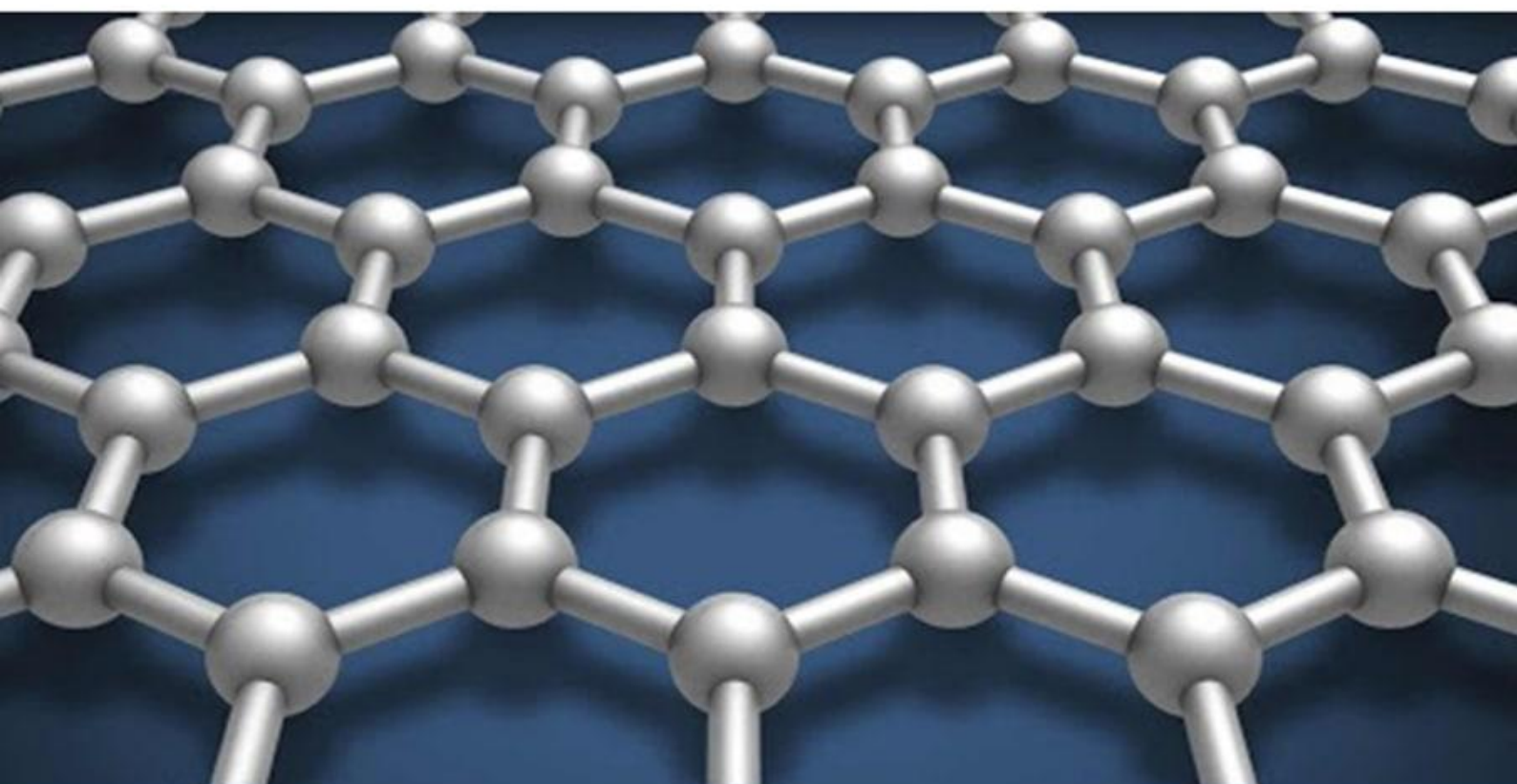


O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

**Набиев Абдурахим
Абдухамидович**

-Тошкент кимё технология институти кафедра мудири, PhD, доцент

**Худойбердиев Фазлидин
Исролович**

-Навоий давлат кончиликл ва технологиялар университети хузуридаги Нукус кончиликл институти Умумтехника факультети декани, PhD, доцент

