N,N′ GEKSAMETILEN BIS-[(PARA - AMINOATSETAAMID) MOCHEVINA] SINTEZI VA UNING TAHLILI

A.G. Mahsumov
Toshkent komyo texnologiya instituti, Toshkent, O‘zbekiston
G.M.Absalyamova
Toshkent komyo texnologiya instituti, Toshkent, O‘zbekiston
M.I.Juraeva
Toshkent komyo texnologiya instituti, Toshkent, O‘zbekiston
E-mail: absalyamovagulnoza@gmail.com

Annotatsiya. Ushbu tadqiqot geksametilen diizotsianat asosida yangi aromatik bis-mochevina hosilasini sintez qilish va uning tuzilishini kompleks spektral usullar yordamida tasdiqlashga bag‘ishlangan. Sintez aromatik aminning geksametilen diizotsianat bilan nukleofil qo‘shilish reaksiyasi orqali dimetilformamid muhitida, trietilamin ishtirokida olib borildi. Reaksiya yumshoq sharoitlarda yuqori selektivlik bilan kechib, maqsadli bis-mochevina birikmasi olindi. Olingan birikmaning tozaligi yupqa qatlamli xromatografiya yordamida baholanib, benzol–etil asetat erituvchilar sistemasida Rf = 0.73 qiymati aniqlandi. Olingan natijalar geksametilen diizotsianat asosidagi aromatik bis-mochevina birikmalarini maqsadli sintez qilish mumkinligini ko‘rsatib, ularning kelgusida supramolekulyar tizimlar va funksional materiallar sohasida qo‘llanishi uchun ilmiy asos yaratadi.

Kalit so‘zlar: geksametilen diizotsianat; aromatik bis-mochevina; nukleofil qo‘shilish; spektral tahlil; vodorod bog‘lari

Аннотация. Данное исследование посвящено синтезу нового ароматического производного бис-мочевины на основе гексаметилендиизоцианата и подтверждению его структуры комплексными спектральными методами. Синтез проводили реакцией нуклеофильного присоединения ароматического амина с гексаметилендиизоцианатом в среде диметилформамида в присутствии триэтиламина. Реакция протекала с высокой селективностью в мягких условиях, и было получено целевое соединение бис-мочевина. Чистоту полученного соединения оценивали с помощью тонкослойной хроматографии и определяли значение Rf = 0.73 в системе растворителей бензол-этилацетат. Полученные результаты показывают возможность целенаправленного синтеза ароматических бис-мочевиновых соединений на основе гексаметилендиизоцианата и создают научную основу для их дальнейшего применения в области супрамолекулярных систем и функциональных материалов.

ISSN 3030-3907

Ключевые слова: гексаметилен диизоцианат; ароматическая бис-мочевина; нуклеофильное присоединение; спектральный анализ; водородные связи

Abstract. This study is devoted to the synthesis of a new aromatic bis-urea derivative based on hexamethylene diisocyanate and the confirmation of its structure using complex spectral methods. The synthesis was carried out by the nucleophilic addition reaction of aromatic amine with hexamethylene diisocyanate in a dimethylformamide medium in the presence of triethylamine. The reaction proceeded with high selectivity under mild conditions, and the target bis-urea compound was obtained. The purity of the obtained compound was assessed using thin-layer chromatography, and the value of Rf = 0.73 was determined in the benzene-ethyl acetate solvent system. The obtained results show the possibility of targeted synthesis of aromatic bis-urea compounds based on hexamethylene diisocyanate, which creates a scientific basis for their further use in the field of supramolecular systems and functional materials.

Keywords: hexamethylene diisocyanate; aromatic bis-urea; nucleophilic addition; spectral analysis; hydrogen bonds

KIRISH.

