

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

Қўлёзма ҳуқуқида

УДК: 547.369+302

ХАТАМОВА МУХАББАТ САТТАРОВНА

**ГЕКСАМЕТИЛЕН БИС-[(АЛКИЛ)-КАРБАМАТ] ҲОСИЛАЛАРИНИ
СИНТЕЗИ ВА УЛАРНИНГ ОЛИНИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

05.17.04 –Оғир (ёки асосий) органик синтез маҳсулотлари технологияси

**Кимё фанлари номзоди илмий даражасини
олиш учун ёзилган диссертация**

Илмий раҳбар:
Ўзбекистон Республикасида хизмат
кўрсатган ихтирочи, кимё фанлари
доктори, профессор А.Ғ. Махсумов

Тошкент – 2008

МУНДАРИЖА

КИРИШ -----	4
1-БОБ. АДАБИЁТЛАР ТАҲЛИЛИ	
1.1. Изоцианатларни фаол водород тутган бирикмалар билан реакциялари---	9
1.2. Диизоцианатларнинг реакцион қобилиятлари-----	13
1.3. Биринчи боб умумий хулосалар-----	30
2-БОБ. НАТИЖАЛАР МУҲОКАМАСИ	
ГЕКСАМЕТИЛЕН БИС-[(АЛКИЛ)-КАРБАМАТЛАР]НИНГ ҲОСИЛАЛАРИНИ	
ЧИҚИНДИСИЗ ОЛИШ УСУЛЛАРИ	
2.1. Гексаметилендиизоцианатларни бирламчи, иккиламчи, учламчи алифатик спиртлар (C ₁ -C ₁₄) билан реакциялари -----	31
2.2. Гексаметилен бис-(алкил)-карбаматлар] ҳосилаларини ҳосил бўлиш реакциясига таъсир этувчи омиллар-----	37
2.3. ГЕКСАМЕТИЛЕН БИС-(АЛКИЛ)-КАРБАМАТЛАР] АСОСИДА ЯНГИ	
БИРИКМАЛАРНИНГ СИНТЕЗИ	
2.3. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N'-динитрозо ҳосилаларини олиниши-----	42
2.4. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N'-динатрийли ҳосилаларини олиниши-----	46
2.5. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар] ҳосилаларини алкиллаш---	48
2.5.1. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар] ни N,N'-диалкилли ҳосилаларини олиниши-----	49
2.6. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N'-дихлорли ҳосилаларини олиниши-----	51
2.7. Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни ишлаб чиқариш технологияси-----	53
2.7.1. Тайёр маҳсулотлар тавсифи-----	56
2.7.2. Кимёвий жараённинг механизми-----	58

2.7.3. Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни ишлаб чиқаришни технологик жараёнининг баёни-----	61
2.7.4. Моддий қирим-чиқим якуни-----	61
2.7.5. Технологик жараёнлар ва аппаратларнинг математик баёни-----	62
2.8. Синтез қилинган бирикмаларнинг аграр саноатидаги ўстирувчанлик фаоллиги-----	65
2.9. Иккинчи боб юзасидан умумий хулосалар-----	70
3- БОБ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛ (АМАЛИЙ) ҚИСМ	
3.1. Синтез қилинган бирикмаларнинг тузилишини ўрганиш учун ишлатиладиган реактивлар -----	71
3.2. Гексаметилендиизоцианатни алифатик спиртлар C_1-C_{14} билан ўзаро реакциялари-----	72
3.3. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]нинг кимёвий хоссалари-----	76
3.3.1. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N' -динитрозолаш-----	79
3.3.2. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N' -динатрийлаш-----	84
3.3.3. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N' -диалкиллаш-----	88
3.3.4. Гексаметилен бис -[(алкил)-карбаматлар]ни N,N' -дихлорлаш-----	91
ХУЛОСА -----	97
Фойдаланилган адабиётлар рўйхати-----	99
Иловалар-----	110

К И Р И Ш

Мавзунинг долзарблиги. Ҳозирги кунда халқ хўжалигининг биофаол моддаларга бўлган эҳтиёжини қондириш ва янги бирикмалар излаш, уларни олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва амалиётга татбиқ этиш кимё фанининг олдида турган долзарб вазифалардан ҳисобланади.

Шу нуқтаи-назардан, карбамат ва бис-карбаматларнинг ҳосилалари турли хил биологик ва фармакологик фаолликка эга бўлган моддалар сифатида шубҳасиз қизиқиш уйғотади. Бу бирикмалардан техникада, резиналарни вулканлашда, тезлатувчи моддалар сифатида, сурков мойлари олишда, полимерларни ишлаб чиқаришда, коррозияни секинлаштирувчи ингибиторлар сифатида фойдаланилмоқда. Шунингдек, улардан қишлоқ хўжалигида пестицидлар, гербицидлар, фунгицидлар, инсектицидлар, нематоцидлар, акарацидлар, бактерицидлар, ўсишни тезлаштирувчилар сифатида ҳам фойдаланилмоқда.

Шу сабабдан, диизоцианатларни алифатик спиртлар билан реакцияси асосида янги биофаол моддаларни синтез қилиш, уларни олишни зарарсиз ва чиқиндисиз технологиясини яратиш, ҳамда олинган моддалар орасидан биостимуляторларни излаш ва амалиётга татбиқ этиш муҳим аҳамиятга эга.

Тадқиқот мақсади.

- аввал маълум бўлмаган бис-карбаматларнинг ҳосилаларини олиш ва уларни ишлаб чиқаришнинг зарарсиз, чиқиндисиз технологиясини яратиш;
- биринчи марта синтез қилинган бис-карбаматларнинг ҳосилаларини тузилишини ва кимёвий хоссаларини ўрганиш;
- янги синтез қилинган бирикмалар орасидан ўсимликни ўсишини тезлаштирувчи моддаларни излаш.

Тадқиқот вазифалари.

1. Гексаметилендиизоцианат билан бирламчи иккиламчи ва учламчи алифатик спиртларнинг реакциялари асосида бис-карбаматларни янги ҳосилаларини синтез қилиш ва ушбу жараённи реакцияни давомийлигига, ҳарорат ва эритувчининг табиатига боғлиқлигини ўрганиб, оптимал шароитларни топиш;
2. Янги бис-карбаматларни олинишини реакцияга киришаётган алифатик спиртларни тузилишига ва уларни реакцион қобилиятига боғлиқлигини ўрганиш;
3. Олинган гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар] асосида уларни N,N'-динитрозолаш, N,N'-диметаллаш, N,N'-диалкиллаш, N,N'-дихлорлаш реакцияларини ўрганиш;
4. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]нинг ҳосилаларини олишни чиқиндисиз технологияларини ишлаб чиқиш;
5. Синтез қилинган гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар] ҳосилалари орасидан юқори фаолликка эга бўлган биостимуляторларни излаб, улардан кишлоқ хўжалигида фойдаланиш учун тавсия этиш.

Тадқиқот объекти ва предмети. Тадқиқот объекти гексаметилендиизоцианат, предмети сифатида бирламчи, иккиламчи ва учламчи алифатик спиртлар, шунингдек натрий нитрит, натрий метилат, алкил галогенид (метил йодид), кальций гипохлорид ва бошқалар ишлатилди.

Тадқиқот методлари. Органик синтез, хроматографик анализ, ИҚ- ва ПМР-спектроскопик усул, классик кимёвий реакциялари.

Ҳимояга олиб чиқилаётган асосий ҳолатлар:

1. Гексаметилендиизоцианат билан бирламчи, иккиламчи ва учламчи алифатик спиртларни реакцияга киришиш шароитларини реакцияни давомийлигига, ҳарорат ва эритувчининг табиатига боғлиқлиги ўрганилди ва уларни олишни оптимал шароитлари топилди;

2. Олинган гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N'-динитрозо-, N,N'-диметалл-, N,N'-диалкил ва N,N'-дихлорли янги ҳосилаларини олинди;
3. Олиб борилган изланишлар натижасида гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]дан 70 та янги модда синтез қилинди ва уларни тузилишини замонавий физик-кимёвий усуллари аниқланди;
4. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни олишни юқори унумли зарарсиз ва чиқиндисиз технологияси яратилди;
5. Синтез қилинган моддалар орасида юқори самарали қишлоқ хўжалигида ишлатиш учун биостимуляторлар топилди ва амалиётда ишлатиш учун тавсия берилди.

Илмий янгилиги. Биринчи марта гексаметилендиизоцианат билан бирламчи, иккиламчи, учламчи алифатик спиртларнинг реакцияси асосида бис-карбаматларни янги ҳосилалари синтез қилинди ва ушбу реакцияни олиб боришнинг оптимал шароитлари топилди ва айрим алифатик спиртларни нуклеофиль бирикиш реакцияларига реакцион қонуниятлари аниқланди.

Биринчи марта чиқиндисиз технология бўйича гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]нинг синтези амалга оширилди ва уларнинг кимёвий хоссалари ўрганилди. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N'-динитрозолаш, диметаллаш, диалкиллаш ва дихлорлаш реакциялари ўрганилди ва бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N-H гуруҳидаги водород атомларининг анча ҳаракатчанлиги туфайли "H" атомлари енгил ва осон NaNO_2 , CH_3ONa , CH_3I , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ лар билан реакцияга киришиб, тегишли динитрозо-, динатрий-, диалкил- ва дихлорли ҳосилалари асосида ҳосил бўлиши кўрсатилди. Натижада гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]дан 70 та янги модда синтез қилинди ва уларни замонавий тузилишини физик-кимёвий усуллари аниқланди.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

-гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни олишнинг реакциясини давомийлиги ўрганилиб, оптимал шароити топилди;

-гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни саноат ишлаб чиқариш технологияси яратилди ва уларни олиш учун тажриба қурилмаси яратилиб, тажриба намуналари олинди;

-синтез қилинган моддалардан айримларининг биостимуляторлик хоссалари ўрганилди. Биостимуляторлик фаолиятига эга бўлган ХМ-1 (гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]) препарати танлаб олинди ва амалиётга тадбиқ этилди;

-гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни олишни юқори унумли зарарсиз ва чиқиндисиз технологияси яратилди.

-Ўзбекистон Республикаси давлат патент идорасига «Бис-карбамат ҳосилалари техник ўсимликларини авжлантирувчи фаоллиги» мавзусидаги (19.01.2007й.) № 1AP20070026- рақамли талабнома берилди ва ижобий қарор олинди.

Натижаларнинг амалиётга жорий қилиниши. Бис-карбаматларнинг синтез қилиш усули методик қўлланма сифатида нашр қилиниб, Навоий давлат педагогика институти кимё кафедрасининг ўқув жараёнига жорий қилинди.

ХМ-1 ва ХМ-2 биостимулятори Қашқадарё вилоятининг Касби туманидаги «С.Агзамова» фермер хўжалигидаги 24669 га пахта даласида синовдан ўтказилди. Пахта ҳосилдорлигини 4,5 ц/га оширганлиги кўрсатилди. ХМ-1 ва ХМ-2 препарати бўйича керакли ҳужжатлар ЎзР Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги кимёлаштириш ва ўсимликларни ҳимоя қилиш воситалари давлат комиссиясига топшириш учун тайёрлаб қўйилди.

Ишнинг муҳокама қилинганлиги. Диссертация Навоий давлат педагогика институти кимё ва экология ҳамда Навоий давлат кончилик институти кимё ва кимё технологияси кафедраларининг қўшма йиғилишида,

Ўзбекистон кимё-фармацевтика илмий-тадқиқот институтининг лабораториялараро йиғилишида ва Тошкент кимё-технология институтининг бирлашган илмий семинарида муҳокамадан ўтган. Ушбу ишнинг айрим қисмлари Республика илмий-техника конференцияларида (Термиз-2005, Тошкент-2005), Республика илмий-амалий анжуманларида (Андижон-2005, Навоий-2006), халқаро илмий-техникавий анжуманларида (Karshi-2005, Тошкент-2006, Москва-2007) маъруза қилинди.

Натижаларнинг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 16та иш чоп этилган, шу жумладан, 3та мақола журналларда, 1та Ўзбекистон Республикаси патент идорасининг қарори, 12та турли хил конференциялардаги маърузалар матнлари.

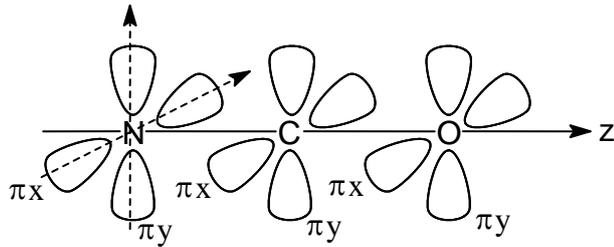
Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация 110 бетда ёзилган бўлиб, унинг таркиби кириш, адабиётлар шарҳи, изланиш натижалари, экспериментал қисм, хулосалар, адабиётлар рўйхати ва иловалардан ташкил топган бўлиб 3 бобдан иборат.

1-БОБ. АДАБИЁТЛАР ТАҲЛИЛИ

1. 1. Изоцианатларни фаол водород тутган бирикмалар билан реакциялари

Моно- ва диизоцианатлар юқори реакцион қобилиятга эга бўлган моддалар бўлиб, улар ҳам назарий, ҳам амалий жиҳатдан катта қизиқиш уйғотадиган турли хил бирикмаларни олиш учун қўлланилади. Изоцианатларни бундай аҳамиятга эга бўлиши, изоцианатларни спиртлар билан таъсири маҳсулоти бўлган мочевина ҳосилаларини олишда янада ошириш мумкин. Биз изоцианатларни кимёвий хоссаларини ўрганишдан аввал, $-N=C=O$ –гуруҳларини тузилишига ва изоцианат молекулаларида электрон булутларини стратегик ҳамда динамик ҳолатда ҳам тақсимланишига тўхталиб ўтишни зарур деб топдик, чунки айнан шу омиллар кўпинча изоцианатлар киришадиган реакцияларни табиатини аниқлайди.

Изоцианат гуруҳлари – бу атомларни чизиқли жойлашган (кўмилятив) системадир. Шунинг учун унда π -орбиталларни иккита ортоганал системаси π_x ва π_y – орбиталларни ажратиш мумкин. Бунда, ҳақиқий гибридланиши номаълум бўлган азотнинг ($\pi_{x,p}$) тақсимланмаган электрон жуфттини алоҳида таъкидлаш керак бўлади. Энергия бўйича орбиталларни бўлиниши оқибатида, шу орбиталдаги электронларни π - системадаги электронлар билан таъсирлашуви, локаллашган σ -таркиб электронларникига нисбатан сезиларли даражада катта бўлиши керак. Бундай π, π - туташувни борлиги $O=C=N-R$, $N=C=O$ ва $-N=C=O$ молекулаларида $-N=C$ боғининг қисқарган узунликка эга эканлигини кўрсатади. Шунинг учун ҳам изоцианатларда орбитални худди π - орбитал каби қарайдиган модел қўлланилади (1- расм).



1-расм. Изоцианатлар молекуласидаги электрон булутларни тақсимланиши

NCO – гуруҳининг реакция қобилияти унинг электрон тuzилиши билан аниқланади. Бизни $-N=C$ ва $>C=O$ боғларининг нисбий реакция қобилияти масаласи қизиқтирганлиги сабабли, индекс сифатида $-N=C$ ва $>C=O$ боғлар тартибини реакция қобилиятини ва N, C ва O атомларини тўлиқ π -электрон зарядларидан фойдаланиш мақсадга мувофиқ бўлади. Айнан шу омиллар, бириктиш реакцияларида боғнинг реакция қобилиятини аниқлайди [1,2].

NCO-гуруҳининг электрон тuzилиши тўғрисидаги баъзи маълумотлар [3,4] ишлардан олинган бўлиб, метил-, фенил-изоцианатлардаги π -электронлар зичлигини тақсимланишини ҳисоблаш натижалари Паризер Парра-Попло яқинлашишидаги ўзаро мувофиқлаштирилган майдон методи (усулида) бажарилган.

Фосфор ва галоид атомлари тутган баъзи изоцианатларни электрон тuzилиши тўғрисида Хюккелни кучайтирилган усули бўйича олинган маълумотлар ҳам мавжуд. Бу тадқиқотларнинг натижалари шуни кўрсатадики, кўпинча, NCO- гуруҳидаги углерод атомлари катта мусбат зарядга эга, бу ҳолат эса изоцианатларни нуклеофиль реагентларга бириктиш қобилиятини аниқлайди:



Бироқ, манфий зарядли изоцианат гуруҳидаги азотли кислородга нисбатан тўпланиши тўғрисидаги аниқ фикрлар йўқ.

Паризер Парра-Попло яқинлашишидаги ўзаро мувофиқлашган майдон усули [3] бўйича $\text{CH}_3\text{-N=C=O}$ ва $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=C=O}$ молекулаларидаги назарий ҳисоблашлар, бу изоцианатлар молекуласидаги электрон булутларни тақсимланиши қуйидаги кўринишни беради (1-жадвал).

Ҳисоблаш маълумотларидан кўринадик, олдин қайд қилинганидек, иккала молекуладаги углерод атомларида ҳам катта мусбат заряд бўлади. Бунга зид (тескари) қарашлар дипол моменти [5] тўғрисидаги маълумотлар асосида қилинган хулосалар, манфий зарядни азотда йиғилиши, 1-жадвалда берилган назарий ҳисоблашлар натижалари, муаллифларнинг [4] анча кейинроқ ҳисоблаш маълумотларидир. Булар электрон зичлиги кислородда изоцианатларни нуклеофил реагентлар билан реакциясида бирикиш статистик ҳолатдаги изоцианат гуруҳидаги -N=C< боғи бўйича эмас, балки >C=O бўйича бориши керак.

Сўнги вақтларда қилинган бир қатор ишларни кўрсатишича, Хюккелни кучайтирилган усулида изоцианатларни нуклеофилли бирикмалар билан реакциялардаги бир қатор оралик комплексларини электрон тузилишларини ҳисоблашлари текширилди [6].

1-жадвал

Молекулалардаги атомлар зарядларини ҳисобланган қийматлари

изоцианатлар	N_y	C_y	O_y	N_x	C_x	O_x	N	C	O
$\text{CH}_3\text{N=C=O}$	0,132	0,365	0,497	0,369	0,162	-0,207	-0,257	0,527	0,29
Ph-N=C=O	0,123	0,397	0,510	0,327	0,099	-0,240	0,240	0,465	-0,270

Ҳисоблашларнинг кўрсатишича, реакция давомида >C=O боғига нисбатан -N=C< боғида катта кучсизланишлар орқали амалга ошади. Электронларни жойлашишини ўзгариши -N=C< боғида >C=O боғига нисбатан юқори. Таъсирлашувчи заррачалар яқинлашганда азот атомидаги манфий заряд >C=O гуруҳидаги кислород атомига нисбатан анча кескин

ортади. Бу омил шуни кўрсатадики, $-N=C$ боғининг қутбланувчанлиги $>C=O$ боғига нисбатан катта ва айнан $-N=C<$ боғи нуклеофиль реагентлар билан $-N=C=O$ гуруҳига ҳужум қилинганда осонлик билан узилиши кераклигини таъкидлайди.

Шундай қилиб, квант-кимёвий ҳисоблашлар натижасидан шу нарса кўринадики, $-N=C=O$ гуруҳидаги углерод атомининг катта мусбат заряди ҳисобига изоцианат гуруҳи электрофиллиги устун бўлган мураккаб электрофиль-нуклеофилли тузилишга эга бўлади. Демак, изоцианатлар учун нуклеофиль реагентларга бирикиш реакциялари янада характерли бўлиши керак. Аммо баъзи ҳолларда изоцианат гуруҳи ўзини худди галоген сифатида тутати ва бошқа атом ёки атомлар гуруҳига алмашиниши мумкин [7].

Изоцианат гуруҳларини фаоллигига $-N=C=O$ молекуласидаги R-радикаллар тузилиши катта таъсир кўрсатади. Экспериментал маълумотлар асосида шундай хулоса қилиш мумкинки, электрон-акцепторли ўринбосарлар нуклеофиль реагентга бирикиш реакцияларида изоцианатларни реакция қобилиятларини оширади, электронларникини эса камайтиради.

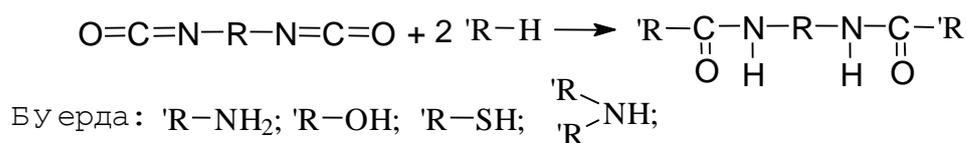
Бир қатор муаллифлар, бу қонуният $-NCO$ гуруҳидаги углеродни мусбат зарядни тегишлича ортиши ва камайиши билан тушунтириш мумкин деб ҳисоблайдилар. Масалан, С.Г. Энтелис билан ходимлари томонидан [8] кўрсатилишича, арилизоцианатлардаги алмашиниш ҳолатларида углерод атомидаги заряднинг зичлиги ўринбосарнинг S-константаси билан тўғрилаб турилади. Ядрога электрон акцепторли ўринбосарлар киритилганда, бу атомда мусбат заряд улушини ошиши, ядрога электрон донор-ўринбосарлар киритилганда эса атомда мусбат заряд улушини камайиши, ўринбосарлар ўзгаришида арилизоцианатларни реакция қобилиятини ўзгаришига олиб келади. $-N=C=O$ углерод атомидаги электрон зичлиги танқислигини ортиши нуклеофиль реагентни (CH_3OH) изоцианатларга бирикишини тезлик константасини ошишига олиб келади. Бироқ, бир қатор ишларда изоцианат гуруҳлари учун статистик ҳолатда қаттиқ тузилишини қабул қилади.

Квант-химёвий ҳисоблашлар натижасида, $-NCO$ гуруҳида атомларда заряд зичлиги $RNCO$ молекуласидаги ўринбосарлар алмашилиши билан ўзгармайдиган деб ҳисобланади. Изоцианатларни реакция қобилиятига ўринбосарлар таъсирини изоцианат гуруҳидаги боғлар учун ўзгариши, ёки изоцианатларга турлича турғунлашувлар билан тушунтирилади [9,10].

Адабиётларда келтирилган маълумотлар асосида қайси фикрни афзал кўриш анча қийинроқ, шунинг учун биз кейинчалик ўз аниқлаштиришларимиздан шундай омилни танладикки, электрон-акцепторли ўринбосарлар, изоцианатларни реакция қобилиятларини оширади, бу эса нуклеофиль бирикмалар билан реакциясида амалга ошади, углерод атомида мусбат заряд ортиши ҳисобланган ёки ўтиш ҳолатини турғунлашуви эвазига амалга ошадими, бу масалаларга тегишли бўлмаган ҳолда электродонорли ўринбосарлар камайтиради.

1.2. Диизоцианатларнинг реакция қобилиятлари

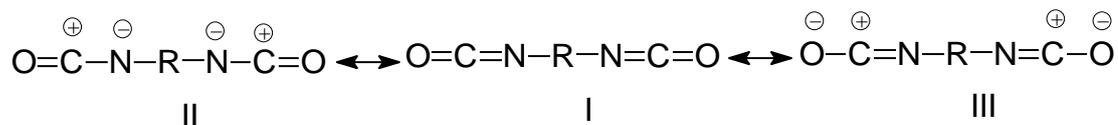
Диизоцианатлар учун таркибида фаол водород атомларини тутган қуйидаги реакция бўйича борадиган бирикиш реакциялари хос:



Изоцианатларнинг кимёвий ҳолати, қуйидаги валент тузилишлар (I-III) да баён этилган, $-NCO$ гуруҳларидаги электрон учликларни тақсимланиши билан тўлиқ мос келади.

$-N=C=O$ гуруҳидаги азот ва кислород асосан манфий зарядли бўлиб, электродонор хоссага эга бўлади. Шунинг учун бу гуруҳ ҳам нуклеофиль ҳам электрофиль заррачалар билан таъсирлашади. Кўпчилик ҳолатларда, диизоцианатлар электрофиль агент ролини бажариши мумкин. Улар учун энг

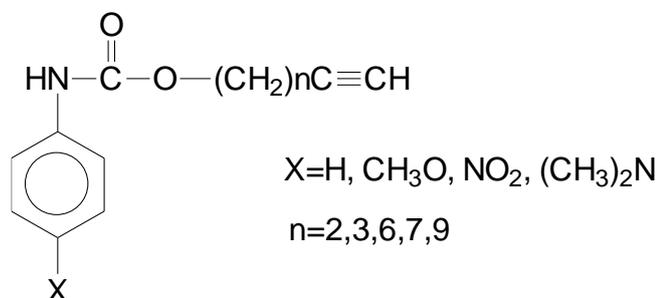
хос реакция кислород ва азот тутган моддалар иштирокидаги A_N реакциялардир.



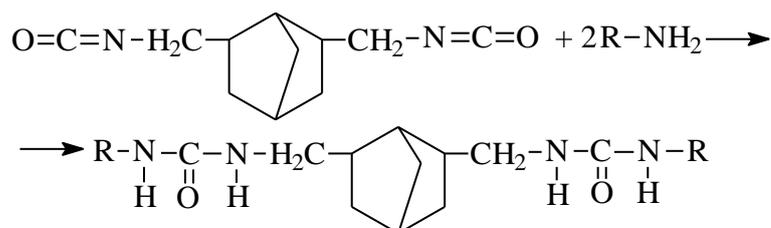
Немис олимларининг патенти [11] фенил-(бензил) изоцианатни пропин -1,3 билан ўзаро реакциясидан фенил -(бензил) пропаргил карбаматни юқори унум билан чиқиши келтирилган. Шунингдек, антимикробли восита сифатида қўлланиладиган гипойодид натрийдан 3-йод-2- пропинил карбамат олиниши ҳам келтирилган.

Тўқимачилик, кўнчилик, тери, мўйначилик ҳамда ювувчи ва тозаловчи воситалар, тажрибани қайта ишлаш учун микробга қарши ва фунгицид воситалари таркибидаги фаол ингредиент сифатидаги препаратларни муаллифлар жорий этдилар.

Яқинда Россиялик олимлар [12] моно- ҳамда диацетилен қаторидаги карбаматларни синтез қилдилар ва характерладилар:

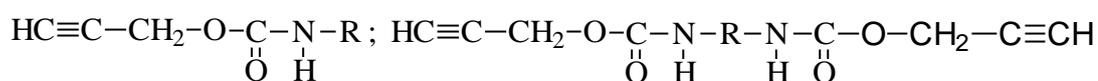


Америкаликлар патенти [13] асосида полициклик диизоцианатларни спиртлар, аминлар, мочевинолар билан 5-10 соат давомида қиздириш орқали куйидаги реакция маҳсулоти олинган:



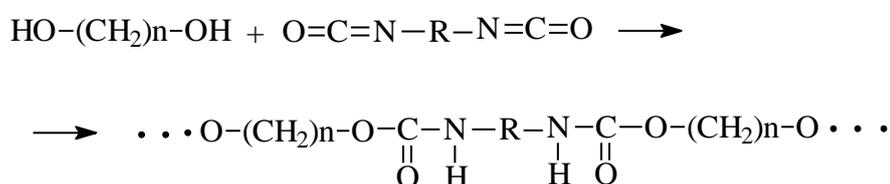
Уретанлар, бис-мочевиналар ва бошқа олинган ҳосилалар юқори суюқланиш ҳароратига эга бўлиб, юқори унум билан чиқадиган моддалар ҳисобланади.

А.Ғ.Махсумов ходимлари билан [14-31] фенилпропаргил карбаматларни, юқори миқдордаги ҳосилаларини ва уларни кимёвий ўзгаришларидан олинган γ,γ -дийод-, дибром ҳамда моногалоид алмашинган ҳосилаларини синтез қилдилар, тавсифладилар ва биологик ҳамда фармакологик фаоллигини аниқладилар:



Бундан ташқари, мис ацетилениди моно ва дипропаргил карбаматлар турли гетероцикллар ҳамда диазометандан моно- ва дипропаргил карбамат ҳосилалари синтез қилинган. Диазометандан моно- ва дипиразоллар ҳамда мис ацетилениди билан орто- йодфенолдан Кадью-Сладков реакцияси бўйича бензофуран ҳосилалари синтез қилинган. Муаллифлар томонидан олинган кўпчилик карбамат ҳосилалари микробга ҳамда шамоллашга қарши, фунгицидли ва бошқа кўпгина фаолликларни намоён этади.

