.

В республике в последние годы проводится ряд работ по увеличению объема производства продукции, совершенствованию технологического процесса, повышению качества и количества выпускаемой продукции с целью обеспечения химической промышленности сельского хозяйства красителями и биологически активными веществами. В стратегии действий развития Республики Узбекистан поставлены важные задачи «создание технологий получения продукции, замещающей импорт из местного сырья и вторичных ресурсов»¹. В этом направлении важное значение имеет проведение исследований по разработке технологии получения производных бис- фенил-азо-тимолило-карбаматов с заранее заданными свойствами приобретает важное значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по пяти приоритетам развития Республики Узбекистан на 2017-2021 годы», УП-4891 от 6 апреля 2017 года «Критический анализ производства и состава товаров (работ, услуг), углубление локализации производств, направленных на импортозамещение» и Постановлении от 23 августа 2017 года ПП-3236 «О программе развития химической промышленности на 2017-2021 годы», а также в других нормативно-правовых документах, принятых для данной деятельности.

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

Степень изученности проблемы. Научным исследованиям по разработке технологии получения производных бис-фенил-азо-тимолило-карбаматов, внесли определённый вклад известные учёные, T. Jscs Shidota, Romberger, A. John, A. Daniel, G. Woodward, C. Kelsten, P. Graham, B. Brettell, S.T. Arab, A.M. Al-Turkustani, L. Kraye, J. Herbert, J. Manspeaker, M. Robi, G. Edwards В.Я. Темкин, Н.В. Циркульникова, Г.Ф. Ярошенко, Р.П. Ластовский, З.Виршпа, Я. Бженизинский, П.А. Дирай, Н.М. Дятлова, С.А. Болезин, Л.И. Антропов, Н.В. Цирульникова, А.П. Ковальчук, Ф.Ф. Чеусов, Б.Н.Дриккер, Ю.Н. Калимуллин, А.С. Михалев, В.К. Пинигин, Е.М. Уринович, Ф. Курбанов, А.Б. Аловитдинов, Д. Юсупов, А.Т. Джалилов, В.П. Гуро, А. Икрамов, С.М. Турабджанов, А.Г. Махсумов и другими.

Ими получены производных бис-фенил-азо-тимолило-карбаматов, изучены их физико-химические и эксплуатационные свойства; определены различные факторы влияющие на протекание процесса; синтезированные гидрокси-, карбокси-, сульфокси-производные в чистом виде и в композиции были использованы в качестве красителей; в целях обеспечения химической промышленности и сельского хозяйства красителями и биологически активными веществами полученные продукты были использованы в качестве универсальных красителей и биологически активных веществ.

С этим проводятся научные исследования по изучению новых производных бис-(азо-тимолило)-карбаматов на основе взаимодействия замещенных азо-тимолов с ГМДИ; влияние факторов на выход бис-(фенил-азо-тимолило)-карбаматов; физико-химические свойства по N-N центрам: диметаллирование и диалкилирование; механизмы реакции образования бис-(фенил-азотимолило)-карбаматов, их производных и разновидности течения их; разработка безотходной технологии производства N,N'-гексаметилен бис-[(фенил-азо-тимолило) карбамата]; разработка на основе синтезированных бис-азо-тимолило-карбаматов высокоэффективных красящих веществ для крашения лакокрасочной, синтетических полимеров и природных волокон, а также биологических активных веществ.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование проводилось в рамках плана научно-исследовательских работ Ташкентского химико-технологического института по фундаментальным, практическим и инновационным проектам ОТ-ФЗ-143 «Строение и природа химической связи координационных соединений металлов с d- и f- электронной конфигурацией и прогнозирование на их основе новых соединений с заданными свойствами» (2005-2009 гг.), И-8-7 «Разработка технологии производства ингибиторов для нефтегазовой промышленности АК «Узнефтьгазказибчиариш» (2008-2009 гг.), 6-070 «Создание, изучение свойств и разработка технологий получения ингибиторов солеотложения на основе местного сырья» (2009-2011 гг.) и А-12-73 «Синтез, свойства и технология производства ингибиторов отложения минеральных солей и коррозии».

Целью исследования является разработка технологий получения производных бис-фенил-азо-тимолило-карбаматов.

Задачи исследования:

исследование получения новых производных бис-(азо-тимолило)-карбаматов на основе взаимодействия замещенных азо-тимолов с ГМДИ;

определение влияния разных факторов на выход бис-(фенил-азо-тимолило)-карбаматов;

изучение физико-химических свойств по N-N центрам: диметаллирование и диалкилирование;

описание предполагаемые механизмы реакции образования бис-(фенил-азо-тимолило)-карбаматов, их производных и разновидности;

разработка безотходной технологии производства N,N'-гексаметилен бис-[(фенил-азо-тимолило) карбамата];

разработка на основе синтезированных бис-азо-тимолило-карбаматов высокоэффективные красящие вещества для крашения, синтетических полимеров и природных волокон, а также биологически активных веществ.

Объектами исследования являются замещенные и незамещенные фенил-азо-тимолы: 2-метилфенил-азо-тимол, 2-хлорфенил-азо-тимол; 4-нитро-фенил-азо-тимол.

Предметом исследования являются гексаметилен-1,6-диизоцианат, синтетические полимеры и природные волокна, а также биологически активные вещества.

Методы исследования. В диссертационной работе применялись современные физико-химические методы исследования - элементный анализ, ИК- и ПМР-спектроскопия, ТСХ и квантохимический расчет и экспериментальные методы планирования.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

разработан способ получения N,N'-полиметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] на основе алифатического диизоцианата с замещенными фенил-азо-тимолами в среде диметилформамида, триэтиламина с высокими выходами до 98%;

получены на основе реакции бис-карбомоилирование 2-метилфенил-азо-тимола, 2-хлорфенил-азо-тимола и 4-нитрофенил-азо-тимола;

разработана теоретическая концепция механизма образования N,N'-полиметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов];

определены химические свойства синтезированных, редких многообещающих соединений: N, N'-диметаллирование, N, N'-диалкилирование;

установлен реакционный центр N-N группы бис - [(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] вступают в реакции с CH_3ONa , $(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa})$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{J})\text{CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ образуя соответствующие N, N'-динатрий; N, N'-диэтил-, N, N'-диизопропил – производные;

определено влияние структуры субстратов и реагентов, природы растворителей, температуры и времени взаимодействия на направление реагирования и выход продуктов реакций;

разработана безотходная технология производства производных бис-фенил-азо-тимолило-карбаматов.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан способ получения N,N'-полиметилена бис-[(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] на основе алифатического диизоцианата с замещенными фенил-азо-тимолами в среде диметилформаида, триэтиламина с высокими выходами до 98%;

разработана предполагаемая теоретическая концепция механизма образования N,N'-полиметилена бис-[(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов];

разработана безотходная технология производства производных бис-фенил-азо-тимолило-карбаматов.

Достоверность результатов исследования обоснована применением химических, физико-химических методов исследования свойств полученные на основе реакции бис-карбомоилирование 2-метилфенил-азо-тимола, 2-хлорфенил-азо-тимола и 4-нитрофенил-азо-тимола и стендовых исследований, о внедрении полученные сырьё в производство.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования объясняется тем, что созданы научные основы получение N,N'-полиметилена бис-[(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] на основе взаимодействия высоко реакцион-носпособного гексан-1,6-диизоцианата с 2-метилфенил-азо-тимолом, 2-хлорфенил-азо-тимолом и 4-нитро-фенил-азо-тимола с высокими выходами.

