N,N[1] - GEKSAMETILEN BIS [(NOAROMATIL- VA SIKLOALKANOIL)-KARBAMAT] LARNING NATRIY METELAT BILAN REAKSIYASI

Samadov Saloxitdin Jovliyevich
Qarshi davlat texnika universiteti
E-mail: salaxiddinsamadov-72@mail.ru
Qurbanov Mingnikul Jumagulovich
Karshi davlat universiteti dotsenti.
E-mail: mingniqulqurbanov@gmail.com
Шодмонов Баҳодир Бахромович
Karshi davlat universiteti

Annotatsiya: Ushbu tadqiqot ishida N,N[1] - geksametilen bis-karbamatlarning simmetrik N,N[1]–dinatriyli hosilalarini olish uchun N,N[1] - geksametilen bis [(noaromatil- va sikloalkanoil)-karbamat] larning natriy metelat bilan reaksiyalari o'rganildi. Geksametilen diizosionat asosida olingan bis-siklo-karbamatlarning kimyoviy xossalarini o'rganish maqsadida ushbu molekulada eng faol funksional guruh hisoblangan N-H markaz bo'yicha kimyoviy reaksiyalar olib borildi.

Tayanch so'zlar: N,N[1] - geksametilen bis-karbamatlarning, korroziya, N,N[1] - geksametilen bis [(noaromatil- va sikloalkanoil)-karbamat] larning natriyli tuzi, natriy metelat.

Аннотация: В данной исследовательской работе были изучены реакции N,N1 - гексаметиленбис [(неароматический- и циклоалканоил)-карбамата] с метилатом натрия с целью получения симметричных производных N,N1-гексаметиленбис-карбамата. Для изучения химических свойств бисциклокарбаматов, полученных из гексаметилендиизоцианата, были проведены химические реакции в центре N-H, который считается наиболее активной функциональной группой в этой молекуле.

Ключевые слова: натриевая соль N,N1 - гексаметиленбис-карбаматов, коррозия, N,N1 - гексаметиленбис [(неароматические- и циклоалканоил)-карбаматы], метилат натрия.

Annotation: V dannoy issledovatelskoy rabote byli izucheny reaktsii N,N1 - hexamethylenebis [(non-aromatic- i cycloalkanoyl)-carbamate] with methylatom sodium s tselyu polucheniya symetrichnyx proizvodnyx N,N1-hexamethylenebis-carbamate. For the study of chemical properties of biscyclocarbamates, obtained from hexamethylenediisocyanates, chemical reactions were performed in the N-H center, which is considered the most active functional group in this molecule.

ISSN 3030-3907

Key words: natrievaya sol N,N1 - hexamethylenebis-carbamatov, corrosion, N,N1 - hexamethylenebis [(nearomaticheskie- i cycloalkanoyl)-carbamaty], sodium methylate.

Kirish

So‘nggi yillarda xorijiy va mahalliy olimlar, texnologlar va kimyogarlar karbamat hosilalariga tobora ko‘proq jalb qilinmoqda, chunki izotsianatlar kimyosi juda tez rivojlanmoqda. Izotsianatlar va ularning tarkibidagi izosionat guruhi va boshqa ko‘plab funksional guruhlar bilan reaksiyalari ancha oson va ko‘p hollarda reaksiya mahsuloti yuqori samaradorlik bilan sintezlanadi. Izosionatlar asosida sintez qilingan ko’pgina birikmalar yuqori samarali biologik faollikni namoyon etadi. Yuqorida geksametilen diizosionat asosida sintez qilib olingan bis-siklo-karbamatlarning kimyoviy xossalarini o’rganish maqsadida ushbu molekulada eng faol funksional guruh hisoblangan N-H markaz bo’yicha kimyoviy reaksiyalar olib borildi. Ushbu N-H markazi molekuladagi elektronoakseptor guruh hisoblangan COO- guruhining yonida joylashgan. Shu boisdan ushbu N-H guruhi azot atomida joylashgan vodorod atomi azot atomining elektromanfiyligi va karboksil (COO) guruhining ta’sirida ancha harakatchan bo’lib qoladi. Azot atomiga birikkan vodorod atomining harakatchanligi uning turli reagentlarga oson almashinishini ta’minlaydi. Xususan N,N^1 - azot saqlagan bis-karbomatlarning azot atomidagi vodorod atomini metallarga almashtirish reaksiyalari kam o’rganilgan tadqiqotlardan biri bo’lib hisoblanadi [1; 2].

