

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

ХОЛИҚУЛОВ БУНЁД НОСИРДИН ЎҒЛИ

**N,N'-ГЕКСАМЕТИЛЕН БИС[(О-, М-, П-
ГАЛОГЕНЛИФЕНИЛ)КАРБАМАТЛАР] СИНТЕЗИ ВА ХОССАЛАРИ**

02.00.04-Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по химическим наукам
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
chemical sciences**

Холикулов Бунёд Носирдин ўғли N,N'-гексаметилен бис[(о-, м-, п-галогенлифенил)- карбаматлар] синтези ва хоссалари	5
Холикулов Бунёд Носирдин угли Синтез и свойства N,N'-гексаметиленбис- [(о-,м-,п-галогенофенил)карбаматов].....	21
Kholikulov Bunyod Nosirdin ugli Synthesis and properties of N,N'-hexam- ethylenebis[(o-,m-,p-halophenyl)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 АСОСИДАГИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ХОЛИҚУЛОВ БУНЁД НОСИРДИН ЎҒЛИ

**N,N'-ГЕКСАМЕТИЛЕН БИС[(О-, М-, П-
ГАЛОГЕНЛИФЕНИЛ)КАРБАМАТЛАР] СИНТЕЗИ ВА ХОССАЛАРИ**

02.00.14-Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2023

Кимё фанлари бўйича Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясида В2022.2.PhD/K519 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (Ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (tkti.uz) ва «ZiyoNet» Ахборот-таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Маҳсумов Абдухамид Гафурович
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оponentлар:

Мухиддинов Баходир Фахриддинович
кимё фанлари доктори, профессор

Тургунов Эрхан
кимё фанлари доктори, профессор в.б.

Етакчи ташкилот:

Ислом Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети

Диссертация химояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.T.04.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2023 йил «27» 05 соат 9⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтди. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхотохур тумани, А.Навоий кўчаси, 32. Тел.: (+998) 71-244-79-20, факс (+998) 71-244-79-17; e-mail: tkti_info@edu.uz).

Диссертация билан Тошкент кимё-технология институтининг Ахборот-ресурс Марказида таништириш мумкин (407 рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхотохур тумани, А.Навоий кўчаси, 32. Тел.: (+998) 71-244-79-20.

Диссертация автореферати 2023 йил «25» 04 куни тарқатилди.
(2023 йил «25» 04 даги 398 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

Ғ.Ғ. Раҳмонбердиев
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

Кириш (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда гетерофункционал ҳосилалар табиий ва биологик фаол бирикмалар - таркибида аниқланиб, қишлоқ хўжалигида, фармацевтикада қон касалликларга қарши препаратлар, нефт-газ ва кимё саноатида ранг берувчи бўёқлар ҳамда органик синтезда юқори реакцион қобилиятли функционал фаол моддалар ишлаб чиқаришда қўлланилмоқда. Шу билан бирга гетерофункционал гуруҳ сақловчи янги ҳосилаларни синтез қилиш, уларни қайта ишлаш билан амалий жиҳатдан фойдали хоссаларга эга кўпфункционали - фаол бирикмалар олиш, бис-карбаматлар ишлаб чиқаришнинг самарали, камбосқичли жараёнини такомиллаштириш муҳим аҳамиятга эга ҳисобланади.

Жаҳонда бис-карбаматларнинг кислород, азот, галоген ва карбамат гуруҳлари тутган кўпфункционали янги ҳосилаларини яратиш бўйича қатор илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада молекуласи азот, кислород, галоген элементлари билан бойитилган бис-карбамат фрагментли таркиблар олиш, N,N'-динитрозолаш, N,N'-дихлорлаш, N,N'-диметаллаш ва N,N'-диалкиллаш реакциялари орқали биологик фаол моддалар ишлаб чиқариш, уларнинг физик-кимёвий хоссалари ва таркибий хусусиятларини тадқиқ қилиш, қишлоқ хўжалигида қўллаш учун биостимуляторларнинг органик асосларини олиш технологияларини ишлаб чиқиш ва синовдан ўтказишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда янги турдаги моддаларни ишлаб чиқариш маҳсулотлар турларини кўпайтириш, маҳаллий бозорни импорт ўрнини боса оладиган кимёвий ноёб препаратлар билан таъминлаш борасида кенг қамровли ишлар амалга оширилиб, рақобатбардош табиий ҳамда уларнинг синтез маҳсулотлари асосида ноёб хоссаларга эга препаратлар яратиш борасида муҳим натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасининг 2022-2026 йилларга мўлжалланган янги ўзбекистоннинг тараққиёт стратегиясида «иктисодийга инновацияларни кенг жорий қилиш, саноат корхоналари ва илм-фан муассасаларининг кооперация алоқаларини ривожлантириш»¹ вазифаси белгилаб берилган. Бу борада гексаметилендиизоцианат ва фенолгалогенидлар асосида бискарбаматларнинг янги ҳосилаларидан қишлоқ хўжалиги, нефт-газ ҳамда фармацевтика саноати учун юқори самарали препаратлар яратишга йўналтирилган илмий-амалий тадқиқотлар муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60 сонли «2022-2026 йилларга мўлжалланган янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2019 йил 10 апрелдаги ПФ-5707-сонли «Республикамизда 2019-2021 йилларда фармацевтика соҳасини жадал ривожлантиришнинг кейинги чора тадбирлари тўғрисида»ги, 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сонли «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60 «2022-2026 йилларга мўлжалланган янги Ўзбекистон тараққиёт стратегияси тўғрисида» фармони

натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги фармонлари ва қарорлари, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Карбамат ва бискарбаматлар, уларнинг ҳосилалари асосида саноатда, қишлоқ хўжалигида биологик фаол препаратлар олишда хом-ашё, қўшимча маҳсулотлар сифатида фойдаланиш бўйича кенг доирада илмий тадқиқотлар олиб борилган. Бис карбаматлар ва улар асосида олинадиган ҳосилаларини синтез қилиш, мақсадли қўллаш ва ишлаб чиқариш бўйича Gianpiero Forte, Isabella Chiarotto, Frank Richter, Vinh Trieu, Marta Feroci, Zhong Ying, Xian-Shi Wang, Muhammad Rizvon, Khalid Mahmood Zia, Валеева Н.Г. Holboyev Y.K. Makhsumov A. ва бошқалар изоцианат, диизоцианатлар асосида алифатик, ароматик, гетероциклик, карбамат, мочевина ҳосилаларини гетероциклик бирикмалари, сульфонил мочевинолар, триазинлар, уларнинг гетероциклик аналогларини юқори унум билан синтез қилиш, улар асосида янги турдаги биостимулятор, бўёқлар, ингибиторлар, гербицидлар ва дори воситалари яратишда, саноатда ишлаб чиқаришга салмоқли улуш қўшганлар.

Фенолнинг галогенли ҳосилаларини изоцианатлар билан катализаторлар ёрдамида бис-феноксид карбаматлар синтез қилиш улар асосида янги турдаги биостимулятор, ингибитор ва дори воситалари яратишга олиб келади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институтининг илмий тадқиқот ишлари режасининг №ОТ-А12-53 «Кимё ва тўқимачилик соҳасида қўлланиладиган аллилазобирикмалар асосида бўёқ моддалар олишнинг янги самарали технологисини ишлаб чиқиш» (2017-2018 й.) мавзусидаги амалий гранти доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади гексаметилендиизоцианат ва фенол галогенидлар асосида бис-феноксид карбаматларнинг янги ҳосилалари синтезини ва кимёвий ўзгаришларини амалга ошириш, уларнинг физик-кимёвий хоссалари, шунингдек биологик фаоллигини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

гексаметилендиизоцианат фенол галогенидларининг реакциялари асосида бис-феноксид карбаматларни янги ҳосилаларини синтез қилиш ва уларнинг юқори унум билан чиқиши ҳарорат, вақт ва эритувчиларнинг табиатига боғлиқлигини аниқлаш;

бис-феноксид карбаматларни олинишида реакцияга киришаётган гексаметилен диизоцианат билан фенолгалогенидлар ва уларнинг ҳосилаларини ўзаро таъсирлашувини эҳтимолли механизминини яратиш;

гексаметилен диизоцианатни фенолнинг бромли, фторли ва йодли ҳосилалари билан реакцияларини олиб бориш;

N,N'-гексаметилен бис[(2-бромфенокси)-карбамат], N,N'-гексаметилен бис[(3-бромфенокси)-карбамат], N,N'-гексаметилен бис[(4-бромфенокси)-карбамат], N,N'-гексаметилен бис[(2-фторфенокси)-карбамат] ва N,N'-гексаметилен бис[(3-йодфенокси)-карбамат]ларнинг таркиби, тозалиги ва тузилишини замонавий физик кимёвий тадқиқ усулларида исботлаш;

Гексаметилендиизоцианат ва фенолгалогенидларнинг ҳосилаларини синтез қилиш технологиясини ишлаб чиқиш;

олинган бис-фенокси карбаматлар ҳосилалари орасидан юқори фаолликка эга бўлган биостимуляторларни амалиётда қўллаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида гексаметилендиизоцианат, 2-бромфенол, 3-бромфенол, 4-бромфенол, 2-фторфенол, 3-йодфенол катализаторлар ва эритувчилар олинган.

Тадқиқотнинг предмети кимёвий ўзгаришлар, нуклеофил бирикиш, олинган маҳсулотларни физик-кимёвий ва биологик фаоллигини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқотлар жараёнида органик синтез, спектроскопия (ИК-) ^1H , ^{13}C ЯМР ва хромато-масс-спектрометрия, элемент таҳлили, квант-кимёвий ҳисоблашлар ва математик моделлаштириш усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

гексаметилендиизоцианатни фенолнинг галогенли ҳосилалари билан реакцияси асосида бис-карбаматларни янги ҳосилалари олинган;

реакцияни олиб боришнинг шароитлари, гексаметилендиизоцианат ва фенолгалогенидларни нуклеофил бирикиш реакцияси усуллари яратилган;

N,N'-гексаметилен бис[(галогенфенокси)-карбамат]ларни хлорлаш, нитрозалаш, бензиллаш реакцияларида, ундаги N-H гуруҳидаги «Н» фаол бўлганлиги учун реакция айнан шу гуруҳда осон ва юқори унум билан чиқиши аниқланган;

гексаметилендиизоцианат ва фенолнинг галогенли ҳосилаларидан N,N'-гексаметилен бис[(орто-бромфенокси)-карбамат], N,N'-гексаметилен бис[(пара-бромфенокси)-карбамат]ларнинг биологик фаолликка эга эканлиги аниқланган:

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

бис-фенокси карбамат ҳосилаларини гексаметилендиизоцианат ва фенолнинг галогенли ҳосилалари билан электрофил ва нуклеофил алмашилиш, бирикиш реакциялари натижасида юқори унум билан синтез қилиш усуллари аниқланган;

гексаметилендиизоцианат ва фенолгалогенидларнинг ҳосилаларини олишнинг чиқиндисиз технологияси ишлаб чиқилган;

синтез қилинган бис-фенокси карбаматларнинг янги ҳосилаларининг қишлоқ хўжалигида ўсимликларни ўсиши ва ҳосилдорлигини оширувчи биостимуляторлик хоссалари аниқланган;

олинган бис-карбаматлар ҳосилалари натижалари квант кимёвий ҳисобланган ва математик моделлаштирилган;

олинган бис-карбаматлар ҳосилалари орасидан юқори фаолликка эга бўлган биостимуляторларни саноатда қўллашга тавсия этилган;

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги илмий тадқиқот ишларида замонавий ИҚ-спектроскопия, хромато-масс спектрометрия, ^1H , ^{13}C ЯМР, квант-кимёвий ҳисоблаш, биологик ва бошқа тадқиқот усулларидан олинган натижалар асосида ишончли тарзда таҳлил қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти бис-фенокси карбаматларни синтез қилиш жараёни боришида эритувчилар ва катализаторлар аҳамияти, нуклеофил, электрофил, бирикиш ҳамда ўрин алмашиши, туташган гуруҳларнинг электрон булутлар юқори зичлиги ва жойлашуви ҳамда реагентлар билан реакциялари мақсадли амалга оширилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти, синтез қилинган бис- фенокси карбаматлар янги ҳосилаларининг қишлоқ хўжалигида ўсимликларни ўсиши ва ривожланишини ҳамда ҳосилдорлигини оширувчи биостимуляторлик хоссалари аниқланганлиги ва уларнинг қўлланилиши, гексаметилен бис-фенокси карбаматлар асосида истиқболли препаратларнинг янги турларини яратишга хизмат қилади.

Тадқиқотнинг жорий қилинганлиги: Бис-фенокси карбаматлар ва уларни ҳосилаларининг самарали синтез усуллари ва модификациялари бўйича олинган илмий натижалар асосида:

$\text{N,N}'$ -гексаметилен-бис[(орто-бромфенокси)-карбамат] ва $\text{N,N}'$ -гексаметилен-бис[(пара-бромфенокси)-карбамат] препаратини ишлаб чиқариш технологияси «Электрокимёзавод» қўшма корхонаси акциядорлик жамиятида амалиётга жорий қилинган («Электрокимёзавод» қўшма корхонаси АЖнинг 2022 йил 25 августдаги 186-сон маълумотномаси). Натижада, ўсимликларни илдизи ва поясининг ўсишини, ҳосилдорлигини оширувчи янги самарали препарат ишлаб чиқариш имконини берган;

$\text{N,N}'$ -гексаметилен-бис[(орто-бромфенокси)-карбамат] ва $\text{N,N}'$ -гексаметилен-бис[(пара-бромфенокси)-карбамат] препарати Самарқанд вилояти, Каттакўрғон тумани «Абдуясин яшил боғлари» фермер хўжалиги далаларида амалиётга жорий қилинган («Электрокимёзавод» қўшма корхонаси АЖнинг 2022 йил 25 августдаги 186-сон маълумотномаси). Натижада, препаратларнинг 0,001 % концентрацияли эритмаси назоратга нисбатан ғўза поясининг ўсишини 139,6, илдиз ўсишини 156,3 % гача ошириши ва ғўза ҳосилдорлигини 4,5 ц га ошириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 5 та жумладан 2 та халқаро ва 3 та Республика журналларида ҳамда халқаро ва Республика илмий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 15 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 3 та мақола республика, 2 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, 4 боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 116 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотнинг долзарблиги ва зарурати, мақсади ва вазифалари асосланган, объекти ва предмети тавсифланган, Республика фан ва технологияларини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти ёритилган, натижаларининг амалиётга жорий қилиниши, нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Адабиётлар шарҳи. Гексаметилендиизоцианат ҳосилалари ва бис-карбаматлар олиш муаммоларининг таҳлили**» деб номланган биринчи бобида асосан гексаметилендиизоцианат, унинг турли хил ҳосилалари ва бис-карбаматларнинг олиниш усуллари, шароитлари, синтез қилинган бирикмаларнинг хоссалари ва қўлланилиши бўйича адабиёт маълумотлари келтирилган. Йиғилган маълумотлар қиёсий таҳлил қилинган ва диссертация ишининг мақсад, вазифалари аниқланган.