УДК 631.811.98

СИНТЕЗ N,N'-ГЕКСАМЕТИЛЕН БИС-[(ОРТО-КРЕЗОЛИЛО)-КАРБАМАТА] И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Э.Э. Машаев, А.Г. Махсумов, Т.Т. Сафаров, О.О. Кодиров

Особый интерес к полифункциональным ароматическим и гетероциклическим N-замещенным карбаматам обусловлен широким спектром практически полезных свойств. Доступность карбаматов, их разностороннее биологическое действие наряду с широкими синтетическими возможностями как карбаматной функции, так и ароматического и гетероциклического ядра, создает реальную предпосылку для их использования в различных направлениях. Множество примеров использования этих соединений и их производных для нужд сельского хозяйства позволяют выделить карбаматные препараты в качестве ценных промежуточных продуктов для синтеза гербицидов, родентицидов, фунгицидов, природных и синтетических биологически активных веществ.

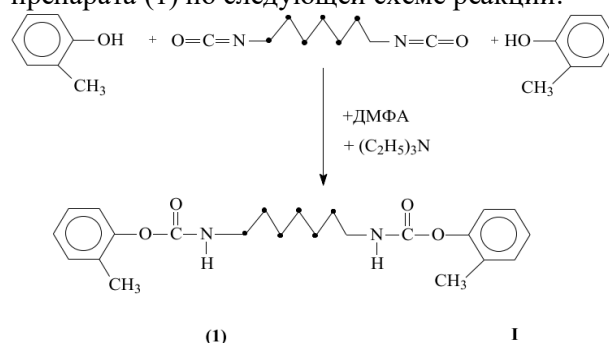
В промышленности карбаматы и их производные применяются в качестве присадок к смазочным маслам, полупродуктов в синтезе карбаматных олигомеров, адгезивов в резинокордных смесях, модельных соединений при изучении структуры, процессов формирования и фото деструкции полиуретанов.

Внимание к карбаматам с позиций теоретической и экспериментальной органической химии определяется аналогией в химическом поведении с простыми эфирами фенолов и амидами, а также широкими возможностями применения этих соединений в синтезе природных гетероциклических биологически активных веществ. Наличие нескольких реакционных центров, наряду с карбаматной функцией, являющейся амбидентным нуклеофилом, делает их ценными полупродуктами в синтезе разнообразных сложно построенных ароматических и гетероциклических систем [1].

Поэтому развитие этой отрасли органической химии является высочайшей актуальной задачей, требующей новых разработок синтеза, технологии и научно обоснованных подходов.

В связи с этим нами были представлены ранее проводимые исследования в области синтеза новых производных N,N'-гексаметилен-бис [(орто-крезолило)-карбамата] (1) и выполнено изучение их химических свойств, по реакционным центрам [2,4].

Так, взаимодействием орто-крезола с диизоцианатом были получены производные препарата (1) по следующей схеме реакции:

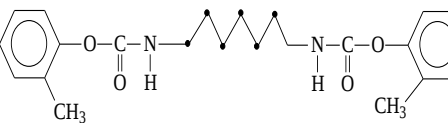


Таким образом, установлено, что оптимальными условиями реакции образования N,N'-гексаметилен-бис [(орто-крезолило)-карбамата] (1) являются: температура 27-40°C; растворитель— ДМФА, продолжительность реакции 3-3,5 часа.

В результате реакции образуется препарат (1), представляющий собой беловатый порошок. Труднорастворимый в воде и других неполярных легких доступных растворителях, что подтверждает наличие двух ($\begin{matrix} -N-C-O- \\ | \quad || \\ H \quad O \end{matrix}$) карбаматных, а также полиметилен $(CH_2)_6$ углеводородов. Физико-химические параметры препарата (1) приведены в (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические параметры препарата (1)