TAJRIBA QISM

N,N^1- geksametilen bis [(borneoil)]- karbamatning dinatriyli tuzini olish (I). Hajmi 250 ml bo’lgan mexanik aralashtirgich, termometr, kalsiy xlorid trubkasi bilan jihozlangan teskari o’rnatilgan sovutgich va tomizgich voronkasi bilan jihozlangan forshtos o’rnatilgan yumoloq tubli uch bo’gizli kolbani suv hammomiga o’rnatamiz. Reaksion kolbaga 4,76 g (0,01 mol) geksametilen bis[(borneoilo) karbomat] ni joylaymiz. Tomizgich voronkasi orqali 0,031 g/mol natriy metalli va 30 ml absolyut metil spirtidan tayyorlangan natriy metilatni sekinlik bilan qo’shamiz. Reaksion massani 2 soat davomida 20 ^{0}C haroratda va yana 2 soat davomida 40 ^{0}C haroratda aralashtiramiz. Kolbada cho’kma hosil bo’ladi. Cho’kmani filtrlab olamiz va sovuq absolyut metanolda yuvamiz. Hosil bo’lgan modda N,N^1- geksametilen bis [(borneoilo)]- karbamatning dinatriyli tuzining unumi 84,3 %. Suyuqlanish harorati 335 ^{0}C dan yuqorida parchalanadi. Molekulyar massasi: 520 g/mol. Brutto formulasi: $C_{28}H_{46}Na_2N_2O_4$ Ushbu modda uchun topilgan element analizlari, %: C-64,30; H-8,56; N-5,13. Hisoblangan, %: C-64,61; H-8,84; N-5,38

ISSN 3030-3907

N,N^1- geksametilen bis [(benziloil)]- karbamatning dinatriyli tuzini olish (II). Hajmi 250 ml bo'lgan mexanik aralashtirgich, termometr, kalsiy xlorid trubkasi bilan jihozlangan teskari o'rnatilgan sovutgich va tomizgich voronkasi bilan jihozlangan forshtos o'rnatilgan yumoloq tubli uch bo'gizli kolbani suv hammomiga o'rnatamiz. Reaksion kolbaga 3,84 g (0,01 mol) geksametilen bis[(benziloilo) karbomat] ni joylaymiz. Tomizgich voronkasi orqali 0,031 g/mol natriy metalli va 30 ml absolyut metil spirtidan tayyorlangan natriy metilatni sekinlik bilan qo'shamiz. Reaksion massani 2 soat davomida 20 ^{0}C haroratda va yana 2 soat davomida 40 ^{0}C haroratda aralashtiramiz. Kolbada cho'kma hosil bo'ladi. Cho'kmani filtrlab olamiz va sovuq absolyut metanolda yuvamiz. Hosil bo'lgan modda N,N^1- geksametilen bis [(benziloilo)]- karbamatning dinatriyli tuzining unumi 91 %. Suyuqlanish harorati 330 ^{0}C dan yuqorida parchalanadi. Molekulyar massasi: 428 g/mol. Brutto formulasi: $C_{22}H_{26}Na_2N_2O_4$ Ushbu modda uchun topilgan element analizlari, %: C-61,39; H-5,87; N-6,22. Hisoblangan, %: C-61,68; H-6,07; N-6,54.