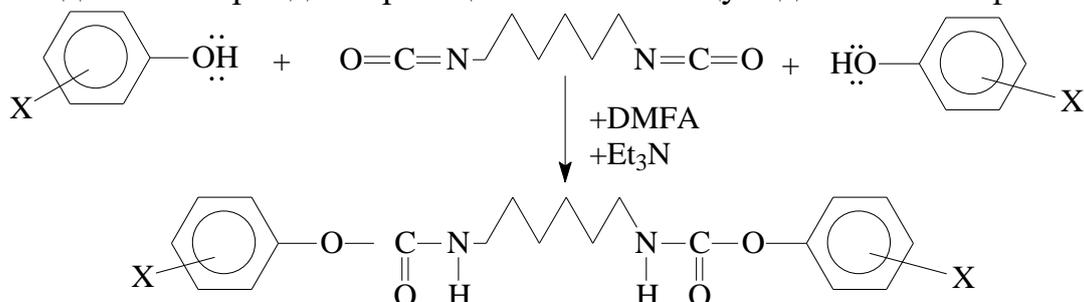
Маълумотлар таҳлили шуни кўрсатадики, гексаметилендиизоцианат ва унинг турли хил бирикмалари, жумладан галоген тутган ҳосилалари дунёда кўп миқдорда ишлаб чиқарилади ҳамда турли соҳаларда, айниқса биологик фаол моддалар сифатида қўлланилади. Лекин республикамизда бу туркум моддалар ишлаб чиқарилмайди, керакли миқдори эса импорт ҳисобига фойдаланилади. Гексаметилендиизоцианат ва фенолгалогенидлар билан бажарилган илмий ишлар деярли учрамайди ёки олиб борилмаган, бироқ полиуретанлар олиш мақсадида диизоцианатлар ва диоллар билан камдан кам иш олиб борилган.

Диссертациянинг «**Гексаметилен диизоцианат ҳосилаларини синтез қилишнинг тадқиқот объектлари ва усуллари**» деб номланган иккинчи бобида ишлатиладиган реагентларнинг физик кимёвий хоссалари келтирилган. Синтез қилинган моддаларнинг лаборатория шароитида олиниш усуллари, шароитлари келтирилган. Синтез қилинган моддаларни элемент анализ ёрдамида ўрганиш натижалари келтирилган. Синтез қилинган бирикмаларнинг ИҚ-спектроскопия, хромато-масс спектри, ^1H ва ^{13}C -ЯМР спектрлари, квант-кимёвий ҳисоблашлари ўрганилди ва таҳлил қилинди.

Диссертациянинг «**N,N'-гексаметилен-бис[(орто, мета ва пара - галогенфенокси)-карбамат]ларнинг олиниш ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссалари**» деб номланган учинчи бобида N,N¹-гексаметилен бис-[(фенокси)-карбаматлар]нинг ҳосилаларини чиқиндисиз олиш усуллари ҳақидаги маълумотлар баён қилинган. Биз ишлаб чиққан N,N'-гексаметилен-бис[(фенокси)-карбамат]ларни олиш учун фенолнинг галогенли ҳосилаларини гексаметилендиизоцианатга 25-45 °C ҳароратда эритувчи ва катализатор (асос) иштирокида нуклеофил (A_N) бириктириб, филтрлаш ва 148-150 °C ҳароратда қуритишдан иборатдир.

Якуний тайёр бирикма N,N' -гексаметилен бис[(фенокси)-карбамат]лар ДМФА, ДМСО, диоксан, нитробензол ва бошқа органик эритувчиларда эрийдиган рангсиз кукун моддалардир.

Ишда дастлаб гексаметилен диизоцианатнинг фенолнинг галогенли ҳосилалари билан ўзаро таъсирида N,N' -гексаметилен бис[(фенокси)-карбаматлар синтези (C₂H₅)₃N катализатори ва органик эритувчилар диметилформаид ҳамда диметилсулфоксиднинг универсал эритувчилари иштирокида олиб борилди ва реакция механизми қуйидагича таклиф этилди:

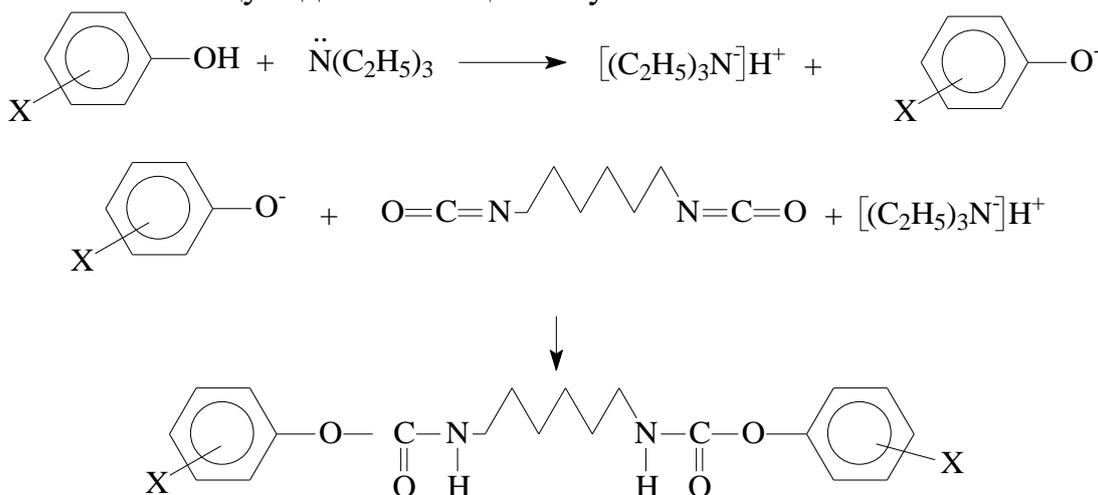


Бу ерда X=Br; F; J;

Ушбу реакция механизмида дастлаб N,N' -гексаметилен диизоцианатнинг кимёвий ҳаракати -N=C=O гуруҳдаги электрон зичлигининг бундай тақсимланишига мос келади, ва бу қуйидаги схема билан тавсифланади:

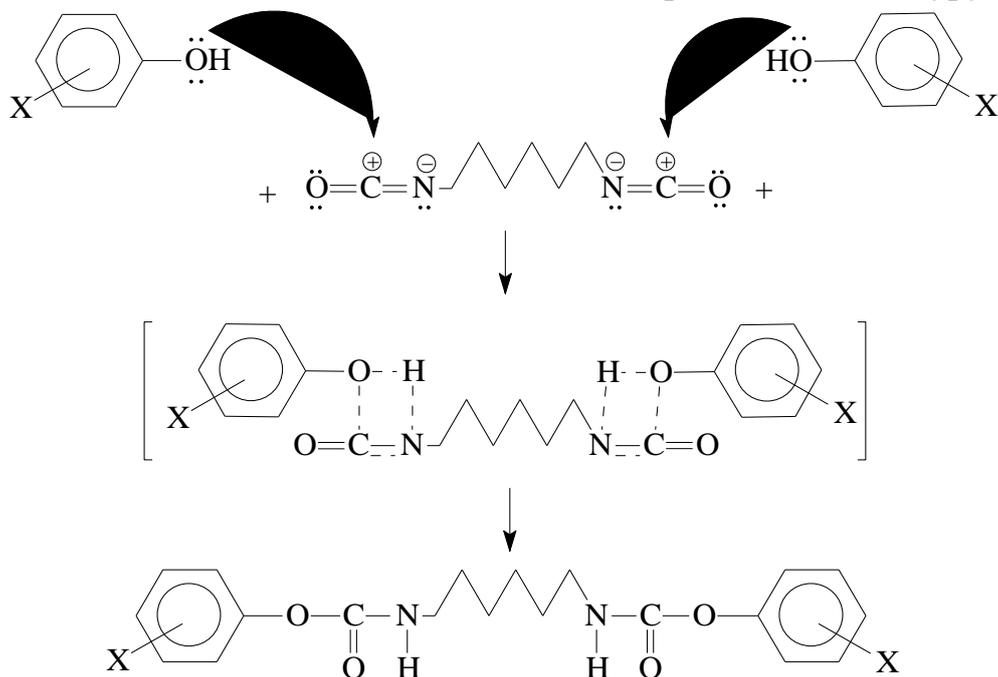


Катализатор сифатида қўлланилган триэтиламин кучли асос хоссага эга бўлганлиги сабабли азот атомининг умумлашмаган электрон жуфти ҳисобига, кислота хоссали фенол ҳосиласидан протонни тортиб олиб уни асос хоссали ионга айлантиради ва кислота хоссали гексаметилендиизоцианат билан таъсирлашувни амалга ошириб беради. Катализаторнинг реакцияда иштирок этиш механизмини қуйидагича изоҳлаш мумкин.



-N⁻=C⁺=O⁻ гуруҳдаги азот ва кислород асосан манфий зарядланган ва электрон донор ҳамда электрофил ҳужумга эга. Баъзи ҳолларда диизоцианатлар электрофил агент вазифасини бажариши, бу эса реакция тезлигига ва маҳсулот ҳосил бўлиш унумига сезиларли даражада таъсир кўрсатишига олиб келади. Улар учун ўз ичида кислород ва азот тутган моддалар иштирокидаги нуклеофил

бирикиш реакциялари (A_N) хосдир. Эркин электрон жуфтига эга бўлган 4-бромофенол бирикмасидаги реакция қобилиятга эга бўлган гидроксил гуруҳи гексаметилен диизоцианат молекуласидаги электрофил марказга оралик жараёни яъни π -комплексни ҳосил қилиб, бис-карбаматга қайта гуруҳланади.



N,N' -гексаметилен бис[(галогенфенокси)-карбамат]ларни синтез қилиш жараёни, 25, 35 ва 45 °C ҳароратда турли эритувчиларда, яъни ДМСО, ДМФА эритмаларида, реакция давомийлиги 2-6 соат давомида олиб борилди ва N,N' -гексаметилен бис[(галогенфенокси)-карбамат]лар унумига дастлаб эритувчилар табиати ҳамда реакция давомийлиги таъсири ўрганилди. Бунда бошланғич маҳсулотлар 2:1 нисбатда олинди. Ушбу жараёнда эритувчи сифатида ДМСО га нисбатан ДМФА қўлланилганда маҳсулотнинг ҳосил бўлиш унуми юқори бўлиши аниқланди. Бундан ташқари реакция давомийлиги 4 соатдан 5 соатга ошиб бориши билан ҳам маҳсулот унумининг ортиши кузатилди. Реакция учун мақбул шароитни топиш учун 6 соат давомида тадқиқотлар ўтказилганда бис-карбаматлар унуми кескин камайиши кузатилди.

Диссертация ишида синтез қилинган барча бирикмаларнинг юқори унумда ҳосил бўлишидаги фойдаланилган катализатор ва эритувчиларнинг табиати, реакция давомийлигининг ошиб бориши таъсири, реакция тезлиги каби кинетик параметрлар аниқланди(1-жадвал).

Натижалар таҳлиliga кўра барча синтез қилинган бирикмалар 35 °C да Эритувчи ДМФА да юқори унум билан ҳосил бўлиши аниқланди. Натижалар асосида N,N' -гексаметилен бис[(галогенфенокси)-карбамат]лар синтези таҳлилини қуйидагича изоҳлаш мумкин. Синтез жараёни давомида ҳароратнинг 25 °C дан 35 °C кўтарилиши натижасида маҳсулотлар унумининг ортиб бориши, 45 °C га оширилишида эса маҳсулот унумининг кескин камайиши кузатилди.

Шунингдек олинган натижалар шуни кўрсатдики, эритувчи сифатида танланган диметилформаиднинг синтез жараёнида эритувчилик хоссалари диметилсульфоксидга нисбатан барча ҳароратларда N,N' -гексаметилен

бис[(галогенфенокси)-карбамат]ларнинг юқори унум билан синтез қилинишига олиб келди.