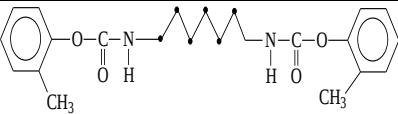
Структурная формула	Выход, %	Т.п. °C	R _f	Брутто формула	Элемент. анализ, %						M _м
					Вычис.			Найд.			
					C	H	N	C	H	N	
	97,6	127-128	0,77	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄	68,75	7,29	7,29	68,62	7,17	7,19	384,47

Как видно из таблицы (1) выход препарат (1) довольно высок. Высокий выход полученного производного бис [(орто-крезолило) - карбамата], обусловлено, по-видимому, высокой плотностью и легкой подвижностью электронного облака сопряженной ($\text{—N}=\text{C}=\text{O}$) группы, что

приводит к увеличению положительного заряда на атоме углерода изоцианатной группы, обладая атакой этого нуклеофильного агента, а также отсутствием стерических препятствий [3]. Строение синтезированного соединения (1) установлено методами ИК-и ПМР спектроскопии и данными элементного анализа (табл.2).

Таблица 2

ИК- и ПМР спектральные данные соединений (1)

Структурная формула	ИК-спектры, ν , см ⁻¹					ПМР-спектр, δ , м.д.		
	$\text{—N}=\text{C}=\text{O}$		$\text{—C}=\text{O}$	$\text{—(CH}_2\text{)}_6\text{—}$	$\text{—N}=\text{CH}_2$	$\text{—CH}_2\text{—}$ 2-5	$\text{—CH}_2\text{—}$ 1-6	$\text{—N}=\text{CH}_2$
	1596	770-735	1700	754-718	3339,62	1,28-1,06	2,81	3,29

Экспериментальная часть. Ход реакции и индивидуальность соединений контролируется методом ТСХ на окиси алюминия (II) степени активности с проявлением пятен парами йода. ИК-спектры записаны на спектрометре Nicolet iS50 (Th.scientific, USA).

Синтез N,N' – гексаметилен бис [(орто-крезолило) - карбамата](1)

К 10,8г (0,1 моль) орто-крезола добавляют, 10 мл триэтиламина, 35 мл ДМФА, при перемешивании добавляют по каплям при

комнатной температуре 8,4 г (0,05 моль) гексаметилендиизоцианата растворенного 20мл ДМФА. Реакционную смесь перемешивают в течение 3,0 часов при температуре 35-48 °C по истечении времени содержимое колбы переносят в стакан, добавляют воды. Выпавший осадок промывают ТСХ. После сушки получается снежнобелого цвета порошок, выход продукта (1) - 18,74г (97,6 % от теоретического); Т.пл=127-129 °C; R_f=0,77.

Найдено, %	C-68,62	H-7,17	N-7,19
Вычислено для C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄ /%	C-68,75	H-7,29	N-7,29