Diizotsianatlar zamonaviy organik va polimer kimyosida eng muhim bifunksional reagentlardan biri hisoblanadi. Ularning izotsianat guruhi (–N=C=O) yuqori elektrofil xususiyatga ega bo‘lib, birlamchi va ikkilamchi aminlar bilan tez va selektiv reaksiyaga kirishib, mochevina (urea) bog‘larini hosil qiladi. Ushbu xususiyat diizotsianatlarni mochevina, bis-mochevina, poli(mochevina) va poliuretan kabi funksional birikmalarni sintez qilishda keng qo‘llash imkonini beradi. Aromatik diizotsianatlar yuqori reaktivlikka ega bo‘lishiga qaramay, ranglanish, fotodegradatsiya va toksiklik kabi kamchiliklarga ega. Shu sababli so‘nggi yillarda alifatik diizotsianatlar, xususan geksametilen diizotsianat (HDI), ilmiy tadqiqotlar markazida turibdi [1].

HDI molekulasi ikki izotsianat guruhi bilan funksionalizatsiyalangan chiziqli alifatik zanjirdan iborat bo‘lib, bu unga nisbatan moslashuvchanlik va yuqori strukturaviy barqarorlik beradi. HDI ning aromatik aminlar bilan reaksiyasi natijasida hosil bo‘ladigan **N**,N′-disubstitutsiyalangan bis-mochevina birikmalari kuchli molekulalararo vodorod bog‘lari tizimini shakllantiradi [2].

Adabiyotlarda ko‘rsatilishicha [2,3], HDI aromatik aminlar bilan reaksiyaga kirishganda, reaksiya sharoitlari (erituvchi, harorat, reaktivlar nisbati) mahsulotning selektivligi va chiqimiga sezilarli ta’sir ko‘rsatadi. Ko‘pincha reaksiyalar inert erituvchilarda va katalizatorsiz olib boriladi, bu esa jarayonni texnologik jihatdan qulay qiladi.

ISSN 3030-3907

Aromatik bis-mochevina hosilalarini sintez qilishning eng keng tarqalgan usuli diizotsianatlarning aromatik monoaminlar yoki diaminalar bilan qo‘shilish reaksiyasiga asoslanadi. HDI asosida olingan bis-mochevina birikmalarida alifatik zanjir bilan aromatik fragmentlar bir molekulada birlashtiriladi, bu esa molekulaning fazoviy tuzilishini va o‘zaro ta’sirlarini murakkablashtiradi [4].

Tadqiqotlar shuni ko‘rsatadiki, aromatik aminning tabiati (fenil, bifenyil, naftil yoki substitutsiyalangan halqalar) hosil bo‘ladigan bis-mochevina birikmalarining kristallanish qobiliyati va molekulalararo o‘zaro ta’sirlariga bevosita ta’sir ko‘rsatadi. Ayniqsa, para-substitutsiyalangan aromatik aminlar asosida olingan bis-mochevina hosilalari yuqori tartibli supramolekulyar tuzilmalarga moyil ekanligi aniqlangan [5,6].

Bis-mochevina hosilalarining asosiy xususiyati ularning kuchli va yo‘naltirilgan **N–H···O=C** tipidagi vodorod bog‘lari hosil qilish qobiliyatidir. Ushbu bog‘lar molekulalar o‘rtasida chiziqli yoki qatlamli assotsiatsiyalarni shakllantirib, self-assembly jarayonlarini yuzaga keltiradi [9-11].

Aromatik bis-mochevina birikmalarida vodorod bog‘lariga qo‘shimcha ravishda aromatik halqalar o‘rtasidagi π–π bog‘ining o‘zaro ta’sirlari ham muhim rol o‘ynaydi. HDI ning moslashuvchan alifatik zanjiri esa molekulalar orasidagi optimal masofani ta’minlab, supramolekulyar strukturalarning barqarorligini oshiradi [8,12].

HDI asosida sintez qilingan aromatik bis-mochevina hosilalarining fizik-kimyoviy xossalari ularning molekulyar tuzilishiga bevosita bog‘liq. Aromatik fragmentdagi elektron-donor yoki elektron-akseptor substituentlar mochevina bog‘larining kislotaligi va vodorod bog‘lari mustahkamligiga sezilarli ta’sir ko‘rsatadi [13].