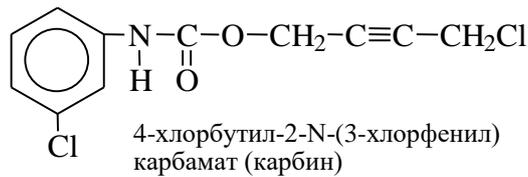
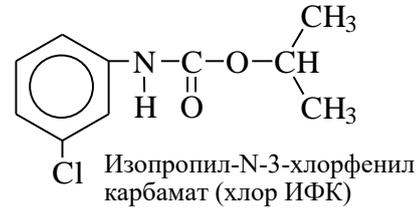
Карбаматлар органик синтезда кенг миқёсда ишлатилади [32-40], шунингдек турли гликоларни диизоцианатлар билан сополимерланиши натижасида олинадиган поликарбаматлар (полиуретанлар) катта аҳамиятга эга:



бу ерда $n = 2,4,6$; R- гексаметилен; толуилен; дифенил;

Полиуретанлар—юқори молекуляр бирикмалар бўлиб, [41] улардан смолалар, толалар, махсус каучуклар, мустаҳкам клей ва сирт қопламалар, шунингдек пенопластлар олинади. Кўпчилик карбаматлар фаол биологик

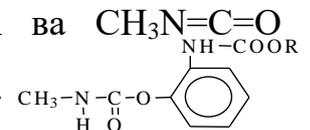
таъсирга эга бўлиб яхши инсектицидли ва гербицидли хоссаларини намоён қилади. Бир йиллик ёввойи ўтларга қарши кенг қўлланиладиган гербицидлар карбамин кислотанинг ИФК эфири, хлор-ИФК, карбин (барбан) ҳисобланади:



Ацетонда, $(C_2H_5)_3N$ иштирокида $CH_3-N=C=O$ билан $3,5-(C_2H_5)_2C_6H_3-OH$ таъсирлашиб, 84,5% унум билан $3,5-(C_2H_5)_2C_6H_3-OC(=O)NHCH_3$ олинади. Маҳсулот инсектицид ҳисобланади, масалан, 2,5 мг/л ли концентрацияси «*drisophila melanog aster*» га қарши эффе́ктив таъсир кўрсатади [41]. Оддий ва ўзига хос йўналтирилган синтез [42] ишда баён этилган, $R-N=C=O$ ни $4-NO_2-C_4H_4OH$ билан (бу ерда R- нафтил, фенил, алкил) таъсирлашувидан олинган $R-N(H)-C(O)-O-C_6H_4-NO_2$ -п нитрозолашдан 88% унум билан $R-N(NO)-C(O)-O-C_6H_4-NO_2$ -п ҳосил қилинган.

Тегишли фенолни изоцианат билан ўзаро таъсирлашувидан олинган формуласи $Ar-OC(O)NH-CH_2-CH=CH_2$ бўлган бирикма инсектицид фаолликни намоён қилади ва N-метилкарбамат ҳамда фосфорорганик бирикмаларга нисбатан энергетик таъсир қилиш қобилиятига эга [43].

Арил-N-алкилкарбаматни пестицидли фаоллиги бензол ҳалқасидаги ўринбосарларни табиати ва жойлашган ҳолати билан изоҳланади [44]. Бензол ҳалқасининг орто-ҳолатига $R-OCO$ ёки $R-OC(O)-NH$ (бу ерда R-алкил, арил – $N=CZ$ (Z- алкил, арил) гуруҳлари алмашинган 45 та бирикманинг синтези ва биологик синови ўтказилди. 2-аминофенол $-Cl-C(O)OR$ ва $CH_3N=C=O$ реакциясидан формуласи бўлган бирикмаси синтез қилинди.



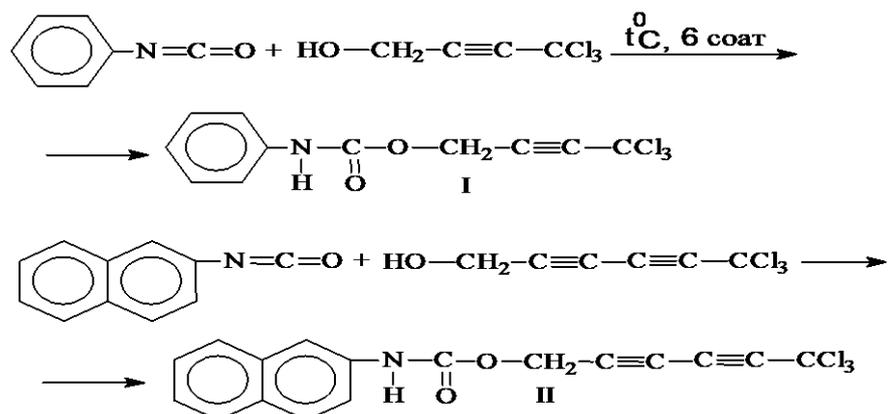
$C_2H_5-O-C\equiv C-C_2H_5$ билан $F-SO_2-N=C=O$ ни ўзаро таъсири натижасидан ҳосил бўлган маҳсулот азетинон ҳисобланмайди (ёки бўлмасдан) ва осонлик билан гидролизга учрайди. Азетинонни $PhCONCO$ билан турли хил ацетиленлардан олиш учун уринишлар ҳеч қандай самара бермади [54,55].

Шикастланганда, хирургик операцияларда, куйганда, бош ёки тиш оғриғида, артритда, юрак, буйрак, ошқозон-ичак трактидаги ва бошқа касалликлар оқибатида хроник (давомий ва жиддий) оғриқларни даволаш усуллари тўғрисидаги патент [56] ишда келтирилади. Бу усул таркибида фаол ингредиент сифатида галогеналмашинган 2-фенил-1,2-этандиолкарбаматлар ёки уларни энантиомерлари қўлланилиб, суткалик меъёри 0,01-100 мг, да эффе́ктив таъсир кўрсатади.

Инглиз олимлари [57] томонидан карбаматли инсектицидлар, жумладан, метиокарб (I), карбарил (II) ва бошқаларни реагент сифатида N-бромсукцинимидни қўллаб тез ва қулай усулини ишлаб чиқдилар.

Корняев ва бошқалар [58,59] изоцианат гуруҳларини титрлаш ёрдамида бир қатор диолларни фенилизоцианатларни қуруқ диоксан билан $50^{\circ}C$ да таъсирлашиш кинетикасини ўргандилар. 50-70% ўзгаришгача диол ва диизоцианатлар бўйича реакцияни биринчи тартибли, сўнгра тезлик константасини эффе́ктив ортиши амалга ошади.

Немис олимлари [60] пестицидли фаолликни тузилиш структурасига боғлиқлигини ўрганиш мақсадида эфирлар ва карбаматларни синтез қилдилар.



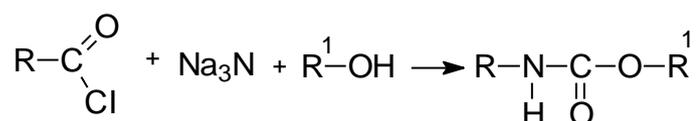
Синтез қилинган карбаматлар CCl_3COOH таъсиридан анча устун бўлган гербицидлик таъсирига эга бўлади. Шунингдек I ва II препаратлар фунгицид ва инсектицидлик фаолликни ҳам намоён қиладилар.

Бирикма I инсектицид ҳисобланиб ва қишлоқ хўжалигида кенг қўламда қўлланилади [61].

Карбамат ҳосилаларини I формуласиз таклиф қилинади. (R^1 -алкил); фунгицидли композициялар таркибида фаол ингредиент сифатида ишлатилади [62].

Француз олимлари [63] томонидан (I) формулали бирикмалар (бу ерда: $\text{R}^1, \text{R}^2=\text{H}, \text{R}^3, \text{CH}_2\text{-CONH}_2$ алкил, галоген, $\text{NO}_2, \text{OH}, \text{OR}$ ва бошқалар), уларни асослари, фармакологик қўллаш мумкин бўлган тузлари дииминлар ҳолатида, Кадио-Ходкевич реакциясини амалга ошириш учун зарур компонентлардан бири бўлган ацетилен спиртларини бромидларини олиш усуллари янгиланган (модификация).

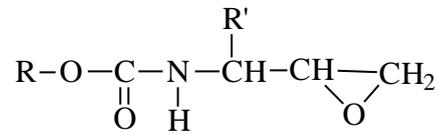
Носимметрик диинларни синтези, ўша каталитик система SiI -пирролидин қўллаб ва аргон атмосферасидан ацетилен спирти бромидини 20%-ли ортиқча миқдори билан амалга оширилди (унум 75-88%) [64].



Бир қатор циклик сульфамил карбаматлар ва мочевиаларни олиш учун синтетик усуллар ишлаб чиқилган. Бу йўллар 3-компонентли конденсацияси, Мицунобни алкиллаш ва Груббс катализаторини қўллаб ҳалқани 9-11 та ҳалқа аъзосига эга бўлган S- гетероциклик бирикмаларни мақсадли синтези учун ишлатилади [65].

Ушбу иш симметрик диалкил мочевиаларни алкоголизига асосланган алифатик карбаматларни синтез усуллари бағишланган. Карбамидни қайта аминлаб олинган N,N^1 -дибутилмочевинада жараён ишланган:

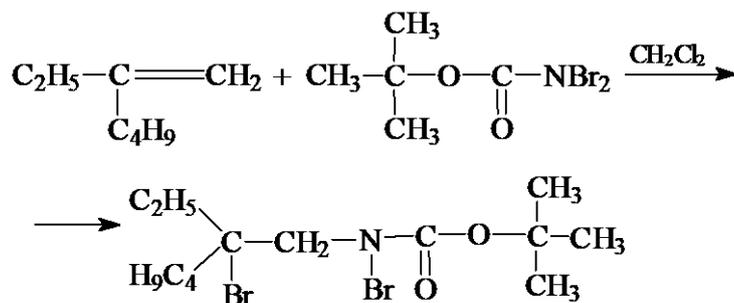
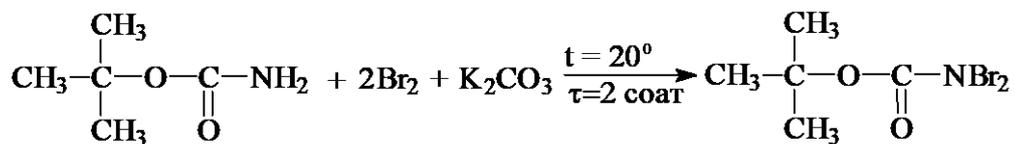
N-карбамат алмашинган β-аминоэпоксидли кристалл бирикмаларни олиниш усуллари патентланган, формуласи



бўлиб, ингибиторлар XIV- протеазалар ва ренинпротеазалар синтезида интермедиат ҳисобланади [69].

Фунгицидли композицияларда фаол ингредиент сифатида қўлланиладиган карбамат ҳосилалари таклиф этилган [70].

Фотонурланишда иницирланадиган қаттиқ фаза топокимёвий полимерланишда олинган диинларни солиштирма фаоллиги ўрганилган [71]. Муаллифлар биринчи бўлиб, термик полимеризацияга учрайдиган диинли карбаматларни олишди. Карбаматларни галогенли ҳосилаларини олиш учун синтетик усуллар ишлаб чиқилган [72].



Шамоллашга қарши таъсирга эга бўлган бирикмалар патентланган, масалан, 9-аминотетрациклинга ДМФА да 1,2 моль изоцианат ва 2,0 моль i-Pr₂-Net қўшиб таъсирлаштирилади. Реакция 4-12 соат давомида олиб борилади, C₁₈ айлантирилган фазасида хроматографияланади ва 9-амино-6-α-дезоксид-5- гидрокситетрациклин ажратилди [73,74,75].

Масс– ва ПМР- спектрлари, шунингдек биологик текширув маълумотлари келтирилган. Қуйидаги элементлар Sn, Sb, Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Ti, Pb металлорганик бирикмалари ишлатилади.

Иссиқ қонли ҳайвонлар учун паст заҳарли таъсирга эга бўлган етарлича юқори бактерицид фаолликни намоён этувчи полифторалкил-N-арилкарбамат (ПФК) лар [76] ишда келтирилган. ПФК ни ўрганиш шуни кўрсатадики, N-(n-хлорфенил)-1,1,3-тригидротетрафтор-пропилкарбамат 1 мг/кг гемоглобин аралашмасидаги миқдори танлаб таъсир қилувчи иммунотроп фаолликка эга, циклофосфан келтириб чиқарадиган, иккиламчи иммунотанқислик ҳолатида антитела даражасидаги қон перифериясини оширади.

Германия патентида [77] антибактериал, антимикроб ёки вирусга қарши восита сифатида қўллаш учун мўлжалланган таъсир этувчи моддалар комбинацияси таклиф қилинган. 3-йодпропинил-бутил карбамат моддаси дерматологик ва косметик таъсирга эга бўлади. Фаол ингредиент сифатида

3-йод-2-пропинил-бутил карбаматни ($I-C\equiv C-CH_2-OOCNH-C_4H_9$) миқдорини тутган биоцидни сувли композицияси [78] патентланган.

Биология ва тиббиёт учун зарур бўлган изопреноидларни олиниши ва ишлатилиш соҳалари [79] ишда кўриб чиқилган. Кучли ҳаяжонланган (стресс) ҳолатида инсон, ҳайвон ва ўсимликларни иммунитет ҳолатини оширувчи регуляторларни олиш учун нина баргли яшил ўсимликлар жуда улкан манба ҳисобланади.

Ўсимликлар хом ашёсида изопреноидларни эмульсион экстракцияси ва регуляция хоссасига эга моддаларни олиш учун пульсацион технологияни ишлатилиши кўрсатилган. Гидрофил заррачаларни ҳужайра мембранаси орқали ташиш функциясини бажарадиган модда- полиен спиртлари ажратиб олинган. Бу моддалар тез битадиган вирусга қарши кенг таъсир доирасига эга бўлган моддаларни яратиш учун асос бўлиб хизмат қилади. Нина баргли пихтадан тритерпен кислотаси ажратиб олинган. Бу кислоталарни Na, K, Cu-

ли тузлари олинган ва улар асосида препаратлар яратилган. Биопрепаратларни тизимли равишда синаш, уруғларни қайта ишлаб бериш, вегетация даврида ўсимликларга сепилганда ўсишни тартибга солувчи фаолликка эга эканлиги аниқланди. Экологик вазиятни жиддийлиги, онкологик касалликларни кўпайишини ҳисобга олиб, биорегуляторларни олиш технологияси ишлаб чиқилди.

Америкалик олимлар [80] томонидан формуласи M ва X_M ($M=Cu$; $X=$ галоген) катализаторлардан тузилган, қаттиқ каталитик композициялар иштирокида газсимон фазада амин, спирт, O_2 ва CO таъсирлашуви орқали карбаматли полиэфирларни олишни гетероген усули таклиф қилинган. Реакция ҳарорати $160-285^{\circ}C$, босими $0,1-10$ Мпа.

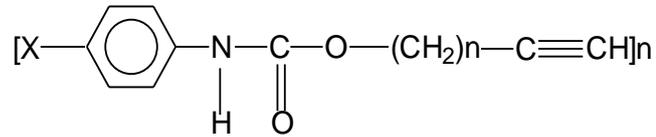
Великородов [81] аллил- N -фенилкарбаматни ацетальдоксим билан хлорамин Б-иштирокидаги таъсирлашувини ўрганди. ЯМР, 1H ; C^{13} ва ИҚ-спектрлари маълумотларига асосланиб аниқланишича, «insiti» N -оксид ацетонитрилни O -аллил ва N -арилкарбаматни O -пропаргил ҳосиласига 1,3-қўш қутбли циклобирикиши амалда хусусий тарзда боради. 3,5-диалмашинган карбаматни 2-изоксазолин ва 2-изоксазол ҳосилалари олинади.

Хитойлик олимлар [82] томонидан $EtO-CH=N-COOR$ синтези учун $EtOOCCH_2SO_3H$ каталитик миқдори иштирокида $HC(OEt)_3$ ва $H_2N-COOR$ реакцион аралашмаси (3:1) оптимал шароити (3 соат, 140°) танланган ва ўрганилган. Ажратилган ва идентификация қилинган, шунингдек реакция механизми таклиф қилинган.

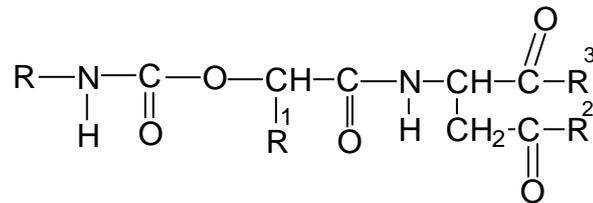
Америкаликлар [83,84] паст учувчанликка эга бўлган, формуласи $Ph-CH=CH-CH_2-O-CO-NH-(CH_2)_3Si(OEt)_3$ (1). Адгезия промоторини патентлаганлар. (1) электротехникада қоплаш ва субстракт учун ишлатилади.

Тегишли N -алкокси N -хлорҳосилаларини CH_3CN даги карбон кислоталарни натрийли тузлари билан реакциясидан N -алкокси- N -ацилоксиҳосилаларини синтез усуллари [85] ишлаб чиқилган.

Гербицидди композиция таркибида фаол ингредиент сифатида ишлатиладиган формуласи қуйидагича бўлган бирикмалар [86] таклиф этилади.



формуласи қуйидагича бўлган 11 та бирикма муаллифлар [87] томонидан синтез қилинган, бу бирикмаларда карбамат гуруҳлари орасида ва бензол ҳалқасидаги $X=\text{N}$, NO_2 , $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$, электрон табиати турлича учамчи боғлар тизими орасида ҳар хил сондаги метилен гуруҳлари ($n=2,3,6,7,9$) мавжуд. Бошланғич ацетиленкарбаматлар $n\text{-x-C}_6\text{H}_4\text{-N=C=O}$ ва $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ лардан ТГФ да $\text{Bu}_2\text{Sn}[\text{OOCSEtH-Bu}]_2$ ва Et_3N иштирокида олинган. Патентларда [88,89] казпаз бирикмалар формуласи



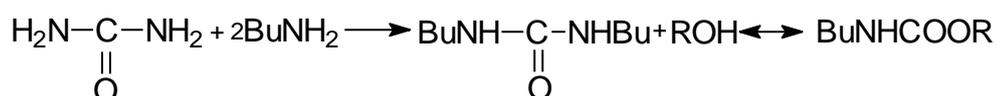
ва уларни шамоллаш, остеоартрит, ревматоидли, артрит, псориаз ва бошқа касалликларни даволаш учун, шунингдек, трансплатация қилинган органларни сақлашда ишлатилиши келтирилади. Шу қаторда ўткир ёки хроник оғриқли синдромлар, шамоллаш, вирус ва диабетларни даволаш ҳамда профилактика учун яроқли ҳисобланади.

Россиялик олимлар [90] томонидан янги диин арилкарбаматларни ҳам симметрик ва носимметрик тузилишли бирикмалари синтези амалга оширилган. Симметрик тузилишли диинлар, носимметрик тузилишли диинларни синтез қилиш учун муваффақиятли қўлланилган SiI -пирролидин каталитик системасидан фойдаланиб, оксидланиш конденсацияси реакциясидан олинади, чиқиш унуми 75-90%.

Хитойлик олимлар томонидан [91] ароматик аминлар ва диметилкарбаматлардан N- метил– N- арилкарбамат синтези ишлаб чиқилди. Эритувчисиз шароитда K_2CO_3 ва Bu_4NBr иштирокида юқори унум билан, қуйидаги реакция схемаси бўйича боради. Чиқиш унуми 51-93%.



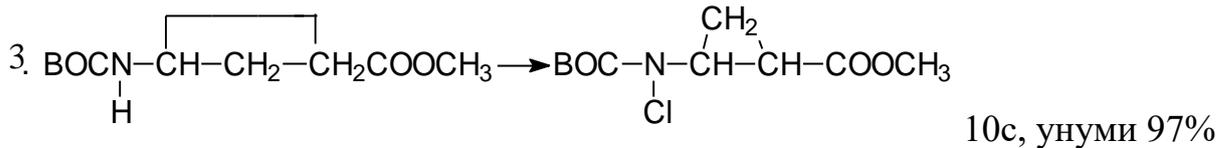
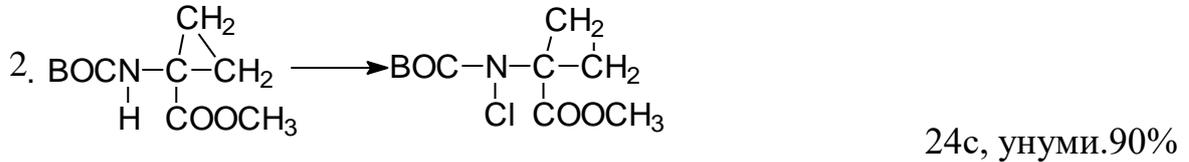
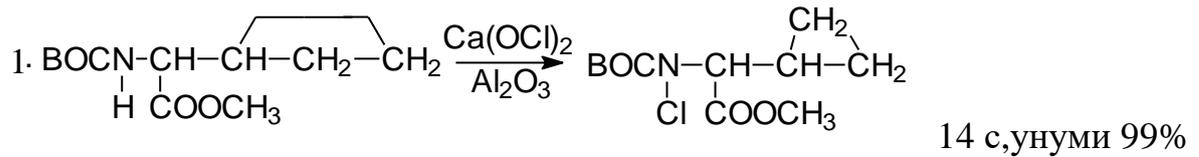
Қуйидаги ишда [92] симметрик диалкилмочевиналар алкоголизига асосланган, алифатик карбаматларни синтез усулларига бағишланади, жараён N,N^1 -дибутилмочевинада, ишланган бўлиб, у карбамидни қайта аминлаб олинади:



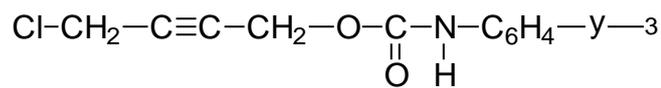
Ушбу усул патент адабиётларида баён этилган, бироқ жараённи бориш шароитлари ва таъсирлашиш термодинамикаси тақдим этилмаган. Қайта аминлашни икки босқичда бориш шароити: эритувчиларда ва карбамидли суюқланмаларда бориши ҳамда реакцияни олиб боришнинг ҳарорат чегараси ўрганилган. Қайта аминлашнинг энг қулай ҳарорати $140-160^\circ C$ оралиғида бўлиши кўрсатилган. N,N^1 -дибутилмочевина синтези ҳам даврий ҳам узлуксиз режимда амалга оширилиши мумкинлиги топилган.

Метилкарбаматни синтези учун CH_3OH ва мочевинани аралашмаси (4:1, моляр нисбатда) реакцияси учун энг қулай шароит (1 соат, 180° , N_2 , 1,4МПа) [93] ишда топилган ва ўрганилган.

Россиялик олимлар [94] томонидан намланган алюминий оксидда кальций гипохлорид билан амидларни, карбаматлар ва лактамларни N-хлорлаш амалга оширилган. Бошланғич бирикмалар, маҳсулот, реакция вақти соатда, чиқиш унуми % берилган:



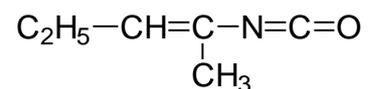
Америка патенти [102,103] ишда келтирилади, селектив гербицидлар сифатида фаол бирикмаларни умумий формуласи:



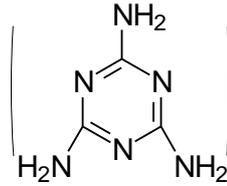
бўлиб, бутандиол-1,4 ни 3-галоидфенилизотианатлар билан таъсири натижасида олинади ва кейинги галоидлашда 4-окси-2-бутирил-N-(3-галоидфенил) карбаматлар ҳосил бўлади. Карбаматларни репеллент ҳосилалари формуласи таклиф этилган, пролонголик таъсирга эга бўлиб, шафтоли ва нок дарахти зараркунандаларига қарши фаолдир.

($M_n=16000$ билан ДМСО ва 0,004% октаноат Sn(II) да эритилиб, ўзаро таъсири натижасида олинади, аралашма 90 минут давомида эритма ҳосил бўлгунча аралаштирилади, сўнгра стирол изотианатга томчилатиб қўшилади.

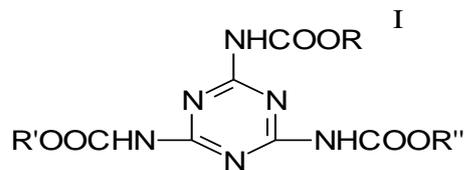
Реакция тугаганлигини ИҚ-спектри бўйича ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ гуруҳи йўқолгунча) аниқланади. Ўхшаш шароитларда полимерлар



билан модификацияланади. Мономерлар (1) полимер материалларини гидрофил табиатини ошириш учун масалан, гидрофил контакт линзалар ишлаб чиқаришда ишлатилади.



Бирикмани таъсирлашувидан I формуладаги бирикмани олиниш усули патентланган [114]. Реакция 25-160⁰С 1-24 соат давомида катализатор иштирокида бирикма фазаси ўзгариши билан боради. Суюқ қопламаларни каттиқлаштириш учун боғловчи агент сифатида қўлланилади.



Россиялик олимлар [115] ион радикалларга ўхшаб, актив оралик заррачалар намоён қиладиган металлорганик бирикмалар соҳасида тадқиқотлар олиб бордилар. Бундай моддалар ишқорий металллар Na, K, Li ва дифениламин асосида олинган. Ушбу модда натрийли бирикма инерт полимерлар юзасида адгезияни ошириш учун уни ишлатиш мақсадида синтез қилинган. Техникада фторпласт адгезиясини ошириш литий-нафталинаминли комплекс бирикмалари кенг қўлланилади.

Синтез қилинган натрийнинг дифениламинли комплекси ва унга ўхшаш бир қанча бирикмаларига қарши курашишда юқори хавфсизлигига боғлиқ ҳолда бир қатор афзалликларга эга бўлиб ҳисобланади.

Биринчидан, натрийнинг литийга нисбатан реакцион қобилияти юқори, иккинчидан, нафталинамин дифениламиндан юқори учувчанлиги, характерли ҳиди ва заҳарлилиги билан ажралиб туради. Шунинг учун ҳам дифениламин ҳаддан ташқари турғунлик ва реакцион қобилиятига эга бўлиб бир қатор афзалликларга эга бўлган натрийнинг дифениламинли комплекс бирикмалари синтез қилинди.

Ароксисульфобензилизотианат ва олигооксиэтилмонометилланган эфирлар ёки гликолларни эритувчисиз таъсирлаштириш йўли билан, кутбли

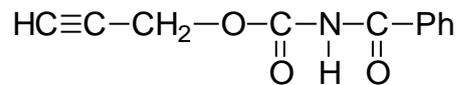
«бош» ёки ядро тутган янги ароксисульфифенилкарбаматлари синтез қилинган [116]. 20° С да реакция тез ва қониқарли унум билан боради. Савдо-сотикда фойдаланиши мумкин бўлган моддаларнинг фенолли ҳосилалари ва хлорсульфоизоцианатлар (улар бошланғич бирикмалар сифатида ишлатилади) кабилардан ишлатиб бир реакторли усулда изоцианат ҳосилаларига синтетик ёндашув амалга оширилди.

Бу янги ионсиз бирикмалар синфи ароматик ва кутбли қисмларни тутади. Барча бирикмалар монодисперсли ва оксиэтиленли звеноларни ўзига киритган. Янги карбаматларнинг ҳосилаларини синтези ва идентификацияси баён этилган [117].