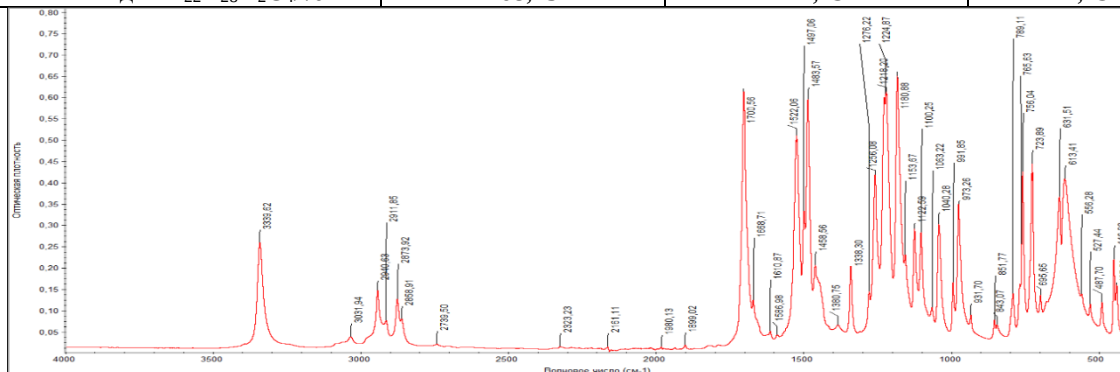


Рисунок 1. ИК-спектр орто-крезолилкарбамата МЭЭ-1

В ИК-спектре орто-крезолилкарбамата МЭЭ-1 (рис. 1) кольцевое колебание ароматического кольца проявлялось в районе 1483 см^{-1} , среднее валентное колебание, характерное для связи C-N кольца, находилось в районе 3032 см^{-1} , а деформационное колебание проявилось в районе 631 см^{-1} . Сильно асимметричное валентное колебание метильной группы (CH_3) в ароматическом кольце наблюдалось в районе $2940,63\text{ см}^{-1}$. Метиленовые группы орто-крезолилкарбамата ($-\text{CH}_2$) имеют высокое асимметричное валентное колебание в области 2941 см^{-1} , симметричное валентное колебание в области 2858 см^{-1} , слабое резкое деформационное валентное колебание в области 1458 см^{-1} , в полях наблюдалось соответственно веретённый и маятниковые колебания в области $1338,30$ и $723,89\text{ см}^{-1}$. Высокие валентные колебания к аминогруппе (NH) наблюдались в области 3340 см^{-1} , а валентные колебания, характерные для связи C-N, наблюдались в области 1181 см^{-1} . Интенсивные линии поглощения карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$) наблюдались в районе 1700 см^{-1} . Очень сильные валентные колебания эфирной связи ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) по интенсивности наблюдались в области поглощения 1256 см^{-1} .

Для определения элементного состава, синтезированного N,N'-гексаметилен бис (орто-крезолило) -карбамата был использован сканирующий электронный микроскоп марки EVO MA 10 в условиях вакуума. Анализ образцов посредством электронного микроскопа осуществлялось в Центре передовых технологий. На рисунке 3, спектры вещества марки МЭЭ-1 показывают и

доказывают наличия элементов C, O, N, но, к сожалению, элемент H не определяется в электронном микроскопе.