1-жадвал

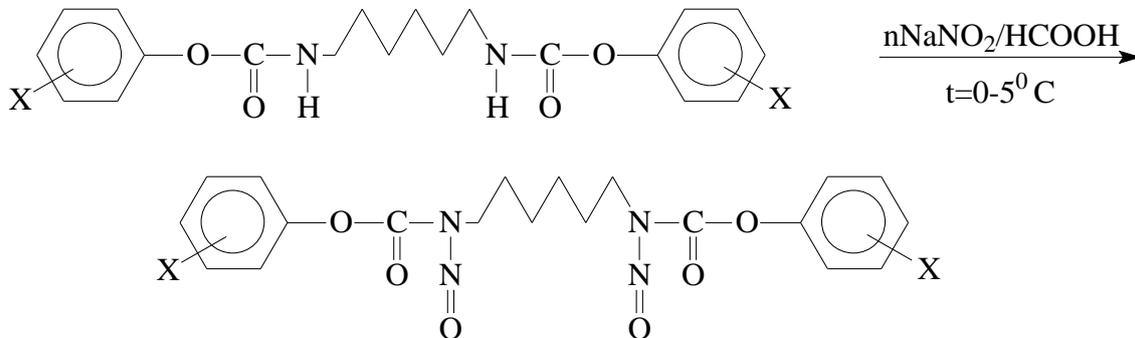
N,N'-гексаметилен-бис[(3-бромфенокси)-карбамат], N,N' - гексаметилен-бис[(4-бромфенокси)-карбамат], N,N' -гексаметилен-бис[(2-фторфенокси)-карбамат] ва N,N' -гексаметилен-бис[(3-йодфенокси)-карбамат]ларнинг ҳосил бўлишига эритувчиларнинг табиати таъсири

Т/р	Ҳарорат °С	Эритувчи ДМФА		Эритувчи ДМСО	
		Унум, %	Реакция тезлиги	Унум, %	Реакция тезлиги
N,N'-гексаметилен бис[(3-бромфенокси)-карбамат]					
1	25	68.9	17.2	63.1	15.8
2	30	74.6	18.6	69.4	17.4
3	35	90.6	22.6	85.5	21.4
4	45	81.7	20.4	76.6	19.1
N,N'-гексаметилен бис[(4-бромфенокси)-карбамат]					
1	25	66.6	16.6	61.4	15.4
2	30	71.8	17.9	66.7	16.7
3	35	94.2	23.55	89.3	22.3
4	45	84.3	21.1	79.1	19.8
N,N'-гексаметилен бис[(2-фторфенокси)-карбамат]					
1	25	74.2	18.6	69.3	17.3
2	30	79.6	19.9	74.4	18.6
3	35	86.4	21.6	81.2	20.3
4	45	81.3	20.3	76.4	19.1
N,N'-гексаметилен бис[(3-йодфенокси)-карбамат]					
1	25	64.6	16.2	59.5	14.9
2	30	72.3	18.1	67.6	16.9
3	35	89.2	22.3	84.1	21.1
4	45	81.9	20.5	75.6	18.9

Синтез жараёни учун оптимал реакция давомийлиги 4-4.5 соатни ташкил этиб ДМФА да маҳсулот нисбатан юқори яъни 35 °С да N,N'-гексаметилен бис[(3-бромфенокси)-карбамат]да 90.6, N,N'-гексаметилен бис[(4-бромфенокси)-карбамат]да 94.2%, N,N'-гексаметилен бис[(2-фторфенокси)-карбамат]да 86.4 % ва N,N'-гексаметилен бис[(3-йодфенокси)-карбамат]да 89.2 % унум билан синтез қилинди. Хулоса қилиб шуни айтиш мумкинки, N,N' - гексаметилен бис[(галогенфенокси)-карбамат]лар синтези жараёни учун оптимал реакция давомийлиги 4-4.5 соатни, харорат 35 °С ва эритувчи сифатида ДМФА ни олишимиз мумкин.

N,N'-гексаметилен бис[(галогенфенокси)-карбамат]ларнинг N,N' реакцион марказлари бўйича реакцион қобилятини ўрганиш учун биз томондан камёб реакциялар ўтказилди: N,N'-динитрозолаш, N,N'-дихлорлаш, N,N'-диметаллаш ва N,N'-диалкиллаш.

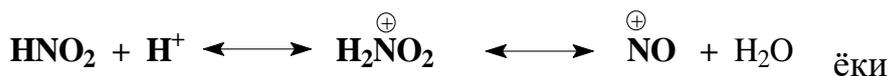
Ўрганилган адабиётлар ва изланишлар натижасидаги маълумотларга кўра N,N'-динитрозолашда полиметилен (-CH₂)_n занжири билан тўғридан тўғри боғланган азот атомлари реакцияга киришади. Натижада N,N'-гексаметилен бис[(галогенфенокси)-карбамат]ларни NaNO₂ (ортикча микдорда) билан N,N'-динитрозолаш реакциялари 98 %-ли HCOOH да 0-5⁰C температурада олиб борилди:



Хужум қилувчи агент нитрозоний иони NO^{\oplus}

Нитрит кислота эркин шаклда мавжуд бўлмаганлиги сабабли жараёни амалга ошириш учун нитритлар ва кучли кислота (HCOOH) олинди.

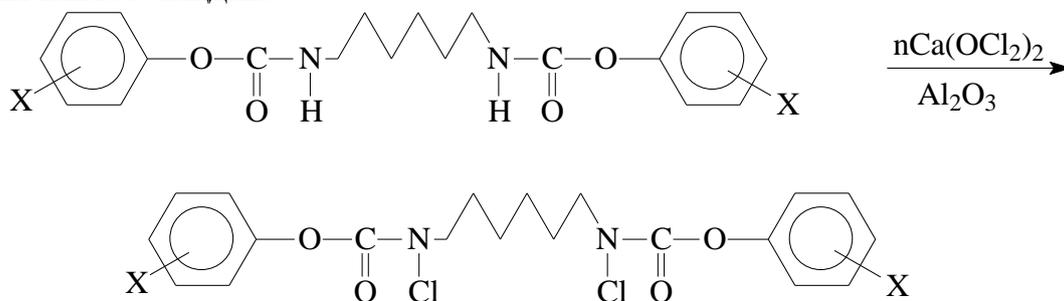
Олинган протонни бириктирувчи азот кислотаси нитрозо ионини ҳосил қилади



N,N'-динитрозолаш реакцияси совутилган аралашмада амалга оширилади: ҳароратни кўтариш шарт эмас, чунки бу мақсадли маҳсулотнинг унумини пасайтиради ва баъзан йўналишга таъсир қилади.

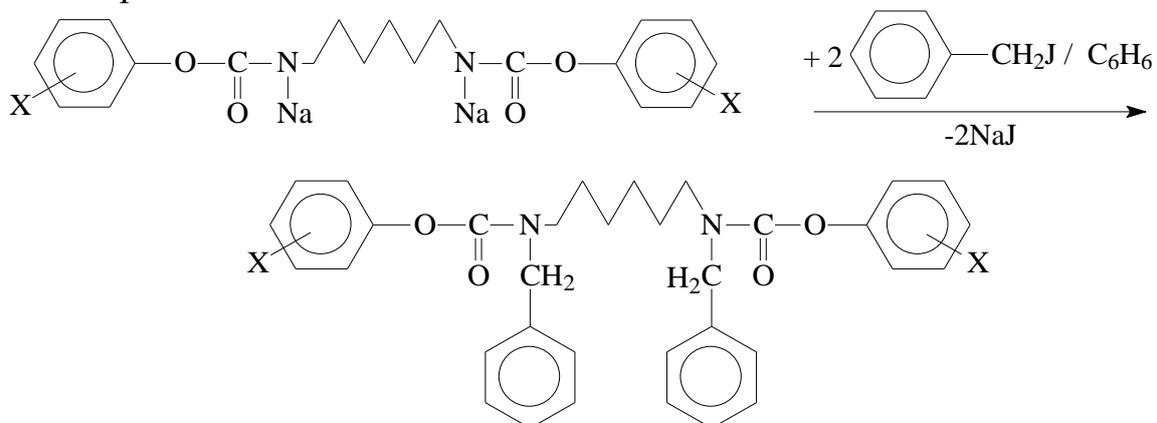
N,N'-гексаметилен бис[(галогенфенокси)-карбамат]ларнинг N,N'-дихлоралмашинган бирикмаларининг олиниш реакциялари ҳам олиб борилди.

Биз нам алюминий оксиди устида калций гипохлорит билан бискарбаматни N,N'-дихлорлашнинг самарали, арзон, барқарор ва экологик тоза усулини ишлаб чиқдик.



N,N'-гексаметилен бис[(галогенфенокси)-карбамат]ларнинг N,N'-дихлоралмашинган ҳосилаларининг бирикмаларини олиниш реакциялари олиб борилди.

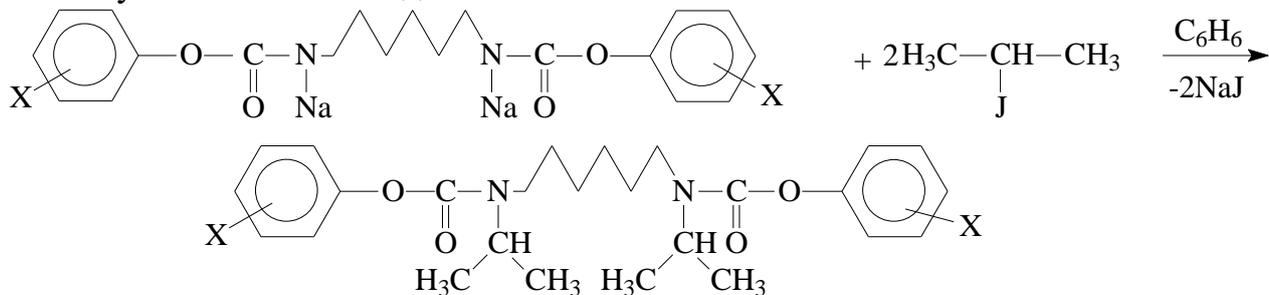
Бензилланиш реакциялари N,N' -гексаметилен бис[(галогенфенокси)-карбамат]нинг N,N' -динатрий ҳосиласига томчилатиб бензил йодид кўшилди, жараён сувсиз бензолда 28-35⁰С ҳароратда 3,5 соат давомида аралаштириб амалга оширилди.



N-бензилланиш реакциясининг фақат N,N' азот атомида содир бўлиши, кўшни карбонил гуруҳлари мавжудлиги сабабли бу атомда натрийга нисбатан осон диссоциаланиши билан изоҳланади. Бирикмаларнинг унуми ~89,7% ни ташкил этди.

N,N' -гексаметилен бис[(галогенфенокси)-карбамат]ларни N,N' -диизопропил алмашинган ҳосилаларининг бирикмаларини олиниш реакция жараёни қуйидаги тартибда олиб борилди.

Изопропилланиш реакцияси бис-карбаматларнинг N,N'-натрий ҳосилаларига сувсиз бензолда 36-48⁰С ҳароратда 4,5 соат давомида изопропил йодидни томчилатиб аралаштириш орқали амалга оширилди реакция қуйидаги схема бўйича амалга ошади:



Синтез қилинган бирикмаларни биостимуляторлик фаоллигини аниқлаш учун “Электрокимё завод” қўшма корхонаси акциядорлик жамияти кимёвий таҳлил лабораторияси ходимлари иштирокида “Абдуясин яшил боғлари” фермер хўжалиги дала майдонида синовдан ўтказилди. Синов ишларида назорат сифатида амалиётда қўлланилаётган “Рослин” препаратидан фойдаланилди.

Синтез қилинган қуйидаги кимёвий препаратларни помидор, ғўза, бодринг ўсишида биостимуляторлик хоссаси аниқланди:

N,N'-гексаметилен-бис[(орто-бромфенокси)-карбамат],

N,N'-гексаметилен-бис[(пара-бромфенокси)-карбамат].

Ушбу препаратларнинг 0,01 ва 0,001 % ли эритмалари “Темп” навли помидор, “6524” навли ўрта пўстли ғўза, “Ўзбекистон-740” навли бодринг

уруғларини ўсишида биостимулятор сифатида синовдан ўтказилди. Олинган натижалар қуйидаги жадвалда келтирилган.

2-жадвал

**Синтез қилинган бирикмаларнинг помидорни унувчанлиги
ва ўсишига таъсири**

№	Препарат номи	Препарат концентра цияси, %	Помидо рнинг етилиш и %	Помидор	
				илдизин и ўсиши, %	поясини ўсиши, %
1.	сув	100	55,0	100,0	100,0
2.	N,N'-гексаметилен- бис[(орто- бромфенокси)-карбамаат]	0,01	59,0	153,4	144,5
		0,001	60,0	177	149,2
3.	N,N'-гексаметилен- бис[(пара- бромфенокси)-карбамаат]	0,01	60	142	128,6
		0,001	50	224	131
4.	“Рослин” (назорат)	0,75-1,0	56,0	107,4	104,5

Тажириба натижаларига кўра, N,N'-гексаметилен-бис[(орто-бромфенокси)-карбамаат] ни 0,001% ли эритмаси билан помидор уруғига ишлов берилганда, илдиз ўсиши 177, поясининг ўсиши 149,2 етилиши эса 60,0 % бўлишига эришилди.

3-жадвал

**Синтез қилинган бирикмаларнинг ғўза чигити унувчанлиги
ва ўсишига таъсири**

№	Модданинг номи	Концент рация си %	Ҳосилнинг етилиши, %	Ғўза	
				илдиз ўсиши, %	поя ўсиши, %
1	Сув	Чексиз	85,0	100,0	100,0
2	N,N'-гексаметилен- бис[(орто-бром фенокси)-карбамаат]	0,01	91,0	109	96
		0,001	97,4	156,3	139,6
3	N,N'-гексаметилен- бис[(пара-бром фенокси)-карбамаат]	0,01	86,6	134,7	128,5
		0,001	85,8	154,6	133,4
4	“Рослин” (назорат)	0,75-1,0	96	103,3	102,7

Пахтанинг “С-6524” нави чигити экишдан олдин N,N'-гексаметилен-бис[(орто-бромфенокси)-карбамаат]нинг 0,001% ли эритмаси билан ишлов берилганда 6 кунда назоратга нисбатан ҳосилнинг етилиши 97,4, поясининг ўсиши 139,6 ва илдизининг ўсиши 156,3 % ни ташкил этди.

Олинган бирикмаларни бодрингни “Ўзбекистон-740” нави уруғининг унувчанлиги ва илдиз ҳамда поясининг ўсишига таъсири ўрганилди. Таққослаш учун сув ва “Биолан” (назорат) препаратидан фойдаланилди.

Қўлланилган бирикмаларнинг квант-кимёвий ҳисоблашлари

Бирикмалар	Умумий энергияси ккал/мол	Ҳосил бўлиш энергияси ккал/мол	Ҳосил бўлиш иссиқлиги, ккал/мол	Электрон энергияси, эВ	Ядро энергияси, ккал/мол	Дипол momenti (Д)
Синтез қилинган бирикмалар						
N,N'-гексаметилен бис[(2-бромфенокси) карбамат]	- 99799.1	-4990.8	-28.157	- 690500. 8	590701	1.293
N,N'- гексаметилен бис[(3-бромфенокси) карбамат]	- 99803.4	- 4995.07	-32.428	- 676108. 72	576305	1.796
N,N'- гексаметилен бис[(4-бромфенокси) карбамат]	- 121435, 5	- 5187.11	-105.35	-789609	668174	2.222
N,N'- гексаметилен бис[(2- фторфенокси) карбамат]	- 121434, 7	- 5212.02	-145.964	-835904	708450	2.266
N,N'- гексаметилен бис[(3- йодфенокси) карбамат]	- 121157, 6	- 5161.33 4	-82.0164	-791606	670448	2.524

Гексаметилен диизоцианат ҳосилалари синтези жараёни натижаларини математик моделлаштириш. Гексаметилендиизоцианат ва фенолнинг галогенли ҳосилаларидан N,N'-гексаметилен бис[(2-бромфенокси)-карбамат], N,N'-гексаметилен бис[(3-бромфенокси)-карбамат], N,N'-гексаметилен бис[(4-бромфенокси)-карбамат], N,N'-гексаметилен бис[(2-фторфенокси)-карбамат] ва N,N'-гексаметилен бис[(3-йодфенокси)-карбамат]лар синтези жараёни натижаларини MapleSoft-2018 дастурида моделлаштирилди. Жараённи олиб бориш учун дастлаб олинган натижаларнинг боғлиқлик ҳолати учун кам сонли квадратлар тенгламасидан фойдаланилди (6-жадвал).