Немис олимлари томонидан [120]



реакцияси таклиф этилиб,

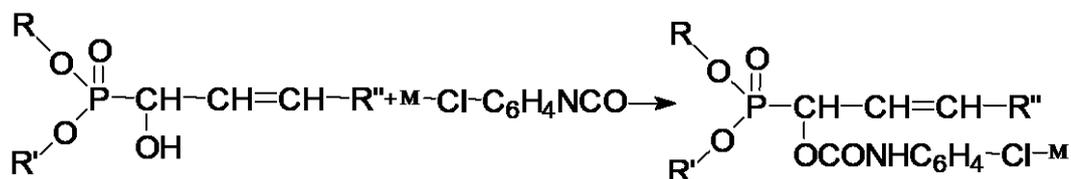


олганлар. Сўнгра $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$ билан $\text{Cl}-\text{SO}_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$ бу формула реакциясини CCl_4 , пентанда, CH_2Cl_2 да -20° -40° -60° ҳароратларда ўтказилади. 20° С қиздирилади, буғлатилади, 50-75% унум билан 2,2-диокси-4-этокси-5- C_2H_5 -6-хлор-1,2,3- оксатриазин олинади. PhCONCO ва турли хил ацетиленлардан азетинон олиш учун уриниш ҳеч қандай самара бермади. ЯМР- ва ИҚ-спектрларини маълумотлари келтирилган.

Турли хил ёввойи ўсимликларга қарши курашиш учун фаол гербицидлар сифатида арилкарбамин кислоталарни баъзи эфирлари кенг миқёсда қўлланилмоқда. Карбамин кислоталарнинг баъзи ҳосилалари бир вақтнинг ўзида ҳам фунгицид, ҳам нематоцид ҳисобланади [121]. Маълумки, арилкарбамин кислоталар ва тўйинмаган спиртларни эфирлари, қоида бўйича худди шундай миқдордаги углерод атомлари тутган тўйинган спиртларни тегишли эфирларига нисбатан анча юқори гербицидлик фаолликка эга

бўлади. 4-хлорбутин-2- ил N-м-хлорфенил карбамат (карбин) буғдой ва арпани экишда зараркунандаларга қарши курашиш учун селектив гербицид сифатида кенг кўламда қўлланилади. Синтез олиб бориш учун бошланғич модда сифатида ацетиленли карбиноллар, ацетиленли γ-гликолла, диацетиленли гликолла ва ацетиленли аминокислоталар ишлатилган.

Қуйида кўрсатилган моно- ва бискарбаматларни биологик фаоллиги тўғрисида ишда аниқ маълумотлар келтирилмаган. 1-диалкил-фосфанпропен-2-ил-N-м-хлорфенил-карбамат ва 1-диалкил фосфан бутен-2-ил-N-м-хлорфенил-карбаматни синтези тўғрисидаги маълумотлар ҳам келтирилган, формуласи:



Бу иккала модда акарацидлик хоссасига эга бўлиб, зараркунандаларга қарши курашишда 50-85% ташкил этади.

1.3. Биринчи боб юзасидан умумий хулосалар

Шундай қилиб, 1960-2007 йиллар ичида нашр қилинган патентлар ва мақолаларда асосан изоцианатларни алмашинган феноллар, аминлар ва спиртлар билан таъсирлашуви баён этилган. Реакцияларни сувсизлантирилган бензол, ацетон, толуол, диоксан, тетрагидрофуранларда, триэтиламин асослари иштирокида 3-8 дан 24 соат давомида олиб борилади. Ҳарорат 20⁰-80⁰С гача, баъзида ундан ҳам юқорироқ карбаматларни чиқиш унуми 49-87% ни ташкил этади. Диизоцианатлар ва алифатик қатор спиртлар билан бажарилган ишлар деярли учрамади ёки олиб борилмаган, бироқ полиуретанлар олиш мақсадида диизоцианатлар ва диоллар билан камдан-кам иш олиб борилган.

2- БОБ. НАТИЖАЛАР МУҲОКАМАСИ

ГЕКСАМЕТИЛЕН БИС-[(АЛКИЛ)-КАРБАМАТЛАР]НИНГ ҲОСИЛАЛАРИНИ ЧИҚИНДИСИЗ ОЛИШ УСУЛЛАРИ

2.1. Гексаметилендиизоцианатларни бирламчи, иккиламчи, учламчи алифатик спиртлар (C₁-C₁₄) билан реакциялари

Карбаматлар ҳосилалари бўйича тизимли тадқиқотларни давом эттирган ҳолда бизга гексаметилендиизоцианат ва кислород тутган бирикмалар ўртасидаги чиқиндисиз синтез технологиясини ўрганиш қизиқиш уйғотди.

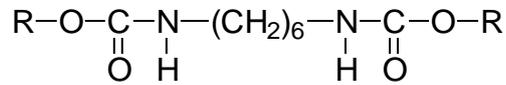
Спиртлар асосида карбаматлар ҳосилаларини синтез қилишни давом эттириш мобайнида, биз диизоцианатларни бирламчи, иккиламчи, учламчи алифатик спиртлар билан реакцияларини ўргандик [95,96,97,98,99].

Диизоцианатни (I) спиртлар (II) билан реакциялари I:II=1:2 моль нисбатларида ва 25-30⁰С ҳароратда, 3-4 соат давомида олиб борилади [100-101].



Реакция натижасида рангсиз, қийин суюқланувчан, сувда ва бошқа органик эритувчиларда деярли эримайдиган моддалар гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар] олинди. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни баъзи физик-кимёвий тавсифлари 2.1-жадвалда келтирилган.

2.1-жадвал

Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни
баъзи физик-кимёвий тавсифлари

Т/р	Шифр	R	Чиқиш унуми, %	Суюқланиш ҳарорати, °C	R _f	Эмперик формуласи	Элемент анализи N, %	
							Ҳисоблан.	Топилган
	1	2	3	4	5	7	8	9
I	XM-1	CH ₃ -	95,2	102-104	0,63	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₄	12,06	11,88
II	XM-2	C ₂ H ₅ -	94,9	252-254	0,59	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	10,77	10,56
III	XM-3	C ₃ H ₇ -	94,1	255-256	0,68	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₄	9,72	9,46
IV	XM-4	C ₄ H ₉ -	93,3	263-265	0,71	C ₁₆ H ₃₂ N ₂ O ₄	8,86	8,61
V	XM-5	$\begin{array}{c} \text{—CH—C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	83,7	268-269	0,69	C ₁₆ H ₃₂ N ₂ O ₄	8,86	8,58
VI	XM-20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—C—C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	70,0	207-208	0,74	C ₁₈ H ₃₆ N ₂ O ₄	8,14	7,96
VII	XM-7	n-C ₅ H ₁₁ -	81,1	256-257	0,64	C ₁₈ H ₃₆ N ₂ O ₄	8,14	7,87
VIII	XM-6	$\begin{array}{c} \text{—CH—C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	80,0	257-259	0,67	C ₁₈ H ₃₆ N ₂ O ₄	8,14	7,87
IX	XM-16	n-C ₆ H ₁₃ -	88,77	260-261	0,66	C ₂₀ H ₄₀ N ₂ O ₄	7,52	7,31
X	XM-18	n-C ₇ H ₁₅ -	78,4	267	0,78	C ₂₂ H ₄₄ N ₂ O ₄	7,0	6,76
XI	XM-19	n-C ₉ H ₁₉ -	76,4	255-256	0,74	C ₂₆ H ₅₂ N ₂ O ₄	6,14	5,88
XII	XM-22	n-C ₁₀ H ₂₁ -	73,4	117-118	0,71	C ₂₈ H ₅₆ N ₂ O ₄	5,10	4,89
XIII	XM-23	n-C ₁₁ H ₂₃ -	66,7	123-124	0,80	C ₃₀ H ₆₀ N ₂ O ₄	5,47	5,28
XIV	XM-10	n-C ₁₄ H ₂₉ -	65,27	167-168	0,77	C ₃₆ H ₇₂ N ₂ O ₄	4,7	4,55

2.1-жадвалдан кўриниб турибдики, гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]нинг (I-XIV) чиқиш унуми спиртлар молекуласидаги радикаллар табиатига боғлиқдир. Масалан, нормал тузилишли куйи радикаллар ҳолатида гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]нинг (I-IV) чиқиш унуми 90% дан юқорироқ бўлади. Спирт молекулаларини радикалларини узайиши билан, шунингдек изотузилишларни киритилишида

80% дан камроқ ҳосил бўлади. Бундай омилни, спиртлар эрувчанлигини радикалларга боғлиқлиги билан тушунтириш мумкин.

Радикал R-нинг узайиши билан, масалан, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{OH}$ (миристил спирти) ни органик эритувчилардаги (бензолдаги) эрувчанлиги ёмон. Бундан ташқари, n-амил билан изоамил, n-бутанол билан 2-метилбутанолни таъсирлашуви ҳолатларида маҳсулотларни чиқиш унумини камайиши эҳтимол спирт молекулаларидаги анчагина тармоқланган изотузилишли радикалларни стерик омиллари билан тушунтириш мумкин бўлади.

Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]нинг суюқланиш ҳароратлари спирт радикаллари C_2-C_9 да радикали $\text{C}_{10}-\text{C}_{14}$ га нисбатан анча юқори (207-268⁰С гача), охириги $\text{C}_{10}-\text{C}_{14}$ да бис-[(алкил)-карбаматлар] анча паст (117-167⁰С) ҳароратларда суюқланади.

Бундан ташқари, олинган гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]нинг юқори унумини, сабаби туташган ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) гуруҳни электрон булутини юқори зичлиги ва осон ҳаракатланувчанлиги бўлиб, изоцианат гуруҳидаги углерод атомини мусбат зарядини ортишига олиб келади, бу атомни нуклеофилъ агентларига ҳужумини осонлаштиради, шунингдек стерик тўсиқлар бўлмайди. Бундан ташқари, биз ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) гуруҳи тузилишига ва диизоцианат молекулаларини ҳам статистик ҳам динамик ҳолатидаги электрон зичлигини тақсимланишига тўхталиб ўтишни лозим деб топдик, бунда, мана шу омиллар кўпинча диизоцианатлар киришадиган реакциялар табиатини аниқлайди. Маълумки, $-\text{NCO}$ гуруҳини реакцион қобилияти унинг электрон тузилиши орқали аниқланади.

Бизни кўпроқ $-\text{N}=\text{C}$ ва $>\text{C}=\text{O}$ боғларини нисбий реакцион қобилияти масаласи қизиқтирганлиги учун, $-\text{N}=\text{C}$ ва $>\text{C}=\text{O}$ боғлар тартибида реакцион қобилиятидан индекс сифатида ва N, C ва O атомларини тўлиқ π –электрон зарядларидан фойдаланиш мақсадга мувофиқ бўлар эди. Чунки, айнан шу омиллар нуклеофилъ бирикиш (A_N) реакцияларида боғларни реакцион қобилиятини аниқлаштиради.

Ҳисоблашларнинг кўрсатишича, реакция давомида $>C=O$ боғига нисбатан $-N=C$ боғининг катта кучсизланишлар орқали амалга ошади.

Электронларни жойлашишини ўзгариши $-N=C$ боғида $>C=O$ га нисбатан юқори. Таъсирлашувчи заррачалар яқинлашганда азот атомидаги манфий заряд $>C=O$ боғига нисбатан кескин ортади. Бу омил шуни кўрсатадики, $-N=C$ боғининг қутбланувчанлиги $>C=O$ боғига нисбатан катта ва айнан $-N=C$ боғи нуклеофиль реагентлар билан $-N=C=O$ гуруҳига хужум қилинганда осонлик билан узилиши кераклигини таъкидлайди.

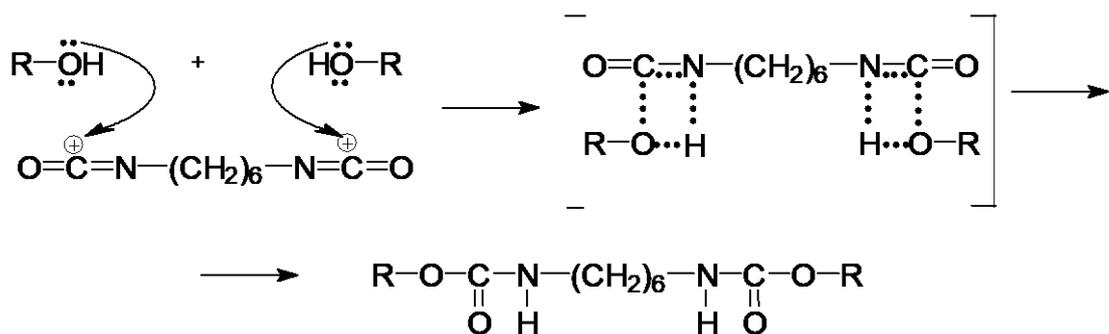
Шундай қилиб, квант-кимёвий ҳисоблашлар натижасидан шу нарса маълум бўлдики, изоцианат гуруҳи $-N=C^+=O$ гуруҳидаги углероддаги катта мусбат заряд ҳисобига электрофиллиги устунроқ бўлган мураккаб электрофиль-нуклеофиль тузилишга эга бўлади. Демак, изоцианатлар учун нуклеофиль реагентларига бирикиш реакциялари анчагина характерли бўлади. Аммо баъзи ҳолларда изоцианат гуруҳи ўзини худди псевдогалоген каби тутаяди ва бошқа атом ёки атомлар гуруҳига алмашилиши мумкин [7].

Бундан ташқари, изоцианат гуруҳи активлигига $-N=C=O$ молекуласидаги R-радикаллар тузилиши муҳим таъсир кўрсатади. Келтирилган адабиётлар ва экспериментал маълумотларга асосланиб шундай хулоса қилиш мумкинки, нуклеофиль реагентларга бирикиш реакцияларида изоцианатларни реакция қобилиятини электрон-акцептор ўринбосарларини оширади, электрон-донорларини эса камайтиради. Россиялик ва хориж давлатларининг бир қатор муаллифларини ҳисоблашларича, бу қонуният $-N=C^+=O$ гуруҳидаги мусбат заряднинг тегишлича ортиши ва камайиши билан тушунтирилади. Мисол учун, С.Г.Энтелис ходимлари билан [8] кўрсатишича, арилизоцианатлардаги алмашилиш ҳолатларида углерод атомидаги (C- σ) заряд зичлиги ўринбосарни σ -константаси билан коррекция қилинади. Ядрога электрон-акцептор ўринбосарлар киритилганда бу атомдаги мусбат зарядлар σ -улушини ортиши, ўринбосар ўзгаришидан арилизоцианатларни реакция қобилиятини ўзгаришига мувофиқ келади.

-N=C=O гуруҳидаги углерод атомида электрон зичлигининг етишмаслигини ортиши нуклеофиль реагент (R-OH)нинг изоцианатга бирикишини тезлик константасини ошишига олиб келади. Бироқ, бир қатор ишларда изоцианат гуруҳлари учун статистик ҳолатларда қатъий тузилишлар ҳам қўлланилади. Квант-кимёвий ҳисоблашлар асосида, R-N=C=O молекуласидаги ўринбосарлар алмашинганда -NCO гуруҳидаги атомда заряд зичлиги ўзгармайди деб ҳисобланади. Изоцианатлар реакция қобилиятига ўринбосарларни таъсирини изоцианат гуруҳидаги боғларни ўзгариши билан, ёки изоцианатларга нуклеофиль бирикиш (A_N) реакцияларидаги ўтиш ҳолатидаги турлича барқарорлашуви билан тушунтириш мумкин.

Келтирилган адабиётлардаги маълумотларга асосланиб, қайси бир ишни афзал кўриш анча қийин, шунинг учун биз кейинчалик барча аниқликлар асосида шундай омилни қабул қилдик, донор-акцепторли ўринбосарларда изоцианатларни реакция қобилияти уларни нуклеофиль бирикмалари билан реакциясида ошади, электродонорларда эса камаяди, бунда углерод атомида мусбат заряднинг ошиши ҳисобига ёки оралик ҳолатини барқарорлиги ҳисобига амалга ошадими, бу масалага тааллуқли эмас.

Шунинг учун, бизнинг реакцияларимизда спиртнинг OH- гуруҳи эркин электрон жуфтига эга бўлганлигидан гексаметилендиизоцианат молекуласидаги электрофиль марказига ҳужум қилиб, ўтиш ҳолатини ҳосил қилади, у эса сўнгра реакциянинг охирги маҳсулотига қайта гуруҳланади. Спиртларни гексаметилендиизоцианатлар билан таъсирлашувини эҳтимолли механизмини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин:

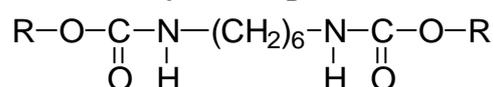


бу ерда: R= CH₃—; C₂H₅—; C₃H₇—; C₄H₉— C₁₄ га ча

Шундай қилиб, -ОН гуруҳини нуклеофиллигини ошириш учун (Et₃N ёки Ру иштирокида) бирикиш тезлиги ва охирги маҳсулот чиқиш унуми ортади, асослик хусусиятларини камайиши ва радикалларнинг стерик омиллари ошиши билан охирги маҳсулотлар чиқиш унуми тезлиги бирмунча камайди. Бироқ, спиртларни гексаметилендиизоцианатларга бирикишининг механизми тўғрисидаги масалани узил-кесил исботлаш учун реакциялар кинетикасини қўшимча ўрганиш талаб этилади. Биринчи марта синтез қилинган гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни тузилишини замонавий физик-кимёвий (ИҚ-, ПМР– спектроскопик) усулларда ўрганилди (2.2-жадвалга қаранг).

2.2-жадвал

Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар] ҳосилаларини спектрал маълумотлари



Г/р	R-	ИҚ-спектр, ν см ⁻¹					ПМР-спектр, δ . М.д,		
		-NH-CH ₂ -	=C=O	-NH-	-NHC(O) -O	-(CH ₂) _n -	CH ₃ -	-CH ₂ -N	-CH ₂ -
I	CH ₃ -	1430-1376	1690	3290	1292	754-718	2,19	3,05	1,42-1,40
II	CH ₃ -CH ₂ -	1420-1384	1675	3318	1284	757-720	1,87	3,03	1,37-1,04
III	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	1413-1367	1650	3320	1288	759-719	2,08	3,46	1,23-1,03
IV	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - CH ₂	1390-1350	1672	3310	1290	760-723	2,04	3,55	1,22-1,01
V	CH ₃ -CH-(C ₂ H ₅)-	1415-1381	1660	3370	1290	757-717	1,94	3,35	1,42-1,38
VI	C ₃ H ₇ -CH(CH ₃)-	1409-1392	1658	3360	1299	759-719	2,37	3,42	1,40-1,04
VII	n- CH ₃ -(CH ₂) ₄ -	1397-1369	1666	3260	1286	758-717	2,23	3,27	1,28-1,06
VIII	n-CH ₃ -(CH ₂) ₅ -	1397-1366	1670	3190	1284	761-722	2,21	3,35	1,27-1,21
IX	n- CH ₃ -(CH ₂) ₆ -	1394-1359	1656	3340	1288	758-719	2,09	3,25	1,41-1,09
X	n- CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	1397-1364	1690	3361	1288	761-719	2,11	3,42	1,40-1,04
XI	CH ₃ -C(CH ₃)-(C ₂ H ₅)-	1421-1361	1664	3280	1282	759-721	2,31	3,24	1,38-1,13
XII	n- CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	1391-1368	1684	3284	1290	762-719	2,39	3,42	1,42-1,40
XIII	n- CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -	1396-1354	1674	3258	1292	772-720	2,37	3,37	1,43-1,14
XIV	n- CH ₃ -(CH ₂) ₁₃ -	1392-1377	1678	3292	1286	760-718	2,43	3,55	1,41-1,17

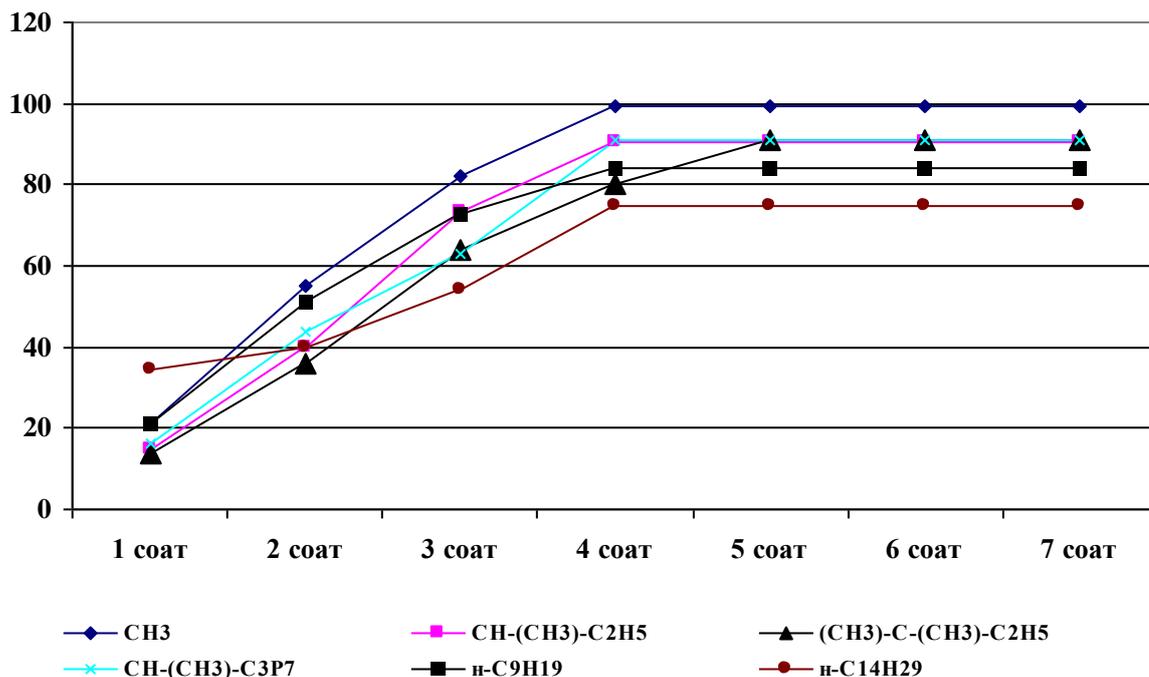
Бис-карбаматларни I-XIV ИҚ-спектрларида-NHCOO гуруҳи учун ($1292-1286\text{ см}^{-1}$), карбамат гуруҳидаги $>C=O$ гуруҳи учун ($1675-1650\text{ см}^{-1}$) ва $(CH_2)_n$ гуруҳи учун ($754-772\text{ см}^{-1}$) оралиғида кенг ва интенсив тебраниш чизиқлари ҳолида кўринади.

I-XIV бирикмаларни ПМР спектрларида 0,4 м.д. да спин-спинли тақсимланиш константасида 2 Гц метил спиртининг соҳасида протонлар сигнали метилен гуруҳини протони таъсирида кучли силжишга учраб, спектрнинг кучсизроқ 3,03-3,5 м.д. қисмида кўринади. Шунини тасдиқлашимиз мумкинки, бис-карбамат ҳосилаларини олиш технологиясини амалга ошириш мобайнида гексаметилендиизоцианатни турли спиртлар ёки алмашинган феноллар билан ўзаро реакцияларида зарарли газлар (Cl_2 , HF, HCl, H_2S , CO, HCN, NO ва бошқалар) чиқмасдан боради.

2. 2. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар] ҳосилаларини ҳосил бўлиш реакциясига таъсир этувчи омиллар

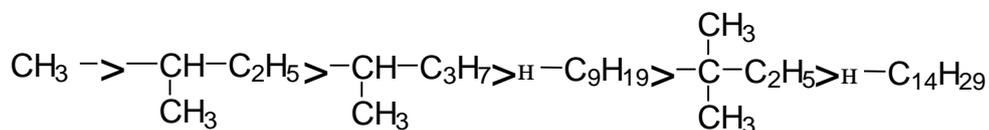
Реакциянинг вақтга боғлиқлиги

Бис-карбамат синтези ва технологиясини амалга ошириш ва қулай шароит танлаш учун, реакцияни боришини, вақтга, ҳароратга, чиқадиган маҳсулотнинг эритувчи табиатига бўлган таъсирларини ўргандик. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]нинг ҳосилаларини юқори миқдорда чиқишини таъминлаш мақсадида, шунингдек реакцияни вақтга таъсирини аниқлаш учун ГМДИ билан реакцияни термостатда $25-30^{\circ}C$ шароитида ўргандик. Текшириш натижалари график кўринишда 2.1-расмда кўрсатилган.



2.1-расм. Гексаметилен бис- [(алкил)-карбаматлар]нинг вақтга боғлиқлик графиги

Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]нинг турли реакцияларда чиқиши, спиртлар билан қуйидаги қаторда жойлаштирилган.

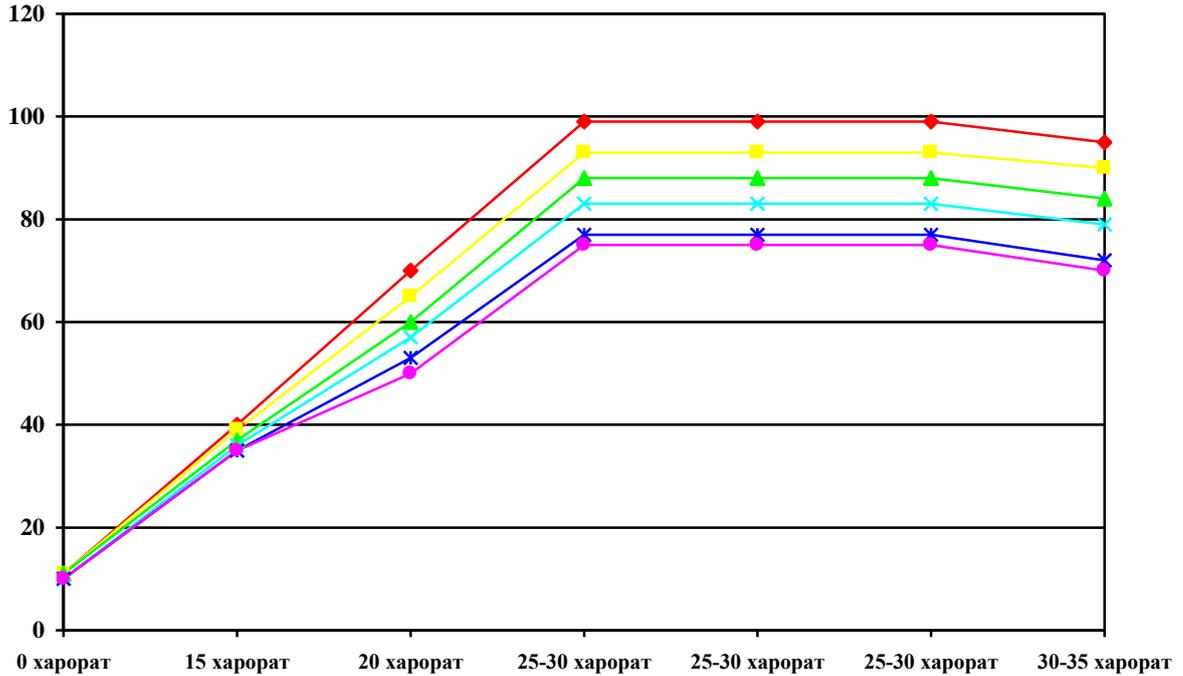


2.1-расмдан кўриниб турибдики, нормал тузилишли структурага эга бўлган спиртлар паст радикаллари билан реакцияда бис-карбаматлар чиқиши изотузилишли ва узун радикал структурали спиртларда сезиларли даражада кам. Буни спиртлардаги кислород атоми ёки зичлигининг ўсиши билан тушунтириш мумкин. ГМДИнинг иккиламчи, учламчи изотузилишли, узун радикали тузилишига эга спиртлар билан реакцияга киришганда стерик омилларнинг ўсиши, шунингдек, кислород атоми ёки зичлигининг камайишига сабаб нуклеофиль ҳужум занжир охиридан бошлаб кучсизланади.

Реакциянинг ҳароратга боғлиқлиги

Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар] технологияси ва синтез реакцияларини ўтказишда реакция муҳити учун ҳароратни танлаш катта аҳамиятга эга. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]нинг ҳосилаларини олиш жараёнида спирт, ГМДИ, ДМФА, триэтиламиндан ташкил топган реакцион масса 0°C га совитилса, маҳсулотни чиқиш унуми 10-11% ни ташкил этади. Ҳароратнинг кўтарилиши билан маҳсулотнинг чиқиш унуми 15°C да -40% гача, 20°C да 50-70% ни ташкил этади. Ҳарорат $25-30^{\circ}\text{C}$ га оширилса бис-карбаматлар ҳосилаларининг чиқиш унуми 75-100% ни ташкил этади. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]нинг чиқиш унуми 2.2-расмда кўрсатилган.