Практическая значимость научно-исследовательской работы заключается в разработке технологий производства импортозамещающих и конкуренто-способных красителей лакокрасочных материалов, полимеров и биологических активных веществ на основе N,N'-полиметилена бис-[(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] с различной структурой, реакционной способностью и свойствами.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по разработке технологий получения производных бис- фенил-азо-тимолило-карбаматов:

внедрение технологический процесс получение бис-[(х-фенил-азо-тимолил)-карбамат] входит в «перечень перспективных разработок внедряемых в производство на 2020-2023 годы» АО «Ўзкимёсаноат» (справка АО «Ўзкимёсаноат» № 23-3-1171 от 17 июня 2021 года). В результате, дало возможность получение сырьё для лакокрасочных материалов, полимеров и биологически активных веществ на основе местных сырьевых ресурсов.

внедрение технологии получения лакокрасочных материалов, полимеров и биологически активных веществ на основе N,N'-полиметилена бис-[(х-фенил-азо-тимолил)-карбамат] входит в «перечень перспективных разработок внедряемых

в производство на 2020-2023 годы» АО «Ўзкимёсаноат» (справка АО «Ўзкимёсаноат № 23-3-1171 от 27 июня 2021 года). В результате, дало возможность получение лакокрасочных материалов, полимеров и биологически активных веществ на основе местного сырья и уменьшить их стоимости на 50%.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были представлены на 5 международных и 21 республиканских научно-технических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 33 научных работ, 6 статей опубликованы в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций, в 2 зарубежных, 2 республиканских журналах и 2 патента РУз. На международных и республиканских научно-практических конференциях опубликовано 27 тезисов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 101 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, приводится соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики, изложены научная новизна и практическая значимость результатов исследования, приведен перечень внедрения в практику, результатов исследования, по опубликованным работам и структуре диссертации.

Первая глава диссертации «**Карбаматы, полученные, свойства и применение**» представляет собой литературный обзор, в котором проведен подробный анализ известных органических веществ применяемых в производстве лакокрасочных материалов в качестве красителя материалов и биологических активных веществ. Показаны реакции ГМДИ с производными ароматическими спиртами, замещенными фенолами, азофенолами сравнительно мало изучены. На многих примерах показано, что A_N реакция неоднозначно. По мнению многих исследователей, ее направление зависит от основности реагирующих замещенных фенолов. Установлено, что большинство опубликованных патентов, статей в монографиях с 1960-2012 гг. посвящены, в основном, реакции взаимодействия изоцианатов с замещенными гидроксил содержащими алифатических, производных фенолов и гетероциклических гидроксил в среде различных растворителей, такие как CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, ТГФ толуоле, диоксане, эфире в присутствии основания ФЭА в течение от 3-8 до 24 часов при температуре от 20 до 80⁰С и иногда выше. Исследования в этой области химии, с одной стороны, позволяют открывать принципиально новые закономерности в поведении органических соединений карбаматов и предполагаемых механизмах реакций и, таким образом, способствуют развитию новых теоретических представлений в органическом синтезе.

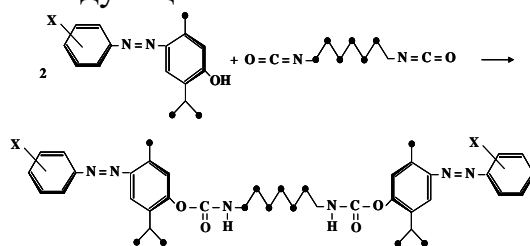
С другой стороны, совершенно очевидна огромная практическая значимость этих уникальных исследований, как основы создания новых биологических препаратов, красителей, регуляторов роста растений, полупродуктов тонкого органического синтеза и технологии. Отсюда широкий диапазон задач, которые решаются специалистами химиками технологами, работающие в этой области от глубоких теоретических исследований до чистых прикладных вопросов.

Критически изучая литературные источники по органическим соединениям карбаматов и их применение в будущем, технологии получения были определены цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе диссертации «**Исходные реагенты, приборы, оборудования, используемые для установления структуры синтезированных соединений**» проведены целенаправленные исследования по получению карбаматов, в результате проведенных экспериментальных исследований, разработаны методы их синтеза. Выявлены закономерности протекания этих реакций в зависимости от условий и параметр физико-химических свойств ингредиентов. Строение и структура которых определены современными методами анализа: ИК-спектроскопией, хромато-масс-спектре, элементным анализом.

В третьей главе диссертации «**Исследование вероятный механизм образование карбаматов**» приведены результаты изучения образование карбаматов. Ранее была показана возможность технологии синтеза производных бис-азо-карбаматов на основе гидрокси содержащих азофенолов.

Реакция протекает по следующей схеме:



где X: 2-CH₃-; 2-Cl-; 4-NO₂;

Продолжая синтез производных бис-карбаматов, на основе замещенных азофенолов и нафтолом нам представлялось интересным изучить реакции диизоцианата с замещенными производными фенил-азо-тимололами. Реакции диизоцианата (I) со азотимололами (II) проводились при мольном соотношении реагентов 1:11=1:2, при температуре 25-33⁰С, в течение 3,0-3,5 часов, в присутствии диметилформамида и триэтиламина.

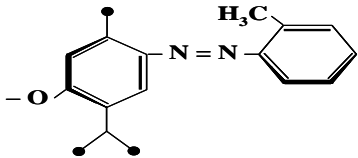
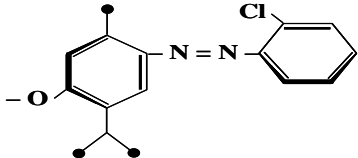
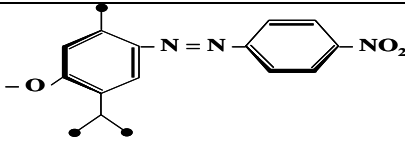
В результате реакций образуются N, N'-гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимололило)-карбаматов], представляющие собой ярко окрашенные высокоплавкие вещества, труднорастворимые в воде и других доступных легко летучих органических растворителях, что подтверждает наличие двух карбаматных групп и тимольных остатков., выхода N, N'- полиметилен-бис-[(X-фенил-азо-тимололило)-карбаматов] очень высок 94-95%. Высокие выхода полученных производных бис-азо-карбаматов, обусловлено, по-видимому, высокой плотностью и легкой подвижностью электронного облака сопряженной (N=C=O) группы, что приводит к увеличению положительного заряда на атоме углерода изоцианатной группы, обладая атаку этого атома нуклеофильным агентом, а также отсутствием

стерических препятствий. Строение впервые синтезированных N, N'-гексаметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] доказано методами ИК-спектроскопии и подтверждено данными элементного анализа (таблица 1).

Нам надо подчеркнуть, что при проведении технологии получения N, N'-полиметилен-бис-[(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] реакция взаимодействия гексан-1,6-диизоцианата с орто- и пара-Х-фенил-азо-тимолом протекала без выделения побочных вредных газов (H₂S, HCl, HF, HCN, Cl₂, CO, CO₂, NO и др.). В последнее время все больше привлекает ученых, технологов, химиков к производным карбаматам так как химия изоцианатов развивается очень бурно, реакции изоцианатов с HO-, NH-, NH₂, -SH и другими группами, содержащимся к соединениям, идёт намного легче и в большинстве случаев продукта реакции синтезируется с высокими выходами и проявляют высокую, эффективную биологическую активности.