6-жадвал

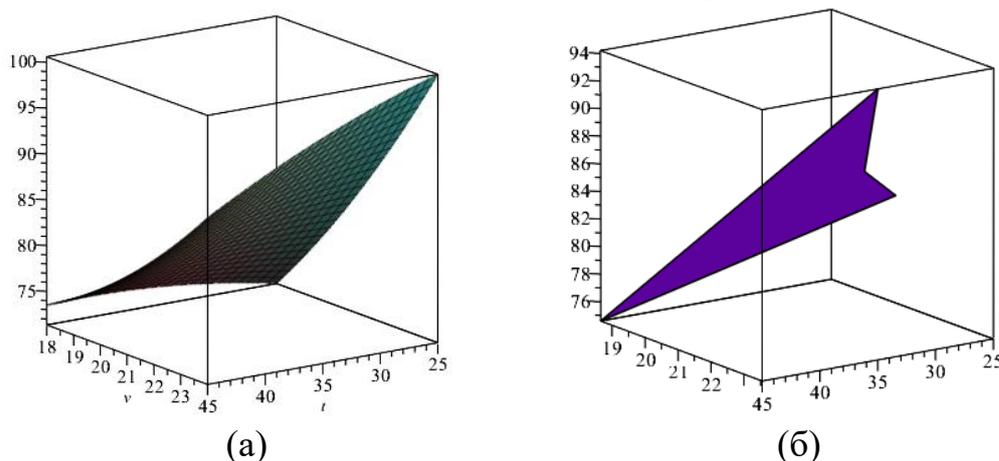
x	x_1	x_2	x_3	...	x_{n-1}	x_n
y	y_1	y_2	y_3	...	y_{n-1}	y_n

Гексаметилендиизоцианат асосида олинган N,N'-гексаметилен бис[(галогенфенокси)-карбамат]лар синтезини моделлаштириш 2 босқичда олиб борилди:

1. Дастлаб олинган натижалар асосида боғлиқликнинг ташқи кўринишини аниқланди.

2. Бу босқичда эса $Y = f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)$ функциясидаги боғлиқлик коэффиценти танланиб ва ушбу боғлиқлик биринчи функциядаги a_i орқали чиқарилди.

Маҳсулот унуми ва реакция ўртача тезлиги асосида Maple-2018 дастури ёрдамида натижалар иконограммаси тузилди (2-расм).



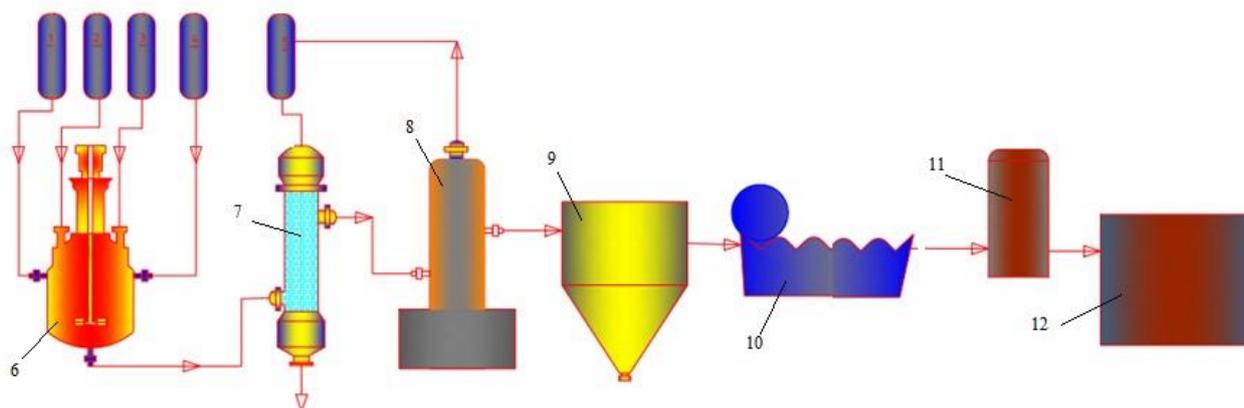
2-Расм. Ҳарорат ва реакция давомийлигининг N,N'-гексаметилен бис[(галогенфенокси)-карбамат]лар унумига таъсири натижалари ва математик моделлаштириш орқали олинган иконограммалари

Олиб борилган ҳисоблашлар шуни кўрсатдики олинган тажриба натижалари маҳсулот унуми ва реакция тезлиги асосига олиб борилган математик моделлаштириш натижаларига кўра, тажрибалар 95-97 % аниқликда олиб борилганлигини кўрсатди.

Олинган моддалар синтезининг кинетик параметрларини таҳлил қилиш натижасида реакциянинг ўртача тезлиги асосида математик моделлаштириш, аналитик функциялар графиги ва жараённинг кинетик параметрлари диаграммаси таҳлиллари шуни кўрсатдики, реакция давомийлиги 4 соат, ҳарорат 35 °C бўлганда N,N'-гексаметилен бис[(2-бромфенокси)-карбамат] 92.6, N,N'-гексаметилен бис[(3-бромфенокси)-карбамат] 90.6, N,N'-гексаметилен бис[(4-бромфенокси)-карбамат] 94.2, N,N'-гексаметилен бис[(2-фторфенокси)-карбамат] 86.4 ва N,N'-гексаметилен бис[(3-йодфенокси)-карбамат] 89.2 % унум билан синтез қилиниши аниқланди.

N,N' - гексаметилен бис [(2 - бромфенокси) - карбамат]нинг ишлаб чиқариш технологияси. Гексаметилендиизоцианат ва 2-бромфенол асосида атмосфера босимида, органик эритувчи ДМФА ва триэтиламин катализатори иштирокида реакция олиб борилди ҳамда синтез қилинган N,N' - гексаметилен бис [(2-бромфенокси) - карбамат]ни ишлаб чиқариш технологияси яратилди. (3-расм).

N,N' - гексаметилен бис [(2 - бромфенокси) - карбамат]ни юқори асосли системалар иштирокида ишлаб чиқариш учун дастлаб реакторга (6) бошланғич моддалар 2-бромфенол (1), ГМДИ (2), ДМФА (3) ва триэтиламин (4) юборилади.



3-расм. N,N' - гексаметилен бис [(2 - бромфенокси) - карбамат] ишлаб чиқариш технологияси

1, 2, 3, 4, 5-бошланғич моддалар учун идишлар: 6-реактор, 7-экстракция колоннаси, 8-ҳайдаш колоннаси, 9-қуритгич, 10-элеватор, 11-виброэлак, 12-қадоклаш цехи.

Реакторда (6) атмосфера босимида, $30-45^{\circ}\text{C}$ ҳароратда аралаштиргич ёрдамида реакция 4-5 соат давомида олиб борилади. Реакцион аралашма (7) экстракция колоннасига ўтади, у ерда ҳосил бўлган N,N' - гексаметилен бис [(2 - бромфенокси) - карбамат] диэтил эфир ёрдамида аралашмадан ажратилади. Эритувчида эриган маҳсулот (8) ҳайдаш колоннасида эритувчидан ажратилади, ажралиб чиққан диэтилефири қайта циркулятсияга юборилади. Ҳайдаш колоннасидан N,N' - гексаметилен бис [(2 - бромфенокси) - карбамат] (9) қуритгичга ўтади у ерда маҳсулот қурилади. Қуриб тайёр бўлган маҳсулот (10) элеватор орқали (11) виброэлакга ўтади уердан (12) қадоклаш цехига юборилади.

- жараён атмосфера босимида олиб борилди;
- технологик жараённинг умумий давомийлиги 4-5 соат;
- қуришиш жараёнига 2 соатни талаб қилади;
- реактордаги ҳарорат 40°C , экстракция ва қуришиш жараёнлари хона ҳароратида олиб борилди.

-реакторга катализаторлар, эритувчилар ва бошланғич моддаларнинг берилиши ва ҳарорат автоматик равишда бошқарилиб борилади.

N,N' - гексаметилен бис [(2 - бромфенокси) - карбамат] ишлаб чиқилган технологик жараёнида қўшимча газ ва қаттиқ чиқиндилар ҳосил бўлмайди. Биз яратган чиқиндисиз технологик олиниш усули содда, онсон, экологик тоза ва юқори унум билан маҳсулот олишга мўлжалланган бўлиб, ортиқча ёки қўшимча ҳаражатлар талаб қилинмайди. Биз бу технологик жараённи бошқа технологик органик синтез жараёнларига солиштирганимизда анча афзаллигини кўрсатди, органик синтез соҳасида катта аҳамиятга эга.

ХУЛОСА

1. Гексаметилендиизоцианат ва фенол галогенидлар асосида янги N,N'-гексаметилен бис[(галогенид-фенокси)-карбамат]ларнинг ҳосил бўлиши хона ҳароратида, чиқиндисиз тарзда амалга ошиши аниқланди.

2. N,N'-гексаметилен бис[(галогенид-фенокси)-карбамат]ларни синтез қилиш жараёнига катализатор табиати ва миқдори, органик эритувчилар, ҳарорат, реакция давомийлиги таъсирини ўрганиш орқали жараён боришининг мақбул шароити таклиф этилди.

3. N,N'-гексаметилен бис[(галогенид-фенокси)-карбамат]ларни юқори унум билан олиш энергия тежамкор услуби тадқиқ қилинди.

4. Илк бор олинган N,N'-гексаметилен бис[(галогенид-фенокси)-карбамат]лар ҳосилаларининг N,N'-диметаллаш, N,N'-диалкиллаш, N,N'-динитрозалаш ва N,N'-дихлорлаш жараёнлари асосида биологик фаол моддаларни синтез қилиш усули тавсия қилинди.

5. Гексаметилендиизоцианат ва фенол галогенидларининг ўзаро эҳтимолий таъсирлашув механизми тавсия қилинди ва ҳосил бўлган N,N'-гексаметилен бис[(галогенид-фенокси)-карбамат]ларни тузилиши, таркиби ҳамда тозалигини замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари (ИК, ^1H -, ^{13}C -ЯМР ва хромато-масс спектроскопия) билан таҳлил қилинди.

6. N,N'-гексаметилен бис[(галогенид-фенокси)-карбамат]ларнинг олинишини экологик тоза, ресурс тежамкор ва чиқиндисиз технологияси тавсия қилинди.

7. Олинган бис-карбамат бирикмаларни Maple-2018 компьютар дастурлари ёрдамида S_N жараёни математик моделлаштирилган ҳамда бирикмалар молекуласининг квант-кимёвий ҳисоблашлари амалга оширилган ва молекула таркибидаги изоцианат гуруҳида электронлар зичлиги юқорилиги аниқланган, ундаги азот ва углерод S_N жараёни кетишига имкон берадиган реакцион марказ эканлиги келтирилган.

8. Олинган N,N'-гексаметилен бис[(2-бромфенокси)-карбамат] ҳамда N,N'-гексаметилен бис[(4-бромфенокси)-карбамат]лар ҳосилалар орасидан юқори фаоликка эга бўлганлиги сабабли танлаб олинди ва биостимуляторлар сифатида тавсия қилинди.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ НА ОСНОВЕ НАУЧНОГО СОВЕТА
DSc.03/30.12.2019.Т.04.01.ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО–ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

ХОЛИКУЛОВ БУНЁД НОСИРДИН УГЛИ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА N,N'-ГЕКСАМЕТИЛЕНБИС[(О-,М-,П-
ГАЛОГЕНОФЕНИЛ)КАРБАМАТОВ]**

02.00.14 - Технология органических веществ и материалы на их основе

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

Ташкент - 2023

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии Республики Узбекистан за номером В2022.2.PhD/K519.

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации 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.ziynet.uz.

Научный руководитель: Махсумов Абдухамид Гофурович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Мухиддинов Баходир Фахриддинович
доктор химических наук, профессор

Тургунов Эрхан
доктор химических наук, и.о.профессор

Ведущая организация: Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова

Защита диссертации состоится «27» 05 2023 г. в «9⁰⁰» часов на заседании Ученого совета № DSc.03/30.12.2019.T.04.01. при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, г. Ташкент, Шайхонтохурский р-н, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-20), факс: (99871) 2447917, e-mail:tkti_info@edu.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института(зарегистрирована за № 407). Адрес: 100011, г. Ташкент, Шайхонтохурский р-н, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-20).

Автореферат диссертации разослан «25» 04 2023 года.

(протокол реестра рассылки № 398 от «25» 04 2023 г.).



Туробжонов С.М.
Председатель научного совета
по присуждению учёных степеней,
д.т.н., профессор

Кадиров Х.И.
Учёный секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

Рахмонов Г.Р.
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день гетерофункциональные производные идентифицированы в составе природных и биологически активных соединений и используются в производстве высокорекреационноспособных функционально-активных веществ в сельском хозяйстве, фармацевтике – в препаратах против болезней крови, красящих красителях в нефтегазовой и химической промышленности, в органический синтез. В то же время важное значение имеет совершенствование синтеза новых производных, содержащих гетерофункциональную группу, получение путем их переработки полифункциональных активных соединений с практически полезными свойствами, эффективного малостадийного процесса получения бис-карбаматов.

В мире проводится ряд научных исследований по созданию новых полифункциональных производных бис-карбаматов, содержащих кислородные, азотистые, галогеновые и карбаматные группы. В связи с этим получение биологически активных веществ по реакциям N,N'-динитрозирирования, N,N'-дихлорирования, N,N'-диметаллирования и N,N'-диалкилирования с получением бискарбаматных фрагментных композиций, обогащенных азотом, кислородом и галогеном элементов, особое их внимание уделяется исследованию физико-химических свойств и структурных особенностей, разработке и апробации технологий получения органических основ биостимуляторов сельскохозяйственного назначения.