N,N^1- geksametilen bis [(β-fenilakriloil)]- karbamatning dinatriyli tuzini olish (III). Hajmi 250 ml bo'lgan mexanik aralashtirgich, termometr, kalsiy xlorid trubkasi bilan jihozlangan teskari o'rnatilgan sovutgich va tomizgich voronkasi bilan jihozlangan forshtos o'rnatilgan yumoloq tubli uch bo'gizli kolbani suv hammomiga o'rnatamiz. Reaksion kolbaga 4,36 g (0,01 mol) geksametilen bis[(korichoilo) karbomat] ni joylaymiz. Tomizgich voronkasi orqali 0,031 g/mol natriy metalli va 30 ml absolyut metil spirtidan tayyorlangan natriy metilatni sekinlik bilan qo'shamiz. Reaksion massani 2 soat davomida 20 ^{0}C haroratda va yana 2 soat davomida 40 ^{0}C haroratda aralashtiramiz. Kolbada cho'kma hosil bo'ladi. Cho'kmani filtrlab olamiz va sovuq absolyut metanolda yuvamiz. Hosil bo'lgan modda N,N^1- geksametilen bis [(β-fenilakriloil)]- karbamatning dinatriyli tuzining unumi 90,1 %. Suyuqlanish harorati 330 ^{0}C dan yuqorida parchalanadi. Molekulyar massasi: 484 g/mol. Brutto formulasi: $C_{26}H_{30}Na_2N_2O_4$. Ushbu modda uchun topilgan element analizlari, %: C-64,20; H-6,81; N-5,47. Hisoblangan, %: C-64,46; H-7,02; N-5,78.

N,N^1- geksametilen bis [(siklogeksanoil)]- karbamatning dinatriyli tuzini olish (IV). Hajmi 250 ml bo'lgan mexanik aralashtirgich, termometr, kalsiy xlorid trubkasi bilan jihozlangan teskari o'rnatilgan sovutgich va tomizgich voronkasi bilan jihozlangan forshtos o'rnatilgan yumoloq tubli uch bo'gizli kolbani suv hammomiga o'rnatamiz. Reaksion kolbaga 3,68 g (0,01 mol) geksametilen bis[(siklogeksanoilo) karbomat] ni joylaymiz. Tomizgich voronkasi orqali 0,031 g/mol natriy metalli va 30 ml absolyut metil spirtidan tayyorlangan natriy metilatni sekinlik bilan qo'shamiz. Reaksion massani 2 soat davomida 20 ^{0}C haroratda va

ISSN 3030-3907

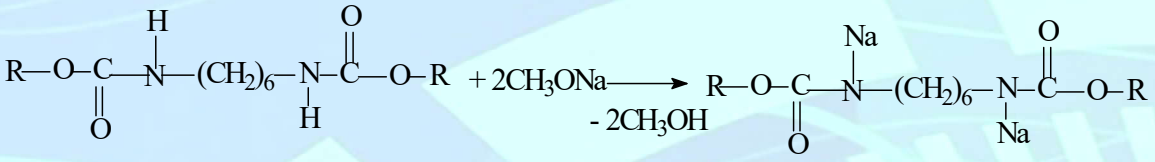
yana 2 soat davomida 40 ^{0}C haroratda aralashtiramiz. Kolbada cho'kma hosil bo'ladi. Cho'kmani filtrlab olamiz va sovuq absolyut metanolda yuvamiz. Hosil bo'lgan modda N,N^1- geksametilen bis [(siklogeksanoilo)]- karbamatning dinatriyli tuzining unumi 93,1 %. Suyuqlanish harorati 340 ^{0}C dan yuqorida parchalanadi. Molekulyar massasi: 412 g/mol. Brutto formulasi: $C_{20}H_{34}Na_2N_2O_4$. Ushbu modda uchun topilgan element analizlari, %: C-57,96; H-8,01; N-6,48. Hisoblangan, %: C-58,25; H-8,25; N-6,79.