Таблица 1

Спектральные данные производных бис-Х-фенил-азо-тимолило-карбаматов. R-OOCNH-(CH₂)₆NHCOOR

R-	ИК-спектр, ν см ⁻¹				
	-N-H	-C=O	-N=N-	-N-C(=O)-O-	-(CH ₂) ₆ -
	3297	1698	1576	1291	760-720
	3302	1697	1574	1293	755-723
	3305	1696	1572	1290	758-726

Полученные производные N, N'-гексаметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] обусловлено, по-видимому, высокой плотностью и легкой подвижностью электронного облака сопряженной (-N=C=O) группы, приводит к увеличению положительного заряда на атоме углерода изоцианатной группы, обладая атаки этого атома нуклеофильным агентом, а также отсутствием стерических препятствий. Кроме того, мы сочли необходимым остановиться на строении -N=C=O группы и распределении электронной плотности. В молекулах диизоцианатов как в статическом, так и в динамическом состоянии, так как

именно этими факторами во многом определяется характер реакций, в которые вступают диизоцианаты.

Реакционная способность $-N=C=O$ группы определяется ее электронной структурой. А также нас больше всего интересует вопрос относительной реакционной способности связей $-N=C$ и $>C=O$, то целесообразней всего пользоваться в качестве индексов реакционной способности порядками $-N=C$ и $C=O$ связей и полными π -электронными зарядами атомов N, C и O. Именно эти факторы определяют реакционную способность связей в реакции нуклеофильного присоединения (A_N). Квантовые расчеты показывают, что в ходе реакции происходит большее ослабление связи $N=C$ по сравнению со связью $C=O$. Были изменения электронной заселенности связи $N=C$ выше, чем $C=O$, при сближении реагирующих частиц. Отрицательный заряд на атоме азота возрастает более резко, чем на атоме кислорода связи $N=C$ по сравнению с $C=O$ и свидетельствуют о том, что именно $N=C$ должна легче рваться при атаке группы $-N=C=O$ нуклеофильные реагенты.

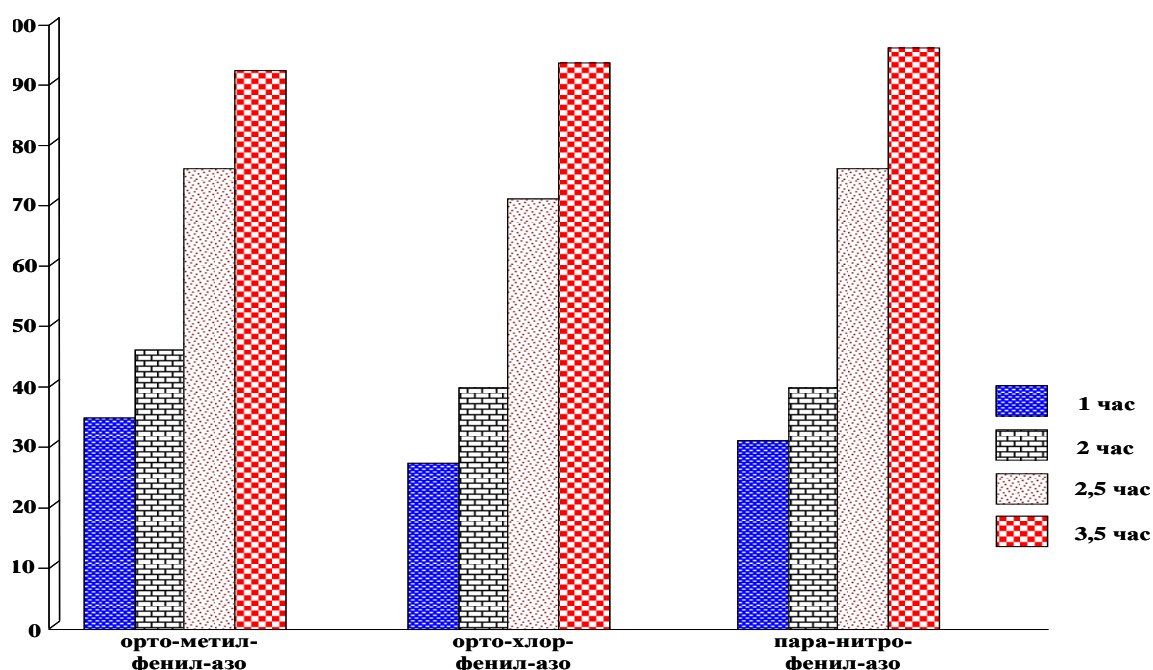


Рисунок 1. Влияние продолжительности реакции на выход бис-(X-фенил-азо-тимолило) карбаматов.

Таким образом, из квантово-химических расчетов видно, что изоцианатная группа имеет сложную электрофильно - нуклеофильную структуру с преобладанием электрофильной за счет большого положительного заряда на углероде $-N=C=O$ группы, и, следовательно, для изоцианатов наиболее характерными должны быть реакции присоединения к нуклеофильным реагентам. Но в некоторых случаях изоцианатная группа ведет себя как псевдогалоген и может замещаться на другой атом или группу атомов. Кроме того, существенное влияние на активность изоцианатной группы оказывает строение радикала R в молекулах $-N=C=O$. На основании литературных и экспериментальных данных можно сделать вывод, что изоцианатов в реакциях присоединения к нуклеофильному реагенту, электронодонорные уменьшают.

С целью установления оптимальных условий синтеза производных бис-(Х-фенил-азо-тимолило-карбаматов) изучено влияние продолжительности реакции, температуры, природы растворителя на выходы целевых продуктов. Для выяснения влияния продолжительности реакции проведены опыты с гексан-1,6-диизоцианатом в термостате в сопоставимых условиях при температуре $30 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, продолжительность процесса меняли от 1 до 4 часов (рис.1).

Из полученных результатов установлено, что оптимальной продолжительностью реакции, обеспечивающей наибольший выход продукта, является 3,5 часа. Изучение влияния температуры на выходы целевых продуктов проводилась путем проведения реакции при охлаждении и при различных температурах реакционной среды (Рис.2).

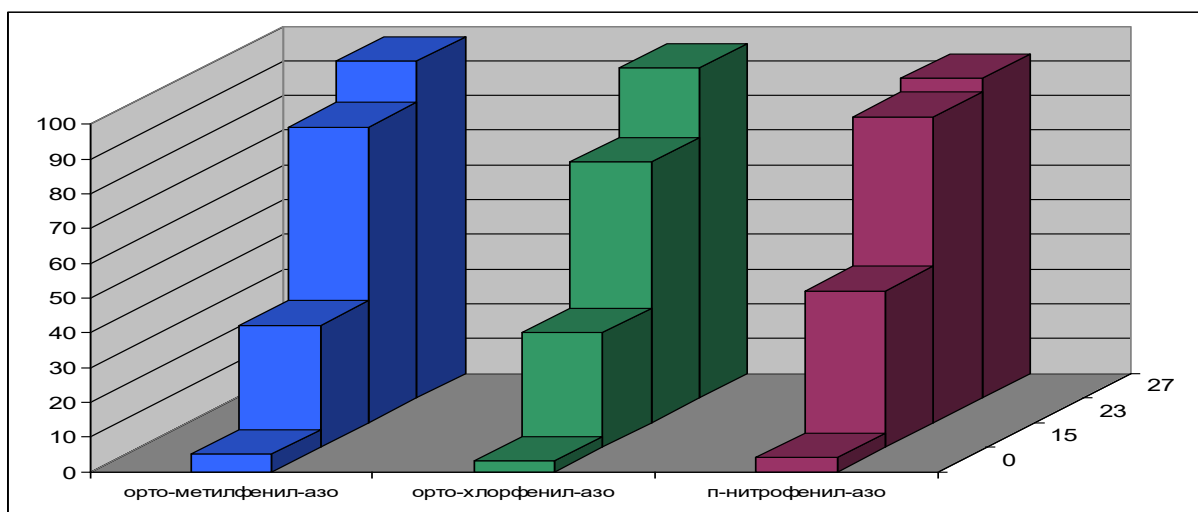


Рисунок 2. Влияние температуры на выход бис-(Х-фенил-азо-тимолов)-карбаматов.