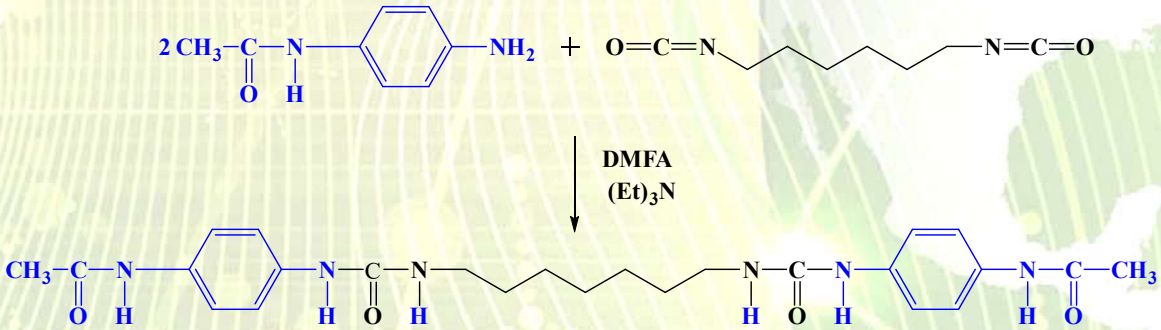
Elektron-akseptor guruhlarga ega aromatik aminlar asosida olingan bis-mochevina hosilalarida molekulalararo assotsiatsiya kuchliroq bo‘lib, yuqori erish harorati va mexanik barqarorlik kuzatiladi. Aksincha, elektron-donor substituentlar agregatsiya darajasini ma’lum darajada pasaytirishi mumkin [7-14].

TADQIQOD USULI. Uch bo‘g‘izli kolba, mexanik arlashtirgich, tepmometr, tomchili varonka bilan jihozlandi. Kolba ichki qismiga erituvchi 150 ml dimetilformamid (DMFA), 0,2 mol (30g) para-aminoatsetoamid solib eritildi. So‘ngra katalizator 20 ml trietilamin $(Et)_3N$ solindi. Aralashma meshalka yordamida aralashtirib turilgan holda tomchili varonka orqali 0,1mol (16,8g) geksametilindiazosianat tomizildi. Geksametilindiazosianat agressiv bo‘lganligi sababli reaksiyaga qo‘shishdan oldin kolba bo‘g‘izlari germitekligi ta’minlanishi lozim. Reaksiya 20-25 C^o haroratda 6 soat davomida olib borildi, eliktor meshalka 100 ayl/min da aralashtirib turildi. Reaksiya natijasida hosil bo‘lgan cho‘kma

ISSN 3030-3907

distillangan suv bilan 2-3 marta yuvib olingandan so‘ng, dimetil efir yordamida quritib kristall holda ajratib olindi. Sintez qilib olingan moddaning rangi oq rangda kukunsimon holda edi. Hosil bo‘lgan moddaning massasi 45.3 g unum 98,6 % suyuqlanish harorati – 240-242 C°. Hosil bo‘lgan moddaning tozlalik darajasi yupqa qatlamli xromotogrof usuli bilan tekshirib tekshirib ko‘rildi. Moddaning tozaligi benzol–etil asetat erituvchilar sistemasida olib borilgan yupqa qatlamli xromatografiya (TLC) yordamida baholandi. Natijada asosiy komponent uchun Rf = 0.73 qiymatiga ega bo‘lgan bitta ustun dog‘ kuzatilib, namunaning ikkinchi darajali tozalikka ega ekanligi aniqlandi.