Чиқиш унумининг ($25-30^{\circ}\text{C}$) да юқори эканлигининг сабаби шундан иборатки, бу ҳароратда «ОН» гуруҳининг ҳаракатчанлиги юқори бўлиши ва водород боғланиши, ички ва молекулалараро боғланишларнинг йўқолиши билан тушунтирилади. Бунинг учун аниқланган эритувчи миқдори $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ гуруҳ билан боғланиши, уни фаоллаштиради. Эркин «ОН»-гуруҳи эса кейинги бис-карбаматлар ҳосил бўлишида иштирок этади.

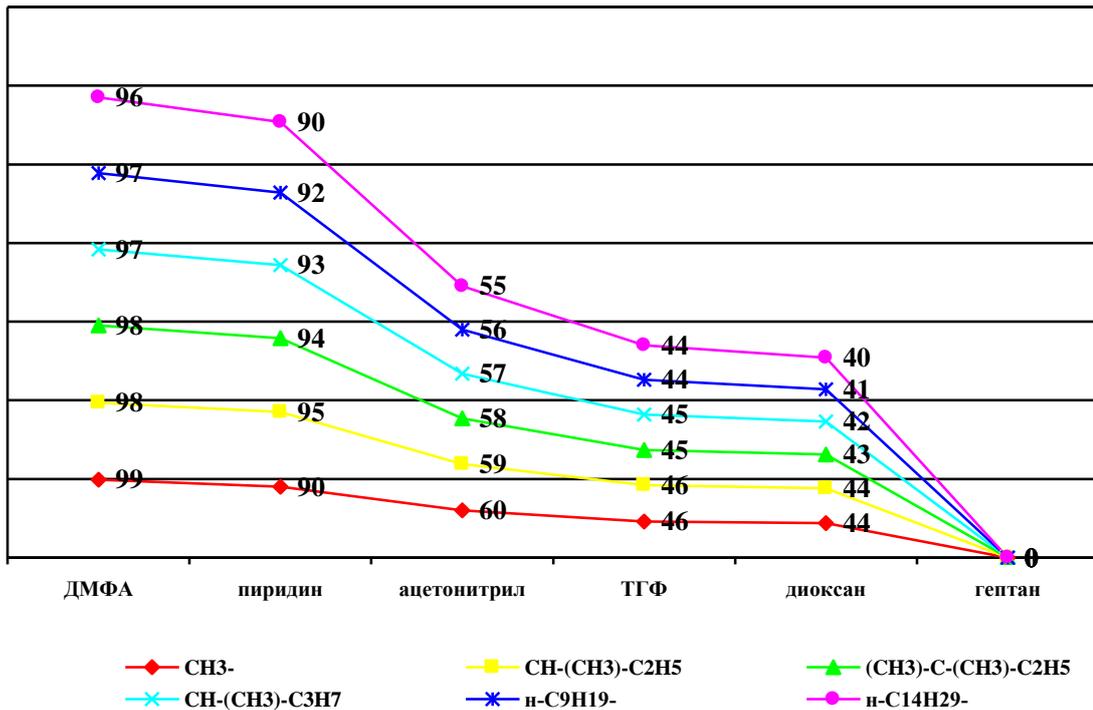


2.2-расм. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]нинг ҳароратга боғлиқлик графиги

Бис-карбаматларнинг чиқишига эритувчи табиатининг боғлиқлиги

Бис-карбаматлар ва уларнинг ҳосилаларини олишнинг юқори унум билан чиқишига эришиш мақсадида, шунингдек эритувчининг табиатини аниқлаш учун ДМФА, электродонор эритувчилари қатори (пиридин, диоксан ТГФ, ацетонитрил ва гептан)да синаб кўрдик. Мақсад реакцияга киришаётган компонентларнинг ионланишини таъминлаш ва реакция интенсивлигини ошириш. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар] чиқишининг эритувчи табиатига боғлиқлиги: ДМФА>пиридин>ацетонитрил>ТГФ>диоксан>гептан.

Гептанда реакция вақтида дастлабки моддалар ўзгаришга учрамади. Бис-карбаматларнинг энг юқори унум билан чиқиши ДМФА ва пиридинда кузатилди, бу уларнинг юқори қаторда асослиги билан тушунтирилади. Қачонки, қуйидаги қаторда камаяди: ДМФА> пиридин > ацетонитрил > ТГФ > диоксан > гептан (2.3-расм).



2.3-расм. Гексаметилен бис- [(алкил)-карбаматлар]нинг эритувчи табиатига боғлиқлик графиги

Реакция давомида бис-[(алкил)-карбаматлар] ва уларнинг ҳосилаларини ДМФА да юқори унум билан чиқишига сабаб, ДМФА–поляри эритувчи, кислотали хоссага эга бўлиб, протон сақламаслиги, диизоцианатда яхши эриши билан тушунтирилади, шунингдек реакция маҳсулотида яхши эрийди ва минераллашади. Бу асосларнинг асослик хоссасини ва нуклеофилнинг кучини оширади.

Пиридин ҳам яхши эрийди, азотда электрон жуфтликларининг бўлинмаганлиги пиридинда асослик хоссасини ифодалайди, ясси тригонал орбитада жойлашади, бу π -донор-акцептор боғланиш имконини беради. Пиридинлар юқори карбониллаш қобилиятига эга бўлиб нуклеофил бирикиш A_N реакциясида намоён бўлади. Ацетонитрил, ТГФ, диоксан диполяр, протонсиз эритувчилар гуруҳига киради, шунингдек юқори диэлектрик ўтказувчанлик ($E > 15$) ва катта диполь momenti ($\mu > 2,5$) га эга. Бу эритувчилар π -донорлар гуруҳига кириб, реакция аралашмани асосли муҳитда специфик минераллашда ва худди юқори полярилик ҳисобидан A_N

нуклеофиль бирикиш реакциясида тўлиқ юқори унум билан боради, диизоцианатлар ва спиртлар билан осон минераллашади. Эритувчи табиатининг таъсирини ўрганиб қуйидаги хулосага келдик. Бис-карбаматлар ҳосил бўлиб чиқиши реакция муҳитида минераллашадиган эритувчиларда ва «ОН»-гуруҳида нуклеофиллиги юқори, углерод атомларида эса электрофиллиги юқори бўлган изоцианат гуруҳларида юқори унум билан боради.

Жаҳон адабиётларида келтирилган маълумотлар ҳамда тадқиқотларимиз асосида бис-[(алкил)-карбаматлар] ҳосилаларини синтези учун энг қулай ҳарорат $-25-30^{\circ}\text{C}$, катализатор триэтиламин (ёки пиридин), эритувчи ДМФА, реакциянинг бориш вақти 3-4 соат деб аниқланди.

2.3. ГЕКСАМЕТИЛЕН БИС-[(АЛКИЛ)-КАРБАМАТЛАР] АСОСИДА ЯНГИ БИРИКМАЛАРНИНГ СИНТЕЗИ

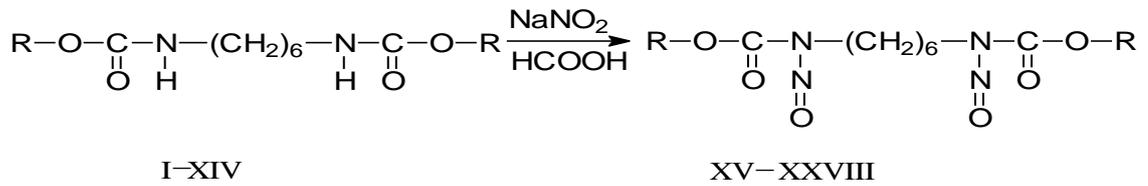
2. 3. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N'-динитрозо ҳосилаларини олиниши

Жаҳон адабиётларида келтирилган маълумотларга қараганда, бис-карбамат ҳосилаларини нитрозолаш реакциялари нисбатан кам ўрганилган [106,107,108,109,110].

Келтирилган адабиётлардаги [111] маълумотларга қараганда, нитрозолашда полиметилен занжирига бевосита боғланган азот атоми таъсирлашади. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни (I-XIV) нитрозолаш йўналишини ўрганиш қизиқиш уйғотади.

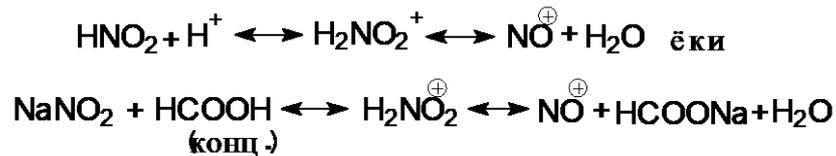
Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни (I-XIV) чумоли кислотасидаги натрий нитрит (мўл миқдорда) билан нитрозолаш реакцияси натижасида тегишли гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни (I-XIV) N,N'-

динитрозо ҳосилалари, 59,6-71,3% гача унум билан олинади. Реакция кўйидагича схема бўйича боради:

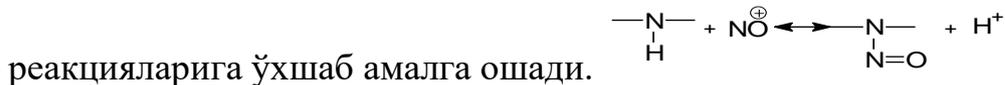


Бу ерда: R=C₁-C₁₄

Реакция электрофиль алмашилиш механизми бўйича амалга ошади. Хужум қилувчи агент нитрозоний иони NO⁺ ҳисобланади. Бунда, энг кенг тарқалган нитрозоловчи агент ҳисобланган нитрит кислотаси эркин ҳолда бўлмайди, у ҳолда жараёни олиб бориш учун, натрий нитрит ва кучли кислота (HCOOH) ишлатилади. Бунда ҳосил бўлган нитрит кислотаси, протонни бириктириб NO⁺ ионига айланади:



Кейинги таъсирлашувлар электрофиль алмашилишнинг бошқа

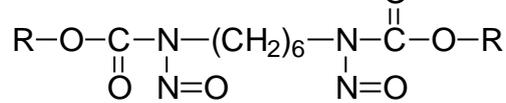


N-нитрозолаш реакциялар аралашмани совитиб олиб борилади. Ҳароратни ошириш ўринсиз бўлиб, эришиши лозим бўлган маҳсулот унумини камайтиради, баъзан эса реакция йўналишига ҳам таъсир қилади. Нитрозоловчи агент сифатида нитрит кислотасини ишлатилиши, унинг киздирилганда беқарор бўлганлиги сабабли, реакцияни паст ҳароратда олиб боришини талаб этади.

N-нитрозобирикмалар идентификациясини N-нитрозо гуруҳини ютилиш чизиқлари бўйича амалга оширилади. 1500-1430 см⁻¹ соҳасида кучли кўриниш чизиқлари характерли ҳисобланади. Олинган гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N'-динитрозо ҳосилаларини физик-кимёвий тавсифлари 2.3-жадвалда келтирилган.

2.3-жадвал

Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N'-динитрозо ҳосилаларини физик-кимёвий тавсифлари



№	R	Чиқиш унуми, %	Суюқланиш ҳарорати, °C	R _f	Эмперик формуласи	Элемент анализи, N, %	
						Ҳисоб.	Топил.
1	2	3	4	5	6	7	8
XV	CH ₃ -	71,3	300>	0,58	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₆	19,31	19,13
XVI	C ₂ H ₅ -	68,8	300>	0,46	C ₁₂ H ₂₂ N ₄ O ₆	18,61	18,40
XVII	C ₃ H ₇ —	70,2	310>	0,51	C ₁₄ H ₂₆ N ₄ O ₆	16,18	15,96
XVIII	C ₄ H ₉ —	68,4	320>	0,57	C ₁₆ H ₃₀ N ₄ O ₆	14,97	14,71
XIX	—CH—C ₂ H ₅ CH ₃	62,1	324>	0,62	C ₁₆ H ₃₀ N ₄ O ₆	14,97	14,74
XX	CH ₃ —C—C ₂ H ₅ CH ₃	59,6	318>	0,54	C ₁₈ H ₃₄ N ₄ O ₆	13,93	13,70
XXI	n-C ₅ H ₁₁ -	64,3	315>	0,58	C ₁₈ H ₃₄ N ₄ O ₆	13,93	13,73
XXII	—CH—C ₃ H ₇ CH ₃	61,2	315>	0,57	C ₁₈ H ₃₄ N ₄ O ₆	13,93	13,72
XXIII	n-C ₆ H ₁₃ -	65,5	305>	0,60	C ₂₀ H ₃₈ N ₄ O ₆	13,02	12,86
XXIV	n-C ₇ H ₁₅ -	64,7	300>	0,56	C ₂₂ H ₄₂ N ₄ O ₆	12,22	11,97
XXV	n-C ₉ H ₁₉ -	66,6	310>	0,58	C ₂₆ H ₅₀ N ₄ O ₆	10,89	10,66
XXVI	n-C ₁₀ H ₂₁ -	64,4	136-138	0,61	C ₂₈ H ₅₄ N ₄ O ₆	10,33	10,06
XXVII	n-C ₁₁ H ₂₃ -	62,2	124-126	0,60	C ₃₀ H ₅₈ N ₄ O ₆	9,82	9,51
XXVIII	n-C ₁₄ H ₂₉ -	61,9	118-119	0,57	C ₃₆ H ₇₀ N ₄ O ₆	8,56	8,38

Синтез қилинган гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N'-динитрозо ҳосилаларини структуралари элемент анализи ва ИҚ-спектрлари билан исботланган. ИҚ-спектрларида ютилиш чизиқлари кузатилган. >N-N=O учун 1500-1430 см⁻¹ кучли ютилиш чизиғи, C=O гуруҳи учун –1690-1725 см⁻¹, (CH₂)₆-гуруҳи учун 770-724 см⁻¹, -CH₂-гуруҳи учун –1388-1381 см⁻¹ да кучли ютилиш чизиқлари кўринади (2.4-жадвал).

**Гексаметилен бис[(алкил)карбамат] ни N,N' -динитрозо
ҳосилаларини ИҚ-спектрлари**

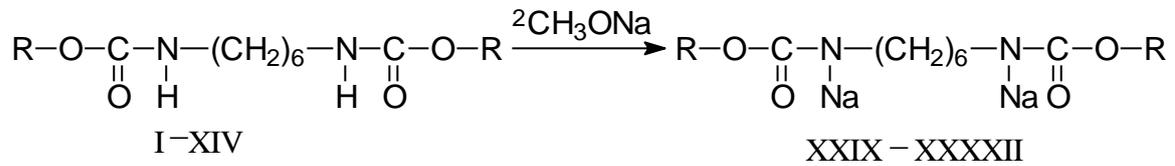
T/p	Тузилиш формуласи	ИҚ-спектр, γ см ⁻¹			
		N=N=O	-(CH ₂) ₆ -	C=O	-CH ₂ -
1	2	3	4	5	6
XV	$\text{CH}_3\text{-O-C(=O)-N(NO)-(CH}_2\text{)}_6\text{-N(NO)-C(=O)-O-CH}_3$	1446-1498	767-724	1688	1384
XVI	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-C(=O)-N(NO)-(CH}_2\text{)}_6\text{-N(NO)-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_3$	1451-1496	762-726	1710	1388
XVII	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-O-C(=O)-N(NO)-(CH}_2\text{)}_6\text{-N(NO)-C(=O)-O-C}_3\text{H}_7$	1438-1500	764-724	1714	1385
XVIII	$\text{H-C}_4\text{H}_9\text{-O-C(=O)-N(NO)-(CH}_2\text{)}_6\text{-N(NO)-C(=O)-O-C}_4\text{H}_9\text{-H}$	1438-1498	766-723	1690	1387
XIX	$\text{CH}_3\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-O-C(=O)-N(NO)-(CH}_2\text{)}_6\text{-N(NO)-C(=O)-O-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CH}_3$	1444-1497	768-725	1696	1382
XX	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-O-C(=O)-N(NO)-(CH}_2\text{)}_6\text{-N(NO)-C(=O)-O-C(CH}_3\text{)}_2\text{-C}_2\text{H}_5$	1442-1500	766-726	1718	1384
XXI	$\text{H-C}_5\text{H}_{11}\text{-O-C(=O)-N(NO)-(CH}_2\text{)}_6\text{-N(NO)-C(=O)-O-C}_5\text{H}_{11}\text{-H}$	1444-1500	770-725	1725	1383
XXII	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH(CH}_3\text{)-O-C(=O)-N(NO)-(CH}_2\text{)}_6\text{-N(NO)-C(=O)-O-CH(CH}_3\text{)-C}_3\text{H}_7$	1430-1490	767-722	1696	1385
XXIII	$\text{H-C}_6\text{H}_{13}\text{-O-C(=O)-N(NO)-(CH}_2\text{)}_6\text{-N(NO)-C(=O)-O-C}_6\text{H}_{13}\text{-H}$	1446-1500	764-724	1694	1382
XXIV	$\text{H-C}_7\text{H}_{15}\text{-O-C(=O)-N(NO)-(CH}_2\text{)}_6\text{-N(NO)-C(=O)-O-C}_7\text{H}_{15}\text{-H}$	1445-1498	769-722	1710	1385
XXV	$\text{H-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-C(=O)-N(NO)-(CH}_2\text{)}_6\text{-N(NO)-C(=O)-O-C}_9\text{H}_{19}\text{-H}$	1446-1503	766-723	1706	1383
XXVI	$\text{H-C}_{10}\text{H}_{21}\text{-O-C(=O)-N(NO)-(CH}_2\text{)}_6\text{-N(NO)-C(=O)-O-C}_{10}\text{H}_{21}\text{-H}$	1440-1500	768-721	1698	1386
XXVII	$\text{H-C}_{11}\text{H}_{23}\text{-O-C(=O)-N(NO)-(CH}_2\text{)}_6\text{-N(NO)-C(=O)-O-C}_{11}\text{H}_{23}\text{-H}$	1442-1498	769-724	1712	1381
XXVIII	$\text{H-C}_{14}\text{H}_{29}\text{-O-C(=O)-N(NO)-(CH}_2\text{)}_6\text{-N(NO)-C(=O)-O-C}_{14}\text{H}_{29}\text{-H}$	1448-1496	768-723	1716	1384

2. 4. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N'-динатрийли ҳосилаларини олиниши

Металлаш усулларида бири, бунда N-металлашни қўллаш билан амалга ошириш мумкин бўлгани, N-H гуруҳи бўйича водород атомини натрийга алмаштириш ҳисобланади [117]. N-H гуруҳи бўйича натрий метилат билан йўналтирилган металлашга таъсир эттириб, биринчи марта бис-карбамат ҳосилаларини синтез қилдик.

Симметрик N,N'- диалкил бис-карбаматларни олиш мақсадида стерик жиҳатдан анчагина юкланган азот атоми бўйича селектив аминлаш мумкин. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар] N-H гуруҳини CH₃ONa таъсирида йўналтирилган металлаш бўйича амалга оширилади.

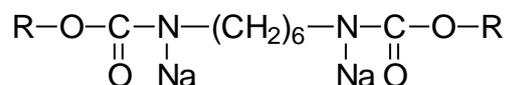
Алифатик металлаш бис-карбамат билан функциялашган бирикма $\begin{matrix} -N-(CH_2)_6-N- \\ | \qquad \qquad | \\ Na \qquad \qquad Na \end{matrix}$ да селектив олинади. N,N¹-диметаллаш реакцияси қуйидагича боради:



Олинган N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(алкил)-карбамат]ларни физик-кимёвий тавсифлари 2.5-жадвалда берилган.

2.5-жадвал

**N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(алкил)-карбамат]ларни
физик-кимёвий тавсифлари**



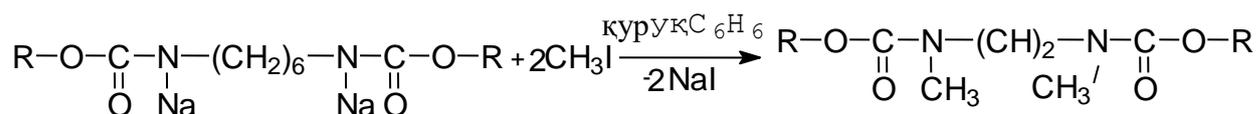
№	R-	Чиқиш унуми, %	Суюқ. ҳарорати, °C	Эмперик формуласи	Элемент анализи, N, %	
					Ҳисоб.	Топилган
	1	2	3	4	5	6
XXIX	CH ₃ -	69,1	300>	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₄ Na ₂	10,14	9,88
XXX	C ₂ H ₅ -	66,3	290>	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₄ Na ₂	9,21	9,01
XXXI	C ₃ H ₇ -	67,2	280>	C ₁₄ H ₂₆ N ₂ O ₄ Na ₂	8,43	8,17
XXXII	C ₄ H ₉ -	56,4	285>	C ₁₆ H ₃₀ N ₂ O ₄ Na ₂	7,78	7,53
XXXIII	$\begin{array}{c} \text{—CH—C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	59,3	275>	C ₁₆ H ₃₀ N ₂ O ₄ Na ₂	7,78	7,57
XXXIV	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—C—C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	57,1	270>	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₄ Na ₂	7,22	6,98
XXXV	n-C ₅ H ₁₁ -	54,4	245>	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₄ Na ₂	7,22	6,96
XXXVI	$\begin{array}{c} \text{—CH—C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	53,7	280>	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₄ Na ₂	7,22	7,00
XXXVII	n-C ₆ H ₁₃ -	58,2	310>	C ₂₀ H ₃₈ N ₂ O ₄ Na ₂	6,73	6,49
XXXVIII	n-C ₇ H ₁₅ -	56,6	300>	C ₂₂ H ₄₂ N ₂ O ₄ Na ₂	6,30	6,11
XXXIX	n-C ₉ H ₁₉ -	64,2	290>	C ₂₆ H ₅₀ N ₂ O ₄ Na ₂	5,60	5,42
XXXX	n-C ₁₀ H ₂₁ -	66,5	316>	C ₂₈ H ₅₄ N ₂ O ₄ Na ₂	5,30	5,07
XXXXI	n-C ₁₁ H ₂₃ -	67,2	320>	C ₃₀ H ₅₈ N ₂ O ₄ Na ₂	5,03	4,77
XXXXII	n-C ₁₄ H ₂₉ -	59,8	330>	C ₃₆ H ₇₀ N ₂ O ₄ Na ₂	4,37	4,14

**2.5. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар] ҳосилаларини
алкиллаш**

Карбаматлардаги N-H гуруҳини алкилгалогенидлар билан алкиллаш N-H тутган бирикмаларини реакция қобилятини аниқлаш учун катта қизиқиш уйғотади.

2.5.1. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N'-диалкилли ҳосилаларини олиниши

Биз гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N'-динатрийли ҳосилаларини метил йодид билан бензолда, хона ҳароратида 25-26⁰С таъсирлаштириб, алкиллаш реакцияларини томчилатиб қўшган ҳолатда 3 соат давомида аралаштириб қуйидагича олиб бордик:



Бу ерда: R= C₁ – C₁₄ гача

Алкиллаш реакциялари N,N-даги азот атоми бўйича бориши бу атом ёнида карбонил гуруҳи борлиги учун натрий атоми нисбатан осон диссоцияланиши билан тушунтирилади. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N'-диметил ҳосилаларини физик-кимёвий тавсифлари 2.6-жадвалда кўрсатилган.

2.6-жадвал

Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N'-диметил ҳосилаларини физик-кимёвий тавсифлари

№	R-	Чиқиш унуми, %	Суюқ. ҳарорати, °С	R _f	Эмперик формуласи	Элемент анализи, N, %	
						Ҳисоб.	Топилган
1	2	3	4	5	7	8	9
XXXXIII	CH ₃ -	92,0	143	0,59	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	10,77	10,57
XXXXIV	C ₂ H ₅ -	94,0	151	0,63	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₄	9,72	9,51
XXXXV	C ₃ H ₇ -	91,0	154	0,58	C ₁₆ H ₃₂ N ₂ O ₄	8,86	8,62
XXXXVI	C ₄ H ₉ -	92,4	158	0,64	C ₁₈ H ₃₆ N ₂ O ₄	8,14	7,97
XXXXVII	—CH—C ₂ H ₅ CH ₃	86,9	146	0,67	C ₁₈ H ₃₆ N ₂ O ₄	8,14	7,94
XXXXVIII	—C—C ₂ H ₅ CH ₃	85,3	138	0,71	C ₂₀ H ₄₀ N ₂ O ₄	7,52	7,29
XXXXIX	H-C ₅ H ₁₁ -	94,8	162	0,61	C ₂₀ H ₄₀ N ₂ O ₄	7,52	7,31

L	$\begin{array}{c} \text{---CH---C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	86,6	143	0,67	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$	7,52	7,34
LI	$\text{H-C}_6\text{H}_{13}\text{---}$	95,6	166	0,69	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$	7	6,81
LII	$\text{H-C}_7\text{H}_{15}\text{---}$	96,1	164	0,71	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$	6,54	6,26
LIII	$\text{H-C}_9\text{H}_{19}\text{---}$	93,8	167	0,62	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4$	5,78	5,55
LIV	$\text{H-C}_{10}\text{H}_{21}\text{---}$	93,3	181	0,64	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_4$	5,46	5,21
LV	$\text{H-C}_{11}\text{H}_{23}\text{---}$	94,1	172	0,67	$\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_4$	5,18	4,97
LVI	$\text{H-C}_{14}\text{H}_{29}\text{---}$	96,0	154	0,71	$\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_4$	4,48	4,22

Синтез қилинган N,N'-диметил гексаметилен бис-[(C₁-C₁₄) карбаматлар] ни структураси элементлари анализи, ИҚ-спектри орқали исботланган.

ИҚ-спектрида қуйидаги ютилиш чизиқлари кузатилади. $\begin{array}{c} \text{---N---C---O---} \\ | \quad || \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{O} \end{array}$
 гуруҳи учун 1296-1306 см⁻¹, C=O гуруҳи учун 1725 см⁻¹, (CH₂)₆-гуруҳи учун 769-724 см⁻¹, CH₂-гуруҳи учун 2933-2858 см⁻¹.

N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни метиллаш реакцияларини тадқиқоти шуни кўрсатадики, реакциянинг бориши ва изомер таркиби радикал табиатига, молекулани тармоқланганлигига ва узунлигига, эритувчига, метилловчи агентнинг «қаттиқ» ёки «юмшоқлиги» ва бошқа омилларга боғлиқ бўлади.

Кўрсатилган бирикмаларни алкилгалоганидлар CH₃X ёрдамида алкиллаш, метилловчи агентни реагентдаги "X" галогениддаги табиатини ўрин даражасини аниқлаш учун шубҳасиз қизиқиш уйғотади. CH₃X нинг физикавий хоссалари 2.7-жадвалда берилган.

2.7-жадвал

CH₃X нинг физикавий хоссалари

Галогенли бирикмалари	Қайнаш ҳарорати, °C				d ₄ ²⁰			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
CH ₃ X	-79	-24	4	42	--	0,991 (25°C)	1,732 (0°C)	2,279

Нормал тузилишли бирламчи бирикмаларга тегишли галоген метилларни қайнаш ҳарорати ва нисбий зичлигини кўриб чиқиб, осон аниқлаш мумкин. CH_3J да нисбий зичлик ва қайнаш ҳароратлари тегишли бром-алмашинганларга қараганда юқори, ўз ўрнида бром-алмашинганларнинг зичлиги ва қайнаш ҳароратлари хлор алмашинганларникига қараганда юқори бўлади.

Шундай қилиб, CH_3X нинг нисбий зичлиги молекула таркибига кирувчи X атом оғирлигини ортиши билан ошиб боради. Бундан ташқари, боғланиш энергиясига, ўлчамлиги ва бошқаларга ҳам боғлиқ бўлади (2.8-жадвалга қаранг).

2.8-жадвал

С-Х даги боғларнинг умумий хоссалари

Боғланиши	Энергия, ккал/моль	Узунлиги, Å ⁰	Қутблилиги, D	Қутбланувчанлиги, см ³
C-F	102	1,40	2,3	1,7
C-Cl	78	1,76	2,3	6,5
C-Br	65	1,91	2,2	9,6
C-I	57	2,12	2,0	14,6

Органик молекулалар учун қутбланувчанлик характерли, яъни хужум қилувчи агент яқинлашганда боғни қутблилигини ошиш қобилияти. Боғ ҳосил қилувчи атомларни электрон булути қанча ҳаракатчан бўлса, боғнинг қутбланувчанлиги шунча юқори бўлади. Қутбланувчанликка мойиллик С-Х боғлари қаторида яхши кузатилади.