Как видно, из рисунка 2 при проведении реакции при 0°C выходы целевых продуктов составляли от 5 до 7%. С повышением температуры выход стал возрастать, так при температуре 15°C выход составлял от 15 до 27%, при температуре 23°C с 45-57%, а при 27°C до 99,0%. Высокие выходы при температуре 27°C можно объяснить, по-видимому, тем, что при такой температуре подвижность реакционного центра N-N групп высокая, что обуславливает отсутствие внутри и межмолекулярной водородной связи. При этом определенное количество растворителя связывается и активируется – N=C=O группа и свободная $\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}$ -группа с гексан-1,6-диизоцианатом с последующим образованием производных бис-азо-тимолило-карбаматов.

Для изучения влияния природы растворителя помимо диметилформаида использовали ряд электронодонорных растворителей (ТГФ, пиридин, бензол, диоксан, ацетонитрил) поддерживающих ионизацию реагирующих компонентов, что видимо, существенно интенсифицировано реакцию. Диизоцианаты реагируют с замещенными производными тимола в индифферентном растворителе при комнатной температуре с выделением тепла (Рис.3). На опыте установлено,

что на выходы N, N'-полиметилден бис-[(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] существенное влияние оказывает природа растворителя. Так с увеличением дипольных моментов апротонных биполярных растворителей выход целевого продукта менялся в следующем порядке: ДМФА=3,8> пиридин=2,19> ТГФ=1,7> повышается (рис. 3). Установлено, при 30⁰С гексан-1,6-диизоцианат в диметилформамиде легко реагирует с $H\ddot{O}$ -содержащими тимолами с образованием N, N'-гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов]. Согласно принципу растворения «Подобное в подобном» взаимодействие диметилформамида с гетероциклами протекает особенно региоселективно, что видимо, способствовало образованию прочных стабильных устойчивых комплексов между –N=C=O и $H\ddot{O}$ -группами тимола.

Таким образом, установлено, что биполярные апротонные растворители с большими дипольными моментами и высокой диэлектрической проницаемостью способны образовывать прочные донорно-акцепторные комплексы, которые способствует увеличению выхода целевых продуктов. Установлено, что в процессе реакции специфической сольватации с карбонильным углеродом изоцианатной группы основность HO- группы тимолов усиливается за счет донорно-акцепторного комплексообразования. Так, в ТГФ и диоксане реакция идёт с более низким выходом целевого продукта A_N присоединения, чем в диметилформамида. Сольватация же ДМФА с пиридином идёт легче, чем ТГФ и диоксаном, поэтому выход увеличивается.

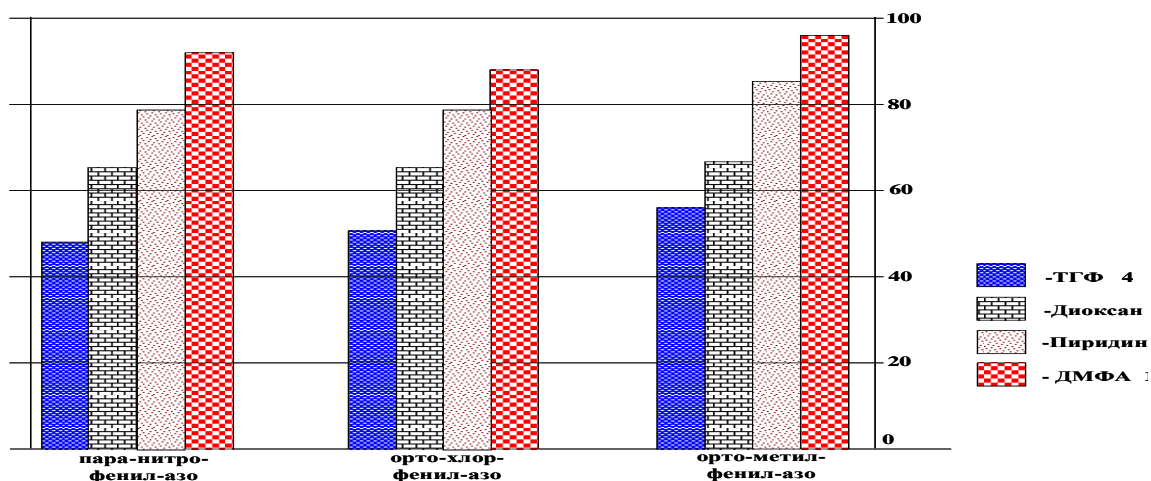


Рисунок 3. Зависимость выхода бис-х-фенил-азо-тимолило-карбаматов от растворителей.

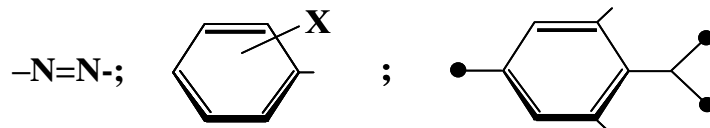
Таким образом, установлено, что оптимальными условиями для реакции образования N, N'-полиметилден бис-[(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] являются: температура – 30⁰С; растворитель ДМФА; продолжительность – 3,5 ч.

Таблица 2

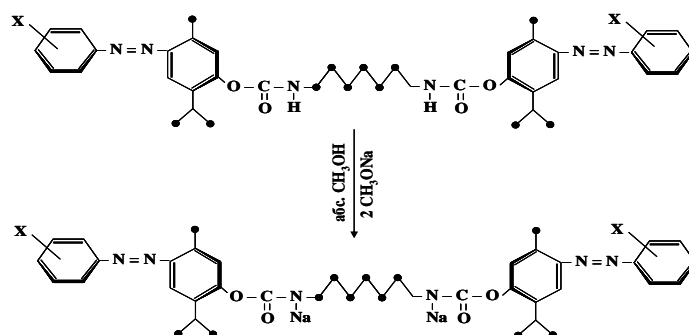
Физико-химические параметры N,N' -динатрийзамещенных N,N' -гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолило)-карбамаатов]

№	Структурная формула	Выход, %	Т.пл., °С	Брутто формула	Элементный анализ N, %	
					Вычис.	Найден.
1.		91,2	310 (разл.)	$C_{42}H_{50}Na_2N_6O_4$	11,23	10,99
2.		90,1	288 (раз.)	$C_{40}H_{44}Cl_2Na_2N_6O_4$	10,64	10,58
3.		93,4	312 (разл.)	$C_{40}H_{44}Na_2N_8O_8$	13,82	13,60

Производные N, N'- гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] являются ценнейшим сырьём для синтеза бис-азо-содержащих ароматических бис-карбаматов соединений с разнообразной химической структурой. Которые представляют интерес для многих специалистов химиков текстильщиков, кожевенной промышленности, красительщиков, фармацевтов, медиков, биохимиков, биологов, полимерщиков, строителей и мн. др., из-за наличия



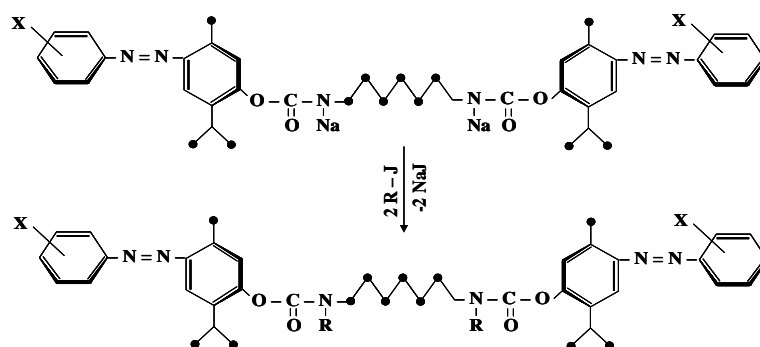
и из-за наличия жизненно важного, высокореакционного центра ($-N-H$, $-NH$ $-CO-O$ группы) в составе бис-(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов, не обходимого для проведения реакции нуклеофильного и электрофильного замещения. С целью получения N,N'- диметал замещенных N,N'- гексаметилен бис- [(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] впервые разработан высоко эффективный, доступный, дешевый, быстрый, стабильный, экологически благоприятный способ N,N'- динатрийирования бис-[(X-фенил-азо-тимолило) -карбаматов] с метилатом натрия в абсолютном метиловом спирте в течение 4 часов при температуре 25-40⁰С по схеме:



где X=2-метил-; 2-хлор-; 4-нитро-;

Характеристики впервые синтезированных N, N'- динатрий замещенных N, N'- гексаметилен-бис-[(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] приведены в таблице 2.

Таким образом, нами установлено, что N,N'- динатрийзамещенные бис-карбаматов можно получить взаимодействием N,N'- гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] с метилатом натрия в сухом метаноле. N, N'- диалкилирование по N-H группам бис-карбаматов алкилгалогенидами представляет несомненный интерес для выяснения реакционной способности $-NH-$ реакционного центра содержащих соединений. Реакция алкилирования проводится взаимодействием йодистого этила с N, N' - динатрий замещенным N,N' - гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] в молярном соотношении 2,5:1 в бензоле при комнатной температуре 28-30 °С, в течение 4,0 часов по схеме:



где X=2-CH₃; 2-Cl; 4-NO₂-; R=C₂H₅-; i-C₃H₇-.

Физико-химические параметры N,N'-диэтил и (ди-изопропил) N,N'-гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов]. В ИК - спектрах обнаружены сильные полосы поглощения: NHCOOгрупп 1618-1554 см⁻¹ полосы поглощения: для N(C₂H₅)-CH₂- 1246-1307 см⁻¹; C=O 1720-1728 см⁻¹; (-CH₂)₆ – 726-759 см⁻¹; а для -CH₂- 2420-2860 см⁻¹; -N=N- 1540 см⁻¹. Экспериментально установлено, что ход реакции N, N'-динатрий замещенных N,N'-гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов], сильно зависит от природы R-J, от растворителя, «жидкости» или «мягкости», подвижности «X» (галлоид)-алкилирующего агента и т.д. В частности, повышенная способность алкилгалогенидов R-X к реакциям замещения связана с особенностями строения их молекулы и зависит от строения радикала, природы галогена, а также от условий реакции и характера растворителя, в среде которого проводится реакция (таблица 3).

Таблица 3

Физические свойства R-X

Галогенопроизводное (R-X)	Т. кип. °C				d ₄ ²⁰			
	F	Cl	Br	J	F	Cl	Br	J
C ₂ H ₅ X	-37,2	13	38	72,2	0,816	0,921	1,430	1,993
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{X} \end{array}$	62,8	109,2	129	156	0,788	0,88	1,2500	1,5200

Из таблицы видно, что у R-J относительная плотность и температура кипения выше, чем у соответствующих бромзамещенных. А у бромзамещенных, в свою очередь, плотность и температура кипения выше, чем у хлорзамещенных соединений. Относительная плотность R-X с увеличением атомного веса «X» входящего в состав молекулы, увеличивается, относительная плотность также зависит от энергии связи, длины её и др. (табл.4).

Таблица 4

Связь	Энергия, ккал/моль	Длина, А ⁰	Полярность, Д	Поляризуемость
C-F	102	1,40	2,3	1,7
C-Cl	78	1,76	2,3	6,5
C-Br	65	1,91	2,2	9,6
C-J	57	2,12	2,0	14,6

Для органических молекул характерна так называемая поляризуемость, т.е. способность увеличивать полярность связи при подходе атакующего реагента. Поляризуемость связи тем больше, чем более объемиста и подвижна электронная оболочка атомов, образующих связь. Способность к поляризуемости хорошо прослеживается в ряду связей С-Х, так если полярность связей R-F, R-Cl, R-Br и R-I довольно близка, то поляризуемость связи С-I значительно больше, чем связи С-F., следовательно, в точном соответствии с поляризуемостью во всех реакциях нуклеофильного замещения (S_N) связи С-I максимально активны, чем другие С-Х. Поэтому, реакция алкилирования с R-I идёт быстрее и приводит к образованию



с высокими выходами. Протекание реакции алкилирования (этилирования, изпропилирования) исключительно по двум атомам азота объясняется сравнительно легкой диссоциацией вследствие наличие соседних карбонильных групп.

Таким образом, изучение реакции N, N'-диалкилирования N, N'-гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] йодистым этилом (и изопропилом) показало, что во всех случаях происходит селективное образование конечных продуктов N, N'-диалкилирования. Преимущественные N, N'-диалкилирование йодалкилом объясняется термодинамической контролируемостью процесса N, N'-диалкилирования, т.е. термодинамической устойчивостью полученных N, N'-диэтил (диизопропил) N, N'-гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] вследствие наличия алкильной группы.

В четвертой главе диссертации «**Изучение электронной структуры и квантово-химические расчеты использованных соединений**» приведены результаты изучения квантово-химические расчеты. Сегодня в естественных науках, в том числе химии с использованием различных компьютерно-химических программы по результатам квантово-химических и молекулярно динамических расчетов можно всесторонне охарактеризовать молекулы.

На основе этих данных высказано предположения о направлении реакции с их участием и реакционным центром, который протекает процесс нуклеофильного присоединения. Высказанные соображения подтверждено полученными экспериментальными результатами.

В четвертой главе диссертации «**Разработка технологии получения n, n'-гексаметилен бис-[(2-метилфенил-азо-тимолило)-карбаматов]**» приведены результаты разработки технологии получения N, N'-гексаметилен бис-[(2-метил-фенил-азо-тимола) и (2-хлор-фенил-азо-тимолило)-карбаматов]. Разработанный метод получения N,N'-гексаметилен бис-[(2-метилфенил-азо-тимолило)- и (2-хлорфенил-азо-тимолило)-карбаматов] (Рис.4) заключается в нуклеофильном присоединении 2-метилфенил-азо-тимолило (или 2-хлорфенил-азо-тимолило) к гексан-1,6-диизоцианату при температуре 28-32⁰С в присутствии растворителя и катализатора (основания), в фильтровании и сушке продукта при

температуре 157-159⁰С. В процессе получения N, N'-гексаметилен бис-[(2-метилфенил-азо-тимолило) и (2-хлорфенилазо-тимолило)-карбаматов] газообразные и твердые отходы не образуется. В качестве жидкого отхода образуется растворитель и катализатор основания, который после регенерации используется в последующих операциях.

Технологическая схема производства N, N'-гексаметилен бис-[(4'-нитрофенил-азо-тимолило)-карбаматов] состоит из одной основной линии. В реактор в поз. 5 снабженный механической мешалкой подают из емкости поз. 1 и 3 определенное количество 4'-нитро-фенил-азо-тимола и диметилформамида. Смесь перемешивают до полного растворения 4'-нитро--фенил-азо-тимола. Затем к раствору добавляют из емкости поз. 2 рассчитанное количество триэтиламина. При этом контролируют температуру и рН реакционной среды. Для поддержания температуры в заданном режиме в реактор можно подавать холодную или горячую воду.

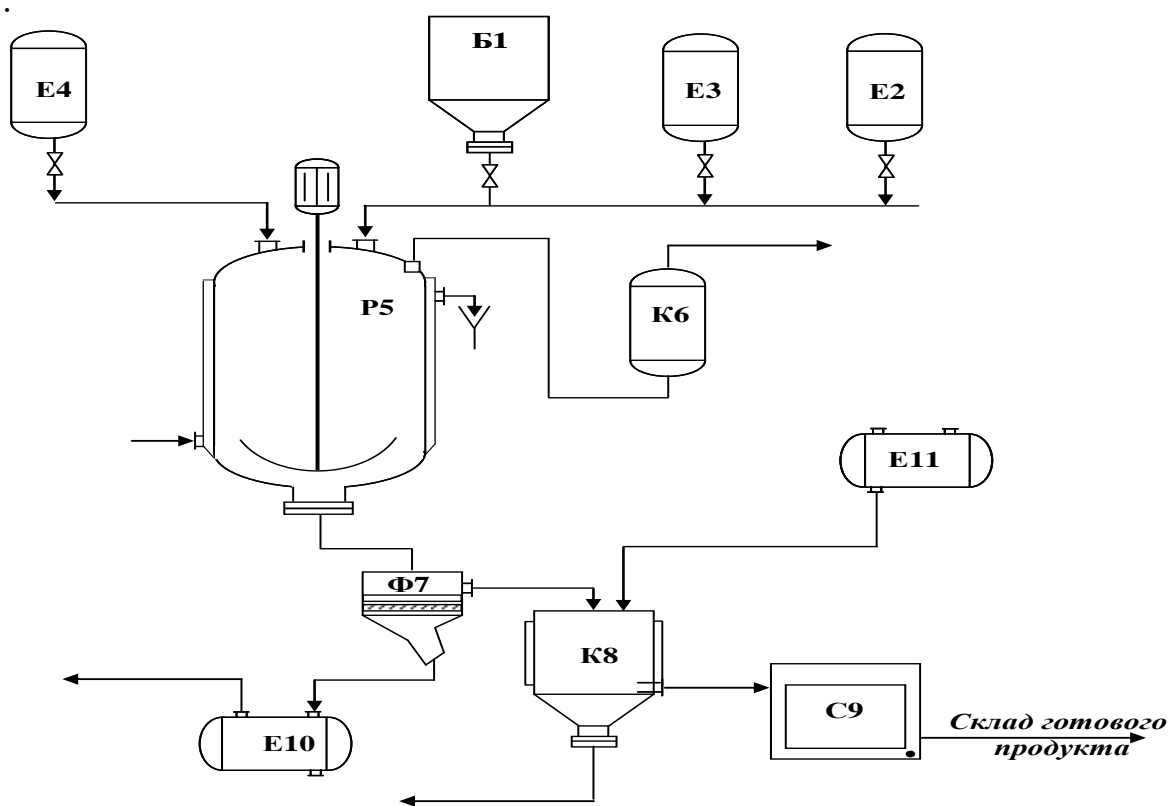


Рис. 4. Технологическая схема установки производства N,N'-гексаметилен бис-[(4'-нитрофенил-азо-тимолило)-карбаматов].

1 – бункер для 4-нитро-фенил-азо-тимола; 2, 3, 4 – емкости для диметилформамида, триэтиламина и гексан-1,6-диизоцианата; 5 – реактор; 6 – колонна с хлоркальциевой трубкой; 7 – фильтр; 8 – кристаллизатор; 9 – сушильный шкаф; 10 – емкость для отработанного растворителя; 11 – емкость для уксусной кислоты.

После этого при интенсивном перемешивании в реактор порциями отправляют гексан-1,6-диизоцианата из емкости 4. Перемешивание продолжают в течении 2 – 2,5 часов при температуре 30⁰С. По истечению времени из реакционной смеси отбирают пробу на количество готового продукта. Выход продукта

должно быть не менее 98,0 %. После этого готовый продукт отфильтруют фильтре поз. 7. Растворитель собирают в емкости поз. 10 и отправляют на разделение и очистку. Кристаллы N, N'-гексаметилен бис-[(4'-нитро-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] перекристаллизируют. Для этого в технологической линии предусмотрена емкость для уксусной кислоты или других органических растворителей поз. 11 и кристаллизатор поз. 8. Готовый продукт после перекристаллизации сушат в сушильном шкафу (поз. 9) при 50⁰С и отправляют на склад готового продукта.

Таким образом, при производстве отечественного Узбекистанского продукта ожидаемый экономический эффект составляет около 630000 тыс.сум в год без учета экономии транспортных расходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложено методика получения ранее неизвестных бис-[(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] с высокими выходами (до 98%) взаимодействием х-фенил-азо-тимолов с ГМДИ.

2. Предложен вероятный механизм образования бис-(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов, предполагающий нуклеофильную группами -электрофильного центра в молекуле ГМДИ с образованием переходного состояния (С), которое затем перегруппировывается в конечный продукт реакции.

3. Установлены химическое поведение по N-N реакционным центрам неизвестных производных N,N'-гексаметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов]:N,N'-диметаллирование, - диэтилирование, - иизопропилирование производных и установлены вероятные направления указанных реакций.

4. Рекомендованы среди полученных соединений для использования в химической промышленности, в качестве пигментов лакокрасочных материалов и синтетических полимерных материалов.

5. Предложена технология получения N,N'-гексаметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] красителей для полимерной промышленности.

**ONE TIME SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREE
OF THE DOCTOR OF SCIENTIFIC BASED ON SCIENTIFIC COUNCIL
PHD.03/30.12.2019.T.04.01 AT
TASHKENT INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

TASHKENT CHEMICAL - TECHNOLOGICAL INSTITUTE

IBRAGIMOV ABDUMALIK AZIZOVICN

**DEVELOPMENT OF THE TECHNOLOGY OF BIS-AZO-THYMOLYLO-
CARBAMATE DERIVATIVES AND THE STUDY OF THEIR COLORING**

02.00.14 - Technology of organic substances and materials based on them

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PHD)
ON TECHNICAL SCIENCES**

Tashkent - 2022

The theme of dissertation doctor of philosophy (PhD) was registered in the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under B2017.3.PhD/T386

The dissertation has been out at the Karakalpak Scientific Research Institute of Natural Sciences.