N,N^1- geksametilen bis [(p-ferrosenilfenoksi)]- karbamatning dinatriyli tuzini olish (V). Hajmi 250 ml bo'lgan mexanik aralashtirgich, termometr, kalsiy xlorid trubkasi bilan jihozlangan teskari o'rnatilgan sovutgich va tomizgich voronkasi bilan jihozlangan forshtos o'rnatilgan yumoloq tubli uch bo'gizli kolbani suv hammomiga o'rnatamiz. Reaksion kolbaga 7,24 g (0,01 mol) geksametilen bis[(p-ferrosenilfenoksiloilo) karbomat] ni joylaymiz. Tomizgich voronkasi orqali 0,031 g/mol natriy metalli va 30 ml absolyut metil spirtidan tayyorlangan natriy metilatni sekinlik bilan qo'shamiz. Reaksion massani 2 soat davomida 20 ^{0}C haroratda va yana 2 soat davomida 40 ^{0}C haroratda aralashtiramiz. Kolbada cho'kma hosil bo'ladi. Cho'kmani filtrlab olamiz va sovuq absolyut metanolda yuvamiz. Hosil bo'lgan modda N,N^1- geksametilen bis [(p-ferrosenilfenoksi)]-karbamatning dinatriyli tuzining unumi 85,5 %. Suyuqlanish harorati 350 ^{0}C dan yuqorida parchalanadi. Molekulyar massasi: 764 g/mol. Brutto formulasi: $C_{40}H_{34}Na_2N_2O_4Fe_2$. Ushbu modda uchun topilgan element analizlari, %: C-62,71; H-4,39; N-3,59. Hisoblangan, %: C-62,82; H-4,45; N-3,66.

NATIJALAR MUHOKAMASI

Ushbu tadqiqot ishida N,N^1 - geksametilen bis-karbamatlarning simmetrik N,N^1–dimetalli hosilalarini olish uchun biz N,N^1 - geksametilen bis [(noaromatil- va sikloalkanoil)-karbamatlar]ning natriy metelat bilan reaksiyasini o'rgandik. Yuqoridagi N,N^1-geksametilen bis [(noaromatil- va sikloalkanoil)-karbamatlar]ning natriy metelati bilan reaksiyasini N,N^1-geksametilen bis [(siklogeksanoilo)]- karbamat misolida umumiy holda quyidagicha izohlash mumkin. Ushbu reaksiya reaksion massani 2 soat davomida 20 ^{0}C haroratda va yana 2 soat davomida 40 ^{0}C haroratda mutloq metil spirti muhitida aralashtirish orqali amalga oshirildi. Reaksiya natijasida cho'kma hosil bo'lishi kuzatildi. Hosil bo'lgan modda N,N^1- geksametilen bis [(siklogeksanoilo)]-karbamat dinatriyli tuzining unumi 93,1 % ekanligi aniqlandi. Ushbu moddaning suyuqlanish harorati 340 ^{0}C dan yuqori haroratda parchalanishini ko'rsatdi. Olingan moddaning molekulyar massasi: 412 g/mol. Brutto formulasi: $C_{20}H_{34}Na_2N_2O_4$. Ushbu modda uchun topilgan element analizlari, %: C-57,96; H-8,01; N-6,48. Hisoblangan, %: C-58,25; H-8,25; N-6,79.

ISSN 3030-3907



bu yerda: R=L-barneol; benzil spirti; sikloheksanol; β-fenilakril spirti va p-ferrosenilfenollardir. Yuqoridagi moddalarning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida olingan moddalarning fizik-kimyoviy konsBirinchi sintez qilingan N,N^1 - disodiy bilan almashtirilgan N,N1 – pong limetilen bis-karbamatlarningtantalari to'g'risidagi ma'lumotlar quyidagi 1.-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

N,N^1 - geksametilen bis [(noaromatil- va sikloalkanoil)-karbamatlar]ning natriyli tuzlarining fizik-kimyoviy konstantalari

Struktura formulasi	Unumi, %	Suyuq haror. ^{0}C	Brutto formulasi	Elementli tahlil	
				Hisoblangan	topilgan
N,N^1 – dinatriy - N,N^1 – geksametilen bis [(L-borneoloilo)-karbamat]	89,3	355 (parch)	$C_{28}H_{46}Na_2N_2O_4$	5,36	5,13
N,N^1 – dinatriy - N,N^1 – geksametilen bis [(benziloilo)-karbamat]	91,1	330 (razl.)	$C_{22}H_{26}Na_2N_2O_4$	6,54	6,22
N,N^1 – dinatriy - N,N^1 – geksametilen bis [(siklogeksanoilo)-karbamat]	93,4	341 (parch)	$C_{20}H_{34}Na_2N_2O_4$	6,79	6,48
N,N^1 – dinatriy - N,N^1 – geksametilen bis [(β-fenilakroilo)-karbamat]	90,6	337 (parch)	$C_{26}H_{30}Na_2N_2O_4$	5,78	5,47
N,N^1 – dinatriy - N,N^1 – geksametilen bis [(p-ferrosenilfenoksi)-karbamat]	85,5	350 (parch)	$C_{40}H_{38}Na_2N_2O_4$	3,64	3,41