Агар $\text{CH}_3\text{-F}$, $\text{CH}_3\text{-Cl}$, $\text{CH}_3\text{-Br}$ ва CH_3J боғларининг қутблилиги қанча яқин бўлса, у ҳолда С-Ј боғи қутбланувчанлиги С-Ф никига қараганда сезиларли даражада катта бўлади. Барча нуклеофиль алмашиниш (S_N) реакцияларида қутбланувчанликка аниқ мувофиқликда С-Ј бошқа С-Х ларга нисбатан максимал фаолдир.

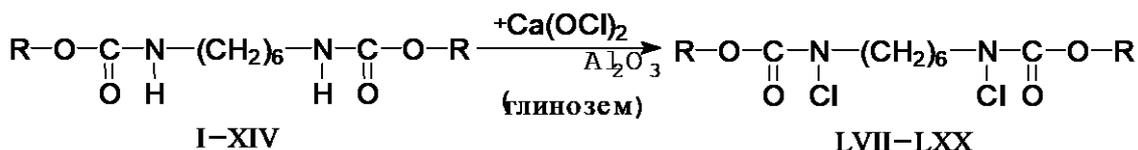
Шунинг учун $>N-Na$ ҳолатида реакция азот атоми бўйича бориши ва юқори унум билан $>N-CH_3$ га олиб келиши кузатилади. Нормал тузилишли спирт қолдиқларида (C_1-C_{14}) радикаллари бор бўлган гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]да реакция маҳсулотларининг унуми юқори бўлади. Алкиллаш (метиллаш) реакцияларини фақатгина иккита азот атоми бўйича боришини, қўшни карбонил гуруҳи борлиги туфайли $>N-CH_3$ нисбатан осон диссоциланиши орқали тушунтирилади.

Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни метил йодид билан алкиллаш реакцияларини ўрганиш шуни кўрсатадики, барча (C_1-C_{14}) бирикмаларида N,N' -диалкилланишни ҳосил бўлиши кузатилади. Йод метилат билан N,N' -диалкиллашни афзаллигини термодинамик жиҳатдан N,N' -диалкиллашни назорат қилиш мумкинлиги билан тушунтирилади, яъни метил гуруҳи борлиги сабабли олинган N,N' -диметилгексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни термодинамик турғун бўлишидадир.

2. 6. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни N,N' -дихлорли ҳосилаларини олиниши

Турли биологик фаол бирикмалар синтези, техника ва қишлоқ хўжалигида шунингдек, нуклеофиль ва электрофиль реакцияларни олиб бориш учун юқори реакцион марказ ($N-H$ гуруҳи) сифатида гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар] қимматбаҳо хомашё ҳисобланади.

N,N' -дихлоралмашинган гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни эффектив, тез, арзон, ва экологик қулай бўлган усулини ишлаб чиқдик. Алюминий оксидида кальций гипохлорид билан карбаматларни N -хлорлашни қуйидаги усул билан амалга оширилади.

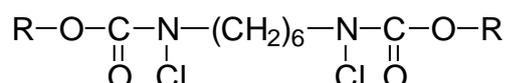


Бу ерда: R=C₁-C₁₄ гача

Реакция натижасида маҳсулотнинг чиқиш унуми 90-95% бўлган бирикмалар олинди. Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]нинг N,N'-дихлорли ҳосилаларини физик-кимёвий тавсифлари 2.9-жадвалда берилган.

2.9-жадвал

Гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]нинг N,N'-дихлорли ҳосилаларини физик-кимёвий тавсифлари



№	R	Чиқиш унуми, %	Суюқланиш ҳарорати, °C	вақт, соатда	Элемент анализи, N, %		Эмперик формуласи
					Ҳисоб.	Топил.	
LVII	CH ₃ -	91	136	15	9,30	9,07	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₄
LVIII	C ₂ H ₅ -	93	141	15	8,51	8,35	C ₁₂ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ O ₄
LIX	C ₃ H ₇ -	94	138-139	15	7,84	7,60	C ₁₄ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₄
LX	n-C ₄ H ₉ -	96	116-117	17	7,27	7,08	C ₁₆ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ O ₄
LXI	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	92	122-123	22	7,27	7,10	C ₁₆ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ O ₄
LXII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	90	110-111	26	6,77	6,47	C ₁₈ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ O ₄
LXIII	n-C ₅ H ₁₁ -	97	133-134	18	6,77	6,47	C ₁₈ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ O ₄
LXIV	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	91	108-109	25	6,77	6,47	C ₁₈ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ O ₄
LXV	n-C ₆ H ₁₃ -	95	141-142	20	6,35	6,18	C ₂₀ H ₃₈ Cl ₂ N ₂ O ₄
LXVI	n-C ₇ H ₁₅ -	97	147-148	20	5,97	5,78	C ₂₂ H ₄₂ Cl ₂ N ₂ O ₄
LXVII	n-C ₉ H ₁₉ -	99	156-157	17	5,33	5,14	C ₂₆ H ₅₀ Cl ₂ N ₂ O ₄
LXVIII	n-C ₁₀ H ₂₁ -	98	163-164	19	5,06	4,85	C ₂₈ H ₅₄ Cl ₂ N ₂ O ₄
LXIX	n-C ₁₁ H ₂₃ -	93	176-177	20	4,82	4,64	C ₃₀ H ₅₈ Cl ₂ N ₂ O ₄
LXX	n-C ₁₄ H ₂₉ -	94	186-187	22	4,21	4,03	C ₃₆ H ₇₀ Cl ₂ N ₂ O ₄

Гексаметилен бис-[(алкил)-карбамат]ни N,N'-дихлорли ҳосилаларини тузилиши элемент анализи, кумуш тузлари (AgNO₃) эритмаси ва ИҚ-спектрлари ёрдамида ўрганилди.

2.7. Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни ишлаб чиқариш технологияси

Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни олиш технологияси №-А-6-338 давлат гранти лойиҳаси асосида «Кимё саноати маҳсулотлари ва чиқиндилари асосида янги юқори эффеќтли ўсимликлар ўсишини тезлаштирувчи моддалар (полиэкинлари, помидор, бодринг, ғўза ва бошқалар) олишни импорт ўрнини алмаштирадиган, экологик жиҳатдан тоза хавфсиз технологиясини ишлаб чиқиш» мавзусида бажарилди.

2.7.1. Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни ишлаб чиқариш технологик жараёнининг баёни

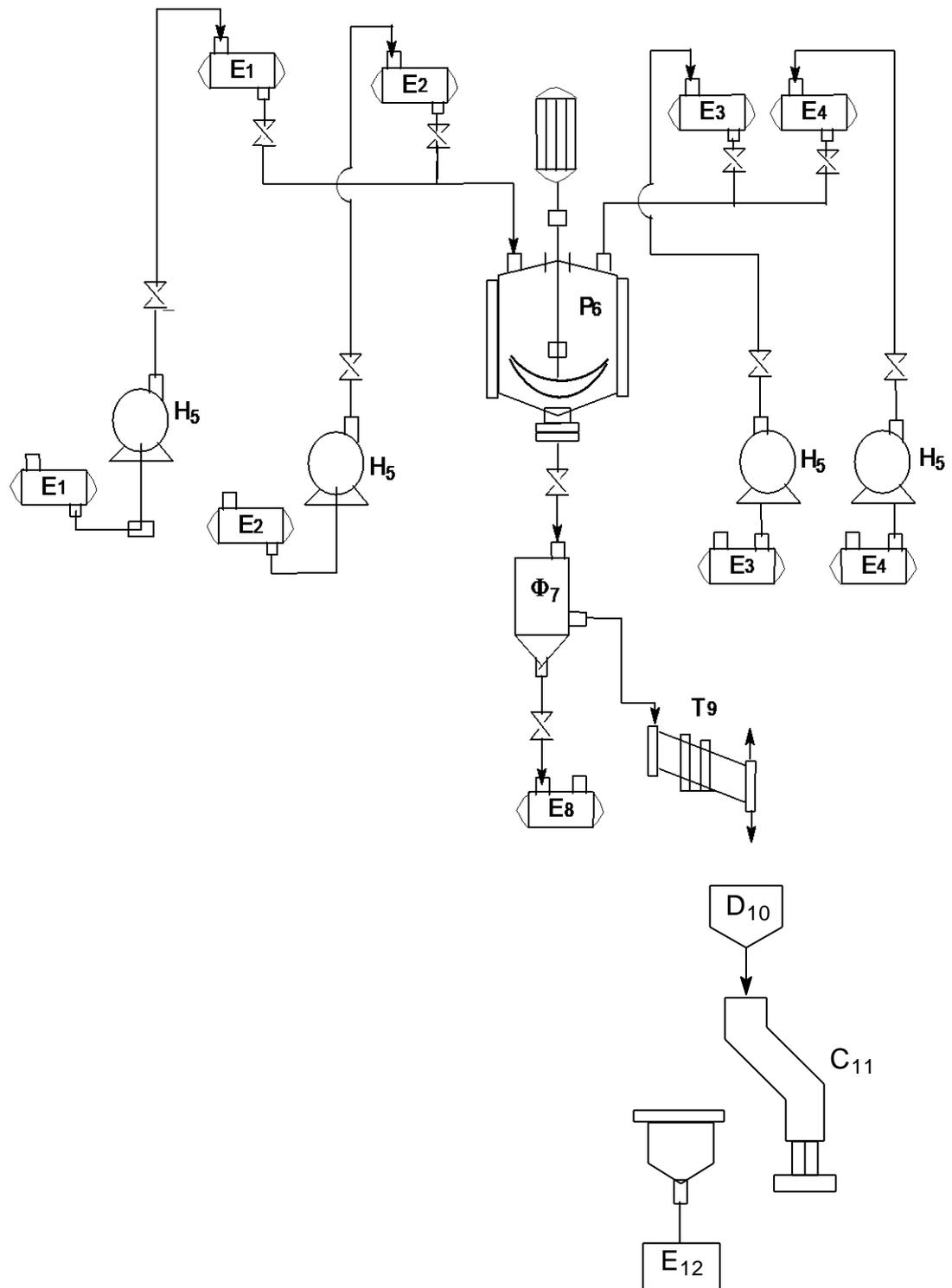
Технологик жараён Тошкент тиббиёт академиясида ишлаб чиқилган бўлиб, тажриба қурилмаси жараён биоорганик ва биологик кимё кафедрасида ўрнатилган. Қурилма битта технологик йўналишдан тузилган бўлиб, жараён даврий равишда амалга оширилади.

Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни олишни ишлаб чиқилган технологик схемаси 2.4-расмда кўрсатилган. Реактор Р₆ га Е₁-Е₄ идишлардан реакция ҳарорати 20-40⁰С, 134г (0,8 моль) ГМДИ, 51,2г (1,6 моль) метанолни томчилатиб, 3,5-4 соат давомида, эритувчи 200мл ДМФА ва 50 мл катализатор триэтиламинни қўшиб, нуклеофиль бирикиш жараёни асосида олиб борилди. Реакция жараёни тамом бўлгандан сўнг, ҳосил бўлган аралашма Ф₇ да филтрланди ва Т₉ ҳолатидаги барабанли қуритгичда қуритилди. Сўнгра Д₁₀ майдалагичга юборилиб, С₁₁ тебранма элакдан ўтказилди. Тайёр маҳсулотлар сифими 50-200 дм³ бўлган полиэтилен бочкаларда қадоқланади. Реакция маҳсулоти оқ рангли кўринишдаги кукун ҳолида бўлиб, чиқиш унуми 165,2г (89%) гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат] олинди. Филтратда эса эритувчи ДМФА ва катализатор триэтиламин аралашмаси Е₈ да йиғилади. Филтрат 90-95⁰С атропоида

қиздирилганда триэтиламин (қайнаш ҳарорати 89°C), ҳароратни $157\text{-}160^{\circ}\text{C}$ га кўтарганимизда эса, ДМФА (қайнаш ҳарорати 155°C) ҳайдалиб чиқади.

Суюқ чиқинди сифатидаги эритувчи ва катализаторлар, регенерация (тиклаш жараёни) дан сўнг кейинги жараёнларда ишлатилади.

Гексаметилен бис [(метилоило)-карбамат] ишлаб чиқилган технологик жараёнида кўшимча газ ва қаттиқ чиқиндилар ҳосил бўлмайди. Биз яратган чиқиндисиз технологик олиш усули содда, енгил, экологик тоза ва юқори унум билан маҳсулот олишга мўлжалланган бўлиб, ортиқча ёки кўшимча харажатлар талаб қилинмайди. Биз бу технологик жараённи бошқа технологик органик синтез жараёнларига солиштирганимизда анча афзаллигини кўрсатди. Шунинг учун бундай олиш жараёнида газсимон ва қаттиқ чиқиндилар ҳосил бўлмайди. Демак, бис-карбамат ҳосилаларини ишлаб чиқилган чиқиндисиз технологияси ўзининг бир босқичлилиги, иқтисодий нуқтаи-назардан арзонлиги, чиқиндилар чиқмаслиги, қисқа вақт ва хона ҳароратида реакция жараёнини юқори унум билан ҳосил бўлиши органик синтез соҳасида катта аҳамиятга эга.



2.4-расм. Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни ишлаб чиқаришнинг
принципиал технологик чизмаси

E₁,E₂,E₃,E₄-гексаметилендиизоцианат, метанол, ДМФА, триэтиламинлар учун идиш, Н₅-насос, Р₆-реактор, Ф₇-нутч фильтр, Е₈-ишлатилган эритувчи ва катализатор учун идиш, Т₉-барабанли куритгич, Д₁₀-майдалагич, С₁₁-тебранма элак, Е₁₂-тайёр махсулот учун идиш.

2.7.2. Тайёр махсулотлар тавсифи

Охирги тайёр махсулот гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат] рангсиз кристалл модда бўлиб, 102-104⁰С да суюқланади, ДМФА, ДМСО, НСООН ва бошқа органик эритувчиларда эрийди.

1.Метанол-ўзига хос ҳидли рангсиз суюқлик;

Эмпирик формуласи	-CH ₄ O
Тузилиш формуласи	-CH ₃ OH
Молекуляр оғирлиги	-32,04
Солиштирма оғирлиги г\см ³	-0,791
Суюқланиш ҳарорати, ⁰ С	-97,8
Қайнаш ҳарорати, ⁰ С	-64, 7
Синдириш кўрсаткичи-n ²⁰ ₄	-1,3286
Сувда эрувчанлиги-чексиз.	

2. Гексаметилендиизоцианат–рангсиз, ўткир ҳидли мойсимон суюқлик;

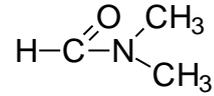
Эмпирик формуласи	-C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂
Структура формуласи	-O=C=N-(CH ₂) ₆ -N=C=O
Молекуляр оғирлиги	-168,20
Зичлиги, d ²⁰ ₄ г\см ³	-1,0465
Суюқланиш ҳарорати, ⁰ С	-67
Қайнаш ҳарорати, ⁰ С	-187 ⁰ С/100 мм симоб устуни
Синдириш кўрсаткичи n ²⁰ ₄	-1,4533
Сув, спиртлар ва аминлар билан таъсирлашади.	

3. Диметилформаид–ўзига хос ҳидли, рангсиз суюқлик;

Эмпирик формуласи



Тузилиш формуласи–



Молекуляр оғирлиги

-73,10

Солиштирма оғирлиги, d_{4}^{20} ; г/см³

-0,9484

Суюқланиш ҳарорати, °С

-61

Қайнаш ҳарорати, °С

-153

Синдириш кўрсаткичи; n_{D}^{20}

-1,4294

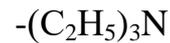
Диметилформаид асосан эритувчи сифатида ишлатилади.

4. Триэтиламин–ўзига хос ҳидли ва кучсиз сарғиш рангли суюқлик;

Эмпирик формуласи



Тузилиш формуласи



Молекуляр оғирлиги

-101,19

Солиштирма оғирлиги- d_4^{20} г/см³

-0,7281

Суюқланиш ҳарорати, °С

-114,8

Қайнаш ҳарорати, °С

-89,4

Синдириш кўрсаткичи- n_D^{20}

-1,4003

Сувда эрувчанлиги

-1,5

Сувда ва эфирда эрийди.

2.7.3. Моддий кирим-чиқим якуни

Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни ишлаб чиқариш моддий кирим-чиқимини ҳисоблаш учун бошланғич маълумотлар:

1. Ишлаб чиқариш қуввати–100 т/йилда;
2. Ишлаб чиқариш йил давомида иш кунини сонини 120 деб қабул қилинади;
3. Технологик ва механик яратишлар 5% га тенг деб қабул қилинади;

4. Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат] синтези бўйича битта жараённи узунлиги 20 соат;
5. Тайёр бис-карбаматларнинг намлиги 2% га яқин;
6. Қурилмани соатига ўртача унумдорлиги 42 кг/соат.

Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни ишлаб чиқариш моддий кирим-чиқимини натижалари ва 1 тонна тайёр маҳсулотга хомашё ва ярим маҳсулот сарфининг меъёри 3.1- 3.2-жадвалларда кўрсатилган.

2.10- жадвал

Моддий кирим-чиқим натижалари

	Маҳсулот номи	юклатилган, кг	олинган, кг
1.	Гексаметилендиизоцианат	176	
2.	Метанол	71,2	
3.	Диметилформаид	40,0	38
4.	Триэтиламин	5,0	4,2
5.	Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]	-	250
	Жами	292,2	292,2

2.11-жадвал

1 тонна тайёр маҳсулотга хомашё ва ярим маҳсулот сарфининг меъёри

Т/р	Сарф тури	Ўлчов бирлиги, тн	Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни сарфи
1.	Гексаметилендиизоцианат	тн	0,70
2.	Метанол	тн	0,28
3.	Катализатор	тн	0,02
4.	Диметилформаид	тн	0,16

2.7.4. Технологик жараёнлар ва аппаратларнинг математик баёни

Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбаматлар] синтези даврий харакатлантирувчи аппаратда олиб борилади. Операцияни давомийлиги, яъни олдинги операцияда бошланғич моддаларни юклаш вақтидан бошлаб то кейинги операцияга бошланғич моддаларни юклашгача бўлган вақт, алоҳида босқичларни давомийлигини йиғиндиси ҳисобланади. Бу операциялар қуйидагилар:

- хом ашёни тайёрлаш;
 - метанол, гексаметилен, катализатор ва эритувчиларни юклаш----- t_1
 - аралаштириш----- t_2
 - хом ашёни кимёвий ўзгариши, реакция иссиқлигини йўқотиш (чиқариш);
- $$\tau_3 = \tau_{II} = \tau_P$$

реакцион аралашмани тайёрлаш ва маҳсулотларни ажратиш:

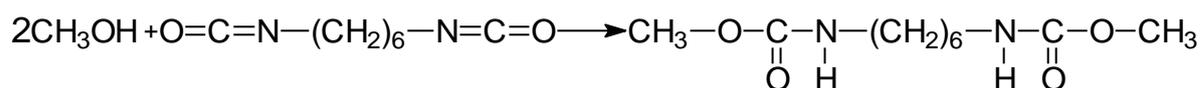
- | | | | |
|--------------------------------|-------------|---|--------------|
| - реакцион массани совитиш | τ_4 | } | τ_{III} |
| - реакцион массани бўшатиш | τ_5 | | |
| - қуритиш, майдалаш ва элаклаш | τ_6 | | |
| - жараённи давомийлиги | τ_{on} | | |

Умумий жараённи давомийлигига қараганда, жараённи бажарилиши вақтидаги реакцион усқунани ишини давомийлиги кичикроқ бўлади. Реакторни қўлланиш даражаси (коэффициенти) уни тўғридан-тўғри тақдимот бўйича қуйидаги нисбат билан ифодаланади.

Реакцион майдон учун : $\eta = \frac{\tau_1}{\tau_{on}} < 1$

Бу ерда: $\eta = \frac{\tau_p}{\tau_{on}} = \frac{\tau_p}{1 + \tau_p} < + \tau_I = \tau_{III}$

Гексаметилендиизоцианатни метанол билан ўзаро реакциядан гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни ҳосил бўлиши умумий кўринишда қуйидаги тенглама орқали ёзилади:



ёки шартли белгилашларда $A+B \rightarrow C$ бу ерда

A–метанол,

B-гексаметилендиизоцианат,

C–гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]

Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни ҳосил бўлиш реакция тезлиги қуйидагича тенглама билан ифодаланади: $V=K[A][B]$ Тенгламадан кўринадики, гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни ҳосил бўлиш тезлиги метанол ва гексаметилендиизоцианатнинг концентрациясига тўғри пропорционал бўлади.

2.7.5. Гексаметилен бис- [(метилоило)-карбамат]ни ишлаб чиқаришдан кутиладиган иқтисодий эффектни ҳисоботи

2.12-жадвал

Гексаметилен бис -[(метилоило)-карбамат]ни таннархини ҳисоблашлари (калькуляцияси)

№	Босқичларни номланиши	Ўлчов бирлиги	Даражалаш меъёри	Хомашё баҳоси долл. АҚШ	1 кг учун сумма долл. АҚШ
1.	Хомашё ва асосий материаллар:				
	Гексаметилендиизоцианат	кг	0,724	144	104,85
	Метанол	кг	0,276	0,25	0,07
	Катализатор	кг	0,022	0,2	0,4
	Эритувчи	кг	3,0	0,2	1,0
	Жами:				106,32
2.	Технология учун иссиқлик ва энергия:				
	А). Электроэнергия	т/кВт	0,4	4,0	1,5
	Б). Қайтган сув	т/м ³	0,01	6,0	1,6
	В). Буғ	г/кал	1,2	1,0	0,6
	Г). Ҳаво, Кипп аппарати	т/м ³	0,002	3,0	1,2
Д). Азот	т/м ³	0,002	12,0	0,006	
3.	Асосий ва қўшимча иш ҳақи	\$ (АҚШ)	-	-	39,3

4.	Иш ҳақиға солиқ	-//-			12,8
5.	Қурилмаларни сақлаш ва ишлатиш харажатлари	-//-			5,6
6.	Бошланғич харажатлар	-//-			12
	Умумий харажатлар	-//-			172,65
7.	Умумий харажатлар	-//-			42,0
8.	Ишлаб чиқаришдан ташқарига харажатлар	-//-			12,0
9.	Бошланғич таннарх	-//-			226,65
10	Фойда 20%	-//-			45,33
11	Ҳисобга олинмаган харажатлар, 20%	-//-			59,9
12	НДС 18%	-//-			64,48
13	Кўтара баҳоси	-//-			396,36
14	Айрим баҳоси	-//-			750

Ҳозирги вақтда маълум бўлган ўсимликларни ўстирувчанлик моддаси АНУК (α–нафтил сирка кислота) 1кг учун 3000,0 \$ (АҚШ) баҳосида импорт қилинади.

Ўсимликлар ўстирувчанлиги моддаси ХМ-1 (ғўза, бодринг ва помидор) ишлаб чиқаришнинг иқтисодий самарадорлиги қурилмани йилига 10кг қувватда $\Delta_7=(Q_4-C) Q=(3000-750) \cdot 10=22500\$$ ни ташкил этади.

Бу ерда: Q_4 –қўйиладиган ёки чиқариладиган баҳо; C –таннарх;

Q –қурилма қуввати

Шундай қилиб, ўстирувчанлик моддаси ХМ-1 10кг миқдорида ишлаб чиқаришда кутилган иқтисодий самара 22500\$ ни ташкил этади.

2.7.6. Синтез қилинган бирикмаларнинг аграр саноатидаги ўстирувчанлик фаоллиги

Маълумки, карбамат ҳосилалари орасидан турли хил биологик фаолликка эга бўлган моддалар аниқланган [16-17, 39, 44, 60, 67, 70, 76]. Булар гербицидлар, ўсимлик моддаларини ўстирувчи биостимуляторлар, дефолиантлар, пестицидлар, фунгицидлар ва фармакологик фаол моддалар топилган.

Биз синтез қилган бис-карбамат ҳосилалари орасидан аввал маълум бўлмаган 7 та янги гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни биостимуляторлик фаоллигини аниқлаш учун, синтез қилинган моддалар Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Ўсимлик моддалари кимёси институтининг фототоксикология лабораториясида ўрганилди.

Тажриба олиб борилганда ҳозирги кунда қишлоқ хўжалигида кенг қўлланилаётган бодринг нави «Ўзбекистон-740», Помидор нави «Темп» ва ғўзанинг «Бухоро-6» навлари экилди. ХМ-маркадаги препаратлар диметилсульфоксид эритувчисидида эритилиб, кейин сув билан уларнинг ҳар хил концентрациялари тайёрланди. Уруғлар экиш олдида 18-20 соат давомида ивителиб қўйилди. Тажриба учун 3 хил 0,1%, 0,01% ва 0,001% концентрацияли эритмалар тайёрланди. Тажрибалар тўрт марта такрор ўтказилганда помидор, бодрингда илдиз ва танасини ўсиши 10 кунда, ғўзада эса 7 кунда яхши самара берди. Тажриба натижаларидан шу нарса маълум бўлдики, помидорнинг ўсимта танасига энг яхши таъсир қиладиган эффекти уруғни ХМ-7 гексаметилен бис-[(амилоило)-карбамат]ни 0,1 ва 0,01% ли эритмасига ивиганимизда яхши эффект берди (2.13-жадвал).

2.13-жадвал
Препаратларни помидор уруғи унувчанлиги ва ўсишига таъсири

№		Конц. %	Етилиш, %	Илдизни ўсиши, %	Пояни ўсиши, %
	Назорат		70,0	100,0	100,0
1	ХМ-1 гексаметилен-бис[(метилоило) карбамат]	0,1	90	105,1	114,8
		0,01	60	125,9	127,6
		0,001	90	134,2	127,6
2	ХМ-2 гексаметилен-бис[(этаноило) карбамат]	0,1	90,0	95,1	114,8
		0,01	60,0	125,9	127,6
		0,001	90,0	134,2	127,6
3	ХМ-3 гексаметилен-бис [(н-пропаноило) карбамат]	0,1	100,0	110,7	94,9
		0,01	100,0	114,6	115,3
		0,001	100,0	85,4	119,9
4	ХМ-4 гексаметилен-бис[(н-бутаноило) карбамат]	0,1	100,0	163,4	109,7
		0,01	50,0	97,6	71,4
		0,001	100,0	124,8	108,7
5	ХМ-5 гексаметилен-бис[(изобутаноило) карбамат]	0,1	95,0	103,9	120,4
		0,01	100,0	125,4	134,2
		0,001	100,0	114,2	131,6
6	ХМ-6 гексаметилен-бис[(изоамилоило) карбамат]	0,1	100,0	110,7	115,8
		0,01	100,0	102,0	103,6
		0,001	100,0	148,8	130,1
7	ХМ-7 гексаметилен-бис[(н-амилоило) карбамат]	0,1	90,0	170,7	138,8
		0,01	100,0	130,7	156,1
		0,001	80,0	82,0	92,5
	Рослин	0,75	89,0	120,9	113,0

Назоратга нисбатан солиштирилганда, помидор илдизини ўсишига таъсири 170,7% ва 148,8%, танани ўсишига таъсири эса 156,1% ва 138,8% юқори эканлигини кўрсатди. Худди шунга ўхшаш препарат ХМ-1 гексаметилен-бис[(метилоило) карбамат] помидор танасини ўсишига таъсири 0,001% лигида 127,6% ни илдизни ўсишида эса, 134,2% ни ташкил қилди.

Препарат ХМ-2 гексаметилен-бис[(этаноило)-карбамат] помидорда синаб кўрилганда илдиз ва танани ўсишига таъсири-0,01% да 125,9% ва 127,6% эффект берган бўлса, 0,001% эса, 134,2 ва 127,6% ни ташкил этди.

ХМ-4 препарати эса 0,1% да илдизни ўсишида 163,4% ни, ХМ-6 препарати 0,001% да илдиз ўсишида 148,8% ва танани ўсишида эса 130,1% ни ташкил қилди.