В Республике ведутся работы по увеличению ассортимента продукции для производства новых веществ, обеспечению местного рынка уникальными химическими препаратами, способными заменить импорт, достигаются значительные результаты в создании конкурентоспособных природных и синтетических препаратов с уникальными свойствами. В стратегии развития Республики Узбекистан на 2022-2026 годы определена задача «широкого внедрения инноваций в экономику, развития кооперационных связей промышленных предприятий и научных учреждений»¹. В связи с этим весьма актуальными являются научно-практические исследования, направленные на создание высокоэффективных препаратов для сельского хозяйства, нефтегазовой и фармацевтической промышленности из новых производных бискарбаматов на основе гексаметилендиизоцианата и фенолгалогенидов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит осуществлению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № УП-60 «О Стратегии развития Нового Узбекистана», № УП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по опережающему развитию химической промышленности в Республике Узбекистан», Постановление Президента Республики Узбекистан от 10 апреля 2019 года №ПП-5707 «О дальнейших мерах по опережающему развитию фармацевтической промышленности нашей Республики в 2019-2021 гг.», №ПП-

¹Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года ОФ-60 «О новой стратегии развития Республики Узбекистан на 2022-2026 годы».

4805 от 12 августа 2020 года «Меры по повышению качества непрерывного образования и научной продуктивности в области химии и биологии», а также других нормативно-правовых документов, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики Узбекистан VII. «Химическая технология и нанотехнология».

Степень изученности проблемы. Широко исследованы карбаматы и бикарбаматы на основе их производных на предмет их использования в качестве сырья и побочных продуктов при производстве биологически активных препаратов в промышленности и сельском хозяйстве. Научно-исследовательские работы по синтезу, целевом использовании и производству бискарбаматов и их производных, синтезу гетероциклических соединений, сульфонилмочевины, триазинов, их гетероциклических аналогов с высокой эффективностью, созданию новых видов биостимуляторов, красителей, ингибиторов, гербицидов и препаратов на их основе велись мировыми учеными как Gianpiero Forte, Isabella Chiarotto, Frank Richter, Vinh Trieu, Marta Feroci, Zhong Ying, Xian-Shi Wang, Muhammad Rizvon, Khalid Mahmood Zia, Валеева Н.Г. Holboyev Y.K. Makhsumov A., которые внесли значительный вклад в промышленное производство.

Синтез бис-феноксикарбаматов с использованием галогенопроизводных фенолов и изоцианатов в качестве катализаторов приводит к созданию новых видов биостимуляторов, ингибиторов и лекарственных препаратов на их основе.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертация выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ в рамках фундаментальных и практических проектов Ташкентского химико-технологического института ОТ-А12-53 на тему «Разработка новой эффективной технологии получения красителей на основе аллилазных соединений, используемых в области химии и текстиля» (2017-2018гг.).

Целью исследования является синтез и химическое превращение новых производных бис-феноксикарбаматов на основе гексаметилендиизоцианата и фенолгалогенидов, определении их физико-химических свойств, а также биологической активности.

Задачи исследования:

синтез новых производных бис-феноксикарбаматов на основе реакций гексаметилендиизоцианатных фенолгалогенидов и определение зависимости их высокого выхода от температуры, времени и природы растворителей;

установление вероятного механизма взаимодействия фенолгалогенидов и их производных с гексаметилендиизоцианатом, вступающим в реакцию с образованием бис-феноксикарбаматов;

исследование гексаметилендиизоцианата с бром-, фтор- и йодпроизводными фенола;

доказательство состава, чистоты и строения N,N'-гексаметилен-бис[(2-бромфенокси)-карбамат], N,N'-гексаметилен-бис[(3-бромфенокси)-карбамат], N,N'-гексаметилен-бис[(4-бромфенокси)-карбамат], N, N'-гексаметиленбис[(2-фторфенокси)-карбамата] и N,N'-гексаметиленбис[(3-иодфенокси)-карбамата] современными физико-химическими методами исследования;

разработка технологии синтеза производных гексаметилендиизоцианата и фенолгалогенидов;

практическое использование биостимуляторов с высокой активностью среди полученных производных бис-феноксикарбамата.

Объектом исследования является гексаметилендиизоцианат, в качестве катализаторов и растворителей выбраны 2-бромфенол, 3-бромфенол, 4-бромфенол, 2-фторфенол, 3-йодофенол.

Предмет исследования заключается в определении химических превращений, нуклеофильного сочетания, физико-химической и биологической активности полученных продуктов.

Методы исследования. В ходе исследований использовались методы органического синтеза, спектроскопии (ИК-) ^1H , ЯМР ^{13}C и хромато-масс-спектрометрии, элементного анализа, квантово-химических расчетов и методов математического моделирования.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

получены новые производные бис-карбаматов на основе реакции гексаметилендиизоцианата с галогенпроизводными фенола;

установление условия реакции, методы реакции нуклеофильного сочетания гексаметилендиизоцианата и фенолгалогенидов;

выявлено что в реакциях хлорирования, нитрозирования и бензилирования N,N'-гексаметилен-бис[(галофенокси)-карбамата] реакция протекает легко и с высокой эффективностью в этой группе, поскольку «Н» в NH-группе активен;

определено, что среди галогенпроизводных гексаметилендиизоцианата и фенола биологической активностью обладают N,N'-гексаметилен-бис[(орто-бромфенокси)-карбамат], N,N'-гексаметилен-бис[(пара-бромфенокси)-карбамат].

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены условие высокопродуктивного синтеза производных бис-феноксикарбамата с гексаметилендиизоцианатом и галогенпроизводными фенола в результате реакций электрофильного и нуклеофильного обмена и сочетания;

разработана безотходная технология получения производных гексаметилендиизоцианата и фенолгалогенидов;

определены биостимулирующие свойства новых видов синтезированных бис-феноксикарбаматов, повышающих рост и продуктивность растений в сельском хозяйстве;

рассчитаны квантово-химическим методом и математически смоделированы результаты полученных бискарбаматных производных;

рекомендованы для промышленного использования биостимуляторы с высокой активностью среди полученных бис-карбаматпроизводных.

Достоверность полученных результатов. В научных исследованиях надежно проанализирована на основании результатов, полученных с помощью современных ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, ЯМР ^1H , ^{13}C , квантово-химических расчетов, биологических и других методов исследования.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований объясняется важностью растворителей и катализаторов в процессе синтеза бис-феноксикарбаматов, нуклеофилов, электрофилов, комбинаций и замещений, высокой плотностью и расположением электронных облаков соседних групп, а также целенаправленным осуществлением реакций с реагентами.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том что биостимулирующие свойства вновь синтезированных бисфеноксикарбаматов, повышающих рост, развитие и продуктивность растений в сельском хозяйстве, и их использование на основе гексаметилен-бис-феноксикарбаматов служат для создания новых видов перспективных препаратов.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных научных результатов по эффективным методам синтеза и модификациям бис-феноксикарбаматов и их производных:

внедрена технология производства N,N'-гексаметилен-бис[(орто-бромфенокси)-карбамата] и N,N'-гексаметилен-бис[(пара-бромфенокси)-карбамата] в АО «Электрохимзавод». (Справка АО СП «Электрохимзавод» от 25 августа 2022 года № 186). В результате удалось получить новый эффективный препарат, усиливающий рост корней и стеблей растений;

внедрен в практику препарат N,N'-гексаметилен-бис[(орто-бромфенокси)-карбамат] и N,N'-гексаметилен-бис[(пара-бромфенокси)-карбамат] на полях фермерского хозяйства Абдуясин яшил боғлари», Каттакурганского района Самаркандской области (Справка АО СП «Электрохимзавод» от 25 августа 2022 года № 186). В результате 0,001% раствор препаратов позволил увеличить рост стебля хлопчатника на 139,6%, прирост корня на 156,3% и выход хлопчатника на 4,5 ц по сравнению с контрольным.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были апробированы в виде докладов на 3 международных и 5 республиканских научно-технических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в научных изданиях, рекомендованных ВАК Узбекистана для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, опубликовано 5 статей, из них 3 в республиканских и 2 зарубежных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Объем диссертации составляет 116 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и необходимость исследования, описываются цели и задачи, объекты и предметы

исследования, показывается совместимость с приоритетными направлениями развития науки и техники Республики Узбекистан, изложена научная новизна и практические результаты исследования, выявлена научная и практическая значимость полученных результатов, представлены результаты исследования, внедрения, опубликованные работы и информация о структуре диссертации.

В первой главе диссертации «Литературный обзор. Анализ проблем получения производных гексаметилендиизоцианата и бискарбаматов» приведены литературные данные о методах, условиях, свойствах синтезированных соединений и применении гексаметилендиизоцианата, его различных производных и бис-карбаматов. Проведен сравнительный анализ собранных данных и определены цели и задачи диссертационной работы.

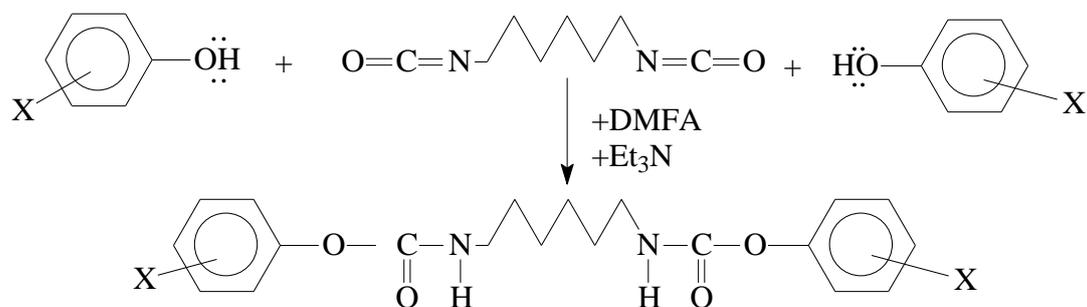
Анализ данных показывает, что в мире производятся в больших количествах гексаметилендиизоцианат и его различные соединения, в том числе галогенпроизводные, и используются в различных областях, особенно в качестве биологически активных веществ. Но данная категория веществ в нашей республике не производится, и необходимое количество используется для импорта. Исследовательские работы с гексаметилендиизоцианатом и фенолгалогенидами редки или отсутствуют, но с диизоцианатами и диолами для получения полиуретанов было проведено мало работ.

Во второй главе диссертации «Объекты исследования и методы синтеза производных гексаметилендиизоцианата» приведены физические и химические свойства используемых реагентов. Представлены методы и условия получения синтезированных веществ в лабораторных условиях. Представлены результаты исследования синтезированных веществ методом элементного анализа. Исследованы и проанализированы методами ИК-спектроскопии, хромо-масс-спектром, спектрами ^1H и ^{13}C -ЯМР, проведены квантово-химические расчеты синтезированных соединений.

Третья глава диссертации под «Получение N,N'-гексаметилен-бис[(орто, мета- и пара-галогенфенокси)-карбамата] и их физико-химические свойства» приведены сведения о способах безотходного получения производных N,N'-гексаметилен-бис-[(фенокси)-карбаматов]. Для получения N,N'-гексаметилен-бис[(фенокси)-карбамата] галогенпроизводные фенола добавляют к гексаметилендиизоцианату при температуре 25-45 °С в присутствии растворителя и катализатора (основания) с последующим фильтрованием и сушкой при температуре 148-150 °С.

Конечные соединения N,N'-гексаметилен-бис[(фенокси)-карбаматы] представляют собой бесцветные порошки, растворимые в ДМФА, ДМСО, диоксане, нитробензоле и других органических растворителях.

Первоначально синтез N,N'-гексаметилен-бис[(фенокси)-карбаматов] проводили в присутствии катализатора $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ и органических растворителей диметилформамида и универсальных растворителей диметилсульфоксида, а также механизм реакции был предложен следующим образом:

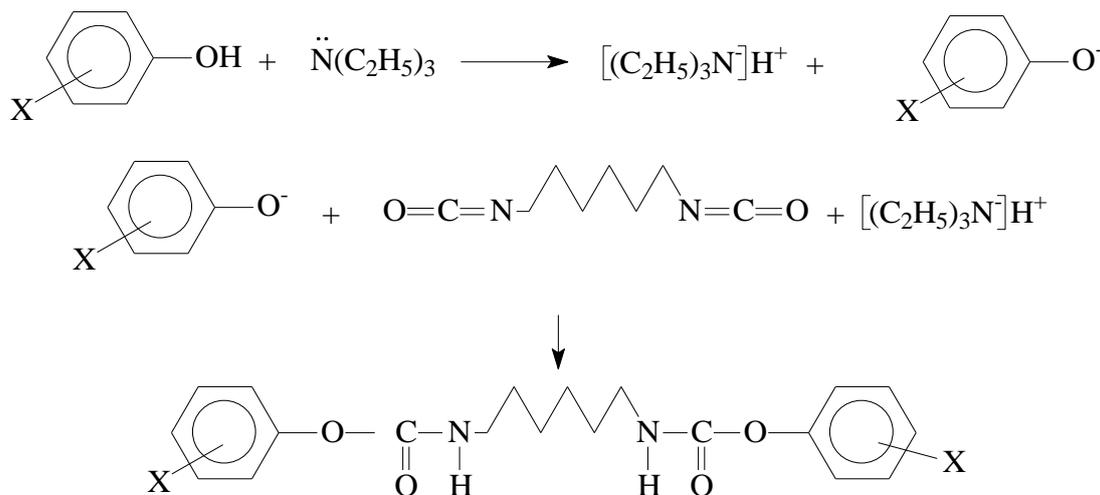


Здесь X=Br; F; J;

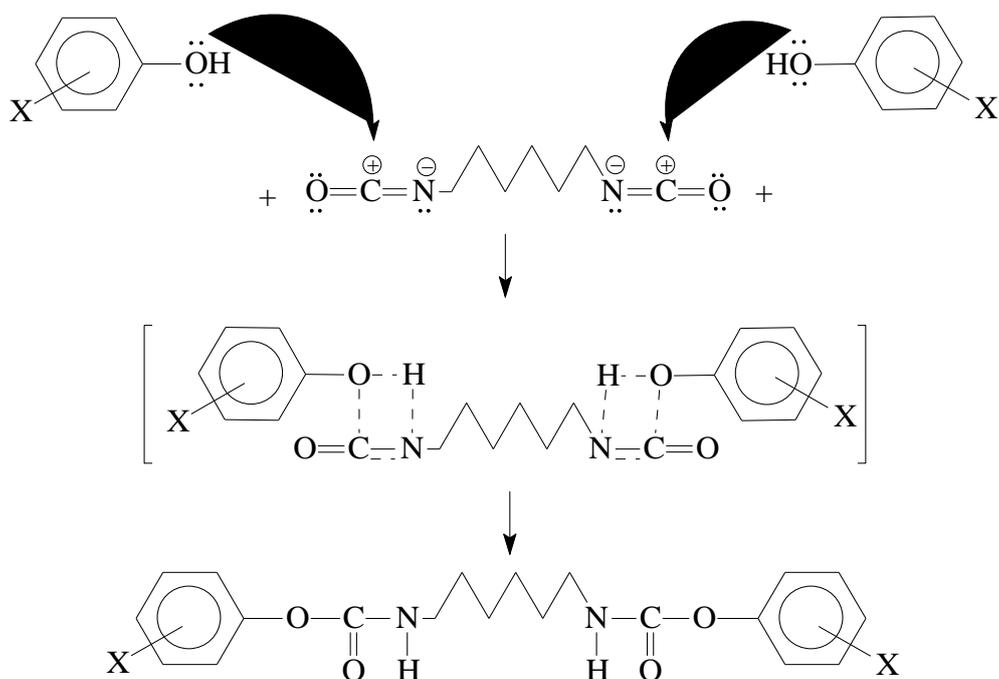
В этом механизме реакции изначально химическое поведение N,N'-гексаметилендиизоцианата соответствует такому распределению электронной плотности в группе $-N=C=O$ и описывается следующей схемой:



Триэтиламин, используемый в качестве катализатора, обладает сильноосновным свойством, за счет негенерализованной электронной пары атома азота он отбирает протон у кислого производного фенола, превращает его в основной ион и реагирует с кислым гексаметилендиизоцианатом. . Механизм участия катализатора в реакции можно объяснить следующим образом.