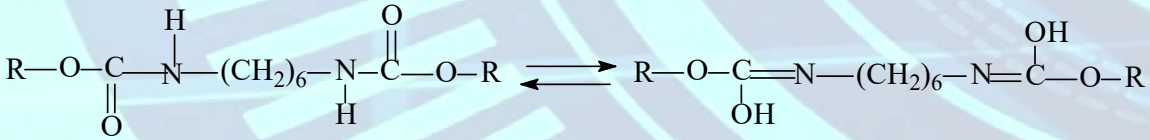
Yuqoridagi 1-jadval ma'lumotlaridan ko'rinib turibdiki, N,N^1 – geksametilen bis [(siklogeksanoil)-karbamat] molekulasining natriy metelati bilan reaksiyasi boshqa N,N^1 - geksametilen bis [(noaromatil- va aromatil)-karbamatlar]ning reaksiyasiga qaraganda unumi ancha yuqori ekanligini ko'rsatdi. Ushbu reaksiyadagi unumning yuqori darajada bo'lishligi N,N^1 – geksametilen bis [(siklogeksanoil)-karbamat] molekulasining reaksiyada ishtirok etgan boshqa

ISSN 3030-3907

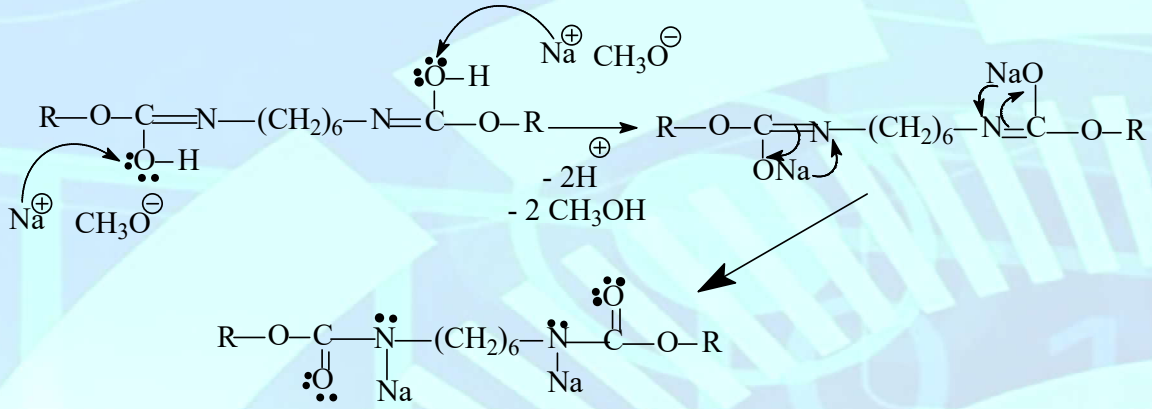
substrat molekulalari bilan uning molekulyar tuzilishidagi farqi orqali tushuntirish mumkin. Chunonchi, N,N[1] – geksametilen bis [(siklogeksanoil)-karbamat] molekulasida seklogeksanol halqasi karboksil guruhdagi kislorod atomiga bevosita bog'langan. N,N[1]–geksametilen bis [(L-borneoloil)-karbamat] molekulasida ham xuddi shunday bog'lanishni ko'rishimiz mumkin. Ammo seklogeksan halqasi bilan borneol molekulasi halqasining elektronodonorlik xossasini solishtiradigan bo'lsak, u holda borneol halqasidagi mavjud metil guruhlari hisobiga u elektronodonorlik jihatdan seklogeksan halqasidan ancha ustunlik qiladi. Chunki metil guruhlari boshqa gomologlari bo'lgan to'yingan uglevodorodlarning radikallariga nisbatan elektronodonorlikda ustunlik qiladi. Buning sababi birinchidan u δ-bog'lari orqali "+" J (musbat mezomer) ta'sir qilsa, ikkinchidan, undagi vodorod atomlarining yadroga yaqin joylashganligi bois "+" M (musbat mezomer) ta'sir ham ko'rsatadi. To'yingan uglevodorodlarning boshqa vakillari radikallarida esa bunday "+" M (musbat mezomer) ta'sir kuzatilmaydi.