Жадвалдан кўришиб турибдики, препаратларни биостимуляторлик хоссалари ҳозирги кунда қишлоқ хўжалигида қўлланилаётган “Рослин” препаратидан 7500 марта суюлтирилганлигига қарамай жуда юқори эффектларни кўрсатди ва ХМ-1,2,4,5,6 ва 7 та препарат дала шароитида текшириб кўришга қишлоқ хўжалигининг аграр саноатига топширилди.

Юқорида келтирилган препаратларнинг биостимуляторлик хоссалари ғўзада ҳам текшириб кўрилди. Илмий изланишлар Қарши даштининг тақир тупроқларида олиб борилди. Экишдан олдин Бухоро-6 навли ғўзанинг уруғлик чигитига ХМ-1 препаратининг 0,001% -ли концентрацияли эритмаси билан ишлов берилди. ХМ-1 препаратининг 0,001% -ли концентрацияли эритмаси билан ишлов берилган уруғнинг унувчанлиги 5- кунда назорат вариантыга нисбатан 112% ни ташкил этди. Поя ва илдизнинг ўсишини 0,001% да -122,3% га оширди (2.14-жадвал).

2.14-жадвал

Препаратларни ғўза уруғи унувчанлиги ва ўсишига таъсири

№		Конц.%	Етилиш, %	Илдизни ўсиши, %	Пояни ўсиши, %
	Назорат		85,0	100,0	100,0
1	ХМ-1 гексаметилен-бис[(метилоило) карбамат]	0,1	93,0	110,4	124,7
		0,01	96,0	121,2	118,3
		0,001	98,0	122,3	122,3
2	ХМ-2 гексаметилен-бис[(этаноло) карбамат]	0,1	90,0	108,5	113,6
		0,01	90,0	106,6	112,2
		0,001	80,0	116,8	110,2
3	ХМ-3 гексаметилен-бис [(1-пропаноило) карбамат]	0,1	100,0	100,0	109,2
		0,01	95,0	100,4	107,2
		0,001	95,0	107,9	105,2
4	ХМ-4 гексаметилен-бис[(1-бутаноило)карбамат]	0,1	95,0	111,8	107,2
		0,01	100,0	105,9	107,8
		0,001	95,0	99,3	102,1
5	ХМ-5 гексаметилен-бис[(изобуаноило) карбамат]	0,1	95,0	107,5	107,5
		0,01	90,0	127,4	111,6
		0,001	95,0	111,2	101,1

6	ХМ-6 гексаметилен-бис [(изоамилоило) карбамат]	0,1	90,0	114,1	107,8
		0,01	76,0	102,0	97,4
		0,001	85,0	107,5	96,0
7	ХМ-7 гексаметилен-бис [(н-амилоило) карбамат]	0,1	80,0	104,5	101,1
		0,01	85,0	115,1	100,3
		0,001	85,0	104,4	100,3
	Рослин	0,75	85,0	109,8	112,7
				113,8	110,2

Касби туманида экиладиган пахта далаларида ХМ-1 препаратининг 0,001% -ли концентрацияли эритмаси қўлланилганда, ҳар гектар ердан қўшимча 1,9 ц., тумандаги 24669 гектар ердан қўшимча 4687 тонна пахта момифи олиниши кутилмоқда. Бундан ташқари назорат вариантыга нисбатан эрта етилиши, иссиқлик ва зараркундаларга чидамлилигини ошиш имконияти мавжудлиги кузатилди

Бундан ташқари, препаратларнинг биостимуляторлик хоссалари бодрингнинг «Ўзбекистон-740» навида ҳам текшириб кўрилди. Олинган натижалар 2.15- жадвалда келтирилган.

2.15-жадвал

Препаратларни бодринг уруғи унувчанлиги ва ўсишига таъсири

№		Конц.%	Етилиш, %	Илдизни ўсиши, %	Пояни ўсиши, %
	Назорат		90,0	100,0	100,0
1	ХМ-1 гексаметилен-бис[(метилоило) карбамат]	0,1	80,4	109,3	114,2
		0,01	85,3	105,6	108,3
		0,001	89,1	-	-
2	ХМ-2 гексаметилен-бис[(этанолоило) карбамат]	0,1	85,0	96,6	104,9
		0,01	85,0	92,0	122,0
		0,001	75,0	112,0	101,0
3	ХМ-3 гексаметилен-бис [(1-пропаноило) карбамат]	0,1	100,0	104,3	97,8
		0,01	85,0	101,0	110,0
		0,001	90,0	116,0	123,0
4	ХМ-4 гексаметилен-бис[(1-бутаноило)карбамат]	0,1	100,0	118,8	102,6
		0,01	100,0	93,0	101,8
		0,001	100,0	121,5	101,8
5	ХМ-5 гексаметилен-бис[(изобутаноило) карбамат]	0,1	95,0	95,5	110,3
		0,01	90,0	109,2	101,0
		0,001	100,0	117,0	131,0
6	ХМ-6 гексаметилен-бис [(изоамилоило) карбамат]	0,1	90,0	105,8	102,0
		0,01	85,0	115,4	97,9

		0,001	95,0	128,6	119,8
7	ХМ-7 гексаметилен-бис [(н-амилоило) карбамат]	0,1	100,0	139,9	138,9
		0,01	100,0	113,6	108,1
		0,001	100,0	97,9	93,0
	Рослин	0,75	90,2	126,2	115,0

Ҳозирда қишлоқ хўжалигида қўлланилаётган РОСЛИН препаратига солиштирилганда, баъзи бир ўсишга таъсири асосан паст концентрацияларда ўсимталарнинг илдиз ва поя қисмида кузатилган.

Синтез қилинган ўсимликларни ўсиши ва ривожланишини бошқарувчи (биостимулятор) препаратларни помидор, бодринг ва ғўза уруғларида етилиши, илдиз ҳамда пояларга таъсирини кузатганимизда, синалган моддалар орасида ХМ-2,4,5,7,8,10 лар лаборатория шароитида полиз экинларига энг эффективли ўстирувчанликка эга бўлган моддалар ҳисобланади ва келажакда дала шароитида янада мукамалроқ ўрганишни тавсия этади.

2.7.7. Иккинчи боб юзасидан умумий хулосалар

Шундай қилиб, гексаметилен бис-[(алкилоило)-карбаматлар]нинг янги ҳосилалари синтез қилинди. Олинган моддаларнинг физик-кимёвий хоссалари ва тузилиши ўрганилди. Бис-карбамат ҳосилаларининг олинишига вақт, ҳарорат ва эритувчи табиатига боғлиқлик омиллари ўрганилди.

Бис-карбамат ҳосилаларини N-H реакцион маркази бўйича N,N¹-динитрозолаш, N,N¹-диметаллаш, N,N¹-диалкиллаш, N,N¹-дихлорлаш натижасида 70 та ҳосиласи олинди. Олинган моддаларнинг физик-кимёвий хусусиятлари ўрганилди. Биринчи марта, гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни чиқиндисиз технологик усули ишлаб чиқилди ва юқори унум билан олинди. Бу бобда бошланғич хомашё ва ярим маҳсулотлар тавсифи, технологик жараёни баёни ва чизмаси, кимёвий жараённинг эҳтимолий механизми, гексаметилен бис-[(алкил)-карбамат]ни ишлаб чиқаришни принципиал технологик чизмаси ҳамда бис-карбаматни ишлаб чиқариш технологик жараёнининг баёни, моддий кирим-чиқим якуни ва натижалари, 1 тонна тайёр маҳсулотга хомашё ва ярим маҳсулот сарфининг меъёри, технологик жараёнлар ва аппаратларни математик баёни ҳамда бис-[(метилоило)-карбамат]ни чиқиндисиз ишлаб чиқаришдан кутиладиган иқтисодий эффектларни ҳисоботлари келтирилди. Шунингдек, синтез қилинган ўсимликларни ўсиши ва ривожланишини бошқарувчи (биостимулятор)лик хусусиятлари ўрганилди.

3-БОБ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛ ҚИСМ

Синтез қилинган бирикмаларнинг тузилишини ўрганиш учун ишлатиладиган реактивлар

Синтез қилинган бирикмаларни структурасини ўрганиш учун ишлатиладиган бошланғич реагент ва асбоблар.

Бошланғич реагентлар

CH₃OH-техник метанол, ОАО «Навоийазот» ишлаб чиқариш корхонаси ГОСТ–2222-78 асосий модда миқдори камида 99,7%, f=64,7%С, $n_4^{20} = 0,8099$, $d_4^{20} = 0,7910$.

C₂H₅OH–техник этанол, асосий моддалар миқдори камида 96,0 %, $t_{\text{суюк. харорати}} = 78,33^{\circ}\text{C}$, $n_4^{20} = 1,3616$, $d_4^{20} = 0,7890$.

C₃H₇OH–пропанол, хч-маркаси.

Бутил спирти (бутаноллар) C₄H₉OH, M_r=74,12.

Н-бутил спирт–CH₃(CH₂)₃OH, $t_{\text{суюк. харорати}} = 117,4^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,8099$, $n_D^{20} = 1,3993$.

Изобутил спирт $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $t_{\text{суюк. харорати}} = 108^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,8027$, $n_D^{20} = 1,3970$.

Иккиламчи бутил спирт $\begin{array}{c} -\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, $t_{\text{суюк. харорати}} = 99,5^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,8060$, $n_D^{20} = 1,3949$.

Учламчи бутил спирт - $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $t_{\text{суюк. харорати}} = 82,5^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} = 0,7887$; $n_D^{20} = 1,3954$.

Амил спиртлар: C₅H₁₁OH (пентаноллар)

3-метилбутанол-1 $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ изоамил спирт $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

2-метилбутанол-1 $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Гексил спирт–C₆H₁₃OH; $t_{\text{суюк. харорати}} = 151,7^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} = 0,8217$; $n_D^{20} = 1,4181$.

Гептил спирт–C₇H₁₅OH; $t_{\text{суюк. харорати}} = 176,3^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} = 0,8240$; $n_D^{20} = 1,4235$.

сўнг колбадаги миқдорни стаканга ўтказилади ва устига 130 мл совуқ сув қўшилади. Тушган оқ чўкма эфирда ювилади, филтрланади, филтратда қолган оқ кукун ва II даражали фаолликка эга бўлган Al_2O_3 билан тўлдирилган колонкада хроматографияланади. Қуритилгандан сўнг оқ рангли кукун олинади. Чиқиш унуми: (93,3%). $T_{суюк} = 263-265^0 C$. $R_f=0,71$ (система-2 чумоли кислота-ацетон- $CCl_4= 0,6:5:0,7$).

Топилган %:	C 60,48	H 9,83	N 8,61
Ҳисобланган %: $C_{16}H_{32}N_2O_4$ учун	C 60,76	H 10,12	N 8,86.

Гексаметилен бис-[(изобутилоило)-карбамат]ни олиш (ХМ-5)

14,8г (0,2 моль) изобутил спиртига 2,0 мл триэтиламин қўшилади, хона ҳароратида $25-30^0C$ да аралаштирган ҳолда томчилатиб, 40 мл ДМФА эритилган 16,8г (0,1 моль) гексаметилендиизоцианат қўшилади. Реакцион аралашма $27-35^0C$ да 3,5 соат давомида аралаштирилади. Вақт тугагандан сўнг колбадаги миқдорни стаканга ўтказилади ва устига 130 мл совуқ сув қўшилади. Тушган оқ чўкма эфирда ювилади, филтрланади, филтратда қолган оқ кукун ва II даражали фаолликка эга бўлган Al_2O_3 билан тўлдирилган колонкада хроматографияланади. Қуритилгандан сўнг оқ рангли кукун олинади. Чиқиш унуми: (83,7%). $T_{суюк} = 268-269^0 C$. $R_f=0,69$ (система-2 чумоли кислота-ацетон- $CCl_4= 0,6:5:0,7$).

Топилган %:	C 60,39	H 9,79	N 8,58
Ҳисобланган %: $C_{16}H_{32}N_2O_4$ учун	C 60,76	H 10,12	N 8,86.

Гексаметилен бис-[(изоамилоило)-карбамат]ни олиш (ХМ-6)

17,6г (0,2 моль) изоамилоил спиртга 2,2 мл триэтиламин қўшилади, аралаштирган ҳолда хона ҳароратида $25-30^0C$ да аралаштирилган ҳолда томчилатиб, 50мл ДМФА эритилган 16,8г (0,1моль) ГМДИ қўшилади. Реакцион аралашма $25-36^0C$ да 3,5-4 соат давомида аралаштирилади. Вақт тугагандан сўнг колбадаги аралашма стаканга ўтказилади ва 100 мл совуқ сув

кўшилади. Сўнгра сувли аралашма филтлда филтланади. Оқ рангли кукун эфирда ювилади ва қуритилади. II даражали активликка эга бўлган Al_2O_3 билан тўлдирилган колонкада хроматографияланади. Қуритилгандан сўнг оқ рангли кукун олинади, чиқиш унуми: (80,0). $T_{\text{суюк.}}=257-259^{\circ}C$. $R_f=0,67$. (система-2: чумоли кислота-ацетон- $CCl_4=0,4:5:0,6$).

Топилган %: С 62,43 Н 10,21 N 7,87

Ҳисобланган %: $C_{18}H_{36}N_2O_4$ учун С 62,79 Н 10,46 N 8,14

Гексаметилен бис-[(н-амилоило)-карбамат]ни олиш (ХМ-7)

17,6г (0,2 моль) н-амилоил спиртга 2 мл триэтиламин кўшилади, аралаштирган ҳолда хона ҳароратида $25-30^{\circ}C$ да томчилатиб, 40 мл ДМФА эритилган 16,8г (0,1 моль) ГМДИ кўшилади. Реакцион аралашма $26-35^{\circ}C$ да 3,5 соат давомида аралаштирилади. Вақт тугагандан сўнг колбадаги миқдор стаканга ўтказилади ва 100 мл совуқ сув кўшилади. Тушган чўкма эфирда ювилади, филтланади, филтратда қолган оқ кукун II даражали фаолликка эга бўлган Al_2O_3 билан тўлдирилган колонкада хроматографияланади. Қуритилгандан сўнг оқ рангли кукун олинади, чиқиш унуми: (81,1). $T_{\text{суюк.}}=256-257^{\circ}C$. $R_f=0,67$. (система-2: чумоли кислота-ацетон- $CCl_4=0,4:5:0,6$).

Топилган %: С 62,54 Н 10,28 N 7,87

Ҳисобланган %: $C_{18}H_{36}N_2O_4$ учун С 62,79 Н 10,46 N 8,14

Гексаметилен бис-[(гексаноило)-карбамат]ни олиш (ХМ-16)

20,4г (0,2 моль) гексилоил спиртига 2,5 мл триэтиламин кўшилади, хона ҳароратида $25-30^{\circ}C$ да аралаштирган ҳолда томчилатиб, 45 мл ДМФА эритилган 16,8г (0,1 моль) ГМДИ кўшилади. Реакцион аралашма $25-35^{\circ}C$ да 3,5 соат давомида аралаштирилади. Вақт тугагандан сўнг колбадаги миқдорни стаканга ўтказилади ва устига 130 мл совуқ сув кўшилади. Тушган оқ чўкма эфирда ювилади, филтланади, филтратда қолган оқ кукун II

даражали фаолликка эга бўлган Al_2O_3 билан тўлдирилган колонкада хроматографияланади. Куритилгандан сўнг оқ рангли кукун олинади. Чиқиш унуми: (88,77%), $T_{суюк.} = 260-261^0 C$. $R_f=0,66$. (система-2: чумоли кислота-ацетон- $CCl_4= 0,4:5:0,6$).

Топилган %:	C 64,29	H 10,47	N 7,31
Ҳисобланган %: $C_{20}H_{40}N_2O_4$ учун	C 64,22	H 10,44	N 7,52.

Гексаметилен бис-[(гептаноило)-карбамат]ни олиш (ХМ-18)

23,2г (0,2 моль) гептилоил спиртига 2,0 мл триэтиламин қўшилади, хона ҳароратида $25-30^0C$ да аралаштирган ҳолда томчилатиб, 50 мл ДМФА да эритилган 16,8г (0,1 моль) ГМДИ қўшилади. Реакцион аралашма $25-35^0C$ да 3,5 соат давомида аралаштирилади. Вақт тугагандан сўнг колбадаги миқдорни стаканга ўтказилади ва устига 130 мл совуқ сув қўшилади. Тушган оқ чўкма эфирда ювилади, филтрланади, филтратда қолган оқ кукун II даражали фаолликка эга бўлган Al_2O_3 билан тўлдирилган колонкада хроматографияланади. Куритилгандан сўнг оқ рангли кукун олинади. Чиқиш унуми: (78,4%), $T_{суюк.} = 267^0 C$. $R_f=0,78$. (система-2: чумоли кислота-ацетон- $CCl_4= 0,4:5:0,6$).

Топилган %:	C 55,63	H 10,59	N 6,76
Ҳисобланган %: $C_{22}H_{44}N_2O_4$ учун	C 55,51	H 10,59	N 7,0.

Гексаметилен бис-[(нонаноило)-карбамат]ни олиш (ХМ-19)

28,8г (0,2 моль) нонаноил спиртига 2,8 мл триэтиламин қўшилади, хона ҳароратида $25-30^0C$ да аралаштирган ҳолда томчилатиб, 48 мл ДМФА да эритилган 16,8г (0,1 моль) ГМДИ қўшилади. Реакцион аралашма $25-30^0C$ да 3,5 соат давомида аралаштирилади. Вақт тугагандан сўнг колбадаги миқдорни стаканга ўтказилади ва устига 130 мл совуқ сув қўшилади. Тушган оқ чўкма эфирда ювилади, филтрланади, филтратда қолган оқ кукун II даражали фаолликка эга бўлган Al_2O_3 билан тўлдирилган колонкада

хроматографияланади. Қуритилгандан сўнг оқ рангли кукун олинади. Чиқиш унуми: (76,4%). $T_{\text{суюк.}} = 255-256^{\circ}\text{C}$. $R_f=0,74$. (система-2: чумоли кислота-ацетон- $\text{CCl}_4= 0,4:5:0,6$).

Топилган %:	С 68,09	Н 11,11	Н 5,88
Ҳисобланган %: $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$ учун	С 68,12	Н 11,19	Н 6,14.

Гексаметилен бис-[(2-метилбутанол-2)- карбамат] ни олиш (ХМ-20)

17,6г (0,2 моль) 2–метилбутанол-2 га 2,2 мл триэтиламин кўшилади, хона ҳароратида $25-30^{\circ}\text{C}$ да 3,0 соат давомида аралаштирилган ҳолда томчилатиб 16,8г (0,1моль) 40 мл ДМФА да эритилган ГМДИ кўшилади. Реакцион аралашма 2,5 соат давомида $25-35^{\circ}\text{C}$ да аралаштирилади. Вақт ўтгандан сўнг колбадаги миқдор стаканга ўтказилади ва 150 мл совуқ сув кўшилади. Тушган чўкма эфирда ювилади ва Al_2O_3 билан тўлдирилган колонкада хроматографияланади. Қуритилгандан сўнг оқ рангли кукун олинади, чиқиш унуми: (70,0%). $T_{\text{суюк.}} = 207-208^{\circ}\text{C}$. $R_f=0,74$. (система-2: чумоли кислота-ацетон- $\text{CCl}_4= 0,4:5:0,6$).

Топилган %:	С 62,37	Н 10,19	Н 7,96
Ҳисобланган %: $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ учун	С 62,44	Н 10,21	Н 8,14

Гексаметилен бис-[(децилоил)-карбамат]ни олиш (ХМ-22)

31,6г (0,2 моль) децилоил спиртга 4 мл триэтиламин кўшилади, аралаштирилган ҳолда хона ҳароратида $25-37^{\circ}\text{C}$ да аралаштирилган ҳолда томчилатиб, 55 мл ДМФА да эритилган 16,8г (0,1моль) ГМДИ кўшилади. Реакцион аралашма $26-36^{\circ}\text{C}$ да 3,5 соат давомида аралаштирилади. Вақт тугагандан сўнг колбадаги аралашма стаканга ўтказилади ва 100 мл совуқ сув кўшилади. Сўнгра сувли аралашма филтрда филтрланади. Оқ рангли кукун эфирда ювилади ва қуритилади. II даражали активликка эга бўлган Al_2O_3 билан тўлдирилган колонкада хроматографияланади. Қуритилгандан сўнг оқ рангли кукун олинади, чиқиш унуми: 73,4%. $T_{\text{суюк.}}=117-118^{\circ}\text{C}$. $R_f=0,71$. (система-2: чумоли кислота-ацетон- $\text{CCl}_4= 0,75:5:0,35$).

Топилган %:	C 61,02	H 10,04	N 5,60
Ҳисобланган %: $C_{28}H_{56}N_2O_4$ учун	C 61,31	H 10,22	N 5,78

Гексаметилен бис-[(ундецилоило)-карбамат]ни олиш (ХМ-23)

34,4 г (0,2 моль) ундецилоил спиртга 4 мл триэтиламин қўшилади, аралаштирган ҳолда хона ҳароратида 27-37⁰С да аралаштирилган ҳолда томчилатиб, 50 мл ДМФА да эритилган 16,8г (0,1моль) ГМДИ қўшилади. Реакцион аралашма 26-36⁰С да 3,5 соат давомида аралаштирилади. Вақт тугагандан сўнг колбадаги аралашма стаканга ўтказилади ва 100 мл совуқ сув қўшилади. Сўнгра сувли аралашма филтлда филтрланади. Оқ рангли кукун эфирда ювилади ва қурилади. II даражали активликка эга бўлган Al_2O_3 билан тўлдирилган колонкада хроматографияланади. Қуритилгандан сўнг оқ рангли кукун олинади, чиқиш унуми: 66,7%. $T_{суюк.}=123-124^0C$. $R_f=0,80$. (система-2: чумоли кислота-ацетон- $CCl_4=0,75:5:0,35$).

Топилган %:	C 70,09	H 10,77	N 5,28
Ҳисобланган %: $C_{30}H_{60}N_2O_4$ учун	C 70,31	H 10,94	N 5,47

Гексаметилен бис-[(миристилоило)-карбамат]ни олиш (ХМ-10)

42,8г (0,2 моль) миристил спиртга 3,5 г триэтиламин қўшилади, тез аралаштирилган ҳолда томчилатиб хона ҳароратида 25-30⁰С да томчилатиб, 60 мл ДМФА да эритилган 16,8г (0,1 моль) ГМДИ қўшилади. Реакцион аралашма 4,5 соат давомида 25-35⁰С аралаштирилади. Вақт ўтгандан сўнг колбадаги миқдор стаканга ўтказилади ва 200 мл совуқ сув қўшилади. Тушган чўкма эфирда ювилади ва Al_2O_3 билан тўлдирилган колонкада хроматографияланади. Қуритилгандан сўнг оқ рангли кукун олинади, чиқиш унуми: 65,27%. $T_{суюк.}=167-168^0C$. $R_f=0,77$. (система-2: чумоли кислота-ацетон- $CCl_4=0,75:5:0,35$).

Топилган %:	C 72,11	H 11,86	N 4,55
Ҳисобланган %: $C_{36}H_{72}N_2O_4$ учун	C 72,48	H 12,08	N 4,7.

динитрозобирикманинг ўзига хослигини ТСХ да «Silifol» пластинкасида ўрганилади. Чиқиш унуми: 22,7 г (68,8%). $T_{\text{суюк}} = 300^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: С 45,08 Н 6,72 N 18,40

Ҳисобланган %: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6$ учун С 45,28 Н 6,92 N 18,61.

**Гексаметилен бис-[(пропилоило)-карбамат] ни N,N'-динитрозо
хосиласини олиш**

Термометр, аралаштиргич, тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 200 мл чумоли кислотасида эритилган 28,8 г (0,1 моль) гексаметилен бис-[(пропилоило)-карбамат]дан солинади. 4 соат давомида доимий аралаштирган ҳолда $0-4^{\circ}\text{C}$ ҳароратда бўлиб-бўлиб 10,4 г натрий нитритдан ортиқча миқдорда қўшилади. Реакция тугагандан сўнг 1,5 литрли стаканга қуйилади ва 500 мл совуқ сув қўшилади. Чўкма ажралиб чиқа бошлагандан сўнг филтрланади, бензолда ювилади ва қуритилади. N,N'-динитрозобирикманинг ўзига хослигини ТСХ да «Silifol» пластинкасида ўрганилади. Чиқиш унуми: 25,13г (70,2%). $T_{\text{суюк}} = 310^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: С 48,30 Н 7,26 N 15,95

Ҳисобланган %: $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6$ учун С 48,55 Н 7,51 N 16,18.

**Гексаметилен бис-[(н-бутаноило)-карбамат] ни N,N'-динитрозо
хосиласини олиш**

Термометр, аралаштиргич, тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 200 мл чумоли кислотасида эритилган 31,6г (0,1 моль) гексаметилен бис-[(н-бутаноило)-карбамат]дан солинади. 4 соат давомида доимий аралаштирган ҳолда $0-4^{\circ}\text{C}$ ҳароратда бўлиб-бўлиб 10,6 г натрий нитритдан ортиқча миқдорда қўшилади. Реакция тугагандан сўнг 1,5 литрли стаканга қуйилади ва 500 мл совуқ сув қўшилади. Чўкма ажралиб чиқа бошлагандан сўнг филтрланади, бензолда ювилади ва қуритилади. N,N'-

динитрозобирикманинг ўзига хослигини ТСХ да «Silifol» пластинкасида ўрганилади. Чиқиш унуми: 26,4 г (68,4%). $T_{\text{суюк}} = 320^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: С 51,07 Н 7,78 N 14,71

Ҳисобланган %: $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6$ учун С 51,33 Н 8,02 N 14,97.

Гексаметилен бис-[(изобутаноило)-карбамат] ни N,N'-динитрозо хосиласини олиш

Термометр, аралаштиргич, тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 200 мл чумоли кислотасида эритилган 31,6 г (0,1 моль) гексаметилен бис-[(изобутаноило)-карбамат]дан солинади. 4 соат давомида доимий аралаштирилган ҳолда $0-4^{\circ}\text{C}$ ҳароратда бўлиб-бўлиб 10,6 г натрий нитритдан ортиқча миқдорда қўшилади. Реакция тугагандан сўнг 1,5 литрли стаканга қўйилади ва 500 мл совуқ сув қўшилади. Чўкма ажрала бошлагандан сўнг филтрланади, бензолда ювилади ва қуритилади. N,N'-динитрозобирикманинг ўзига хослигини ТСХ да «Silifol» пластинкасида ўрганилди. Чиқиш унуми: 26,4 г (62,1%). $T_{\text{суюк}} = 324^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 14,71

Ҳисобланган %: $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6$ % учун N 14,97.

Гексаметилен бис-[(изоамилоило)-карбамат] ни N,N'-динитрозо хосиласини олиш

Термометр, аралаштиргич, тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 200 мл чумоли кислотасида эритилган 7,2 г (0,05 моль) гексаметилен бис-[(изоамилоило)-карбамат]дан солинади. 4 соат давомида доимий аралаштирилган ҳолда $0-4^{\circ}\text{C}$ ҳароратда бўлиб-бўлиб 10,2 г натрий нитритдан ортиқча миқдорда қўшилади. Реакция тугагандан сўнг 1,5 литрли стаканга қўйилади ва 500 мл совуқ сув қўшилади. Чўкма ажрала бошлагандан сўнг филтрланади, бензолда ювилади ва қуритилади. N,N'-

динитрозобирикманинг ўзига хослигини ТСХ да «Silifol» пластинкасида ўрганилди. Чиқиш унуми: 14,42 г (59,6%). $T_{\text{суюк}} = 318^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 13,70

Ҳисобланган%: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6$ учун N 13,93.

Гексаметилен бис-[(гексилоило)-карбамат] ни N,N'-динитрозо хосиласини олиш

Термометр, аралаштиргич, тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 200 мл чумоли кислотасида эритилган 18,6 г (0,05 моль) гексаметилен бис-[(гексилоило)-карбамат]дан солинади. 4 соат давомида доимий аралаштирган ҳолда $0-4^{\circ}\text{C}$ ҳароратда бўлиб-бўлиб 9,0 г натрий нитритдан ортиқча миқдорда қўшилади. Реакция тугагандан сўнг 1,5 литрли стаканга қуйилади ва 500 мл совуқ сув қўшилади. Чўкма ажрала бошлагандан сўнг филтрланади, бензолда ювилади ва қуритилади. N,N'-динитрозобирикманинг ўзига хослигини ТСХ да «Silifol» пластинкасида ўрганилди. Чиқиш унуми: 16,11 г (65,5%). $T_{\text{суюк}} = 305^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 12,86

Ҳисобланган%: $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6$ учун N 13,02.