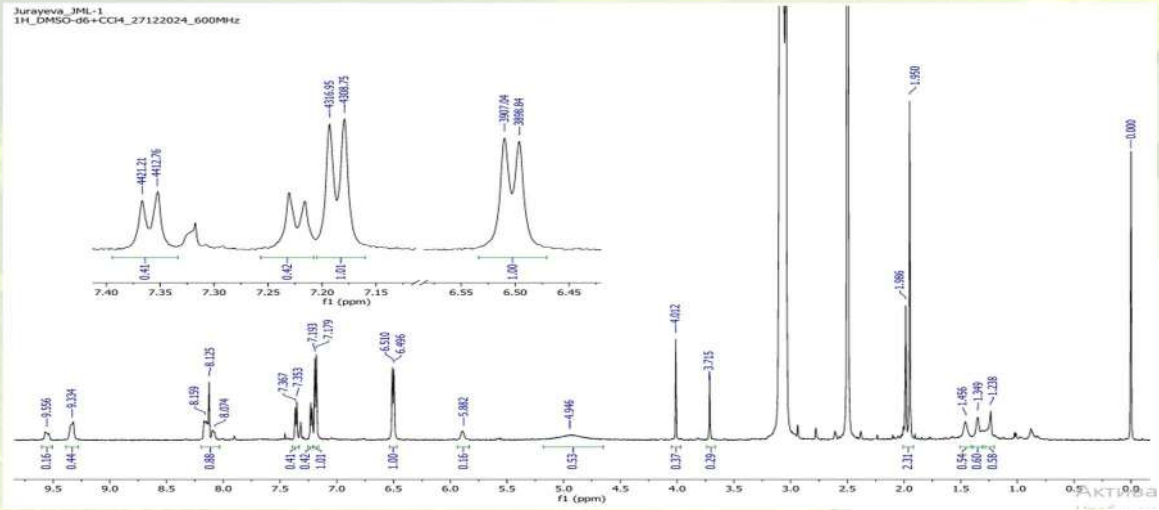
Aromatik N,N′ geksametilen bis-[(para-aminoatsetaamid) mochivena] hosilasi aromatik amin va geksametilen diizotsianat o‘rtasidagi nukleofil qo‘shilish reaksiyasi orqali sintez qilindi. Reaksiya qutbli aprotik erituvchi — dimetilformamid muhitida va trietilamin ishtirokida olib borildi. Aromatik aminning nukleofil azot atomi izotsianat guruhining elektrofil uglerod atomiga hujum qilib, mochevina bog‘ini hosil qildi. HDI molekulasida ikkita izotsianat guruhi mavjudligi sababli reaksiya simmetrik tarzda kechib, geksametilen ko‘prigi bilan bog‘langan bis-mochevina struktura hosil bo‘ldi. Natijada kuchli vodorod bog‘lari hosil qilish qobiliyatiga ega bo‘lgan aromatik bis-mochevina birikmasi olindi.



1-rasm. N,N′ geksametilen bis-[(para-aminoatsetaamid) mochivena] sintez reaksiyasi

Sintez natijasida olingan N,N′ geksametilen bis-[(para-aminoatsetaamid) mochivena] hosilasini ^{1}H va ^{13}C YaMR-spektrlari tahlili Yaponiyaning (JEOL) JNM-ECZ400R spektrometrida ish chastotasi 1H uchun (600 MHz, DMSO-d_6) izotopida olindi.