N,N[1] – dinatriy geksametilen bis [(p-ferrosenilfenoksi)-karbamat] molekulasi unumining boshqa vakillariga nisbatan kam chiqishi sababini, uning molekulasidagi p-ferrosenilfenoksi radikalining fazoviy jihatdan ancha katta hajmga egaligi bilan izohlassh mumkin. Chunki, ushbu reaksiyada natriy kationining N-H guruhidagi vodorod atomi o'rning olishiga p-ferrosenilfenoksi radikali anchagina fazoviy to'siqni ya'ni stereobaryerni vujudga keltiradi.

Yuqoridagi N,N[1] - geksametilen bis [(noaromatil- va aromatil)-karbamatlar]ning natriy metilati bilan reaksiyasi N-H vodorodining kislotaliligi uning ishqoriy va ishqoriy yer metallariga va uning tuzlariga oson almshiishini korsatadi. Ushbu reaksiya kuchsiz ishqor tabiatiga ega bo'lgan natry metilati ishtirokida boradi. N,N[1] - geksametilen bis [(noaromatil- va aromatil)-karbamat] larning natriy metelati bilan reaksiyasi mexanizmini kimyoviy formulalarda quyidagicha izohlash mumkin:



ISSN 3030-3907



Reaksiyada natriy metelatidagi ion bog’ hisoblangan O-Na bog’i uziladi. Buning natijasida reaksion muhitda metelat anioni va natriy kationi hosil bo’ladi. N,N^1 - geksametilen bis [(noaromatil- va aromatil)-karbamat] lar molekulasidagi elektronoakseptor guruhlar ta’sirida N-H bogidagi vodorod atomining harakatchanligi ortadi va ushbu vodorod atomining karbonil guruhiga ko’chib o’tishi natijasida N,N^1 - geksametilen bis [(noaromatil- va aromatil)-karbamat] lar molekulasi keto-enol tautomer shaklda bo’ladi. Ayni shu reaksiyada ana shu keto-enol shklining enol formasidagi vodorodi o’rnini reaksion muhitdagi natriy kationi osongina egallashiga imkoniyat yaratiladi. Reaksiya davomida natriy kationi tomonidan siqib chiqarilgan proton reaksion muhitdagi metelat anioni bilan birikib metil spirtini hosil qiladi.

Xulosa

Xulosa o’rnida aytish mumkinki, geksametilen diizosionat asosida sintez qilib olingan bis-siklo-karbamatlarning kimyoviy xossalari asosan molekuladagi eng faol funksional guruh hisoblangan N-H markaz bo’yicha oson borishini ko’rsatdi. Ushbu N-H markazi molekuladagi elektronoakseptor guruh hisoblangan COO- guruhining yonida joylashganligi bois N-H guruhi azot atomida joylashgan vodorod atomlari azot atomining elektromanfiyligi va karboksil (COO) guruhining ta’sirida ancha harakatchandir. Azot atomiga birikkan vodorod atomining harakatchanligi uning turli reagentlarga oson almashinishini ta’minlaydi. Xususan N,N^1 - azot saqlagan bis-karbomatlarning azot atomidagi vodorod atomini metallarga almashtirish reaksiyalari oson amalga oshadigan reaksiya bo’lib, reaksiya mahsulotlarining unumi yuqori ekanligini ko’’rsatdi.

ADABIYOTLAR

1. Махсумов А.Г., Хатамова М.С., Атаходжаева М.А. Технология производства гексаметилен бис [(метилоило) карбамата] и его химические свойства// Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув, Т., 2007-№2, б.22-28.

ISSN 3030-3907

2. Хатамова М.С., Махсумов А.Г. Современные достижения в синтезе производных бис [(алкил)-карбаматов] и их свойства. //Химический журнал Казахстана, спец.вып., - Алматы, 2007, с.120-124.

ISSN 3030-3907