Гексаметилен бис-[(нонаноил)-карбамат] ни N,N'-динитрозо хосиласини олиниши

Термометр, аралаштиргич, тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 200 мл чумоли кислотасида эритилган 22,8 г (0,05 моль) гексаметилен бис-[(нонаноил)-карбамат]дан солинади. 4 соат давомида доимий аралаштирган ҳолда $0-4^{\circ}\text{C}$ ҳароратда бўлиб-бўлиб 9,0 г натрий нитритдан ортиқча миқдорда қўшилади. Реакция тугагандан сўнг 1,5 литрли стаканга қуйилади ва 500 мл совуқ сув қўшилади. Чўкма ажралиб чиқа бошлагандан сўнг филтрланади, бензолда ювилади ва қуритилади. N,N'-

динитрозобирикманинг ўзига хослигини ТСХ да «Silifol» пластинкасида ўрганилади. Чиқиш унуми: 15,18 г (66,6%). $T_{\text{суюк}} = 310^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 10,66

Ҳисобланган %: $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_6$ учун N 10,89.

Гексаметилен бис-[(ундеcanoило)-карбамат] ни N,N'-динитрозо хосиласини олиниши

Термометр, аралаштиргич, тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 200 мл чумоли кислотасида эритилган 25,6 г (0,05 моль) гексаметилен бис-[(ундеcanoило)-карбамат] солинади. 4 соат давомида доимий аралаштирган ҳолда $0-4^{\circ}\text{C}$ ҳароратда бўлиб-бўлиб 9,1 г натрий нитритдан ортикча миқдорда кўшилади. Реакция тугагандан сўнг 1,5 литрли стаканга қуйилади ва 500 мл совуқ сув кўшилади. Чўкма ажралиб чиқа бошлагандан сўнг филтрланади, бензолда ювилади ва қуритилади. N,N'-динитрозобирикманинг ўзига хослигини ТСХ да «Silifol» пластинкасида ўрганилади. Чиқиш унуми: 62,2%. $T_{\text{суюк}} = 124-126^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 9,5 1

Ҳисобланган %: $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_6$ учун N 9,82.

Юқоридаги усулларга ўхшаш гексаметилен бис-[(н-амилоило)-карбамат]ни N,N'-динитрозо, гексаметилен бис-[(миристилоило)-карбамат]ни N,N'-динитрозо, гексаметилен бис-[(гептаноило)-карбамат]ни N,N'-динитрозо, гексаметилен бис-[(2-метилбутаноил)-карбамат]ни N,N'-динитрозо, гексаметилен бис-[(деcanoило)-карбамат]ни N,N'-динитрозо хосилалари олинди.

3.3.2. ГЕКСАМЕТИЛЕН БИС-[(АЛКИЛ)-КАРБАМАТ]ЛАРНИ N,N'-ДИНАТРИЙЛАШ

Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат] ни N,N'-динатрийли ҳосиласини олиш

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли трубкали тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага CH_3ONa (0,031г/моль (0,69г) Na ва 30 мл абсолют метанол) жойлаштириб 2,32 г (0,01моль) гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]дан қўшилади. Аралашма 2 соат 20°C ва 2 соат 40°C да аралаштирилади, чўкма филтрланади, абсолют метанол билан ювилади ва N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 1,92 г (69,1%). $T_{\text{суюк.}} = 300^\circ\text{C}$.

Топилган %: N 9,88

Ҳисобланган %: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ учун N 10,14.

Гексаметилен бис-[(этилоило)-карбамат] ни N,N'-динатрийли ҳосиласини олиш

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли трубкали тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага CH_3ONa (0,031г/моль (0,69г) Na ва 30 мл абсолют метанол) жойлаштириб 2,6 г (0,01моль) гексаметилен бис-[(этилоило)-карбамат]дан қўшилади. Аралашма 2 соат 20°C ва 2 соат 40°C да аралаштирилади, чўкма филтрланади, абсолют метанол билан ювилади ва N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(этилоило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 2,03 г (66,3%). $T_{\text{суюк.}} = 290^\circ\text{C}$.

Топилган %: N 9,01

Ҳисобланган %: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ учун N 9,21.

Гексаметилен бис-[(н-бутаноило)-карбамат] ни N,N'-динатрийли

ҳосиласини олиниши

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли трубкали тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага CH_3ONa (0,031г/моль (0,69 г) Na ва 30 мл абсолют метанол) жойлаштириб 2,9 г (0,01моль) гексаметилен бис-[(н-бутаноило)-карбамат] қўшилади. Аралашма 2 соат 20°C ва 2 соат 40°C да аралаштирилади, чўкма филтрланади, абсолют метанол билан ювилади ва N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(н-бутаноило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 1,90 г (56,4%). $T_{\text{суюк.}} = 285^\circ\text{C}$.

Топилган %: N 7,53

Ҳисобланган %: $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ учун N 7,78.

Гексаметилен бис-[(изо-бутаноило)-карбамат] ни N,N'-динатрийли

ҳосиласини олиниши

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли трубкали тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага CH_3ONa (0,031г/моль (0,69г) Na ва 30 мл абсолют метанол) жойлаштириб 2,9 г (0,01моль) гексаметилен бис-[(изо-бутаноило)-карбамат] қўшилади. Аралашма 2 соат 20°C ва 2 соат 40°C да аралаштирилади, чўкма филтрланади, абсолют метанол билан ювилади ва N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(изо-бутаноило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 59,3%. $T_{\text{суюк.}} = 275^\circ\text{C}$.

Топилган %: N 7,57

Ҳисобланган %: $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ учун N 7,78.

Гексаметилен бис-[(изоамилоило)-карбамат] ни N,N'-динатрийли

ҳосиласини олиниши

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли трубкали тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага CH_3ONa (0,031г/моль (0,69 г) Na ва 30 мл абсолют метанол) жойлаштириб 3,45 г (0,01моль) гексаметилен бис-[(изоамилоило)-карбамат] қўшилади. Аралашма 2 соат 20°C ва 2 соат

40⁰С да аралаштирилади, чўкма фильтрланади, абсолют метанол билан ювилади ва N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(изоамилоило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 2,26 г (57,1%). $T_{\text{суюк.}} = 270^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 6,98

Ҳисобланган %: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$ учун N 7,22.

Гексаметилен бис-[(н-гексаноило)-карбамат] ни N,N'-динатрийли ҳосиласини олиниши

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли трубкали тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага CH_3ONa (0,031г/моль (0,69г) Na ва 30 мл абсолют метанол) жойлаштириб 3,72 г (0,01моль) гексаметилен бис-[(н-гексаноило)-карбамат] кўшилади. Аралашма 2 соат 20⁰С ва 2 соат 40⁰С да аралаштирилади, чўкма фильтрланади, абсолют метанол билан ювилади ва N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(н-гексаноило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 2,43 г (58,2 %). $T_{\text{суюк.}} = 310^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 6,49

Ҳисобланган %: $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ учун N 6,73.

Гексаметилен бис-[(н-гептаноило) карбамат] ни N,N'-динатрийли ҳосиласини олиниши

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли трубкали тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага CH_3ONa (0,031г/моль (0,69 г) Na ва 30 мл абсолют метанол) жойлаштириб 4,0 г (0,01 моль) гексаметилен бис-[(н-гептаноило)-карбамат]дан кўшилади. Аралашма 2 соат 20⁰С ва 2 соат 40⁰С да аралаштирилади, чўкма фильтрланади, абсолют метанол билан ювилади ва N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(н-гептаноило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 2,52 г (56,6%) . $T_{\text{суюк.}} = 300^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 6,11

Ҳисобланган %: $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ учун N 6,30.

**Гексаметилен бис-[(деcanoило)-карбамат] ни N,N'-динатрийли
ҳосиласини олиш**

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли трубкали тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага CH_3ONa (0,031г/моль (0,69 г) Na ва 30 мл абсолют метанол) жойлаштириб 5,5 г (0,01моль) гексаметилен бис-[(деcanoило)-карбамат]дан қўшилади. Аралашма 2 соат 20°C ва 2 соат 40°C да аралаштирилади, чўкма филтрланади, абсолют метанол билан ювилади ва N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(деcanoило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 3,96 г (66,5%). $T_{\text{суюк}} = 316^\circ\text{C}$.

Топилган %: N 5,07

Ҳисобланган %: $\text{C}_{28} \text{H}_{54}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_4$ учун N 5,30.

**Гексаметилен бис-[(ундеcanoил)-карбамат] ни N,N'-динатрийли
ҳосиласини олиш**

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли трубкали тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага CH_3ONa (0,031г/моль (0,69г) Na ва 30мл абсолют метанол) жойлаштириб 5,6г (0,01моль) гексаметилен бис-[(ундеcanoил)-карбамат]дан қўшилади. Аралашма 2 соат 20°C ва 2 соат 40°C да аралаштирилади, чўкма филтрланади, абсолют метанол билан ювилади ва N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(ундеcanoил)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 3,80г (67,2%). $T_{\text{суюк}} = 320^\circ\text{C}$.

Топилган %: N 4,77

Ҳисобланган %: $\text{C}_{30} \text{H}_{58}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_4$ учун N 5,03.

Юқоридаги усулларга ўхшаш гексаметилен бис-[(метилоил)-карбамат]ни N,N'-динатрийли, гексаметилен бис-[(пропаноил)-карбамат]ни N,N'-динатрийли, гексаметилен бис-[(н-бутаноил)-карбамат]ни N,N'-динатрийли, гексаметилен бис-[(гексаноил)-карбамат]ни N,N'-динатрийли, гексаметилен бис-[(н-нонаноил)-карбамат]ни N,N'-динатрийли, гексаметилен бис-[(миристилол)-карбамат]ни N,N'-динатрийли ҳосилалари олинди.

4.3. 3. ГЕКСАМЕТИЛЕН БИС-[(АЛКИЛ)-КАРБАМАТЛАР]НИ N,N'-ДИАЛКИЛЛАШ

Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни N,N'-диметил ҳосиласини олиш

Термометр, автоаралаштиргич, тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 2,76г (0,01моль) N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(метилоил)-карбамат] ва 10 мл ДМФА эритмаси билан жойлаштирилади. Секин аралаштирилган ҳолда томчилатиб 2,9г (0,02 моль) метилйодид қўшилади. Сўнгра аралашма 9-10 соат давомида қайнаб турган сув ҳаммомида қиздирилган ҳолда аралаштирилади. Совитилиб 20-30 мл сув қуйилади, чўкма ажратилади, 50%- ли спиртда қайта кристалланади ва қуритилади. Чиқиш унуми: 2,39г (92%) маҳсулот олинди. $T_{\text{суюк.}} = 143^{\circ}\text{C}$.

Топилган %:	C 55,11	H 9,04	N 10,57
Ҳисобланган %: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$	C 55,38	H 9,23	N 9,21.

Гексаметилен бис-[(этилоил)-карбамат]ни N,N'-диметил ҳосиласини олиш

Термометр, автоаралаштиргич, тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 12 мл 3,6г (0,01 моль) N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(этилоил)-карбамат] ва 10мл ДМФА эритмаси билан жойлаштирилади. Секин аралаштирилган ҳолда томчилатиб 2,9г (0,02 моль) метилйодид қўшилади. Сўнгра аралашма 9-10 соат давомида қайнаб турган сув ҳаммомида қиздирилган ҳолда аралаштирилади. Эритма совитилгандан кейин 25мл сув қуйилади, чўкма ажратилади, 50% -ли спиртда қайта кристалланади ва қуритилади. Чиқиш унуми: (94 %). $T_{\text{суюк.}} = 146^{\circ}\text{C}$.

Топилган %:	N 7,94
Ҳисобланган %: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ учун	N 8,14.

**Гексаметилен бис-[(пропаноило)-карбамат]ни N,N'-диметил
ҳосиласини олиш**

Термометр, автоаралаштиргич, тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 12 мл 3,6г (0,01 моль) N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(этилоил)-карбамат] ва 10мл ДМФА эритмаси билан жойлаштирилади. Секин аралаштирилган ҳолда томчилатиб 2,9г (0,02 моль) метилйодид қўшилади. Сўнгра аралашма 9-10 соат давомида қайнаб турган сув ҳаммомида қиздирилган ҳолда аралаштирилади. Эритма совитилгандан кейин 25мл сув қуйилади, чўкма ажратилади, 50% -ли спиртда қайта кристалланади ва қурилади. Чиқиш унуми: (94 %). $T_{\text{суюк.}}=146^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 7,94

Ҳисобланган %: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ учун N 8,14.

**Гексаметилен бис-[(н-бутаноило)-карбамат]ни N,N'-диметил
ҳосиласини олиш**

Термометр, автоаралаштиргич, тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 12 мл 3,6г (0,01 моль) N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(этилоил)-карбамат] ва 10мл ДМФА эритмаси билан жойлаштирилади. Секин аралаштирилган ҳолда томчилатиб 2,9г (0,02 моль) метилйодид қўшилади. Сўнгра аралашма 9-10 соат давомида қайнаб турган сув ҳаммомида қиздирилган ҳолда аралаштирилади. Эритма совитилгандан кейин 25мл сув қуйилади, чўкма ажратилади, 50% -ли спиртда қайта кристалланади ва қурилади. Чиқиш унуми: (94 %). $T_{\text{суюк.}}=146^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 7,94

Ҳисобланган %: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ учун N 8,14.

**Гексаметилен бис [(изо-бутаноил) карбамат]ни N,N'-диметил
ҳосиласини олиш**

Термометр, автоаралаштиргич, тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 3,6г (0,01 моль) N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(изо-

бутаноил)-карбамат] ва 12 мл ДМФА эритмаси билан жойлаштирилади. Секин аралаштирилган ҳолда томчилатиб 2,9г (0,02 моль) метилйодид қўшилади. Сўнгра аралашма 9-10 соат давомида қайнаб турган сув ҳаммомида қиздирилган ҳолда аралаштирилади. Совитилиб 25мл сув қуйилади, чўкма ажратилади, 50%- ли спиртда қайта кристалланади ва қурилади. Чиқиш унуми: 2,99г (86,9%) маҳсулот олинди. $T_{\text{суюқ.}}=146^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 7,94

Ҳисобланган %: $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ учун N 8,14.

Гексаметилен бис-[(изо-амилоило)-карбамат]ни N,N'-диметил ҳосиласини олиш

Термометр, автоаралаштиргич, тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 3,88г (0,01 моль) N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(изо-амилоило)-карбамат] билан 13 мл ДМФА эритмаси жойлаштирилади. Секин аралаштирилган ҳолда томчилатиб 2,9г (0,02 моль) метилйодид қўшилади. Сўнгра аралашма 9,5-10 соат давомида қайнаб турган сув ҳаммомида қиздирилган ҳолда аралаштирилади. Совитилиб 20-30 мл сув қуйилади, чўкма ажратилади, 50% -ли спиртда қайта кристалланади ва қурилади. Чиқиш унуми: 3,17г (85,3%). $T_{\text{суюқ.}}=138^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 7,99

Ҳисобланган %: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$ учун N 7,52.

Гексаметилен бис-[(миристилоил)-карбамат]ни N,N'-диметил ҳосиласини олиш

Термометр, автоаралаштиргич, тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 6,4г (0,01 моль) N,N'-динатрий гексаметилен бис-[(миристилоил)-карбамат] билан 20 мл ДМФА эритмаси жойлаштирилади. Секин аралаштирилган ҳолда томчилатиб 2,9г (0,02 моль) метилйодид қўшилади. Сўнгра аралашма 10 соат давомида қайнаб турган сув ҳаммомида

қиздирилган ҳолда аралаштирилади. Совитилиб 30мл сув қуйилади, чўкма ажратилади, 50% -ли спиртда қайта кристалланади ва қуритилади. Чиқиш унуми: 5,99г (96%) маҳсулот олинди. $T_{\text{суюк}} = 159^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 4,22

Ҳисобланган %: $\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_4$ учун N 4,49.

Юқорида баён этилган усулларга ўхшаш N,N'-диметил гексаметилен бис-[(н-амилоил)-карбамат], N,N'-диметил гексаметилен бис-[(гексилоил)-карбамат], N,N'-диметил гексаметилен бис-[(гептаноил)-карбамат], N,N'-диметил гексаметилен бис-[(нонаноил)-карбамат], N,N'-диметил гексаметилен бис-[(2-метилбутаноил)-карбамат], N,N'-диметил гексаметилен бис-[(деканойл)-карбамат] ва N,N'-диметил гексаметилен бис-[(ундеканоил карбамат)]лар олинган.

4.3. 4. ГЕКСАМЕТИЛЕН БИС-[(АЛКИЛ)-КАРБАМАТ]ЛАРНИ N,N'-ДИХЛОРЛАШ

Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]ни N,N'-дихлорлаш

Термометр, аралаштиргич, хлоркальцийли най тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 2,32 г (0,01моль) гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]дан қўшилади. 50 мл хлороформ, 20 г глинозем жойлаштирилади ва томчилатиб 4,4 г кальций гипохлорид 40°C ҳароратда 1соат давомида аралаштирилади. Сўнгра реакцион аралашма 15 соатга қолдирилади. Филтрланади, қолдиқ петролей эфири, спирт билан ювилади, қуритилади ва N,N'-дихлор гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 91 %. $T_{\text{суюк}} = 136^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: C 38,48 H 5,71 N 9,07 Cl 23,30

Ҳисобланган %: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ учун C 38,70 H 5,98 N 9,30 Cl 23,59

Гексаметилен бис-[(этанойло)-карбамат] ни N,N'-дихлорлаш

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли най тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 3,3 г (0,01моль) гексаметилен бис-[(этилоило)-карбамат]дан қўшилади. 45 мл хлороформ, 20 г глинозем жойлаштирилади ва томчилатиб 38⁰С ҳароратда 1 соат давомида 4,4 г кальций гипохлорид қўшилади, сўнгра реакцион аралашма 15 соатга қолдирилади. Филтрланади, қолдиқ петролей эфири, спирт билан ювилади, қуритилади ва N,N' дихлор гексаметилен бис-[(этилоило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 93%. $T_{\text{суюк}} = 141^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 8,35

Ҳисобланган %: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ учун N 8,51.

Гексаметилен бис-[(пропаноило)-карбамат] ни N,N'-дихлорлаш

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли най тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 3,57 г (0,01моль) гексаметилен бис-[(пропаноило)-карбамат]дан қўшилади. 40 мл хлороформ, 20 г глинозем жойлаштирилади ва томчилатиб 37⁰С ҳароратда 1 соат давомида 4,3 г кальций гипохлорид қўшилади, сўнгра реакцион аралашма 15 соатга қолдирилади. Филтрланади, қолдиқ петролей эфири, спирт билан ювилади, қуритилади ва N,N' дихлор гексаметилен бис-[(пропаноило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 94 %. $T_{\text{суюк}} = 138^{\circ}\text{C} - 139^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 7,60

Ҳисобланган %: $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ учун N 7,84.

Гексаметилен бис-[(изобутаноило)-карбамат] ни N,N'-дихлорлаш

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли най тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 3,2 г (0,01моль) гексаметилен бис-[(изобутаноило)-карбамат]дан қўшилади. 40 мл хлороформ, 20 г глинозем жойлаштирилади ва томчилатиб 37⁰С ҳароратда 1 соат давомида 4,3 г

кальций гипохлорид қўшилади, сўнгра реакцион аралашма 22 соатга қолдирилади. Фильтрланади, қолдиқ петролей эфири, спирт билан ювилади, куритилади ва N,N' дихлор гексаметилен бис-[(изобутаноил)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 92 %. $T_{\text{суюк.}} = 122^0 - 123^0 \text{ C}$.

Топилган %: N 7,10

Ҳисобланган %: $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ учун N 7,27.

Гексаметилен бис-[(изоамилоило)-карбамат] ни N,N'-дихлорлаш

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли най тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли қолбага 3,45 г (0,01 моль) гексаметилен бис-[(изоамилоило)-карбамат]дан қўшилади. 40 мл хлороформ, 20 г глинозем жойлаштирилади ва томчилатиб 37^0C ҳароратда 1 соат давомида 4,3 г кальций гипохлорид қўшилади, сўнгра реакцион аралашма 26 соатга қолдирилади. Фильтрланади, қолдиқ петролей эфири, спирт билан ювилади, куритилади ва N,N' дихлор гексаметилен бис-[(изоамилоило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 90 %. $T_{\text{суюк.}} = 110 - 111^0\text{C}$.

Топилган %: N 6,47

Ҳисобланган %: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ учун N 6,77.

Гексаметилен бис-[(н-амилоило)-карбамат] ни N,N'-дихлорлаш

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли най тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли қолбага 3,45 г (0,01 моль) гексаметилен бис-[(н-амилоило)-карбамат]дан қўшилади. 40 мл хлороформ, 20 г глинозем жойлаштирилади ва томчилатиб 37^0C ҳароратда 1 соат давомида 4,3 г кальций гипохлорид қўшилади, сўнгра реакцион аралашма 18 соатга қолдирилади. Фильтрланади, қолдиқ петролей эфири, спирт билан ювилади, куритилади ва N,N'-дихлор гексаметилен бис-[(н-амилоило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 97 %. $T_{\text{суюк.}} = 133^0 - 134^0 \text{ C}$.

Топилган %: N 6,47

Ҳисобланган %: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ учун N 6,77.

Гексаметилен бис-[(н-гептаноило)-карбамат] ни N,N'-дихлорлаш

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли най тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 4,0 г (0,01 моль) гексаметилен бис- [(н-гептаноило)-карбамат]дан қўшилади. 40 мл хлороформ, 20 г глинозем жойлаштирилади ва томчилатиб 37⁰С ҳароратда 1 соат давомида 4,3 г кальций гипохлорид қўшилади, сўнгра реакцион аралашма 20 соатга қолдирилади. Филтрланади, қолдиқ петролей эфири, спирт билан ювилади, куритилади ва N,N'-дихлор гексаметилен бис-[(н-гептаноило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 97 %. $T_{\text{суюқ.}} = 147^{\circ} - 148^{\circ} \text{C}$.

Топилган %: N 5,78

Ҳисобланган %: $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ учун N 5,97.

Гексаметилен бис-[(н-нонаноило)-карбамат] ни N,N'-дихлорлаш

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли най тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 4,6 г (0,01 моль) гексаметилен бис-[(н-нонаноило)-карбамат]дан қўшилади. 40 мл хлороформ, 20 г глинозем жойлаштирилади ва томчилатиб 37⁰С ҳароратда 1 соат давомида 4,3 г кальций гипохлорид қўшилади, сўнгра реакцион аралашма 17 соатга қолдирилади. Филтрланади, қолдиқ петролей эфири, спирт билан ювилади, куритилади ва N,N' дихлор гексаметилен бис-[(н-нонаноило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 99 %. $T_{\text{суюқ.}} = 156 - 157^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 5,14

Ҳисобланган %: $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ N 5,33.

Гексаметилен бис-[(2-метилбутаноило)-карбамат]ни N,N'-дихлорлаш

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли най тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 4,2 г (0,01 моль) гексаметилен бис-[(2-метилбутаноило)-карбамат]дан қўшилади. 40 мл хлороформ, 20 г глинозем

жойлаштирилади ва томчилатиб 37°C ҳароратда 1 соат давомида 4,3 г кальций гипохлорид қўшилади, сўнгра реакцион аралашма 25 соатга қолдирилади. Фильтрланади, қолдиқ петролей эфири ва спирт билан ювилади, қуритилади. N,N'-дихлор гексаметилен бис-[(2-метилбутаноило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 93 %. $T_{\text{суюк.}} = 176\text{--}177^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 6,47

Ҳисобланган %: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ N 6,77.

Гексаметилен бис-[(децилоило)-карбамат] ни N,N'-дихлорлаш

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли най тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли қолбага 5,5 г (0,01 моль) гексаметилен бис-[(децилоило)-карбамат]дан қўшилади. 40 мл хлороформ, 20 г глинозем жойлаштирилади ва томчилатиб 37°C ҳароратда 1 соат давомида 4,3 г кальций гипохлорид қўшилади, сўнгра реакцион аралашма 19 соатга қолдирилади. Фильтрланади, қолдиқ петролей эфири, спирт билан ювилади, қуритилади ва N,N' дихлор гексаметилен бис-[(децилоило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 98 %. $T_{\text{суюк.}} = 163^{\circ}\text{--}164^{\circ}\text{C}$.

Топилган %: N 4,85

Ҳисобланган %: $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ учун N 5,06.

Гексаметилен бис-[(ундецилоило)-карбамат] ни N,N'-дихлорлаш

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли най тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли қолбага 5,12 г (0,01 моль) гексаметилен бис-[(ундецилоило)-карбамат]дан қўшилади. 40 мл хлороформ, 20 г глинозем жойлаштирилади ва томчилатиб 37°C ҳароратда 1 соат давомида 4,3 г кальций гипохлорид қўшилади, сўнгра реакцион аралашма 20 соатга қолдирилади. Фильтрланади, қолдиқ петролей эфири, спирт билан ювилади, қуритилади ва N,N' дихлор гексаметилен бис-[(ундецилоило)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 93 %. $T_{\text{суюк.}} = 176^{\circ}\text{--}177^{\circ}\text{C}$.

Топилган %:	N 4,64
Ҳисобланган %: $C_{30}H_{58}Cl_2N_2O_4$ учун	N 4,82.

Гексаметилен бис-[(миристилоило)-карбамат] ни N,N'-дихлорлаш

Термометр, автоаралаштиргич, хлоркальцийли най тескари совитгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 6,0 г (0,01моль) гексаметилен бис-[(миристилоило)-карбамат]дан қўшилади. 40 мл хлороформ, 20 г глинозем жойлаштирилади ва томчилатиб $37^{\circ}C$ ҳароратда 1 соат давомида 4,3 г кальций гипохлорид қўшилади, сўнгра реакция аралашма 22 соатга қолдирилади. Филтрланади, қолдиқ петролей эфири, спирт билан ювилади, қуритилади ва N,N'-дихлор гексаметилен бис-[(миристилоил)-карбамат] олинади. Чиқиш унуми: 94,%. $T_{суюк.} = 186-187^{\circ}C$.

Топилган %:	N 4,03
Ҳисобланган %: $C_{36}H_{70}Cl_2N_2O_4$ учун	N 4,21

Юқоридаги усулларга ўхшаш гексаметилен бис-[(н-бутаноило)-карбамат]ни N,N'-дихлорли, гексаметилен бис-[(гексаноило)-карбамат]ни N,N'-дихлорли ҳосилалари олинди.

ХОТИМА

Хулосалар

1. Гексаметилендиизоцианатни бирламчи, иккиламчи ва учламчи алифатик спиртларнинг ҳосилалари билан реакциялари асосида биринчи марта маълум бўлмаган бис-карбаматларни ҳосилаларини хона шароитида, юқори унум билан спиртларнинг молекуласини таркибидаги радикалларнинг тузилишига боғлиқлигига қараб янги чиқиндисиз технологияси ишлаб чиқилди.

2. Метанол ва гексаметилендиизоцианатни ДМФА иштирокида, ҳаво атмосфераси босимида юқори унум 95% билан гексаметилен бис-[(алкил)-карбамат] ҳосилаларини олишни чиқиндисиз янги технологик схемаси яратилди. Технологик синтез жараёнида ҳарорат ва вақтни камайтириш мақсадида бис-карбамат ҳосилаларини оптимал модификацияланган методи ишлаб чиқилди.

3. Гексаметилен бис-[(алкилоило)-карбаматлар]дан биринчи марта N,N'-динитрозолаш олиш усуллари ишлаб чиқилди. N-нитрозолаш электрофиль ўрин алмашилиш механизми бўйича содир бўлиб N-H гурпуада бориши тажрибада тасдиқланди.

4. N,N'-гурухни абсолют метанол муҳитида металлашнинг оптимал шароити 20-40°C ҳарорат ва реакция давомийлиги 4,5 соат эканлиги тажрибада исботланди.

5. Биринчи марта бис-[(алкил)-карбаматлар]даги N-H гуруҳини алкилгалогенлар билан алкиллаш усули ишлаб чиқилди. Бис-[(алкил)-N,N'-диметил бис-[(алкил)-карбаматлар]даги метил гуруҳининг термодинамик турғунлиги ҳисобига осон бориши аниқланди.