Азот и кислород в группе $-N^{\ominus}=C^{\oplus}=O^{\ominus}$ в основном заряжены отрицательно и обладают электронодонорной и электрофильной атакой. В некоторых случаях диизоцианаты действуют как электрофильные агенты, что приводит к значительному влиянию на скорость реакции и выход продукта. Для них характерны реакции нуклеофильного сочетания (A_N) с участием веществ, содержащих кислород и азот. Реакционноспособная гидроксильная группа в соединении 4-бромфенола со свободной электронной парой перегруппировывается в бис-карбамат, образуя промежуточный процесс π -комплекс с электрофильным центром в молекуле гексаметилендиизоцианата.



Процесс синтеза N,N'-гексаметилен-бис[(галофенокси)-карбамата] проводили при температуре 25, 35 и 45 °С в различных растворителях - растворах ДМСО, ДМФА, продолжительность реакции 2-6 часов. , и N,N'-гексаметиленбис Впервые было изучено влияние природы растворителей и продолжительности реакции на выход [(галофенокси)-карбаматов]. При этом исходные продукты были получены в эквимольном соотношении. В этом процессе было обнаружено, что выход продукта был выше при использовании ДМФА в качестве растворителя по сравнению с ДМСО. Кроме того, при увеличении времени реакции с 4 часов до 5 часов наблюдалось увеличение выхода продукта. Резкое снижение выхода бис-карбаматов наблюдалось при проведении исследований в течение 6 ч по поиску альтернативных условий проведения реакции.

Определены кинетические параметры, такие как природа используемого катализатора и растворителей, эффект увеличения продолжительности реакции и скорости реакции при высокопродуктивном получении всех соединений, синтезированных в диссертации (табл. 1).

По анализу результатов установлено, что все синтезированные соединения образуются с высоким выходом в растворителе ДМФА при 35 °С. На основании полученных результатов анализ синтеза N,N'-гексаметилен-бис[(галофенокси)-карбаматов] можно объяснить следующим образом. В процессе синтеза в результате повышения температуры от 25 °С до 35 °С выход продуктов увеличивался, а при ее повышении до 45 °С наблюдалось резкое снижение выхода продуктов.

Также полученные результаты показали, что растворяющие свойства диметилформаида, выбранного в качестве растворителя в процессе синтеза, по сравнению с диметилсульфоксидом, привели к синтезу N,N'-гексаметилен-бис[(галофенокси)-карбамата] с высокой эффективностью при всех температурах.

Таблица 1

N,N'-гексаметилен-бис[(3-бромфенокси)-карбамат], N,N'-гексаметилен-бис[(4-бромфенокси)-карбамат], N,N'-гексаметилен-бис[(2-фторфенокси)-карбамат] и влияние природы растворителей на образование N,N'-гексаметилен-бис[(3-йодфенокси)-карбамата]

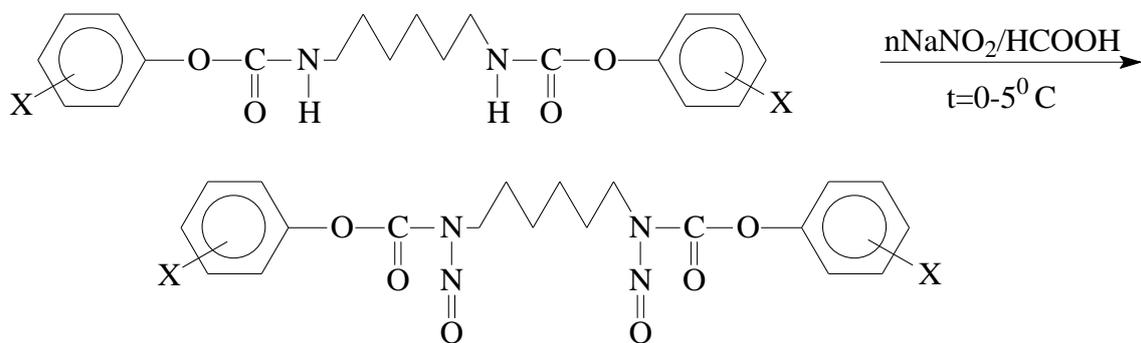
Т/р	Температура °С	Растворитель ДМФА		Растворитель ДМСО	
		Выход, %	Скорость реакции	Выход, %	Скорость реакции
N,N'-гексаметилен бис[(3-бромфенокси)-карбамат]					
1	25	68.9	17.2	63.1	15.8
2	30	74.6	18.6	69.4	17.4
3	35	90.6	22.6	85.5	21.4
4	45	81.7	20.4	76.6	19.1
N,N'-гексаметилен бис[(4-бромфенокси)-карбамат]					
1	25	66.6	16.6	61.4	15.4
2	30	71.8	17.9	66.7	16.7
3	35	94.2	23.55	89.3	22.3
4	45	84.3	21.1	79.1	19.8
N,N'-гексаметилен бис[(2-фторфенокси)-карбамат]					
1	25	74.2	18.6	69.3	17.3
2	30	79.6	19.9	74.4	18.6
3	35	86.4	21.6	81.2	20.3
4	45	81.3	20.3	76.4	19.1
N,N'-гексаметилен бис[(3-йодфенокси)-карбамат]					
1	25	64.6	16.2	59.5	14.9
2	30	72.3	18.1	67.6	16.9
3	35	89.2	22.3	84.1	21.1
4	45	81.9	20.5	75.6	18.9

Оптимальная продолжительность реакции для процесса синтеза составляет 4-4,5 часа, выход продукта в ДМФА относительно высок, т.е. [(4-бромфенокси)-карбамат] был синтезирован с выходом 94,2%, N,N'-гексаметилен-бис[(2-фторфенокси)-карбамат] с выходом 86,4% и N,N'-гексаметилен-бис[(3-йодфенокси)-карбамат] с выходом 89,2%. В заключение можно сказать, что для процесса синтеза N,N'-гексаметилен-бис[(галофенокси)-карбаматов] оптимальная продолжительность реакции составляет 4-4,5 часа, температура 35 °С, и можно получить ДМФА. как растворитель.

С целью изучения реакционной способности N,N'-гексаметилен-бис[(галогенфенокси)-карбамата] на N,N' реакционных центрах были проведены редкие реакции: N,N'-динитрозирование, N,N'-дихлорирование, N,N'-диметаллирование. и N,N'-диалкилирование.

По сведениям из изученной литературы и результатам исследований, атомы азота, непосредственно связанные с полиметиленовой цепью $(-CH_2-)_n$,

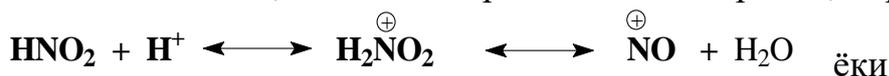
вступают в реакцию N,N'-динитрозолирования. В результате проведены реакции N,N'-динитрозолирования N,N'-гексаметиленбис[(галофенокси)карбамата] NaNO₂ (избыточное количество) в 98% HCOOH при температуре 0-5⁰C:



Атакующий агент – ион нитрозония. NO^{\oplus}

Поскольку азотной кислоты в свободном виде не было, для проведения процесса брали нитриты и сильную кислоту (HCOOH).

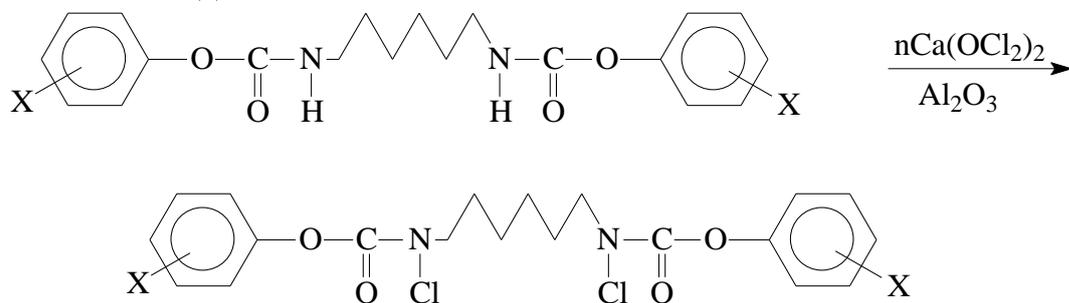
Азотная кислота, связывая образовавшийся протон, образует нитрозоион



Реакцию N,N'-динитрозолирования проводят в охлажденной смеси: повышать температуру не нужно, так как это снижает выход целевого продукта, а иногда и влияет на ориентацию.

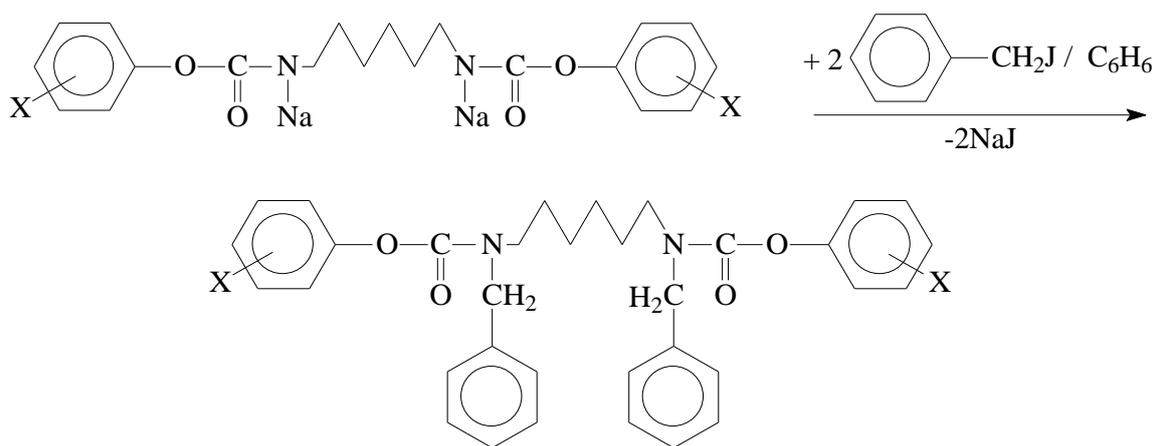
Также были проведены реакции получения N,N'-дихлорзамещенных соединений N,N'-гексаметилен-бис[(галофенокси)-карбамата].

Нами разработан эффективный, дешевый, стабильный и экологически безопасный метод N,N'-дихлорирования бис-карбамата гипохлоритом кальция на влажном оксиде алюминия.



Проведены реакции соединений N,N'-гексаметиленбис[(галофенокси)-карбамата] с N,N'-дипропиламмониевыми производными.

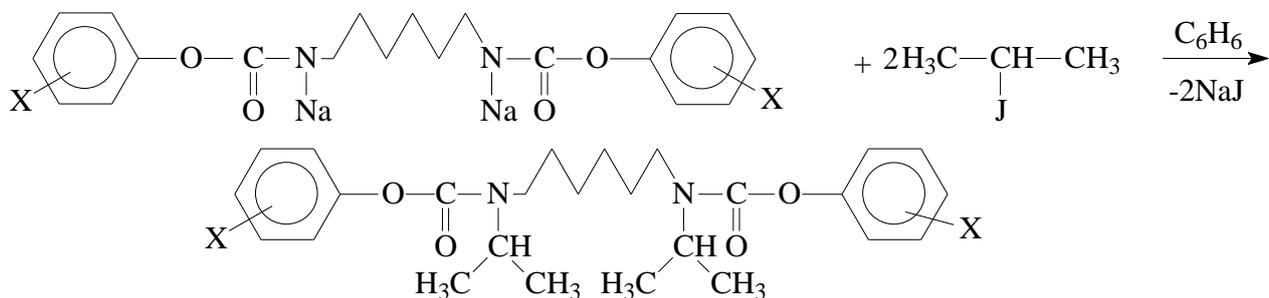
Реакции бензилирования йодистый бензил добавляли по каплям к N,N'-динатриевому производному N,N'-гексаметиленбис[(галофенокси)-карбамата], процесс проводили в безводном бензоле при температуре 28-350⁰C в течение 3,5 часов при перемешивании. .



Тот факт, что реакция N-бензилирования протекает только по атому азота N,N', объясняется тем, что он легко диссоциирует по сравнению с натрием из-за наличия соседних карбонильных групп. Выход соединений составил ~89,7%.