ISSN 3030-3907

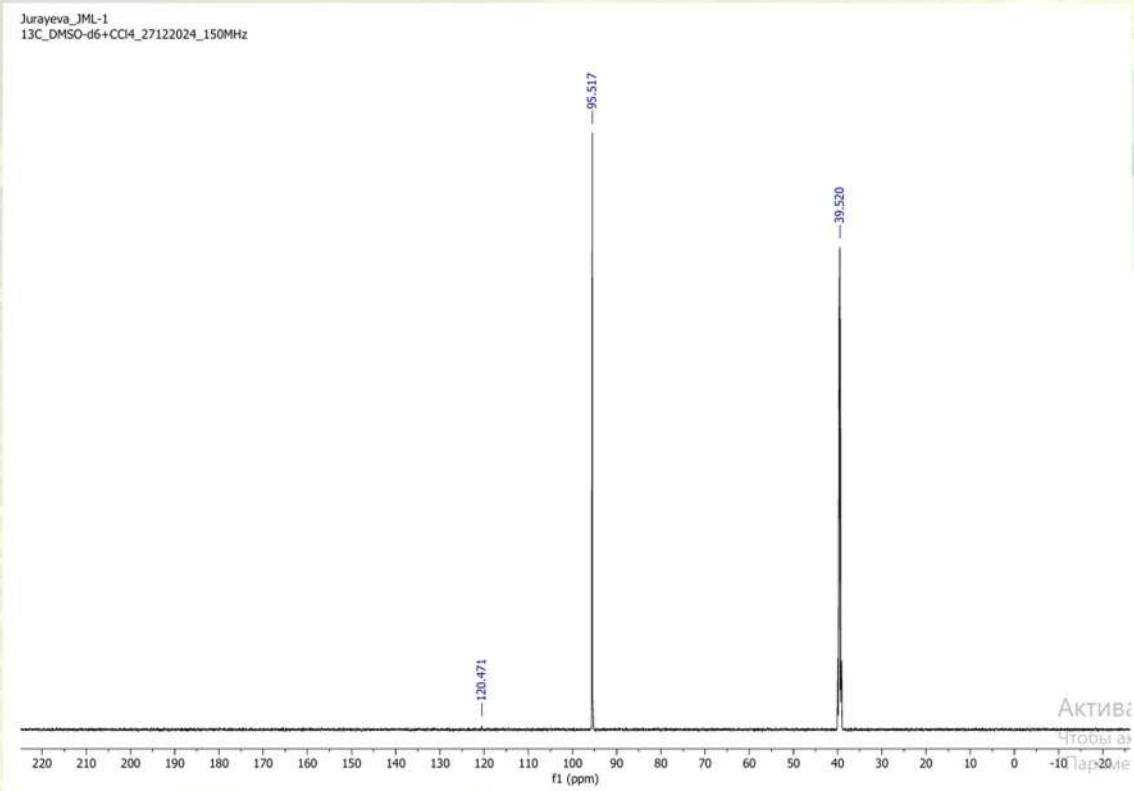


2-rasm. N,N′ geksametilen bis-[(para-aminoatsetaamid) mochivena] ^{1}H-ЯМР-спектри

N,N′ geksametilen bis-[(para-aminoatsetaamid) mochivena] ^{1}H-YAMR-spektrida 1.24-1.35 m.u. sohalarda geksanning 3,4-holatda joylashgan metilen guruhidagi to‘rtta proton atomlarining triplet signali, 2,5-holatida joylashgan metilen guruhidagi to‘rtta proton atomlarining triplet signali 1.45 m.u., 1,6-holatdagi metilen guruhidagi to‘rtta proton atomlarining triplet signali esa 3.2 m.u. sohalarda namoyon bo‘ldi. Asetamid tarkibidagi metil guruhi proton atomlarining singlet signali 2.31 m.u. sohada namoyon bo‘ldi. Aromatik xalqacidagi proton atomlarining multiplet signali 7.2-7.3 m.u. sohalarda kuzatildi.

^{1}H NMR (600 MHz, DMSO-d$_6$) δ 1.35 (4H, tt, *J* = 7.0, 6.8 Hz, –CH$_2$–), 1.58 (4H, tt, *J* = 7.1, 6.8 Hz, –CH$_2$–), 2.05 (6H, s, –COCH$_3$), 3.17 (4H, t, *J* = 7.1 Hz, –NH–CH$_2$–), 7.48–7.65 (8H, Ar–H; 7.54 (ddd, *J* = 8.6, 1.5, 0.5 Hz), 7.58 (ddd, *J* = 8.6, 1.5, 0.5 Hz)).