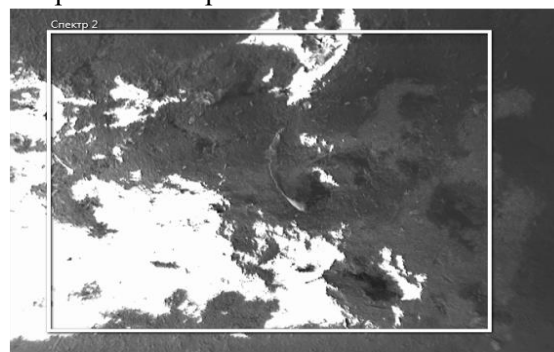


Рисунок 2. СЭМ изображение синтезированного органического вещества марки МЭЭ-1

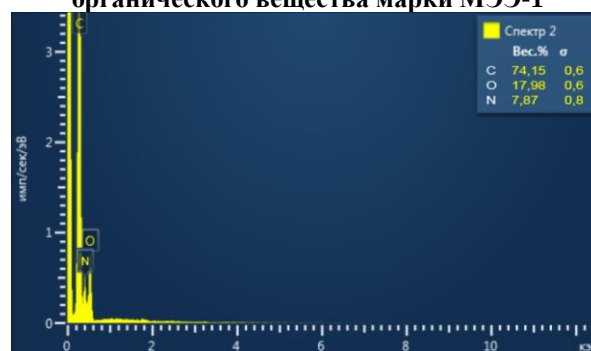


Рисунок 3. СЭМ изображение синтезированного органического вещества марки МЭЭ-1

СЭМ изображение и элементный анализ синтезированного органического вещества марки МЭЭ-1 указаны на рисунках 2 и 3. СЭМ изображения четко показывают морфологическую структуру синтезированного органического вещества.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гордеев Д.А., дис. Бесфосгенный синтез алифатических карбаматов и изоцианатов на основе этиленкарбоната, канд. хим. наук. РХТУ имени Д.И.Менделеева, Москва, 2017, 7-8 с.
2. Махсумов А.Г., Абдукаримова С.А., Машаев Э.Э., Азаматов У.Р., Синтез и свойства производного – N, N'-гексаметилен бис-[(орто-крезолило) –карбамата] и его применение, Universum: химия и биология, Москва, 2020, №10(76), 33-41 с.
3. Махсумов А.Г., Машаев Э.Э., Холбоев Ю.Х., Уразов Ф.Б., Зохиждонов С.А. "N,N'-Гексаметилен бис [(м-крезолило) -карбамат] и его физико-химические свойства" LifeSciences and Agriculture, №1 (9), 2022, 7-11с.
4. Махсумов А.Г., Жагфаров Ф.Г., Арипджанов О.Ю., Машаев Э.Э., Азаматов У.Р. "Синтез и свойства производных мета-крезолило-карбаматов, их биологическая активность" НефтеГазХимия, №3, 2022, 52-59с. doi:10.24412/2310-8266-2022-3-52-59

N,N'-гексаметилен-бис [(орто-крезолило)-карбамат] синтезининг юкори самарали, экологик тоза, энергия тежамкор янги усули ишлаб чиқилди. Препаратнинг физик-кимёвий кўрсаткичлари юпка катламли хроматография, вакуум шароитида сканерловчи электрон микроскопда элементар таҳлили, инфрақизил спектроскопия ёрдамида функционал гуруҳлари ишлаб чиқилган.

Разработан новый высоко эффективный, экологически чистый, энергосберегающий метод синтеза N,N'-гексаметилен-бис [(орто-крезолило)-карбамата] с высоким выходом продукта. Изучены физико-химические параметры препарата методами тонкослойной хроматографии, элементный анализ

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокмпозитов

А.Х. Арипов, С.М.Турабджанов, Д.Ф.Куватов, О.Ш. Кодиров, А.Д. Яковенко, Р.С. Рахимов. Изучение изотермии адсорбции полученного биоугля на основе сельскохозяйственных отходов.....	3
N.F. Habibullayeva, A.X. Xaitbayev. APIS MELLIFERA asosida olingan xitozanning kumushli kompozit sintezi.....	7
Х.А. Абдурахимов, Ш.К. Ташбаева, Ф.А. Лапасова. Физико-химическое исследование каолинов Узбекистана для получения из них коагулянтов.....	10
Ю.Э. Назаров, Х.Х. Тураев, Ш.А. Касимов, А.Т. Жалилов. 8-оксихинолиннинг айрим 3 d- металлари билан комплекс бирикмалари синтези ва тадқиқоти.....	14
A.G. Mahsumov, G.M. Absalyamova, J.Q. Xaitov. Yangi N ₂ N ₃ -geksametiln BIS-[(4-AMINO-AZO-BENZOL)-mochevinani sintez qilib olish va xossalarni o'rganish.....	17
И.И. Турғунов, Ф.Н. Нурқулов, А.Т. Джалилов. Бензиннинг октан сонини оширувчи кислород саклаган органик қўшимчаларни олиш ва физик-кимёвий хossalарини тадқиқ этиш.....	20
F.S. Ismoilov, M.U. Karimov, A.T. Djalilov. Betonda samarali superplastifikator sifatida suvda eriydigan sulfonatlangan melamin-formaldegid smolasining sintezi.....	23
С.А. Холмуродова, Р.В. Алиқулов, Х.Х. Тураев, Х.С. Бекназаров, А.Т. Жалилов. Говаклаштирилган вермикулитнинг метилметакрилат билан модификацияси.....	26
Б.С. Сотиболдиев, Д.Қ. Шомуродов, Н.Т. Каттаев, А.С. Боймирзаев, Х.И. Акбаров. Гидрофиль-гидрофоб кремнезем синтези ва говаклик хусусиятлари тадқиқи.....	29
М.Н. Негматова, С.С. Негматов, К.С. Негматова, И.А. Набиева, Ш.Н. Расулова, М.Э. Икрамова, М.А. Бабаджанова, Ф.А. Лапасова. Исследование физико-химических свойств красящих композиций в процессе крашения белковых волокон.....	32
А.Х. Хурсанов, С.С. Негматов, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, Ж.Н. Негматов, Ю.К. Рахимов, Д.Н. Раупова, Х.Ю. Рахимов. Исследование физико-химических свойств и флотационной способности разработанных композиционных химических флотореагентов – вспенивателей.....	35
В.А. Xolnazarov, X.X. Turaev, A.T. Djalilov, Sh.D. Shirinov. Selluloza-xitozan gibridi asosida bioparchalanuvchan gidrogellar sintezi.....	37
Ш.А. Бозорбоев, С.С. Негматов, Н.С. Абед, Н.О. Умирова, Ж.Н. Негматов, А.Я. Раззоков, Б.И. Хотамкулов, У.К. Кучкаров, Ш.Э. Рахимов, А.А. Улмасов. Исследование структуры, состава, физико-химических и механических свойств волластонитовой руды куйташского месторождения.....	40
Н.Б. Тахирова, А.А. Набиев, Ф.И. Худойбердиев. Айрим доломит минераллари ва фосфогипсининг таркиби ва хossalари.....	43
Э.Э. Машаев, А.Г. Махсумов, Т.Т. Сафаров, О.О. Кодиров. Синтез N,N'-гексаметилен бис-[(орто-крезолило) - карбамата] и изучение физико-химических параметров.....	47