Реакционный процесс получения соединений N,N'-гексаметиленбис[(галогенфенокси)-карбамата] и N,N'-диизопропилзамещенных производных проводили в следующем порядке.

Реакцию изопропилирования проводили, добавляя изопропилийодид по каплям к N,N'-натриевым производным бис-карбаматов в безводном бензоле при температуре 36-480°C в течение 4,5 ч. Реакцию проводят по следующей схеме:



С целью определения биостимулирующей активности синтезированных соединений они были испытаны в поле фермерского хозяйства «Абдуясин яшил боғлари» с участием сотрудников лаборатории химического анализа АО «Электрохимэзавод». В опытных работах в качестве контроля использовали препарат «Рослин», который применяют на практике.

Установлено, что следующие синтезированные химические препараты обладают биостимулирующими свойствами в отношении роста томатов, хлопчатника и огурцов:

N,N'-гексаметилен-бис[(орто-бромфенокси)-карбамат],

N,N'-гексаметилен-бис[(пара-бромфенокси)-карбамат].

0,01 и 0,001% растворы этих препаратов были испытаны в качестве биостимуляторов при росте семян томата сорта «Темп», хлопчатника среднекожьюго сорта «6524» и огурца сорта «Узбекистан-740». Полученные результаты представлены в таблице ниже.

Таблица 2

**Всхожесть семян томата синтезированных соединений
и влияние на рост**

№	Название препарата	Концентрация препарата, %	Созревание помидора %	Помидор	
				корневой рост, %	рост стебля, %
1.	сув	100	55,0	100,0	100,0
2.	N,N'-гексаметилен-бис[(орто-бромфенокси)-карбамат]	0,01	59,0	153,4	144,5
		0,001	60,0	177	149,2
3.	N,N'-гексаметилен-бис[(пара-бромфенокси)-карбамат]	0,01	60	142	128,6
		0,001	50	224	131
4.	“Рослин” (назорат)	0,75-1,0	56,0	107,4	104,5

По результатам опыта при обработке семян томатов 0,001%-ным раствором N,N'-гексаметилен-бис[(орто-бромфенокси)-карбамата] рост корней составил 177%, рост стеблей – 149,2%, созревание – 60,0%. %.

Таблица 3

**Всхожесть семян хлопчатника синтезированных соединений
и влияние на рост**

№	Название вещества	Концентрация %	Созревание урожая, %	хлопок	
				корневой рост, %	рост стебля, %
1	Сув	Чексиз	85,0	100,0	100,0
2	N,N'-гексаметилен-бис[(орто-бромфенокси)-карбамат]	0,01	91,0	109	96
		0,001	97,4	156,3	139,6
3	N,N'-гексаметилен-бис[(пара-бромфенокси)-карбамат]	0,01	86,6	134,7	128,5
		0,001	85,8	154,6	133,4
4	“Рослин” (назорат)	0,75-1,0	96	103,3	102,7

При обработке 0,001%-ным раствором N,N'-гексаметилен-бис[(орто-бромфенокси)-карбамата] перед посевом урожайность сорта хлопчатника «С-6524» составила 97,4, по сравнению с контролем через 6 сут. прирост стебля составил 139,6, прирост корня 156,3%.

Изучено влияние полученных соединений на всхожесть семян огурца сорта «Узбекистан-740» и рост корня и стебля. Для сравнения использовали воду и препарат «Биолан» (контроль).

При обработке семян огурца 0,001%-ным раствором N,N'-гексаметилен-бис[(пара-бромфенокси)-карбамата] было определено, что урожайность составила

100, рост корней составил 149,3, а рост стеблей составил 129%.

Таблица 4

Всхожесть семян огурца синтезированных соединений и влияние на рост

№	Название вещества	Концентрация %	Созревание урожая, %	Огурцы	
				корневой рост, %	рост стебля, %
1.	Сув	Чексиз	100.0	100.0	100.0
2.	N,N'-гексаметилен-бис[(орто-бром фенокси)-карбамат]	0,01	90,0	118,0	117,5
		0,001	90,0	136,4	139,6
3.	N,N'-гексаметилен-бис[(пара-бромфенокси)-карбамат]	0,01	100,0	137,6	120,3
		0,001	100,0	149,3	129
4.	“Рослин” (назорат)	0.75	100.0	108.7	109.4

В четвертой главе диссертации «Анализ результатов процесса синтеза производных гексаметилендиизоцианата» с целью определения молекулярной структуры и других физико-химических свойств полученных производных гексаметилендиизоцианата, изучали 3d-структуры молекул, квантово-химические расчеты, пространственное строение молекулы, распределение плотности заряда и электрона в атомах молекулы с помощью программы Chiper Chem (табл. 5).

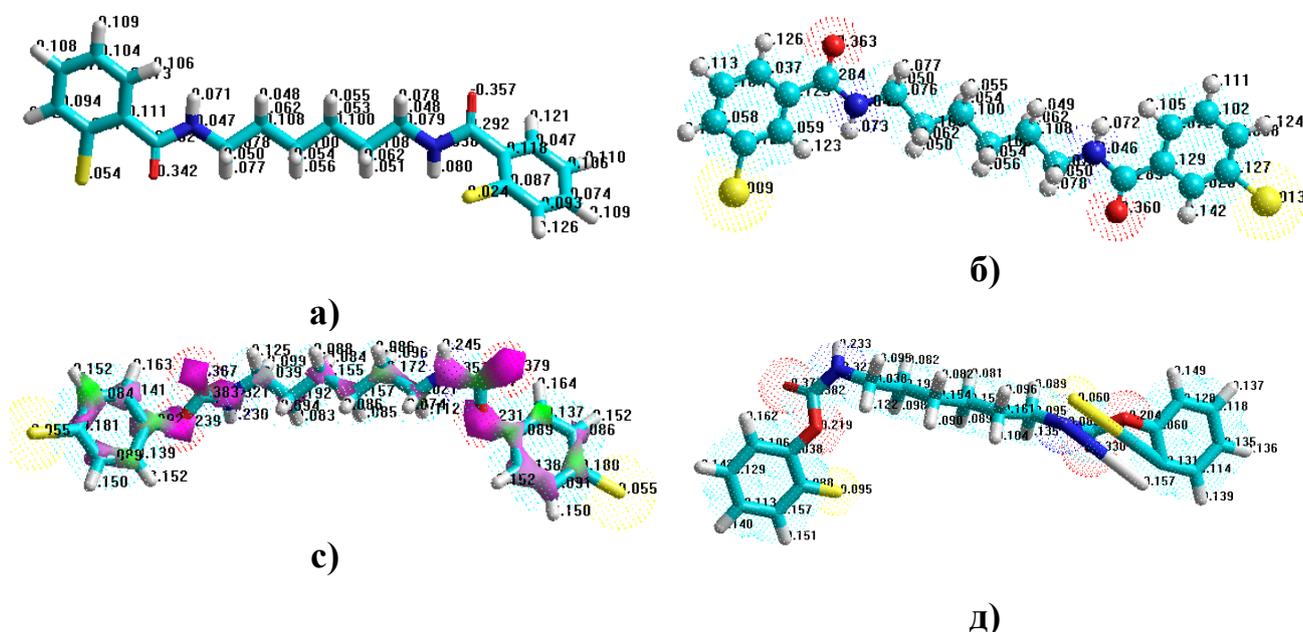


Рисунок 1. 3D структура молекулы N,N'-гексаметилен-бис[(орто-бромфенокси)-карбамат](а), N,N'-гексаметилен-бис[(мета-бромфенокси)-карбамат](б), N,N'-гексаметилен-бис[(пара-бромфенокси)карбамата] и N,N'-гексаметилен-бис[(орто-фторфенокси)-карбамата] (d)

Таблица 5

Квантово-химические расчеты применяемых соединений

Соединения	Общая энергия ккал/мол	Энергия образования ккал/мол	Теплота образования ккал/мол	Энергия электрона, эВ	Ядерная энергия, ккал/мол	Дипольный момент (Д)
Синтезированные соединения						
N,N'-гексаметилен бис[(2-бромфенокси) карбамат]	- 99799.1	-4990.8	-28.157	- 690500. 8	590701	1.293
N,N'- гексаметилен бис[(3-бромфенокси) карбамат]	- 99803.4	- 4995.07	-32.428	- 676108. 72	576305	1.796
N,N'- гексаметилен бис[(4-бромфенокси) карбамат]	- 121435, 5	- 5187.11	-105.35	-789609	668174	2.222
N,N'- гексаметилен бис[(2- фторфенокси) карбамат]	- 121434, 7	- 5212.02	-145.964	-835904	708450	2.266
N,N'- гексаметилен бис[(3- йодфенокси) карбамат]	- 121157, 6	- 5161.33 4	-82.0164	-791606	670448	2.524

Математическое моделирование результатов процесса синтеза производных гексаметилендиизоцианата. Результаты процессов синтеза N,N'-гексаметилен-бис[(2-бромфенокси)-карбамат], N,N'-гексаметилен-бис[(3-бромфенокси)-карбамат], N,N'-гексаметилен-бис[(4-бромфенокси)-карбамат]карбамат, N,N'-гексаметиленбис[(2-фторфенокси)-карбамат] и N,N'-гексаметиленбис[(3-йодфенокси)-карбамат] из галогенпроизводных гексаметилендиизоцианата и фенола моделировали в программе MapleSoft-2018. Использовались уравнения наименьших квадратов для состояния зависимости первоначально полученных результатов для проведения процесса (табл. 6).

Таблица 6

x	x_1	x_2	x_3	...	x_{n-1}	x_n
y	y_1	y_2	y_3	...	y_{n-1}	y_n

Моделирование синтеза N,N'-гексаметилен-бис[(галофенокси)-карбамата] на

основе гексаметилендиизоцианата проводили в 2 стадии:

1. По результатам, полученным первоначально, был определен вид зависимости.

2. На этом этапе был выбран коэффициент зависимости в функции $Y = f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)$ и получена эта зависимость через a_i в первой функции.

На основании выхода продукта и средней скорости реакции была создана иконограмма результатов с помощью программы Maple-2018 (рис. 2).

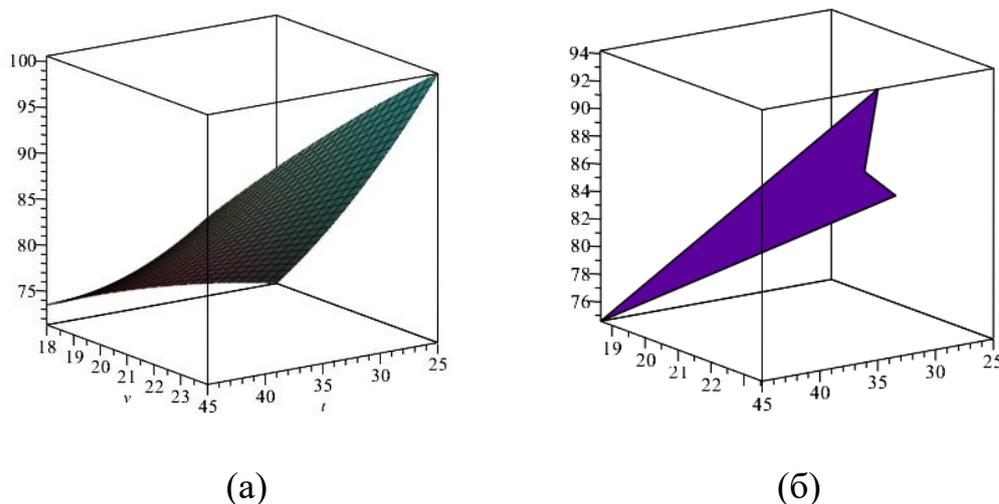


Рисунок 2. Результаты и иконограммы, полученные при математическом моделировании влияния температуры и времени реакции на выход N,N'-гексаметилен-бис[(галофенокси)-карбаматов]

Результаты полученных экспериментов показали, что опыты проведены с точностью 95-97%, по результатам математического моделирования по выходу продукта и скорости реакции.

В результате анализа кинетических параметров синтеза полученных веществ, математического моделирования на основе средней скорости реакции, анализа графика аналитических функций и диаграммы кинетических параметров процесса показали, что продолжительность реакции составляет 4 часа при температуре 35°C синтезированы N,N'-гексаметиленбис[(2-бромфенокси)-карбамат] 92,6, N,N'-гексаметиленбис[(3-бромфенокси)-карбамат] 90,6, N,N'-гексаметилен-бис[(4-бромфенокси)-карбамат] 94,2, N,N'-гексаметилен-бис[(2-фторфенокси)-карбамат] 86,4 и N,N'-гексаметилен-бис[(3-йодфенокси)-карбамат] с выходом 89,2%.

Технология производства N,N'-гексаметилен-бис[(2-бромфенокси)-карбамата]. На основе гексаметилендиизоцианата и 2-бромфенола проведена реакция при атмосферном давлении, в присутствии органического растворителя ДМФА и триэтиламинового катализатора и разработана технология получения синтезированных N,N'-гексаметилен-бис[(2-бромфенокси) - карбаматов] (рис. 3).

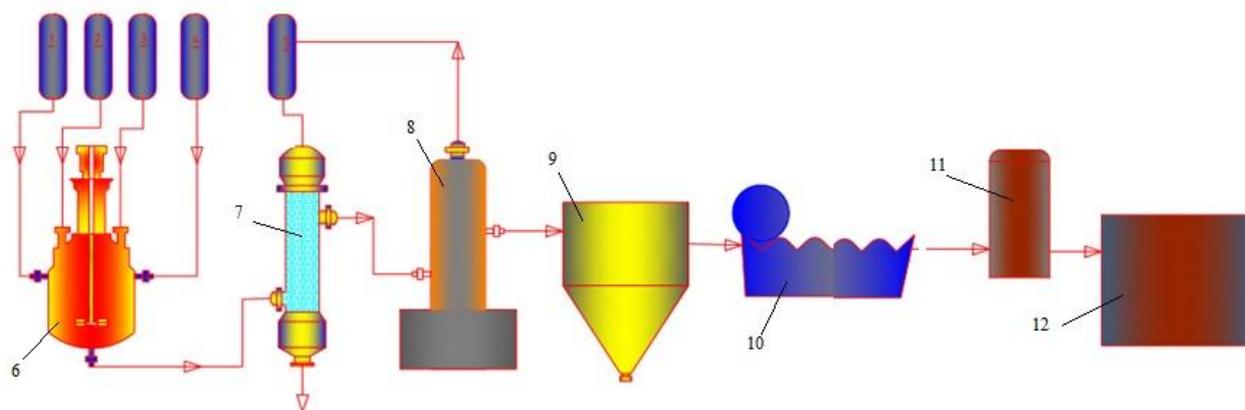


Рисунок 3. Технология производства N,N'-гексаметилен-бис[(2-бромфенокси)-карбамата].