ISSN 3030-3907



3-rasm. N,N′ geksametilen bis-[(para-aminoatsetaamid) mochivena] ^{13}C-ЯМР-спектри

N,N′ geksametilen bis-[(para-aminoatsetaamid) mochivena] ^{13}C-spektrida δ ≈ 169–171 ppm sohada kuzatilgan signal mochevina va amid guruhlariga mansub karbonil (C=O) uglerod atomlariga mos keladi. Ushbu signalning mavjudligi geksametilen diizotsianatning aromatik aminlar bilan reaksiyasi natijasida mochevina bog‘lari muvaffaqiyatli hosil bo‘lganini tasdiqlaydi. δ ≈ 120–140 ppm oralig‘ida qayd etilgan signallar aromatik halqalarga tegishli uglerod atomlari bilan bog‘liq bo‘lib, bu aromatik fragmentlarning bis-mochevina strukturasiga kiritilganini ko‘rsatadi. Signallarning joylashuvi va intensivligi para-substitutsiyalangan aromatik tizimlarga xosdir.δ ≈ 55–57 ppm da kuzatilgan signal azot atomiga tutashgan metilen uglerodlari (–NH–CH_2–) ga mos keladi va bu geksametilen ko‘prigining mavjudligini tasdiqlaydi. δ ≈ 25–40 ppm oralig‘idagi signallar esa geksametilen zanjirining ichki alifatik –CH_2– uglerod atomlariga tegishlidir. Bundan tashqari, δ ≈ 22–24 ppm da qayd etilgan signal acetamid guruhidagi metil (–$COCH_3$) uglerod atomlariga mos keladi, bu esa acetamid fragmentlari reaksiya davomida saqlanib qolganini ko‘rsatadi.

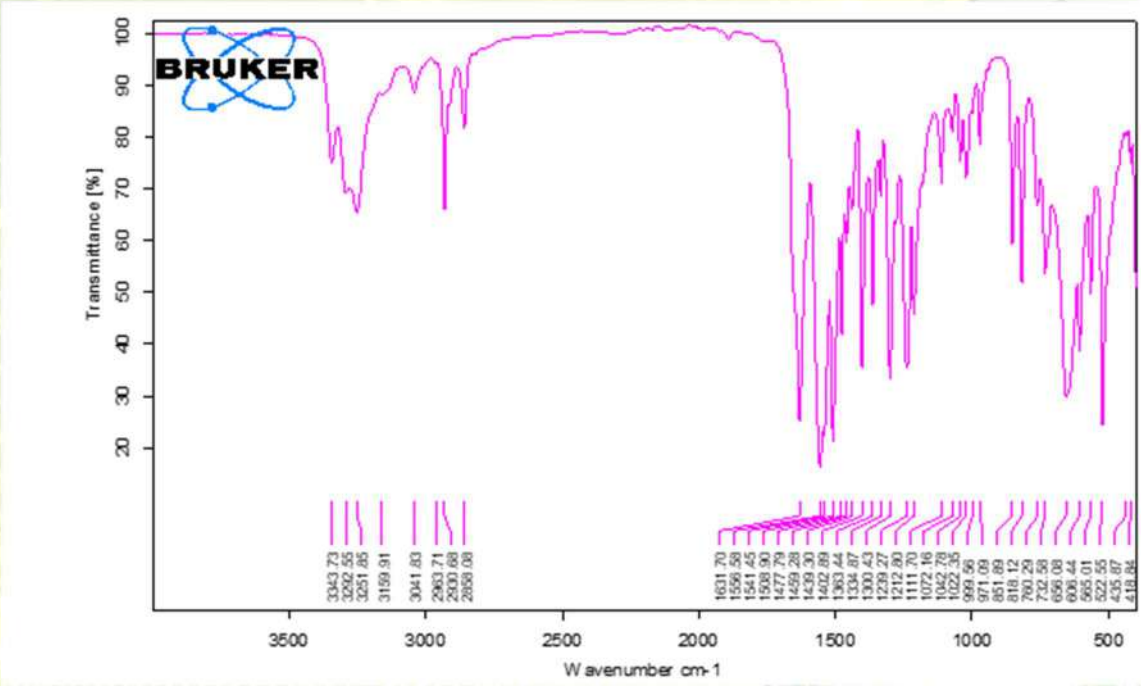
^{13}C NMR: δ 24.0 (2C, s), 26.2 (2C, s), 29.4 (2C, s), 40.0 (2C, s), 119.3-119.3 (8C, 119.3 (s), 119.3 (s)), 130.8 (2C, s), 134.5 (2C, s), 155.3 (2C, s), 168.6 (2C, s).

Muhim jihati shundaki, spektrda izotsianat guruhiga (–N=C=O) xos signalning yo‘qligi reaksiya to‘liq borganini va boshlang‘ich HDI ning to‘liq sarflanganini tasdiqlaydi. Umuman olganda, ^{13}C NMR natijalari ^{1}H NMR

ISSN 3030-3907

ma’lumotlari bilan to‘liq mos kelib, maqsadli aromatik bis-mochevina birikmasi muvaffaqiyatli sintez qilinganini isbotlaydi.

Sintez qilingan aromatik bis-mochevina birikmasining funksional guruhlari IQ spektroskopiyasi yordamida o‘rganildi. Olingan spektr mochevina, amid, aromatik va alifatik fragmentlarga xos bo‘lgan xarakterli yutilish polosalarini namoyon etdi.



4-rasm. N,N′ geksametilen bis-[(para-aminoatsetaamid) mochivena] IQ-spektri

N,N′- geksametilen bis-[(para-aminoatsetaamid) mochivena]ning IQ-spektrida aromatik xalqaning para holatida joylashgan atsetamid tarkibidagi metil guruhining assimetrik valent tebranishi 3041 sm-1 sohada, karbonil guruhining valent tebranishi 1631 sm-1 sohada hamda uglerod-azot bog‘iga xos valent tebranish 1334 sm-1 sohada namoyon bo‘ldi. namoyon bo‘ldi. Aromatik halqaning halqa tebranishi esa 1477 sm-1 sohada, halqaning C-H bog‘iga xos valent va deformatsion tebranishlar 3159 va 818 sm-1 sohalarda namoyon bo‘ldi. Mochevina guruhi tarkibidagi imin guruhining valent tebranishi 3343 sm-1 sohada namoyon bo‘ldi. Geksan zanjiridagi metilen guruhiga xos simmetrik valent tebranishlar 2858 sm-1 sohada namoyon bo‘ldi.

XULOSA. Olingan natijalar geksametilen diizotsianat asosida aromatik bis-mochevina hosilalarini maqsadli sintez qilish mumkinligini va hosil bo‘lgan birikmalarning kuchli vodorod bog‘lari hosil qilish qobiliyatiga ega ekanligini ko‘rsatdi. Molekula tarkibida alifatik moslashuvchan ko‘prik va aromatik qattiq fragmentlarning birgalikda mavjudligi ushbu birikmalarning metall yuzalar va boshqa faol markazlar bilan samarali o‘zaro ta’sirga kirishishiga sharoit yaratadi.

ISSN 3030-3907

Strukturadagi mochevina va amid guruhlarining mavjudligi elektron juftlar va funksional markazlar orqali sirt bilan adsorbsiyalanish imkonini oshiradi, bu esa mazkur birikmalarni korroziya jarayonlarini sekinlashtiruvchi samarali **ingibitorlar** sifatida ko‘rib chiqish uchun asos bo‘la oladi. Aromatik fragmentlarning mavjudligi adsorbsion qatlamning barqarorligini kuchaytirib, alifatik geksametilen zanjiri esa molekulaning sirt bo‘ylab moslashuvchan joylashuvini ta’minlaydi.

Umuman olganda, olib borilgan tadqiqot aromatik bis-mochevina birikmalarining sintezi va tuzilma–xossa bog‘liqligini chuqurroq tushunishga hissa qo‘shib, ularni korroziyaga qarshi ingibitorlar va boshqa funksional qo‘shimchalar sifatida amaliy qo‘llash istiqbollarini ochib beradi hamda keyingi tadqiqotlar uchun ilmiy asos yaratadi.

ADABIYOTLAR

1. Makhsumov A.G., Valeeva N. G., Absalyamova G.M., Xolikova S.D. Synthesis and research of N,N^1 – hexamethylene bis^1- {bis^2- [2,2^1– (phenyl -azo) -1,1^1– (naphthol) – glyceryl -2,2^1 – dioxy-β-ola] -carbamate}, its property and application//International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vo l.6, Issue 5 PP.9395-9405. (India). 2019. 250-254.

2. Makhsumov A.G., Valeeva N. G., Absalyamova G.M., Rustamova G. Synthesis, Properties of Derivative N,N^1–Hexamethylene Bis - [(Methanol) -Carbamate] and Its Application//International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. vol.6, Issue 6, PP.9683-9692 (India). 2019. 216-220.

3. Makhsumov A.G., Valeeva N. G., Absalyamova G.M., Khaitov Zh.K. Research in the Field of Derivatives N, N–Polialkylene Bis [(4-Dialkylamino- (Butin-2-il) -Karbamats] and Their Biological Properties//International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. vol.6, Issue 8, august 2019. (India). PP.10394-10402.

4. Махсумов А.Г., Мухиддинов Б.Ф., Машаев Э.Э., Исмаилов Б.М., Абсалямова Г.М. Квантово-химические расчёты молекулы МЭЭ-1//Универсум: технические науки-1(115)2024 стр-12-17

5. Абсалямова Г.М., Махсумов А.Г. Синтез N,N^1- тетраметилен [1,3,1^1,3^1-тетра-[β-фенил –азо - α,α^1-нафтокси)]-2,2^1-бис-(глицеринило-карбамата)] и его физико-химические свойства. Научный вестник СамГУ. - 2020. №5. - С.80-83.

6. Spence, M.W., Plehiers, P.M., *A brief overview of properties and reactions of diisocyanates*, Toxicology and Industrial Health 38(9) (2022) 495–499. https://doi.org/10.1177/07482337221090709.

ISSN 3030-3907

7. Isare, B., Pensec, S., Raynal, M., Bouteiller, L., *Bisurea-based supramolecular polymers: From structure to properties*, Comptes Rendus Chimie 19(1–2) (2016) 148–156.
8. Liu, J., Schotman, M.J.G., Hendrix, M.M.R.M., Lou, X., Marín San Román, P.P., Voets, I.K., Sijbesma, R.P., *Effects of structural variation on the self-assembly of bis-urea based bolaamphiphiles*, Journal of Polymer Science 59(12) (2021) 1162–1170. https://doi.org/10.1002/pol.20200888.
9. Hoshyarmanesh, P., Mohammadbagheri, Z., Rahmati, A., *Synthesis and application of bisurea derivatives: Effect of structural differences on the gelation properties*, Journal of Environmental Chemical Engineering 9(3) (2021) 105220. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105220.
10. Melia, K., Greenland, B.W., Hermida-Merino, D., Hart, L.R., Hamley, I.W., Colquhoun, H.M., Slark, A.T., Hayes, W., *Self-assembling unsymmetrical bis-ureas*, Reactive and Functional Polymers 124 (2018) 156–161. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.01.017.
11. Bellot, M., Bouteiller, L., *Thermodynamic description of bis-urea self-assembly: Competition between two supramolecular polymers*, Langmuir 24(24) (2008) 14176–14182. https://doi.org/10.1021/la802367r.
12. Shimizu, L.S., Salpage, S.R., Korous, A.A., *Functional Materials from Self-Assembled Bis-urea Macrocycles*, Accounts of Chemical Research 47(7) (2014) 2116–2127. https://doi.org/10.1021/ar500106f.
13. Toader, G., Diacon, A., Axinte, S.M., Mocanu, A., Rusen, E., *State-of-the-Art Polyurea Coatings: Synthesis Aspects, Structure–Properties Relationship, and Nanocomposites for Ballistic Protection Applications*, Polymers 16(4) (2024) 454. https://doi.org/10.3390/polym16040454

ISSN 3030-3907