The abstract of dissertation abstract is posted in three languages (uzbek, russian, English (resume)) on the scientific council website (www.tkti.uz) and on the website of «Ziyonet» information and educational portal (www.ziyonet.uz).

Scientific supervisor: **Maxsumov Abduxamid**
doctor of chemical science, professor

Official opponents: **Teshabaeva Elmira**
doctor of technical science, professor
Mirxamitova Dilorom
doctor of chemical science, professor

Leading organization: **Tashkent institute of textile and light industry**

The defense will take place "_3_" ___03___2022 at _11⁰⁰ the meeting of the Scientific council No. DSc.03/30.12.2019.T.04.01 at the Tashkent Chemical-Technological Institute. (Address: 100011. Tashkent, Shayhontahur District, A. Navoi St., 32. phone: (99871) 244-79-21; fax: (99871) 244-79-17; e-mail: tkti_info@edu.uz)

The dissertation can be reviewed at the Information resourcecenter of the Tashkent Chemical-Technological Institute No. _288_, which is available in the IRC (100011. Tashkent, Shayhontahur district, A. Navoi st., 32. phone: (99871) 244-79- 21).

The abstract of dissertation has been distributed «_18_» _02_ 2022 year.
Protocol at the register No __98__dated «_12_» 02 2022 year.)

S.M. Turobjonov
Chairman of the scientific council for
awarding scientific degrees,
doctor of technical sciences, professor

X.I. Kadirov
Scientific Secretary of the Scientific
Council for the Award of the scientific
Degrees, Doctor of Technical Sci-
ences, associate professor

G.R. Raxmonberdiev
Chairman of the scientific seminar at the
scientific council for the award of scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the research work development of technology for obtaining bis-phenyl-azo-thymol-carbamate derivatives.

The object of the research work and unmodified phenyl-azo-thymol 2-methylphenyl-azo-thymol, 2-chlorophenyl-azo-thymol, 4-nitro-phenyl-azo-thymols.

Scientific novelty of the research work:

a method for obtaining N, N'-polymethylene bis - [(x-phenyl-azo-thymyl) -carbamate] with a high yield of up to 98% on the basis of aliphatic diisocyanate replaced by phenyl-azo-thymols in dimethylformamide, triethylamine medium was developed;

first bis-carbomolation reactions: 2-methylphenyl-azo-thymol; 2-chlorophenyl-azo-thymol and 4-nitrophenyl-azo-thymol were studied; first bis-carbomolation reactions: 2-methylphenyl-azo-thymol; 2-chlorophenyl-azo-thymol and 4-nitrophenyl-azo-thymol were studied;

the approximate theoretical concept of the mechanism of formation of N,N'-polymethylene bis - [(x-phenyl-azo-thymyl) -carbamate] is shown;

the chemical properties of the first obtained N,N'-dimetallization, N,N'-dialkylation compounds were determined;

bis - the reaction centers of the N-N groups of [(x-phenyl-azo-thymyl) -carbamate] react with CH_3ONa , $(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa})$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{J})\text{CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, and N,N'-dynatry; N, N'-diethyl-, N, N'-diisopropyl derivatives have been proven;

the structure of substrates and reagents, the nature of the solvents, the temperature of the interaction and the direction of the reaction and the effect of time on the formation of the resulting product were determined;

for the first time the technology of residual extraction of bis-phenyl-azo-thymyl-carbamate derivatives was developed.

Implementation of the research results. Based on the scientific results obtained on the development of technology for the production of bisphenyl-azo-thymyl-carbamate:

technological process for the production of N,N'-polymethylene bis - [(x-phenyl-azo-thymyl) -carbamate] on the basis of local raw materials is included in the "List of promising developments for implementation in 2022-2023" of JSC "Uzkimyosanoat" ("Uzkimyosanoat") Reference of JSC No. 23-3-1172 dated March 27, 2021). As a result, the production of lacquer-paint materials, polymers and biologically active substances allowed the localization of raw materials;

technologies for obtaining paints, polymers and biologically active substances on the basis of N,N'-polymethylene bis - [(x-phenyl-azo-thymyl) -carbamate]» (Reference of JSC "Uzkimyosanoat" dated March 27, 2021 No. 23-3-1172). As a result, it allowed to localize the production of lacquer-paint materials, polymers and biologically active substances and reduce the cost of the body by 50%.

Structure and volume of the dissertation. The thesis consists of introduction, four chapters, conclusions, list of the literature and applications. The volume of the thesis is 116 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОКОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS
I бўлим (I часть; I part)

1. Махсумов А.Г., Хайдарова З.Г., Ибрагимов А.А. Разработка технологии получения нового производного бис-карбамата азокрасителя и его внедрение // Химический журнал, 2007, №4, с. 266-269. (02.00.00, №6)

2. А.А. Ибрагимов. Некоторые особенности взаимодействия диизоцианата с замещенными фенил-азо-тимолами. UNVERSUM; технические науки, 2021, № 11(92), с.36-41. (02.00.00, №1)

3. А.А. Ибрагимов. N,N'- диалкилирование N,N'- динатрийзамещенных N,N'- гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов]. Фан ва технологиялар тараққиёти, 2021, №6, с.40-46. (02.00.00, №14)

4. Ўзбекистон республикаси патенти №IAP 04208 «Антиоксидант хоссасига эга бўлган олигомер стабилизаторни олиш усули» А.Т.Джалилов, Х.С.Бекназаров, Т.Т.Жўраев, А.С.Султанов, А.А.Ибрагимов. Тошкент, 25.08.2006.

5. Ўзбекистон республикаси патенти №IAP 04203 «Кальцийланган сода олиш усули» Г.Н. Ибрагимов, С.М.Туробжонов, А.У.Эркаев, К.Г.Мухамедов, А.А.Ибрагимов, В.А.Линкевич. Тошкент, 13.07.2007.

II бўлим (II часть; II part)

1. Г.А. Ганиева, А.А. Ибрагимов. Безотходный синтез производного бис-азокарбаматов. SCIENTIFIC PROGRESS. VOLUME 2 | ISSUE 6 | 2021 ISSN: 2181-1601. www.scientificprogress.uz.

2. Ибрагимов А.А., Махсумов А.Г. Разработка технологии получения производного карвакрола и его свойства // Международная конференция: «Актуальные проблемы развития науки и интеграции вузов», Кыргызия, г. Ош, 2009, с. 11-16.

3. Туробжонов С.М., Махсумов А.Г., Джураева Ш.Г., Камолова Д.С., Ибрагимов А.А. Мягкий, эффективный и быстрый способ получения производного [(3'-метокси-4'-карбоксиметилфенил)-азо-(3-метилтимола)] и его фармакология. //II Международная конференция РХО им. Д.И. Менделеева, Москва, 2010, с.361-362.

4. Туробжонов С.М., Махсумов А.Г., Джураева Ш.Г., Ибрагимов А.А., Мухаммадиева Д.А. Общий одностадийный синтез производного азотимола и его биологические свойства. // II Международная конференция РХО им. Д.И. Менделеева, Москва, 2010, с.358-360.