1, 2, 3, 4, 5 емкости для исходных материалов: 6-реактор, 7-экстракционная колонна, 8-перегонная колонна, 9-сушилка, 10-элеватор, 11-вибросито, 12-фасовочный цех.

Реакцию проводят в течение 4-5 часов в реакторе (6) при атмосферном давлении, при температуре 30-450°С с мешалкой. Реакционную смесь (7) переносят в экстракционную колонну, где полученный N,N'-гексаметилен-бис[(2-бромфенокси)-карбамат] отделяют от смеси с помощью диэтилового эфира. Растворенный в растворителе продукт (8) отделяют от растворителя в отпарной колонне, и отделенный диэтиловый эфир рециркулируют. Из приводной колонны N,N'-гексаметилен-бис[(2-бромфенокси)-карбамат] (9) поступает в сушилку, где продукт сушится. Готовый продукт (10) проходит через элеватор (11) на вибросито и направляется в фасовочный цех (12).

- процесс проводили при атмосферном давлении;
- общая продолжительность технологического процесса 4-5 часов;
- на процесс высыхания требуется 2 часа;
- температура в реакторе 40 оС, процессы экстракции и сушки проводились при комнатной температуре.
- подача катализаторов, растворителей и исходных материалов в реактор и температура регулируются автоматически.

N,N'-гексаметилен-бис[(2-бромфенокси)-карбамат] не образует дополнительных газов и твердых отходов в ходе технологического процесса. Созданный нами безотходный технологический метод экстракции предназначен для получения продуктов с простым, легким, экологически чистым и высоким выходом, без дополнительных или дополнительных затрат. Сравнение этого технологического процесса с другими технологическими процессами органического синтеза, показал большое преимущество в области органического синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено безотходное образование нового N,N'-гексаметилен-бис[(галогенид-фенокси)-карбамата] на основе гексаметилендиизоцианата и фенолгалогенидов при комнатной температуре.

2. Предложены оптимальные условия проведения процесса путем изучения влияния природы и количества катализатора, органических растворителей, температуры, продолжительности реакции на процесс синтеза N,N'-гексаметилен-бис[(галогенид-фенокси)-карбамата]. .

3. Исследован энергоэффективный способ получения N,N'-гексаметиленбис[(галогенид-фенокси)-карбамата] с высоким выходом.

4. Впервые был рекомендован метод синтеза биологически активных веществ на основе N,N'-диметаллирования, N,N'-диалкилирования, N,N'-динитрозирования и N,N'-дихлорирования полученных производных N,N'-гексаметилен-бис[(галогенид-фенокси)-карбамата].

5. Предложен возможный механизм взаимодействия гексаметилендиизоцианата с фенолгалогенидами, а современными физико-химическими методами исследования (ИК, ^1H -, ^{13}C - анализировали методами ЯМР и хромато-масс-спектрологии).

6. Рекомендована экологически чистая, ресурсосберегающая и безотходная технология производства N,N'-гексаметилен-бис[(галогенид-фенокси)-карбаматов].

7. Проведено математическое моделирование процесса S_N полученных бискарбаматных соединений с помощью компьютерных программ Maple-2018, проведены квантово-химические расчеты молекулы соединения и установлено, что изоцианатная группа в молекуле имеет высокую электронную плотность, а азот и углерод в ней являются реакционным центром, позволяющую протекать процессу S_N .

8. Полученные N,N'-гексаметилен-бис[(2-бромфенокси)-карбамат] и N,N'-гексаметилен-бис[(4-бромфенокси)-карбамат] были выбраны среди производных из-за их высокой активности и рекомендованы в качестве биостимуляторов.

**ONE SCIENTIFIC COUNCIL ON THE BASIS OF THE SCIENTIFIC
COUNCIL DSc.03/30.12.2019.T.04.01.AT ON AWARDING SCIENTIFIC DE-
GREES AT THE TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

KHOLIKULOV BUNYOD NOSIRDIN UGLI

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF N,N'-HEXAMETHYLENEBIS[(O-,M-,P-
HALOPHENYL)CARBAMATES]**

02.00.14 - Technology of organical compounds and materials on their base

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
BY CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent- 2023

The theme of dissertation Doctor of Philosophy (PhD) was registered by Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number of B2022.2.PHI/K519

The dissertation has been carried out at the Tashkent Chemical Technological Institute.
The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian and English (resume)) is available on line www.tkti.uz and on the website of information-educational portal «ZiyoNet» www.ziyo.net

Scientific supervisor: **Maksumov Abduhamid Gajurovich**
doctor of chemical sciences, professor

Official opponents: **Mukhiddinov Bakhodir Fakhriddinovich**
doctor of chemical sciences, professor

Turgunov Erkhan
doctor of chemical sciences, professor

Leading organization: Tashkent State Technical University
named after Islam Karimov

Defence of the dissertation will take place on 27 05 2023 at the meeting of Scientific council DSc.03/30.12.2019.T.04.01. at Tashkent Chemical Technological Institute. (Address: Navoi str., 32 Tashkent, 100011, Tel.: +998-71-244-79-20, Fax: +998-71-244-79-17; e-mail: inf@tkti.edu.uz. Conference hall of the Tashkent Chemical Technological Institute).

The dissertation has been registered at the Information Resource Centre of the Tashkent Chemical Technological Institute under № 407 address: Navoi str., 32 Tashkent, 100011, Administrative Building of the Tashkent Chemical Technological Institute, Tel.: +998-71-244-79-20)

The abstract of the dissertation has been distributed on 25 04 2023
Protocol at the register № 398 dated 25 04 2023



[Handwritten signatures of S.M. Turobjonov, H.E. Qodirov, and G.R. Rakhmonberdiyev]

S.M. Turobjonov
Chairman of scientific Council for the Award of the scientific Degrees.
Doctor of Technical Sciences, Professor

H.E. Qodirov
Scientific Secretary of the Scientific Council for the Award of the scientific Degrees.
Doctor of Technical Sciences, Professor

G.R. Rakhmonberdiyev
Chairman of the Scientific Seminar at the Scientific Council for the Award of the scientific Degrees.
doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is the synthesis and chemical transformation of new derivatives of bis-phenoxy carbamates based on hexamethylene diisocyanate and phenol halides, determining their physicochemical properties, as well as biological activity. It consists in carrying out the synthesis and chemical transformation of new derivatives of bis-phenoxy carbamates based on hexamethylene diisocyanate and phenol halides, determining their physico-chemical properties, as well as their biological activity.

The object of research work is hexamethylene diisocyanate, 2-bromophenol, 3-bromophenol, 4-bromophenol, 2-fluorophenol, 3-iodophenol are selected as catalysts and solvents.

The scientific novelty of the research is as follows:

new derivatives of bis-carbamates were obtained based on the reaction of hexamethylene diisocyanate with phenol halogen derivatives;

reaction conditions, reaction methods for the nucleophilic combination of hexamethylene diisocyanate and phenol halides were created;

it was found that in the reactions of chlorination, nitrosation and benzylation of N,N'-hexamethylene-bis[(halophenoxy)-carbamate] the reaction proceeds easily and with high efficiency in this group, since the "H" in the NH group is active;

it was determined that among the halogen derivatives of hexamethylene diisocyanate and phenol, N,N'-hexamethylene-bis[(ortho-bromophenoxy)-carbamate], N,N'-hexamethylene-bis[(para-bromophenoxy)-carbamate] have biological activity.

Implementation of the research results. Based on the scientific results obtained on effective synthesis methods and modifications of bis-phenoxy carbamates and their derivatives:

a technology for the production of N,N'-hexamethylene-bis[(ortho-bromophenoxy)-carbamate] and N,N'-hexamethylene-bis[(para-bromophenoxy)-carbamate] was introduced at "Elektrokimyozavod" JSC. (Certificate of JSC JV Elektrokimyozavod dated August 25, 2022 № 186). As a result, it was possible to obtain a new effective drug that enhances the growth of roots and stems of plants;

the drug N,N'-hexamethylene-bis[(ortho-bromophenoxy)-carbamate] and N,N'-hexamethylene-bis[(para-bromophenoxy)-carbamate] was introduced into practice in the fields of the farm Abduyasın Yashil Boglari ", Kattakurgan district of Samarkand region (Certificate of JSC JV Elektrokimyozavod dated August 25, 2022 № 186). As a result, a 0.001% solution of preparations made it possible to increase the growth of the cotton stem by 139.6%, the growth of the root by 156.3% and the yield of cotton by 4.5 q compared with the control.

Structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of introduction, four chapters, conclusions, list of references and appendices. The volume of dissertation is 116 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Kholikulov B.N., Makhsumov A. G., Umrzokov A. T., Ziyadullayev A.E. Syntheses and technology of 2-bromo-substituted bis-carbamate derivatives, properties and their application//Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. No. 3–4 2022. March– April. p. 100-110.

2. Махсумов А.Г., Холикулов Б.Н., Холикова С.Дж. Синтез супербиостимулятора на основе производных бис-[(4-бромфеноксид)-карбамата], свойства и применение// UNIVERSUM. Научный журнал Moskva 2020. V. 10(76). с 50-55.

3. Б.Н. Холикулов, А.Г. Махсумов, А.Э. Зиядуллаев, К.Х. Нигматова. N,N'-гексаметилен бис [(3- бром феноксид) -карбамат] синтезининг чиқиндисиз усулини ишлаб чиқиш//КОМПОЗИТСИОН МАТЕРИАЛЛАР. Илмий-техникaviy va amaliy jurnali. №4/2022. Ташкент – 2022. b. 195-196.

4. B.N. Xoliqulov., A.G'. Makhsumov., A.Umrzoqov., D.A.Xandamov., G'.M.Ochilov. Synthesis of a super biostimulator of bis-4-bromphenoxycarbamate derivatives, technology of properties and their application// НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК. Кокандский ГПИ. 2 (6)-2022. Mart. с. 48-59.

5. Холикулов Б.Н. Synthesis of bis-carbamate derivatives based on hexamethylene isocyanate and 2-bromophenol. // ЎЗМУ ХАБАРЛАРИ, Тошкент-2022, [3/2/1]. с. 438-441.

II бўлим (часть II; part II)

6. Xoliqulov B.N., Makhsumov A.G'. Строения N,N'-гексаметилен бис[(2-бромфеноксид)-карбамата] и его механизм образования// Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины. Материалы VII-международной научно-практической конференции Андижан, 18-19 сентября 2020 года. с. 164-166.

7. Xoliqulov B.N., Makhsumov A.G., Валеева Н.Г. Синтез и свойства N,N'-добензил- N,N'-гексаметилен бис-[(2-бромфеноксид)-карбамата]// Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины. Материалы VII-международной научно-практической конференции. Андижан, 18-19 сентября 2020 года. с. 175-176.

8. Xoliqulov B.N., Makhsumov A.G'. Получение N,N'-дихлор N,N'-гексаметилен бис-[(2-бромфеноксид)-карбамата]и его физико-химические свойства// Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины. Материалы VII-международной научно-практической конференции Андижан, 18-19 сентября 2020 года. с. 183-184.

9. Xoliqulov B.N., Makhsumov A.G'. Селективный синтез N,N'-гексаметилен бис [(2-бромфеноксид)-карбамата]// Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины. Материалы VII-международной научно-практической конференции Андижан, 18-19 сентября 2020 года. с. 240-241.

10. Xoliqulov V.N., Махсумов А.Г., Хайдаров К.Х., Рахимов И.Ф. Получение N,N'-динитрозо- N,N'-гексаметилен бис-[2-бромфенокси)-карбамата]и его свойства// Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины. Материалы VII-международной научно-практической конференции Андижан, 18-19 сентября 2020 года. с. 245-247.

11. Xoliqulov V.N., Махсумов А.Г., Тиллашайхов М.С., Валеева Н.Г. Безотходный метод получения N,N'-гексаметилен бис-[(4-бромфенокси) -карбамата]// Кимёнинг долзарб муаммолари. мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. Тошкент. ЎзМУ 2021 йил 4-5 февраль. 255-256.

12. Xoliqulov V.N., Махсумов А.Г., Шапатов Ф.У. Получение N,N'-динитрозо- N,N'-гексаметилен бис-[4-бромфенокси)-карбамата] и его спектральный анализ// Кимёнинг долзарб муаммолари. мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. Тошкент. ЎзМУ 2021 йил 4-5 февраль. 2021. 265.

13. Xoliqulov V.N., Карамудинов Е.П., Махсумов А.Г. Классификация N,N'-гексаметилен бис-[(2-бромфенокси)-карбамата] и его механизм образования// Товарлар кимёси ҳамда халқ таботати муаммолари ва истикболлари. Мавзусидаги VIII- республика илмий-амалий конференция материаллари. 2021 йил 15-16 сентябрь Андижон. с. 46-48.

14. Xoliqulov V.N., Махсумов А.Г., Миркомиллов Ш.М. Способ получения N,N'-гексаметилен бис [(2-бромфенокси) -карбамат] и его физико-химические свойства// Табиий фанлар соҳасидаги долзарб муаммолар ва инновацион технологиялар. Мавзусидаги халқаро илмий-амалий on-line анжумани 2020йил 20-21ноябрь Тошкент. с. 167-170.

15. V.N. Xoliqulov., А.Г. Махсумов., К.К. Барноев., С.Т. Саидбакасов. Физико-химические характеристики n,n'-динитрозо- N,N'-гексаметилен бис-[2-бромфенокси)-карбамата]// Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари. мавзусидаги Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжумани Тўплами Бухоро, 2020 йил 4-5 декабрь 330-331.

Автореферат «Kimyo va kimyo texnologiyasi» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилди.

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи: 3. Адади 100. Буюртма № 49/21.

Гувоҳнома № 10-3719
«Тошкент кимё технология институти» босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй