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

В.А. Normurodov, X.X. Turayev, M.E. Toshiev, A.T. Djalilov, F.N. Nurqulov. Polisulfid asosidagi tiokol oligomerlarning termik barqarorligini o'rganish.....	50
A.S. Muqimov, X.X. Turayev, M.U. Karimov, P.J. Tojiyev. Mikrokremsnyom va seolit mineral qo'shimchalar qo'shilgan sementning mexanik xususiyatlarini o'rganish.....	52
А.А. Тошхужаев, А.Т. Тиллаев, О.Ш. Вафаев, А.Т. Жалилов. Улучшение свойств композиционного материала на основе полипропилена с помощью эластомера и силоксана.....	55
Sh.N. Kiyomov, N.N. Kiyomova, M.S. Ikromova. Thermomechanical parameters of urethan-epoxy polymer.....	58
Т. Умаров, М.З. Турунов. Технологические возможности повышения надежности спиральных сверл из быстрорежущей стали.....	61
J.A. Xalilov, F.N. Nurqulov, A.T. Djalilov. Neft quvurlarini himoya qilish uchun azot saqlagan korroziya ingibitorlarning xususiyatlarini o'rganish.....	63
Г.Э. Эшдавлатова. Оксидланган крахмал, полиакриламид ва К-4 асосида гул босилган матоларнинг реологик ва колористик хossalари.....	66
Р.И. Исмаилов, М.Б. Маматкулова, Д.Ф. Ганиева, Б.Х. Хайдаров, Р.М. Давлатов. Модифицирование натуральных шерстяных волокон композитными методами в производстве текстиля.....	69
Р.И. Исмаилов, М.Б. Маматкулова, Д.Ф. Ганиева, Г.Х. Ибодуллаева, Р.М. Давлатов. Исследование физико-механических свойств модифицированных белковых волокон.....	72
Н.М. Мусаев, Г.Х. Гуляева, М.М. Мусаева, М.М. Мукимов. Композицион таркибли нақшли трикотаж тўқималарининг тадқиқи.....	76
J.N. Xasanov, N.D. To'raxodjayev, M.E. Axmedova, D.N. Ibrohimov, A.I. Sultanov, A.G'. Ibragimov. Yupqa devorli kulrang cho'yan quyma detallarining mikrostrukturaviy tahlili.....	80
А.И. Иргашев, Б.Б. Қурбонов. Бронза втулкаларнинг таркибини ейилишбардошликка қўра мақбуллаштириш.....	82
Б.К. Шайкулов, Ф.Н. Нуркулов, А.Т. Джалилов. Исследование дериватографических результатов акриловых сополимеров.....	85
А.А. Рахманкулов, Р.Т.Рузиев, Т.З. Хайдаров. Влияние бинарных наполнителей на теплофизические свойства политетрафторэтилена.....	88
С.А. Ахмаджанов, С.М. Туробжонов, Э.А. Махсудбаев, Э.У. Тешабаева. Модификация монтмориллонита и его влияние на свойства композиционных эластомерных материалов.....	91