

ISSN 2091-5527
№ 1/2025

Ўзбекистон

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Ўзбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

УДК 547.022

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯМР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ БИС-КАРБАМАТА

Машаев Э.Э., Абсалямова Г.М., Хакимова Г.Р., Жумаев Д.К.

Аннотация. В данной работе был изучен энерго- и ресурсосберегающий метод синтеза бис-карбамата на основе крезолов. А также, для изучения и достоверности структуры N,N'-гексаметилен бис-[(орто-крезолило)-карбамата] был применен метод ЯМР спектроскопии. В качестве растворителя был использован изотоп пиридина. В результате были выявлены протонные и углеродные сигналы. Наличие сигнала атома углерода карбоксильной группы карбамата, а также сигналы и число протонов и углеродов свидетельствует о достоверности вышеуказанной структуры.

Ключевые слова: карбамат, ЯМР, гексаметилен, бис-карбамат, карбаминовая кислота.

Введение. Карбаматы представляют собой стабильную категорию химических соединений, полученных из карбаминовой кислоты, характеризующихся наличием связи R–O–CO–NH–R. Эти соединения получены из менее стабильной карбаминовой кислоты (H₂N–COOH) путем замены amino- и карбоксильных компонентов различными алкильными или арильными заместителями [1]. В случаях, когда карбаматная группа присоединена к неорганическому атому, будь то металлическому или неметаллическому, эти вещества называются неорганическими карбаматами [2]. Эфиры, полученные из основных карбаминовых кислот, обычно проявляют нестабильность, особенно в щелочных условиях. Эфирные вариации карбаматов существуют в виде кристаллов, характеризующихся низким давлением паров и скромной, но переменной растворимостью в воде. Их растворимость в неполярных органических растворителях, таких как хлороформ и толуол, ограничена, в то время как они демонстрируют заметную растворимость в ацетоне, который является полярным органическим растворителем [3].

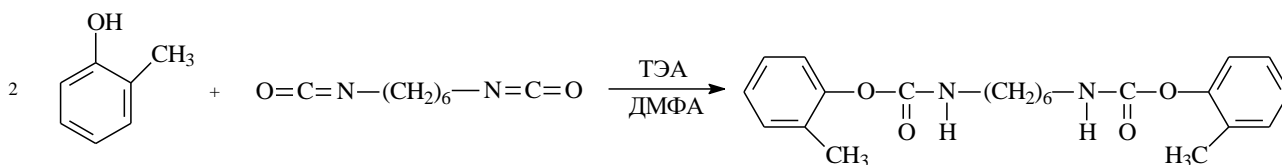
Их широкое применение охватывает различные области. Они находят применение в медицине, поскольку играют важную роль в многочисленных лекарственных средствах и про лекарства, при лечении таких заболеваний, как болезнь Альцгеймера, глаукома и миастения [4]. Кроме того, они служат коммерческим и сельскохозяйственным целям, играя существенную роль в производстве различных категорий пестицидов, включая инсектициды, фунгициды и гербициды. Кроме того, карбаматы выполняют функции защитных групп для аминов, промежуточных продуктов в органическом синтезе или линкеров в комбинаторной химии. Они также используются в качестве ключевых компонентов в производстве красок и полиуретанов [2].

Фенольные бис-карбаматы являются ценными продуктами в синтезе их производный широкого спектра [5]. Электрофильные реакции могут осуществляться как при непосредственном участии карбаматной группировки, так и за счет других функциональных групп, присутствующих в молекуле. К числу таких активных функций относится аминная группа крезолов карбаматов. Ранее нами изучены реакции нуклеофильного присоединения крезолов с диизоцианатами в присутствии триэтиламина [6-7].

В настоящей работе нами приводятся результаты изучения структуры N,N'-гексаметилен-бис-[(о-крезолило)-карбамата] т.е. МЭЭ-1 методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса ЯМР. В настоящее время ЯМР спектроскопия является важным методом изучения различных объектов в химии и нефтехимии. Одним из направлений ЯМР спектроскопии являются структурные исследования. ЯМР позволяет определять пространственные структуры молекул [8].

Материалы и методы исследования. В данной исследовательской работе изучается структура N,N'-гексаметилен-бис-[(о-крезолило)-карбамата] т.е. МЭЭ-1 методом ЯМР спектроскопии. ЯМР спектры МЭЭ-1 были записаны на спектрометре спектрометре JNM-ECZ400R Японии (JEOL) в Институте химии растительных веществ имени академика С.Ю.Юнусова с рабочей частотой 400 МГц в течение ¹H и в растворителе изотопа пиридина-d₅ (C₅H₅N).

Результаты исследования и их обсуждение. Согласно предложенному механизму синтеза бис-карбаматов в работе авторов данной статьи [6], механизм синтеза N,N'-гексаметилен-бис-[(орто-крезолило)-карбамата] (МЭЭ-1) выглядит следующим образом:



В приведенном выше механизме реакции использовали апротонный растворитель диметилформамид, который в основном используется в реакциях с полярным механизмом. В качестве катализатора использовали триэтиламин, обладающий сильной основностью, поскольку он отбирает протон у орто-крезола за счет неподеленной пары атомов азота и превращает его в ион, и реагирует со слабокислотным гексаметилендиизоцианатом.

Атомы азота и кислорода группы $-\text{N}^+=\text{C}=\text{O}^-$ являются донорами электронов и склонны к электрофильной атаке, так как в основном заряжены отрицательно. Но в ряде случаев диизоцианаты действуют как электрофильный агент, что приводит к увеличению скорости реакции и выхода продукта. Кислород со свободным электроном в орто-крезоле атакует электрофильный центр диизоцианатной группы, образуя орто-комплекс

и перегруппировываясь в бис-карбамат. Нуклеофильное соединение с кислородом и азотом в этой реакции соответствует A_N реакциям.

Получение N,N' -гексаметилен бис-[(орто-крезолило)-карбамата] (МЭЭ-1): К 8,40 г (0,1 моль) орто-крезола добавляют, 10 мл триэтиламина (ТЭА), 35 мл диметилформамид (DMFA), при перемешивании добавляют по каплям при комнатной температуре 8,42 мл (0,05 моль) гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) растворенного 20 мл DMFA. Реакционную смесь перемешивают 3,0-4,0 часа при температуре 35-45 °С по истечении времени содержимое колбы переносят в стакан, добавляют воды. Выпавший осадок промывают методом тонкослойной хроматографией (ТСХ). После сушки получается порошок снежнобелого цвета, выход продукта 18,74 г (97,6% от теоретического).

Mashaev_MEE-1
1H_Pyridine-d5_18082022_400 MHz

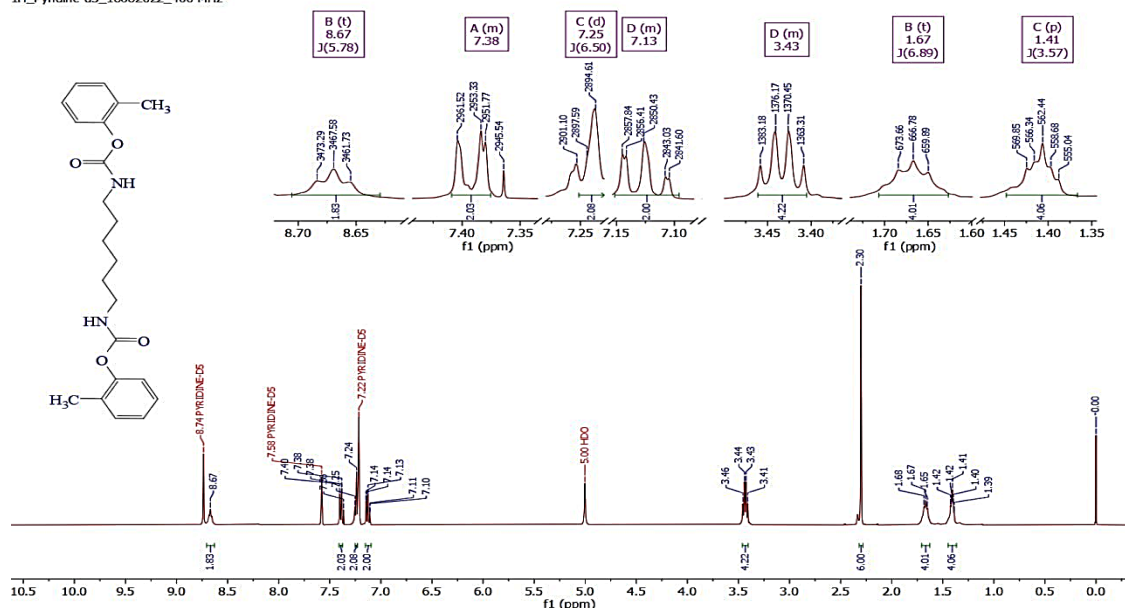


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H бис-карбамата МЭЭ-1

В спектре ЯМР ^1H бис-карбамата МЭЭ-1 (рис. 1) 1,41 м.д. в поле пентитный сигнал четырех протонов метиленовой группы в положении 3,4 гексана, триплетный сигнал четырех протонов метиленовой группы в положении 2,5 составляет 1,67 м.д., а мультиплетный сигнал метиленовой группы в положении 1,6 составляет 3,43 м.д. Мультиплет-дуплетные сигналы атомов протонов, расположенных в положении 3,4 ароматического кольца, составляют 7,13-7,25 м.д., а мультиплет-триплетные сигналы атомов

протонов, находящихся в состоянии 5,6 молекулы, составляют 7,38-8,67 м.д. Синглетный сигнал протонов метильной группы, находящихся в ароматическом кольце, составляет 2,30 м.д.

N,N' -гексаметилен бис-[(орто-крезолило)-карбамат]. ^1H NMR: δ 1.4 (4H, quint, $J = 7.0$ Hz), 1.67 (4H, tt, $J = 7.1, 7.0$ Hz), 2.3 (6H, s), 3.44 (4H, t, $J = 7.1$ Hz), 7.126 (2H, ddd, $J = 8.1, 7.5, 1.5$ Hz), 7.21-7.38 (4H, 7.21 (ddd, $J = 8.2, 1.5, 0.5$ Hz), 7.38 (ddd, $J = 8.2, 7.5, 1.2$ Hz)).

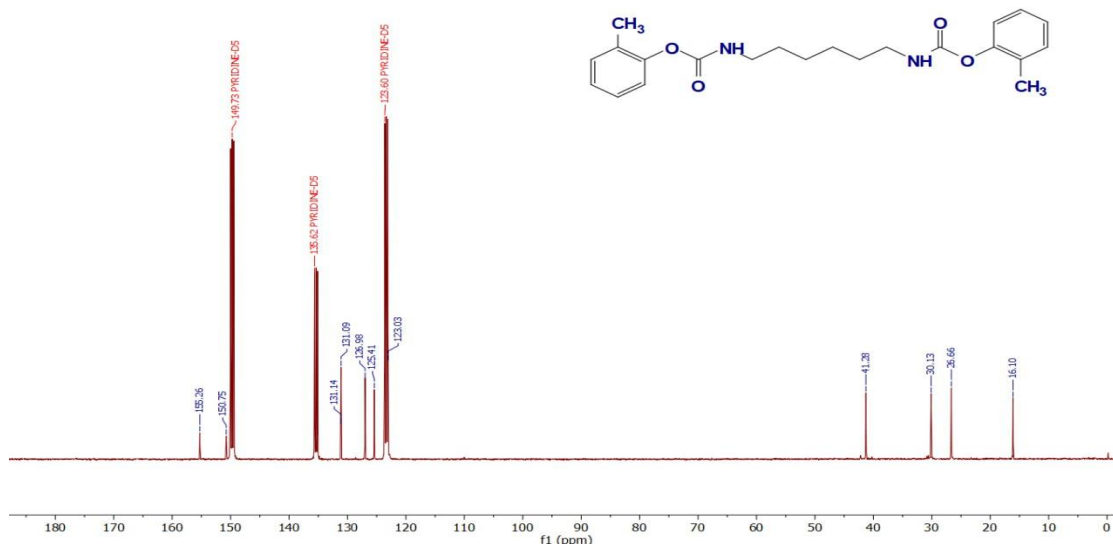


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C бис-карбамата МЭЭ-1

В спектре ^{13}C бис-карбамата МЭЭ-1 (рис. 2.) сигнал атома углерода карбоксильной группы карбаматной кислоты составляет 150,75 м.д., а сигнал четырех атомов углерода в 3,4 и 2,5 состояниях гексановой цепи составляет 26,66-30,13 м.д., а сигнал атомов углерода в состоянии 1,6 составляет 41,28 м.д. Сигнал атома углерода в 1-м состоянии ароматического кольца с кислородом составляет 155,26 м.д. Сигнал атомов углерода в положении 2-5 составляет 123,03-131,14 м.д. Сигнал атома углерода, удерживающего метильный радикал ароматического кольца, составляет 126,98 м.д. Сигнал поглощения атома углерода в метильной группе составляет 16,10 м.д.

N,N'-гексаметилен бис-[(орто-крезолило)-карбамат]. ^{13}C NMR: δ 16.10 (2C,

s), 26.66 (2C, s), 30.13 (2C, s), 41.28 (2C, s), 123.03 (2C, s), 125.41 (2C, s), 126.98 (2C, s), 131.09 (2C, s), 131.14 (2C, s), 150.75 (2C, s), 156.26 (2C, s).

Заключение. Авторами данной статьи был разработан механизм энерго- и ресурсосберегающий метод синтеза бис-карбамата на основе крезолов. Для изучения и достоверности структуры N,N'-гексаметилен бис-[(орто-крезолило)-карбамата], где был применен метод ЯМР спектроскопии. В качестве растворителя использован изотоп пиридина. В результате были выявлены протонные и углеродные сигналы. Наличие сигнала атома углерода карбоксильной группы карбамата, а также сигналы и число протонов и углеродов свидетельствует о достоверности вышеуказанной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arun K. Ghosh and Margherita Brindisi Urea Derivatives in Modern Drug Discovery and Medicinal Chemistry Journal of Medicinal Chemistry 2020 63 (6), 2751-2788 DOI: 10.1021/acs.jmedchem.9b015418
2. Devdutt Chaturvedi, Perspectives on the synthesis of organic carbamates, Tetrahedron, Volume 68, Issue 1, 2012, Pages 15-45, <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.10.001>.
3. Giulia Palermo, Zrinka Kovarik, Peter J. Hotchkiss, newly scheduled carbamate compounds: A synopsis of their properties and development, and considerations for the scientific community, Toxicology, Volume 480, 2022, 153322, <https://doi.org/10.1016/j.tox.2022.153322>.
4. Chaturvedi, D. In Chemistry and Pharmacology of Naturally Occurring Bioactive Compounds; CRC Press: Boca Raton, USA, 2013, ch. 5, p. 117.
5. Великородов А.В., Мухин А.А., Шинкарь Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим.тех.-я. 2003. Т.46. Вып.2. С.50-52.
6. Махсумов А.Г., Абдукаримова С.А., Машаев Э.Э., Азаматов У.Р. Синтез и свойства производного - N,N'-гексаметилен бис- [(орто-крезолило) -карбамата] и его применение // Universum: хим. и био-я. 2020. №10-2 (76).
7. Машаев Э.Э., Махсумов А.Г., Исмаилов Б.М., Мухиддинов Б.Ф. Нефт маҳсулотлари асосида N,N'-гексаметилен бис [(мета-крезолило)-карбамат] синтези ва қўлланилиши «O'ZBEKISTON NEFT VA GAZ JURNALI» –Т., №1/2023. январь, феврал, март. - С.35-38.
8. Иванов Б.Н., Костромин Р.Н., Суханов А.П., Садыков А.Р., Минкин В.С. Вестник Казанского технологического университета. 2004. № 1. С. 25-40.

Э.Э. Машаев - д.ф.х.н., PhD, ст.преподаватель кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Ташкентского химико-технологического института

Г.М. Абсалямова - д.ф.х.н., доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Ташкентского химико-технологического института

Г.Р. Хакимова - старший преподаватель кафедры «Общая химия» Ташкентского химико-технологического института

Д.К. Жумаев - магистрант кафедры «Хим-я тех-я переработки нефти и газа» Таш-го хим.-тех-го инст-та

Сафаров А.М., Тураев Х.Х., Аликулов Р.В., Хужамуродов Ш.Э., Киёмов Ш.Н. Влияние режима отверждения на степень полимеризации полиуретанов	90
Гафуров Д.Н., Каримова Г.Ш., Бозорова Н.Х. Получение полимерных композиционных материалов на основе различных полимеров и изучение их свойств	93
Bo'rixonov B.X., Panjiyev A.X., Murodova J.Q., Xidirov Sh.B. Xitozan asosida to'rtlamchi ammoniy tuzlari sintez va ularning biologik faolligi	97
Ismatov J.F., Djalilov J.X., Qodirov S.M., Asqarov J.A. Muqobil kompozit yonilg'idan vodorod ishlab chiqarish uchun vodorod elektrolezyori (generatori) qurilmasi	100
4. Прикладные, экономические и экологические аспекты применения композиционных материалов	
Yuldoshev B.A., Abdumalikova X.B., Pulatov X.L., Mengliyev Sh.Sh., Igamkulova N.A. Neft va gazni qayta ishlash sanoat korxonalarini oqava suvlarini tozalashda biosorbtsiya usulini qo'llashning ahamiyati	103
Saynazarov J.Kh., Mirzakulov Kh.Ch., Matchanov Sh.K., Jumaniyazova Kh.K. Prospects of obtaining new products by forced carbonization of production wastes	105
Мирзаахмедова М.А., Эргашов Ж.Р., Омонов Ш.А., Тошматов Д.А., Исмаилов Б.М. Устойчивость и экологическая пригодность композиций моторных топлив: аспекты синтеза, технология и эксплуатация	108
Madaminov D.K., Yunusov M.Yu., Ruzmetova A.Sh. Study of properties of barhanna sands of Kushkuyr deposit for production of heat-resistant composite based on them	111
Eminov A.M., Xokimov A.E. Keramik massalar tarkibida neft shlamidan foydalanish	113
Matkarimov S.T., Mukhametdjanova Sh.A., Nosirxojaev S.Q., Ochildiev Q.T., Akramov U.A. Thermodynamics of the process of reducing iron-containing components in copper slag using carbon oxide	116
Соатов Б.Ш., Хасанов А.С., Хакимов К.Ж. Научно-теоретический анализ исследований по обогащению полиметаллических руд Хандизы	118
Вапаев М.Д., Тешабаева Э.У., Эргашева Х.Т., Боборажабов Б.Н., Исмаилова Л.А. Модификация минеральных наполнителей методом закрепления металлокомплексных соединений	122
Ismatov J.F., Djalilov J.X., Qodirov S.M., Asqarov J.A. Yengil avtomobil dvigatellarining ekspluatatsion ko'rsatkichlarini muqobil kompozitsion yonilg'ilar qo'llash orqali yaxshilash	125
5. Методы исследования, приборов и оборудования композиционных материалов	
Рахмонова У.Т., Эргашев М.А., Махситалиева Л.О. Олтин таркибли эритмани кўшимча унсурлардан тозалаш усуллари	129
Rosilov M.S., Beknazarov H.S., Saparov S.X. Modifikatsiyalangan oltingugurtni fizik-kimyoviy xossalari tadqiqi	131
Fayziyev J.B., Djalilov A.T., Yodgorov N. Modifikatsiyalangan mis ftalosiyandin pigmentining ¹ H YaMR va ¹³ C YaMR spektri tahlili	135
Эминов А.М., Кадирова З.Р., Жуманов Ю.К., Эминов Аф.А. Рентгенофазовый анализ Алтынтауских каолинов	137
Xujamberdiyev Sh.M., Arifdjanova K.S., Mirzaqulov X.Ch. Kalsiy-ammoniy polifosfat olish jarayonining fizik-kimyoviy tahlili	143
Абдувохидов И.Қ., Холбоев Ю., Губайдуллин Р.Ш. Иккиламчи полиэтилентерефталатдан бисгидроксиэтилентерефталат синтези ва унинг ўртача молекуляр массасини аниқлаш	146
Жуманиязов А.Б., Тураходжаев Н.Д., Тухтамуродов Б.Т., Сабиров М.З. Получение качественной шероховатости поверхности литейных изделий благодаря модификации оси Z на 3D принтере	151
Rosilov M.S., Beknazarov H.S. AG-1S markali modifikatorning olish va uning tuzilishini o'rganish	152
Нуркулов Э.Н. Акрил-стирол сополимер эмульсияси асосида олинган композитнинг каварикланиш коэффициентини ўрганиш	158
Turaxodjayev N.D., To'rayev A.N., Axmedova M.E., Nosirxo'jayev I.S.A., Murodqosimov R.X., Xudayarov A.Sh. ADC 12 markali alyuminiy qotishmalarini suyuqlantirish uchun gaz pechlariga qoplangan o'tga chidamli materiallarni yeyilish bardoshlilikini sinash	159
Машаев Э.Э., Абсалямова Г.М., Хакимова Г.Р., Жумаев Д.К. Применение метода ЯМР для изучения структуры бис-карбамата	163
Ergashev A.Sh., Yettibayeva L.A., Abduraxmanova U.K., Matchanov A.D. Mentolning ba'zi aminokislotalar bilan yangi hosilalari sintezi va ularning tuzilishini tadqiq qilish	166
Мелиев В.М. Лабораторный стенд для определения объемного износа лап культиватора почвообрабатывающих машин	170
Bosimova M.B., Umirov N.S., Tashbayeva F.K., Ermatova A.A. (4-((4-(3-(2-arsano-4-nitrofenil)tria-2-enil)fenil)diazenil)benzosulfo natriy reagenti miqdorini immobillanishga ta'siri	172
6. Проблемные обзоры	
Yoqubov O.M. Qiyin boyitiluvchi ma'danlar va texnogen chiqindilarni qayta ishlashning innovatsion yo'nalishi. 174	174