6. N,N'-дихлоралмашинган гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]ни эффектив, арзон ва экологик қулай бўлган усули ишлаб чиқилди. Алюминий оксидида кальций гипохлорид билан карбаматларни N,N'-хлорлашни 35-40°C ҳароратда 15-26 соат давомида реакция маҳсулотнинг

чиқиш унуми 90-95% бўлган бирикмалар олинди. Олиб борилган изланишлар натижасида гексаметилен бис-[(алкил)-карбаматлар]дан 70 та янги модда синтез қилинди ва уларни замонавий физик-кимёвий усуллари аниқланди.

7. Синтез қилинган бирикмалардан 2 таси кучли стимуляторлик хоссасига эга бўлган моддалар бўлиб, (пахта, бодринг ва помидор) уларнинг баъзилари аграр саноатида қўллаш учун тавсия этилди.

Амалий тавсиялар

1. Бис-карбаматларнинг синтез қилиш усули методик қўлланма сифатида нашр қилиниб, Навоий давлат педагогика институти кимё кафедрасининг ўқув жараёнига жорий қилинди.

2. ХМ-1 ва ХМ-2 биостимулятори Қашқадарё вилоятининг Касби туманидаги «С.Аъзамова» фермер хўжалигидаги 24669 га пахта даласида синовдан ўтказилди. Пахта ҳосилдорлигини 4,5 ц/га оширганлиги кўрсатилди. ХМ-1 ва ХМ-2 препарати бўйича керакли ҳужжатлар Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги кимёлаштириш ва ўсимликларни ҳимоя қилиш воситалари давлат комиссиясига топшириш учун тайёрлаб қўйилди.

Фойдаланилган адабиётлар рўйхати

1. Энтелис С.Г., Нестеров О.В. Кинетика и механизма реакций изоцианатов с соединениями, содержащими активный водород // Журнал успехи химии.- Москва. 1966.- т. XXXV, вып.11.-С. 2178-2203.
2. Мельников Н.Н. Пестициды // Химия, технология и применение.- Москва.1987- №4.-С.20-25.
3. Entelis S.G., Nesterov O.V., Tiger R.P. Mechanism of the effect of the effect of organotin Catalysts in a Reaction between NCO-and Hydroxy-Groups //J. Cell. Plast.-1967.-S. 360-362.
4. Басканов Ю.А., Мельников Н.Н. Синтез и физиологическая активность на растениях изопропиловых эфиров некоторых арилкарбаминовых кислот // Журнал общей химии.-Москва. 1954.- №24. -С. 376-379.
5. Швецова-Шиловская К.Д., Мельников Н.Н., Максимова З.Н., Захарова Т. С., Бочарова Л.П. Синтез и инсектицидные свойства эфиров некоторых карбамидных кислот // Журнал общей химии. -Москва. 1962.- №10. -С. 3230-3232.
6. Попцев А.В. Тиомочевина как стимулятор прорастания семян // Тез. докл. - АН СССР, 1952. -С. 619-622.
7. Hofmann A.W. Ueber die aromatischen Cyanate // Ber., 1870. V 3.-S. 654-660.
8. Энтелис С.Г., Нестеров О.В., Забодин В.Б. Комплексы реагентов с катализаторами как промежуточные продукты реакции // Кинетика и катализ -1966. т. вып.4. -С. 627-632.
9. Черных В.П., Зименковский Б.С, Гриценко И.С. Органическая химия. В 1-х т.-Украина, Харьков, 1998.-98 с.
10. Черных В.П., Зименковский Б.С, Гриценко И.С. Органическая химия. В 2-х т.-Украина, Харьков, 1998.-127 с.

11. Henkel Kгаа, Heinzse Michael. Применение 3-йод-2-пропинилкарбамата в качестве антимикробного средства // заявка. 10016371 Германия. МПК⁷ А 01 N 47/12, Д 06 N 13/425 № 10016371.8., заявл. 04.04.2000; опубл. 18.10.2001.
12. Вязьмин С.Ю., Березина С.Е., Ремизова Л.А., Домнин И.Н., Гляйтер Р. Синтез новых сопряженных диенов, содержащих карбаматных группы, и изучение их свойств. // Журнал органической химии. – Москва. 2002.- №6.- С. 817-829.
13. Патент 6204409 США. МПК⁷ С 07 271/20. Uretane compound and process for producing polycyclic aliphatic diisocyanate / Mitsui Chemicals, Aso Shinji, Noguchi Takeshi, Ogawa Shinji. // США.-1999.-№2
14. Махсумов А.Г. Синтез, свойства применение пропаргиловых эфиров и их производных: Дис.... док. хим. наук.- М.: МГУ, 1985.-189 с.
15. Мадиханов Н. Синтез пятичленных азотсодержащих гетероциклов на основе арилпропаргиловых эфиров и диарилдоксигексадиенов, их химические превращения и биологическая активность: Дис.... док. хим. наук.-Алма-Ата, 1992.-158 с.
16. Балтабаев У.А., Махсумов А.Г. Бактерицидная активность производных тиокарбаматов // Farmatsevtika jurnali.-Тошкент, 2004.-№2.-Б. 50-52.
- 17.Махсумов А.Г., Атаходжаева М.А., Авинов Н.А. γ,γ' -дийод-дипропаргиловый эфир-гексаметилендикарбаматов, проявляющий фунгицидную активность // Государственное патентное ведомство СССР. Свидетельство № 845420. 6.03.1981 г.
18. Махсумов А.Г., Атаходжаева М.А. Синтез и антимикробная активность ((-бромпропаргиловых эфиров) карбаматов // Химико-фармацевтический. журнал.- РФ. 1991.- № 6. -С. 47-48.
19. Атаходжаева М.А., Махсумов А.Г., Таджибоев У. Синтез и исследование свойств производных бензофуранов на основе пропаргилкарбаматов // Межвузовс. сборник научных трудов “Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов” Россия, Саратов, 1992. Том 1. -С. 39.

20. Атаходжаева М.А., Махсумов А.Г., Синтез и изучение противовоспалительной активности производных пропаргилкарбаматов // Кимё ва фармация журнали.- Тошкент, 1996.- № 6. -С. 11-12.
21. Атаходжаева М.А., Махсумов А.Г. Синтез производных бензофурана на основе пропаргилкарбаматов // III региональные совещание респ. Средней Азии и Казахстана по химическим реактивам: Ташкент, 1990. Том 1. -С. 210.
22. Махсумов А.Г., Атаходжаева М.А., Талипова М.А., Джураев А.Д. Синтез и изучение противовоспалительной активности пиразолил-4-метилкарбаматов // Химико-фармацевтический журнал.- РФ. 1988. -№ 4. -С. 431-433.
23. Махсумов А.Г., Закиров У.Б., Атаходжаева М.А., Мадиханов Н. Изучение фармакологических свойств-производных пропаргилкарбаматов // Физиологически активные вещества: Киев, 1981. вып. 13, -С. 50-52.
24. Махсумов А.Г., Атаходжаева М.А. Синтез и изучение противомикробной активности некоторых 1-йодпропаргилловых эфиров моно и дикарбаматов // Химико-фармацевтический журнал.- РФ. 1986. -№ 3. -С. 289-291.
25. Арипов У.А., Махсумов А.Г., Атаходжаева М.А., Закиров У.Б., Талипова М.А. 3-йод-4-метиленипиразолилфенилкарбамат, проявляющий противовоспалительную активность // Государственное патентное ведомство СССР. Свидетельство №993613. 1.10.1982 г.
26. Талипова М.А., Махсумов А.Г., Закиров У.Б., Атаходжаева М.А., Мустояров А., Никбаев А.Т., Низамов К.Ф. Гексаметилен-1,6 бис-(3-йодпиразол-4-ил-метилениоксикарбамидо), проявляющий против-воспалительную активность // Государственное патентное ведомство СССР. Свидетельство № 993613. 1.10.1982 г.
27. Арипов У.А., Махсумов А.Г., Атаходжаева М.А., Закиров У.Б., Талипова М.А. 4-нитро-(4-метиленипиразолил)-2,4-дихлорфенилкарбамат, проявляющий противовоспалительную активность. // Государственное патентное ведомство СССР. Свидетельство № 993613. 1.10.1982 г.

28. Махсумов А.Г., Атаходжаева М.А., Усманов Х.У., Пирахунов Т.П., Хидоятов А.А., Якубова М.Т. γ -йодпропаргиловый эфир фенолкарбамата, проявляющий противовилтовую активность // Государственное патентное ведомство СССР. Свидетельство № 1031139. 22.03.1983.
29. Махсумов А.Г., Хайдарова З.Г., Лутфуллаев С., Рахматов Х., Сулаймонов Б.С. Янги буёқларни олиш технологияси ва уларнинг хоссалари // Кимёвий технология назорат ва бошқарув.- Тошкент, 2007.-№1.-Б.22-26.
- 30.Махсумова Н.А., Махсумов А.Г., Джураев А.Д. Технологии получения полиалкилен бис[(морфолило)уреида] // Химическая технология. -Москва, Том 5. 2007.-С. 201-202.
- 31.Ибрагимов А.А., Хайдарова З.Г., Мирнигматова Д.Б., Махсумов А.Г. Разработка технологии получения нового красителя аза-бис-карбамата и его внедрение // Химическая технология. -Москва, Том 5. 2007.-С. 193-194.
- 32.Патент ФРГ, №1919747. 3,5-диэтилфенил-N-метилкарбамат и инсектициды, содержащие этот карбамат как активное вещество / Zsehocke Albert, Kummer Harst, Adolph Heinrich, Miller Albert // -1987.-№3.
33. Oily Joel, Ambush Jean-Louis. Об одном пути селективного получения N-алкил- N-нитрозомочевин // J. Euro. Med. Chem. -1980. №3. -С. 211-213.
34. Патент США, №4226893. Производные карбаматов и метод их получения / Yamamoto Issuer, Takahashi Yohji, Kyomura Nabuo // -1985.- №1.
- 35.Moszczynski Wiclaw. Пестицидная активность ариловых эфиров N-алкилкарбаминовой кислоты.- Pranauk.: Ingot. Organ. 1980. -53-58 б.
- 36.Такэмацу Тэцуо, Иути Киёаки, Танака Йосинори. Производные феноксифениловых эфиров карбаминовой кислоты // Государственное патентное ведомство Япония. Свидетельство № 55-94353. 12.11.81 г.
46. Sehimer Ulrich, Koenig Karl-Heinz, и др. N-арилтиокарбаматы // заявка, ФРГ, кл. 07с. 155/02, А 01 N 37/10, № 2921130, заявл. 25.5.79, опубл. 11.12.80.
53. Вийе Г.Г. Химия ацетиленовых соединений.- Москва: Химия, 1973.- 348-349 б.

54. Плате Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры.-М.: Химия, 1986.-133-134 б.
55. Ozaki Shoichiro. Успехи химии изоцианата // J. Synth org. Chim. jap. Япония,- 1982.- №4. -С. 285-295.
56. Патент США, МПК⁷ А 61 К 31/27. №.10/081943. Использование карбаматов для лечения болей / Plata-Salamin, Carlos R., Zhao Boyu, Twyman Roy E.// - 2004.-№4.
57. Uradhyay Renu, Shukla I.C. Определение некоторых карбаматных инсектицидов с N-бромсукцимидным реагентом // Nat. Acad. Sci. Lett. 2004. - № 6. –Р. 209-210.
58. Корнев К.А., Лысобык С.Е., Саржевская В.П. Исследование кинетики реакций некоторых жирноароматических диолов с фенилизотиоцианатом // Хим. строение, свойства и реактивн. орган. соединений: Тез.докл.- Киев, 1969. С. 25-27.
59. Dunnenberger Max., Schellenbaum Max. Готовое к применению средство для борьбы с вредными микроорганизмами //Швейц. Пат, кл. 9/20 А 01 N 9/20, № 465957, заявл. 29.11.66, опубл. 15.01.69.
60. Муромцев Г.С. Основы химической регуляции роста и продуктивность и растений.-Москва: Агротиздат, 1999.-211-226 б.
61. Бырко В.М. Дитиокарбаматы.- Москва: Наука, 1994.- 342 б.
62. Ozaki M., Fukumoto Sh., Tamai R., Ikegaya K. и др. Производные карбаматов и сельскохозяйственные садовые бактерициды //Carbamatef derivatives and agricultural horticultural bactericides: Заявка 1201648 ЕПВ, МПК⁷ С 07 С 271/20, С 07 С 271/22. № 00949984.9; Заявл. 03.08.2000. Опубл. 02.05.2002. Приор. 05.08.1999. №22189699. РЖХ 02.17-19О.324П.
63. Cerep S., Motile Magali, Saniere Laurent, Nicolai Eric, Potin Dominique. Получение арилкарбаматов, применение и использование //Cabinet becker et associes: Заявка 2843750 Франция, МПК⁷ С 07 D 405/12, А 61 К 31/495. № 0210542. Заявл. 23.08.2002. Опубл. 27.02.2004. РЖХ 04.22-19О.94П.

64. Великородов А.В., Бакова О.В., Мочалин В.Б. Синтез О-алкил производных метил-N-(п-гидроксифенил)карбамата и некоторые их реакции // Журнал органической химии. -Москва, 2002. -№ 1, -С. 75-78.
65. Douhery Joseph M., Jimenes Mari, Hanson Paul R. Синтез циклических сульфамилкарбаматов и мочевины через метатезис с замыканием цикла // – 2005.-№26. –С. 6218-6230. РЖХ.
66. Орлова А.А., Мантров С.Н. Получение N-бутил-О-алкил-карбаматов алкоголизмом симметричной дибутилмочевины. //Химия и технология синтетических биологически активных веществ: М., изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева.–2005.–С. 96-97. РЖХ.
67. Vansal O.P. Синтез, характеристика и биологическая активность двух карбаматных пестицидов // J. Indian. Chem. Soc.–2004.–Vol 81.-№ 11.–Р . 968-971. РЖХим.
68. Li Ziang-sheng, Liu Wei-dong. Синтез метил-N-метокси-N-2-метилфенил-карбамата // J. Hunan Univ. Natur. Sci. –2004. –Vol 31.-№ 1. –Р. 4-6. РЖХим.
69. Патент США, МПК⁷ №09/973191. Метод получения эпоксидных кристаллов / Onishi Tomoyuki, Hirose Naoko, Otake Yasuyuki, Nakano Takashi.// Рефератные химический журнал.-2004.-№3.
70. Патент Россия, МПК⁷ № 2002105610/04. Производные карбамата и фунгицид сельского хозяйства/ Озаки М., Фукумото С., Тамаи Р., Йонекура Н.И. и др.// Рефератные химический журнал.-2003. №2
71. Вязьмин С.Ю., Березина С.Е., Ремизова Л.А., Домнин И.Н., Гляйтер Р. Синтез новых сопряженных диенов, содержащих карбаматные группы, и изучение их свойств //Журнал органической химии.-Москва, 2002. -№6. -С. 817-829.
72. Klepacz Anna, Zwierzak Andrzej. t-Butyl N,N-dibromocarbamate (BBC)— new reagent for aminobromination of terminal alkenes // Tetrahedron Lett. 2001. - №27, -С. 4539-4540.

73. Arimitsu Koji, Ichimura Kumihiro. Нилинейные органические реакции 9-флоренилметилкарбаматов с получением разветвленных алифатических аминосоединений и их применение в фотополимерных системах // J. Mater. Chem. – 2004. – Vol 14. - № 3. – P. 336-343.
74. Патент. США, МПК⁷ № 09/ 823884.7- и 9-карбамато-, мочевино-, тиомочевинные тетрациклические соединения /Nelson Mark I., Levy Stuartb, Frechette Roger // Рефератные химический журнал.-2004.-№5.
75. Yoshida Tsutumu, Sasaki Masaaki, Kuroiwa Satoshi, Hirata Fumiaki. Получение карбаматов и изоцианатов // Государственное патентное ведомство Японии. Свидетельство №020289856. 02.07.2003 г.
76. Фроловский В.А., Студнев Ю.Н., Розанцев Г.Г., Гарибова Т.Л., Воронина Т.А. Полифторалкил-N-арилкарбаматы-бактерициды, иммуностимуляторы и потенциальные противосудорожные вещества // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез докл. - Казань, 2003. -С. 311.
77. Beiersdorf A.G., Nielsen Jens, Fanger Sabine, Kropke Rainer. Комбинация действующих веществ из 3-йод-2-пропинил-бутилкарбамата, одного или более эфира 4-гидроксibenзойной кислоты и феноксиэтанола, препараты на основе комбинации
78. Патент США, МПК⁷ №47/12, А 01 №47/10. Жидкие композиции IPBC (3-йод-2-пропинилбутилкарбамата) в эфире / Winkonski Karen, Liu Xianbin, Fava Clandinei A., Brown Daniel H.// Рефератные химический журнал.- 2003.-№5.
79. Карманова Л.П., Кучин А.В., Королёва А.А. и др. Химия, технология получения биорегуляторов // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез докл.- Казань, 2003.-С. 243.
80. Патент США, МПК⁷ №261/00. Синтез карбаматов при гетерогенном окислительном карбонилировании аминов в условиях низкого давления / Chuang Steken S.C., Chi Yawu, Chen Bei, Toochinda Pisanu // Рефератные химический журнал.- 2003.-№4.

81. Великородов А.В. Взаимодействие о-аллил и о-пропаргилпроизводных N-арилкарбаматов с ацетальдоксимом в присутствии хлорамина Б // Химия и химическая технология.-Москва, 2004. - №1. -С.102-104.
- 82.Li Нуа, Liu Yi-teng, Zhang Juan, Wang Cui-Ling. Синтез этоксиметиленкарбаматов // Fine chem.- 2003.- №7. -С.440-442.
83. Патент США, МПК⁷ № 09/573804. Промоторы адгезин, содержащие функциональные группы силана, карбамата или мочевины и донорную или акцепторную группу / Musa Osama M., McLean Colin, Bonneau Mark, Nikolic Nikola A.// Рефератные химический журнал.-2002.-№6.
84. Maillet Mayali, Saniere Laurent, Nicolai Eric, Potin Dominique. Получение арилкарбаматов, применение и использование // Государственное патентное ведомство Франция. Свидетельство №405/12. 27.02.2004.
85. Штамбург В.Г., Клоц Е.А., Плешкова А.П., Авраменко В.И. Синтез и алкоголиз N-алкокси-N-ацилоксипроизводных мочевины, карбаматов // Изв. АН Сер. хим., 2003. №10. -С.2132-2140.
86. Рибель Хапс-Йохем, Гезинг Эрнст Рудольф Ф., и др. Оптически активные замещенные N-арил-О-арилоксиалкилкарбаматы // Государственное патентное ведомство Россия. Свидетельство №47/12. 10.02.2003.
87. Novikov R.V., Domnin I.N. Синтез ацетиленовых и диацетиленовых алкилкарбаматов и исследование их активности в реакциях топохимической полимеризации в твердом состоянии // III молод. школ. конференция по органическому синтезу, органический синтез в новом столетии: Тез докл.- Санкт-Петербург, 2002. -С.214.
- 88.Патент США, МПК⁷ №209/82. Карбаматные ингибиторы каспазы и их применение / Bebbington David, Knegetel Ronald, Mortimore Michael, Kay David, Golec Julian M.C.// Рефератные химический журнал.-2004. №2.
89. Abouabdellah Ahmed, Bas Michele, Dargazanli Gihad, Hoornaert Christian и др. Производные диоксан-2-ил-карбаматов, способы получения и их

применения в терапии // Государственное патентное ведомство Франция. Свидетельство №405/12. 05.03.2004 г.

90. Вязьмин С.Ю., Марфичев А.Ю., Домнин И.Н. Синтез новых сопряженных симметричных и несимметричных диинновых карбаматов и изучение их свойств //Современные тенденции органической химии: Тез. докл.- Санкт-Петербург, 2004. -С.73.

91. Озаки Масами, Фукумото Сунитиро, Тамаи Риудзи и др. Производные карбамата и фунгицида сельского хозяйства //пат.2002105610/04 Россия, МПК⁷ С 07 С 271/20, А 01 № 47/12. Заявл. 03.08.2000. опубл. 20.11.2003.

92. Орлова А.А., Мантров С.Н. Получение N-бутил-О-алкилкарбаматов алколизмом симметричной дибутилмочевины //«Успехи в специальной химии и химической технологии», Москва, 2005. 96-97с.

93. Mao Fulin, Wu Ting-hua и др. Синтез метилкарбамата посредством алколиза мочевины // Univ.Natur.Sci. 2005. 28, WI, -С.54-56 (хит.).

94. Larionov O.V., Kozhushkov S.I., De Meijere Armin. Новая методика эффективного N-хлорирования амидов и карбаматов // Synthesis, 2003.- №12. -С. 1916-1919.

95. Махсумов А.Г., Хатамова М.С., Хайдарова З.Г., Ибрагимов А.А. Технология нового упрощенного способа получения экологически чистых производных бис-карбаматов //Современные технологии переработки местного сырья и продуктов. Том 1. Ташкент, 2005. -С.51-52.

96. Махсумов А.Г., Хатамова М.С., Бобаев И.Д. Синтез симметрично новых диалкил производных бис-карбаматов и их свойства // Илмий мақолалар тўплами, -Термиз, 2005. –С. 245-247.

97. Хатамова М.С., Махсумов А.Г., Бобаев И.Д., Убайдуллаева М.У. Синтез симметрично производных диалкил бис-карбаматов //Ж. Кимyo va кимyo texnologiyasi. Тошкент, – 2005. - № 3. – С. 38-40.

98. Хатамова М.С., Махсумов А.Г., Бобаев И.Д., Синтез симметрично новых диацетонил, ацетонциангидрил производных бис-карбаматов и их свойства // Маъруза тезислари тўплами, Андижон, – 2005. – Б. 61-62.
99. Хатамова М.С., Махсумов А.Г., Хайдарова З.Г., Ибрагимов А.А. Синтез экологически чистых новых органических соединений // Республика илмий-амалий анжумани, Гулистон, 2005. – Б. 114.
100. Ҳатамова М.С., Ҳайдарова З.Г., Сулаймонов Н.А., Бурхонов И.Б., Махсумов А.Г. Экологик тоза бис-карбаматларни ҳосил қилиш бугунги кун талабидир // РИАК, Навоий, 2006. -Б. 232-233.
101. Хатамова М.С., Махсумов А.Г., Бурхонов И.Б. Проведение экологически «безотходных» реакций по предмету органической химии // Республика илмий-амалий конференцияси, Навоий, 2006. - Б. 223-224.
102. Hopkins Thomas R., Stiekler Paul D. Process of producing 4-hydroxy-2-butynyl N-(3-halophenyl)karbamates // пат. США, кл. 260-471, №3155713 1965.
103. Molock Frank, Robertson Richard Jr., Su Kal C. Гидрофильные модификаторы – мономеры // пат. 485-9780 США, МПК⁷ С 07 Д 707/12, С 07 Д 211/40, С 07 Д 223/10. Заявл. 26.02.88. опубл. 22.08.89.
104. Малюга Н.А., Несмачный В.И., Иванов Ю.И., Липатов Ю.С., Протасова Н.В., Дикалиева Я. Соль олигоуретанбисмочевиноэтилсерной кислоты как смачивающее вещество при нанесении галоген – серебряных фотографических эмульсионных слоев // А.С. 1574592 СССР, МКИ С 07 С 307/00. Заявл. 01.08.88. опубл. 30.06.90.
105. Коно Такэси, Вада Сюити. Антифоулинговое средство, предупреждающее загрязнение стекол, и метод очистки стекол. // Заявка 1301536 Япония, МКИ С 03 С 17/32, С 08 G 18/66. Заявл. 30.05.88. опубл. 15.12.89.
106. Johnston T.P., Caleb G.S., Montgomery J.A. // J. Med. Chem. 1969.6, - С.669.

107. Johnston T.P., Caleb G.S., Opliger P.S., Montgomery J.A. // J. Med. Chem. 1966. 9, -С.892.
108. Johnston T.P., Caleb G.S., Opliger P.S. // J. Med. Chem. 1971. 14, -С.600.
109. Mirvish S.S., Natur J. // Canser inst. 1971. 46, -С.1183.
110. Machinami T., Suami T. // Bull.chem.Soc. Japan. 1975/ 48, -С.1333.
111. Луценко В.В., Блюм Р.А., Кнуныяц И.Л. // Ж. Орг.химии, 1971. 7, -С. 1152.
112. Clayden Jonathan и др. Селективная функционализация кольца N,N'-диарилмочевин при помощи региоселективного N-алкилирования и направленного орто-метилирования // Org. Lett. 2005. 7, №15, -С. 3147-3150. (англ).
113. Штамбург В.Г., Клоц Е.А., Сердюк В.Н., Плешкова А.П., Ивонин С.П. Образование N-ацилокси-N-алкоксикарбаматов и N,N'-диалкоксикарбаматов при нуклеофильном замещении хлора в N-хлор-N-алкоксикарбаматах // Ж. Украин.химия. 2001. 67, №11-12.- С.94-97.
114. Zhao Hong. Способ получения триазинкарбаматов // пат. 6204381 США, МПК⁷ С 07 Д 251/50. Заявл. 17.05.1999. Опубл. 20.03.2001
115. Максанова Л.А., Аюрова О.Ж. Синтез дифенилида металлов // XI Всероссийская конференция по химическим реактивам. Уфа, 1998. -С.48-49.
116. Debbabi K., Beji M., Baklouti A., Guittard F. Синтез неионных ароксилсульфонилкарбаматов // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Elem. 2002. 177, № 4, -С.933-940.
117. Давлатян В.В., Геворкян Р.А. Способ получения гидрохлоридов алкилгидразинов // Авт.св-ва СССР, кл. С 07 С 109/02, № 595298, заявл. 24.10.72. № 1840614, опубл. 20.03.78.
118. Joshua Chittoor P., Thomas Saramma K. Синтез 1,3,5-тризамещенных 2,4-дитиобуретов: их превращение в 4-алкил-3,5-ди(замещенные имино)-1,2,4-дитиазолидины и в родственные бензотиазолилтиомочевины // Austral J. Chem. Англия, 1982. 35, № 2, -С. 405-409.

119. Коржа И.Д., Барба Н.А., Щур А.М., Маноле С.Ф. Синтез некоторых производных п-винилфенилизоцианата // Изв. АН Молд.ССР. Сер. биол. и хим. н. 1975. №3. -С. 74-77.

120. Dehmlow Eскеhard V. Можно ли получить азетинон присоединением алкина к изоцианату // Z. Naturforsch. 1975. 30 в, №9-10. -С.822-823 (нем).

121. Сарбаев Т.Г. Исследования в области гетероатомсодержащих соединений ацетиленового и диацетиленового рядов // автореферат докт. диссертации: Ташкент, 1967. -С. 37-38.

122. Хайлов В., Бранут Б. Введение в технологию основного органического синтеза // Химия, 1969. -С. 295-298.

Қисқартма сўзлар ва атамалар

ХМ-1	- Гексаметилен бис-[(метилоило)-карбамат]
ХМ-2	- Гексаметилен бис-[(этилоило)-карбамат]
ХМ-3	- Гексаметилен бис-[(пропилоило)-карбамат]
ХМ-4	- Гексаметилен бис-[(н-бутилоило)-карбамат]
ХМ-5	- Гексаметилен бис-[(изобутилоило)-карбамат]
ХМ-20	- Гексаметилен бис-[(2-метилбутаноило-2)-карбамат]
ХМ-7	- Гексаметилен бис-[(н-амилоило)-карбамат]
ХМ-6	- Гексаметилен бис-[(изоамилоило)-карбамат]
ХМ-16	- Гексаметилен бис-[(гексаноило)-карбамат]
ХМ-18	- Гексаметилен бис-[(гептаноило)-карбамат]
ХМ-19	- Гексаметилен бис-[(нонаноило)-карбамат]
ХМ-22	- Гексаметилен бис-[(децилоило)-карбамат]
ХМ-23	- Гексаметилен бис-[(ундецилоило)-карбамат]
ХМ-10	- Гексаметилен бис-[(миристилоило)-карбамат]
ДМФА-	Диметилформаид
ГМДИ-	Гексаметилендиизоцианат
ТГФ-	Тетрагидрофуран

ИЛОВАЛАР