5. Махсумова Н.А., Ибрагимов А.А., Хайдарова З.Г., Махсумов А.Г., Убайдуллаева М. Разработка технологии синтеза экологически чистых не загрязняющих окружающую среду, органических соединений // С. Научных трудов современные технологии переработки местного сырья и продуктов, Ташкент 2005, том-1, стр. 41.

6. Махсумов А.Г., Хатамова М.С., Хайдарова З.Г., Ибрагимов А.А. Технология нового упрощенного способа получения экологически чистых производных бис-карбаматов //РНТК, Ташкент, 2005, т.1, с. 51-52.

7. Махсумов А.Г., Ибрагимов А.А., Турсунов Т.Т., Сулаймонов И.А., Сулаймонов Б.И. Разработка технологии синтеза экологически чистых азокрасителей производных бисмочевины без выделения вредных газов в современные требования дня // РНТК, Ташкент, 2005, том-1, стр. 49-50.

8. Махсумов А.Г., Сулаймонов И.А., Ибрагимов А.А., Сулаймонов Б.И., Миркомиллов Ш.М. Разработка технологии синтеза экологически чистого азокрасителя без выделения вредных газов-современное требование дня//Нефть ва газ саноати кимёвий технологияларининг долзарб муаммолари», Республика илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. Карши, 2009, с. 56-57.

9. Ибрагимов А.А., Махсумов А.Г., Хайдарова З.Г., Абдурахманов Э.Б. Экологик тоза чиқиндисиз Янги синтетик ИАА-15 азобуёқни ишлаб чиқариш// «Нефть ва газ саноати кимёвий технологияларининг долзарб муаммолари», Республика илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. Карши, 2009, с.144.

10. Хайдарова З.Г., Махсумов А.Г., Рахматов Х.Б., Сафаров М.Ж. Янги экологик тоза азобуёқни олиш технологиясини ишлаб чиқиш// «Нефть ва газ саноати кимёвий технологияларининг долзарб муаммолари», Республика илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. Карши, 2009, с.145

11. Назиров З.Ш., Махсумов А.Г., Ибрагимов А.А., Хуррамов М.Г., Миркомиллов Ш.М. Разработка технологии получения азокрасителя // «Нефть ва газ саноати кимёвий технологияларининг долзарб муаммолари», Республика илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. Карши, 2009, с. 57-58.

12. Ибрагимов А.А., Махсумов А.Г. Эффективный, перспективный, рентабельный простой метод синтеза производного нового красителя ИАА-14// Труды НТК молодых ученых. «Умидли кимёгарлар-2010» - Ташкент, 2010, т.1, с. 135-136.

13. Ибрагимов А.А., Махсумов А.Г. Синтез нового производного бис-карбамата азокрасителя тимола и его предполагаемый механизм образования// Труды НТК молодых ученых: «Умидли кимёгарлар-2010» - Ташкент, 2010, т.1, с. 132-134.

14. Махсумов А.Г., Махсумова Н.А., Ибрагимова А.А., Хайдарова З.Г., Жураев А.Ж., Убайдуллаева М. Разработка технологии синтеза экологически чистых, незагрязненных окружающей среду, органических соединений // РНТК, Ташкент, 2005, том-1, стр. 41-42.

15. Махсумов А.Г., Махсумова Н.А., Жураев А.Ж., Ибрагимов А.А., Турсунов Т.Т. Экологик тоза кимёвий янги моддаларни ишлаб чиқаришга мослаштирайлик // РИАК, Тошкент, 2005, том-1, 192-193 б.

16. Ибрагимов А.А., Махсумов А.Г., Турсунов Т.Т., Сулаймонов И.А., Сулаймонов Б.И. Экологик тоза кимёвий янги технология асосида азобуёқни ишлаб чиқариш // РИАК, Тошкент, 2005, том-1, стр. 38-39.

17. Махсумов А.Г., Хатамова М.С., Хайдарова З.Г., Ибрагимов А.А. Синтез экологических чистых новых органических соединений // РИАК маърузаларининг тезислари. Гулистон, 2005, 112 б.

18. Ибрагимов А.А., Хайдарова З.Г., Мирнегматова Д.Б., Махсумов А.Г. Разработка технологии получения нового красителя азо-бис-карбамата и его внедрение // Тезисы докладов международной конференции по химической технологий ХТ-07, Химическая технология, 2007, т-5, стр. 193-194.

19. Махсумов А.Г., Дияров З.Г., Рахматов Х.Б., Ибрагимов А.А., Сулаймонов Б.И. Разработка технологии получения производного галогенозамещенного азокрасителя и его свойства // РНТК «Современное технология переработки местного сырья и продуктов». Ташкент, 2007, с. 51-53.

20. Максумова Н.А., Хуррамов М.Г., Назиров З.Ш., Ибрагимов А.А. Новый простой и эффективный метод восстановления производных азосоединений // Международная конференция: «Современные состояния и перспективы развития аналитической химии в Узбекистане», Ташкент, 2008, стр. 74.

21. Ибрагимов А.А., Махсумов А.Г., Хайдарова З.Г., Абдурахмонов Э.Б. Экологик тоза чикиндисиз янги синтетик ИАА-15 азобуёкни ишлаб чиқариш // Нефт ва газ саноати кимёвий технологияларининг долзарб муаммолари, Карши, 2009, с. 144.

22. Махсумов А.Г., Сулаймонов И.А., Ибрагимов А.А., Сулаймонов Б.И., Миркомилова Ш.М. Разработка технологии синтеза экологически чистого азокрасителя без выделения вредных газов-современные требования дня // РНТК: «Нефт ва газ саноати кимёвий технологияларининг долзарб муаммолари, Карши, 2009, с. 56.

23. Дияров З.Г., Рахматов Х.Б., Ибрагимов А.А., Сулаймонов Б.И., Махсумов А.Г. Разработка технологии получения производного галогенозамещенного азо-красителя и его свойства // РНТК, современное технология переработки исходного сырья и продуктов». Ташкент, 2007, с. 29-32.

24. Назиров З.Ш., Махсумов А.Г., Ибрагимов А.А., Хуррамов М.Г., Миркомилов Ш.М. Разработка технологии получения азокрасителя // С. Труды РНТК «Технологии переработки местного сырья и продуктов», Ташкент, 2009, с. 57-58.

25. Ибрагимов А.А., Махсумов А.Г. Синтез нового производного бис-карбамата азокрасителя тимола и его предполагаемый механизм образования // «Умидли кимёгарлар-2010», Труды НТК молодых ученых, Ташкент, 2010, т.1, с. 132-134.

26. Ибрагимов А.А., Махсумов А.Г. Эффективный перспективный, рентабельный простой метод синтеза производного нового красителя ИАА-14. // «Умидли кимёгарлар-2010», Труды НТК молодых ученых, Ташкент, 2010, т.1, с. 135-137. 27. Ибрагимов А.А., Махсумов А.Г., Мадартов К.М. Селективный синтез производных бис-карбаматов и его свойства // III-РИАК, илмий мақола-лар туплами, Термиз, 2010, с. 14-15.

Автореферат «Кимё ва кимё технологияси» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи: 3. Адади 100. Буюртма № 240.

Гувоҳнома № 10-3719
Тошкент кимё технология институти босмаҳонасида чоп этилган.
Босмаҳона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй

