ЗАҲИРИДДИН МУҲАММАД БОБУР НОМИДАГИ АНДИЖОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ANDIJAN STATE UNIVERSITY NAMED AFTER ZAKHIRIDDIN MUKHAMMAD BABUR

ИЛМИЙ ХАБАРНОМА

Серия: Кимё тадқиқотлари

SCIENTIFIC BULLETIN

Series: Chemical Research

2020 / №7(51)

Андижон
2020 йил

Муассис:

Zahiriddin Muhammad
Bobur nomidagi
Andijon davlat universiteti

ИЛМИЙ ХАБАРНОМА.
Серия: КИМЁ ТАДҚИҚОТЛАРИ

Журнал бир йилда 8 марта
(серия 2 марта) чоп этилади

Ўзбекистон Республикаси
Президенти Администрацияси
ҳузуридаги Ахборот ва Оммавий
коммуникациялар агентлиги
томонидан 2020 йил 17 августда
1097 рақами билан
рўйхатга олинган

Нашр индекси: 344

Нашр учун масъул:
Д.Неъматова

Журнал фалсафа, тарих,
филология, педагогика, кимё
ва биология фанлари бўйича
Олий Аттестация комиссиясининг
диссертациялар натижалари юзасидан
илмий мақолалар эълон қилиниши лозим
бўлган нашрлар рўйхатига киритилган.

Босишга рухсат
этилди: 15.12.2020.
Қоғоз бичими: 60x84 $^{1}/_{8}$.
Босма табоғи: 13,5.
Офсет босма. Офсет қоғози.
Адади: 110 дона.
Баҳоси келишилган нархда.
Буюртма №:

«Муҳаррир» нашриёти матбаа
бўлимида чоп этилди.
Тошкент шаҳри,

Сўгалли ота кўчаси 7-уй.

Таҳрир ҳайъати раиси:

Асқаров Иброҳим Раҳмонович – кимё фанлари доктори,
профессор, Ўзбекистон Табобат академияси раиси
(Тошкент, Ўзбекистон)

Ҳайъат раиси ўринбосари:

Абдуллоев Шахобидин Хасанбоевич – кимё фанлари
номзоди, профессор (Андижон, Ўзбекистон)

Ҳайъат аъзолари:

Мухаммадиев Нурали Қадриддинович –
кимё фанлари доктори, профессор
(Самарқанд, Ўзбекистон)

Нуриддинов Рустам – кимё фанлари доктори,
профессор (Тошкент, Ўзбекистон)

Мадихонов Нематхон – кимё фанлари доктори,
профессор (Андижон, Ўзбекистон)

Қирғизов Шаҳобиддин Мирзараимович –
кимё фанлари номзоди, профессор
(Андижон, Ўзбекистон)

Краюшкин Михаил Михайлович – кимё фанлари
доктори, профессор (Москва, Россия)

Исобаев Музафар Джумаевич – кимё фанлари доктори,
профессор (Душанбе, Тожикистон)

Зайцев Сергей Юрьевич – кимё фанлари доктори,
профессор (Москва, Россия)

Ботиров Эркин Хожиакбарович – кимё фанлари
доктори, профессор (Сургут, Россия)

Ташбаев Гуламжан Аскарович – кимё фанлари доктори,
профессор (Душанбе, Тожикистон)

Муҳаррир:

Д.Ҳ.Қуронов
филология фанлари доктори, профессор

Таҳририят манзили:
170100, Андижон шаҳри, Университет кўчаси, 129. Телефон: +998911602043. Факс: (374) 223-88-30
E-mail: adu_xabarnoma@mail.ru Расмий сайт: www.ilmiyxabarnoma.uz

МУНДАРИЖА

ОРГАНИК КИМЁ

Ж.Ш.МАМАЖОНОВ, И.А.АБДУҒАФУРОВ, И.С.ОРТИҚОВ, Н.МАДИХОНОВ
1-(4-нитрофенил)-4(5)-(4-хлорфеноксиметил)-1н-1,2,3-триазол
изомерларининг хроматографик тадқиқи ва ИҚ-спектрлар таҳлили натижалари 5

Х.К.ТУРАЕВА, М.Р.ЮЛДАШЕВА
Этилолмалеинимиднинг мураккаб эфирлари синтези 16

L.N.NIYAZOV, A.K.BREL, H.Q.BAHROMOV
Salitsil kislota hosilasi, uning natriyli va kaliyli tuzlari sintezi hamda xossalari 28

АНАЛИТИК КИМЁ

М.Ж.ЖАЛИЛОВ, З.А.СМАНОВА, Н.Х.КУТЛИМУРАТОВА
м-Крезол и фенол рост спроса в мире и их аналитический контроль как экотоксиканты 39

Ф.Ф.НУРЖОНОВА, Н.Х.КУТЛИМУРОТОВА, Х.С.ТОДЖИМУХАММЕДОВ
Спектрофотометрическая методика определения празеодима с помощью
2,4-динитрозо-1-гидрокси-9-аминонафталин-6,8-дисульфокислотой 51

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАР КИМЁСИ

Н.А.МАТКАРИМОВА, Н.А.ПАРПИЕВ, Ш.А.КОДИРОВА, Ш.Б.ХАСАНОВ
Синтез и спектроскопическое исследование координационных
соединений никеля (II) с производными тиазола 60

ТОВАРЛАР КИМЁСИ

М.М.ХОЖИМАТОВ
п-Ферроценилбензой кислотасининг амигдалин билан ҳосиласи синтези 70

М.М.МЎМИНЖОНОВ
Окси- ва карбоксифенил ўринбосарлари тутган
ферроцен ҳосилалари синтези ва таҳлили 80

A.UMAROV
Oziq-ovqat mahsulotlari xavfsizligini ta’minlashning dolzarbligi va geni
modifikatsiyalangan organizm (GMO) mahsulotlarini cheklashning ahamiyati 90

НАНОТЕХНОЛОГИЯ

А.М.ХАМИДОВ, Ф.Х.ҲОШИМОВ, С.Э.НУРМАНОВ
Анодли оксидланиш усулида алюминийнинг тўсиқ қатламини
бевосита совутиш орқали нанотрубкалар олиш 99

CONTENTS

ORGANIC CHEMISTRY

J.Sh.MAMAJONOV, I.A.ABDUGAFUROV, I.S.ORTIKOV, N.MADIXONOV
1- (4-Nitrophenyl) -4 (5) - (4-chlorphenoxymetyl) -1h-1,2,3-chromatographic study of triazole isomers and results of IR-spectrum analysis 5

Kh.K.TURAEVA, M.R.YULDASHEVA
Synthesis of ethylolmaleimide ethers 16

L.N.NIYAZOV, A.K.BREL, H.Q.BAHROMOV
Derivatives of salicylic acid, its synthesis and properties of sodium and potassium salts.....28

ANALYTICAL CHEMISTRY

M.J.JALILOV, Z.A.SUMANOVA, N.Kh.KUTLIMURATOVA
m-Cresol and phenol, world demand growth and their analytical control as ecotoxicants 39

F.F.NURJONOVA, N.Kh.QUTLIMUROTOVA, Kh.S.TADJIMUKHAMEDOV
Spectrophotometric method for determining praseodymium using 2,4-dinitroso-1-hydroxy-9-aminonaphthalene-6,8-disulfonic acid.....51

CHEMISTRY OF COORDINATION ASSOCIATIONS

N.A.MATKARIMOVA, N.A.PARPIEV, SH.A.KODIROVA, SH.B.HASANOV
Synthesis and spectroscopic study of nickel (II) coordination compounds with thiazol derivatives 60

CHEMISTRY OF GOODS

M.M.KHOZHIMATOV
Synthesis of a derivative of p-ferrocenophanes acid with amygdalin 70

M.M.MUMINJANOV
Synthesis and analysis of ferrocene products contained by oxy- and carboxyphenyle substitutes.....80

A.R.UMAROV
The necessity of food safety and the importance of limiting gmo-made bodies (GMOS).....90

NANOTECHNOLOGY

A.M.KHAMIDOV, F.KH.HOSHIMOV, S.E.NURMANOV
Obtaining nanotubes by direct cooling of the barrier layer of aluminum by the anodic oxidation method 99

УДК: 547-327:547-326.

ЭТИЛОЛМАЛЕИНИМИДНИНГ МУРАККАБ ЭФИРЛАРИ СИНТЕЗИ

Х.К.Тураева, М.Р.Юлдашева

β-гидроксиэтилмалеинимидни сирка кислота, пальмитин кислота, монохлор, трифторсирка кислота билан сульфат кислота катализаторлигида мураккаб эфирлар олишда реагентларнинг нисбатлари ва давомийлигини таъсири аниқланган. β-гидроксиэтилмалеинимидни алифатик мураккаб эфирларини синтез қилишда реакциялардаги фаоллик қатори аниқланиб таҳлил қилинган. Синтез қилинган моддаларнинг тузилиши ИҚ- ва УФ-спектрлар ёрдамида таҳлил қилинган. N-(2-Ацетоксиэтил)малеинимиднинг айрим микроорганизмларга қарши фаоллик даражаси ўрганилган.

Калит сўзлар: *β-гидроксиэтилмалеинимид, сирка кислота, пальмитин кислота, монохлорсирка кислота, трифторсирка кислота, H_2SO_4, юбқа қатлам хроматография (ЮҚХ).*

Определено влияние β-гидроксиэтилмалеинимида на соотношение и продолжительность действия реагентов при получении сложных эфиров на катализаторе серной кислоты с уксусной кислотой, пальмитиновой кислотой, монохлорной и трифторуксусной кислотами. Определен и проанализирован ряд активности в реакциях синтеза алифатических сложных эфиров β-гидроксиэтилмалеинимида. Структура синтезированных веществ проанализирована с помощью ИК- и УФ-спектров. Изучен уровень активности N-(2-ацетоксиэтил)малеинимида в отношении некоторых микроорганизмов.

Ключевые слова: *β-гидроксиэтилмалеинимид, уксусная кислота, пальмитиновая кислота, монохлоруксусная кислота, трифторуксусная кислота, H_2SO_4, тонкослойная хроматография (ТСХ).*

Малеин кислота ҳосилалари фаол қўшбоғи мавжудлиги ва осон эрувчанлиги сабабли амалий қиймати юқори бўлган бирикмалар қаторига киради. Ҳозирги кунда малеин кислота ҳосилаларининг турли елимлар олишда, лак-бўёқ саноатида, каучук ва полимерлар ишлаб чиқаришда [1, 2] тикувчи агентлар сифатида [3, 4, 5], малеинимид гуруҳи тутган дори воситалари халқ хўжалиги ва фармацевтикада кенг қўлланилмоқда [6. Б. 75].

Коррозияга чидамли сополимерлар олишда малеинимидли мономерлар, иссиқликка бардошли авиация углерод толасини ишлаб чиқаришда бис-малеинимид ҳосилаларининг [7. Б. 48], машинасозликда изолияцияловчи воситалар ишлаб чиқаришда [8. Б. 4; 9. Б. 68; 10. Б. 528], йўл битумига ёпиштирувчи қўшимчалар ишлаб чиқариш ва силлиқлаш воситалари олишда малеин ангидриднинг аҳамияти катта [11. Б. 56; 12. Б. 984].

Адабиётлар таҳлили шуни кўрсатадики, малеинамидлар ва малеинимидлар юқори реактивлиги туфайли органик синтезда ва кенг миқёсда ишлатилиши хусусиятларнинг зарур комплексига эга бўлган сўнгги маҳсулотлар шаклидир.

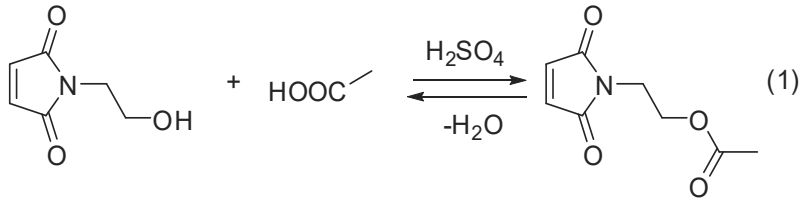
β-хлорацетоксиэтилмалеинимид, β-трифторацетоксиэтилмалеинимид олишнинг мақбул реакция шароитини топиш устида илмий изланишлар олиб борилди. Ишда таклиф қилинган усуллар оддий лаборатория шароитида олиб бориш мумкин бўлган реакциялардир. Бундан ташқари олинган бирикмаларнинг тадқиқ қилинган биологик фаолликлари ҳақида ҳам муҳокама ва хулосалар берилади.

Метод ва материаллар. Ишда N-алкилимидларнинг алифатик бирикмалар билан реакцияларини ўрганиш бўйича олиб борилаётган илмий изланишларнинг натижалари ва β-гидроксиэтилмалеинимиднинг алифатик кислоталар билан мураккаб эфирларини олиш реакциялари кўриб чиқилади.

β-гидроксиэтилмалеинимиднинг мураккаб эфирларини олиш адабиётларда кам ўрганилган. β-гидроксиэтилмалеинимиднинг мураккаб эфирларини олиш реакцияларини ўрганиш давомида адабиёт маълумотларида келтирилган β-гидроксиэтилмалеинимид билан олиб борилган турли хил реакциялар билан танишиб чиқилди ва уларга таянган ҳолда илмий изланишлар олиб борилди.

Ўрганилган адабиёт маълумотларидаги реакцияларда асосан катализатор сифатида сульфат кислотадан фойдаланилган. Бошқа реакциялардаги каби этерификация реакцияларида ҳам сульфат кислотадан фойдаланилган. β-гидроксиэтилмалеинимид билан кислоталар орасида борадиган этерификация реакцияларини ўрганиш учун сульфат кислота катализатори танланди. β-гидроксиэтилмалеинимиднинг мураккаб эфирлари синтезини дастлаб муз сирка кислота билан сульфат кислота иштирокида ўрганилди. Муз сирка кислотанинг малеинмидоэтил эфири синтези учун реагентларнинг қуйидаги моллар нисбати олинди- N-β-ГЭМ:CH_3COOH:H_2SO_4=1:3:0,5. Реакция эритувчи бензолда, β-гидроксиэтилмалеинимид ва муз сирка кислота аралашмасига сулъфат кислота томизиш билан борилди. Реакция аралашмаси магнит мишалкасида сув йиғгич (Дин-Старк тутқичи) билан жиҳозланган колбада 75-80^{0}C ҳароратда қиздирилди, 4-соат давомида сувнинг ажралиши тугагач, реакция аралашма хона ҳароратида қолдирилди, сўнг музли сувга реакцион аралашма қуйилганда органик қатламдан ўтиб сув қатламида оқ кристалл тушди. Вакуум остида фильтрлаб олинди ва хона ҳароратида қуритилди.

β-гидроксиэтилмалеинимиднинг сирка кислота билан реакцияси сульфат кислота иштирокида олиб борилганда мураккаб эфир 40% унумни ташкил қилди. Реакция тенгламаси қуйидагича:



(1)

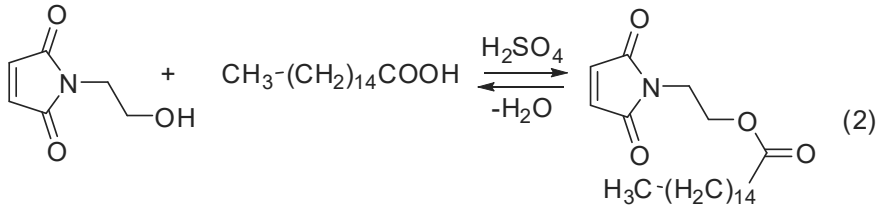
N-(2-Ацетоксиэтил)малеимид **(1)** оқ кристал модда, $T_{суюқ}$=80–81^{o}C, R_f=0,47 (silufol, система бензол-этилацетат 3:1) [13. Б. 53].

Эфир унумини ошириш мақсадида реакциянинг моль нисбатларини турли ҳолатларда ўрганилди ва мақбул реакция шароитлари топилди. Унга кўра реакцияда спиртнинг, яъни β-гидроксиэтилмалеинимиднинг моль нисбатини ошириш реакциянинг унумига таъсир қилмаслиги кўрилди. Бунга сабаб β-гидроксиэтилмалеинимиднинг бензол эритувчида эрувчанлиги камлиги деб олинди. Малеинимиднинг эрувчанлигини ошириш мақсадида эса муз сирка кислотадан кўпроқ моль нисбатини ошириш яхши натижа бериши мумкинлиги аниқланди. Протон катализаторини ошириш эса реакциянинг унумини кескин камайтирди ва ҳаттоки реакцион аралашмадаги малеинимиднинг смолаланишига сабаб бўлди. Чунки малеинимиднинг фаол қўшбоғи ҳисобига шундай бўлди. Шундай қилиб, реакцияни N-β-ГЭМ:CH_3COOH:H_2SO_4=1:4:0,5 нисбатларда ва 4-5 соат вақт оралиғида олиб борилган реакциялар 48% унум билан яхши натижа берганлиги кўрилди.

β-гидроксиэтилмалеинимиднинг мураккаб эфирлари синтезини пальмитин кислота билан сульфат кислота иштирокида ҳам ўрганилди. Пальмитин кислотанинг малеинмидоэтил эфири синтези учун реагентларнинг қуйидаги моллар нисбати олинди- N-β-ГЭМ: пальмитин кислота: H_2SO_4=1:3:1. Реакция бензолда эритилган β-гидроксиэтилмалеинимид ва пальмитин кислоталар аралашмасига сулъфат кислота томизиш билан борилди. Реакция аралашмаси 5-6 соат давомида магнит мишалкасида 78-80^{0}C ҳароратда қиздирилди ва реакция тугагач, аралашма хона

ҳароратида қолдирилди. Мойсимон суюқлик ҳосил бўлди ва уни эритувчидан ажратиб олинди. Олинган пальмитин кислотанинг малеинимидоэтил эфири 16% унумни ташкил қилди.

Реакция тенгламаси қуйидагича:



(2)

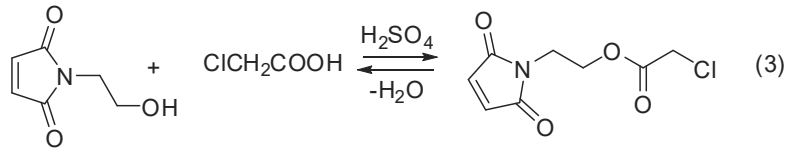
Ҳосил бўлган мураккаб эфирнинг унумини ошириш мақсадида сульфат кислотанинг миқдори 3 молга оширилди ва реакция юқоридаги шароитда олиб борилди. Реакция аралашмаси бутунлай қорайиб кетди ва реакция маҳсулотини ажратиб олишнинг имкони бўлмади. Бунинг сабабини H_2SO_4 кучли оксидловчи бўлганлиги учун реакция маҳсулотини тўла оксидлаши содир бўлади деб тушунтириш мумкин. Демак, сульфат кислота кучли кислота бўлганлиги сабабли реакцияларда оксидланиш жараёни содир бўлади.

Тажрибалар натижасида шуни хулоса қилишимиз мумкин. Пальмитин кислота жуда кучсиз кислота бўлганлиги учун ва N-β-ГЭМнинг ўзи ҳам протон катализаторлигида оддий эфир ҳосил қилиши, ҳаттоки полимерланиб смола ҳосил қилиши мумкинлиги, этетерификайия реакциясида эфир олиш унумига ўз таъсирини кўрсатди.

Кейинги тажрибалар учун монохлорсирка кислотаси танлаб олдинди. Монохлор сирка кислота билан ациллаш реакциялари пальмитин кислотага нисбатан осон боради. Бунга сабаб, сирка кислотасидаги битта водород хлорга алмашинганда карбоксил гуруҳидаги углероднинг мусбат заряд қиймати ва реакция қобилияти ортади. Бунинг натижада нуклеофил регентнинг кириб келиши осонлашади ва реакция маҳсулоти юқори унум билан ҳосил бўлади.

β-гидроксиэтилмалеинимиднинг монохлорсирка кислотаси билан реакцияси учун реагентлар қуйидагича моллар нисбати олинди: N-β-ГЭФ : Х.С.К : H_2SO_4= 1:2:1, бензол эритувчида, 78-80^{0}С ҳароратда 3 соат давомида олиб борилган реакция маҳсулоти β-хлорацетоксиэтилмалеинимид унуми 38% ҳосил қилди.

Реакция тенгламаси қуйидагича:

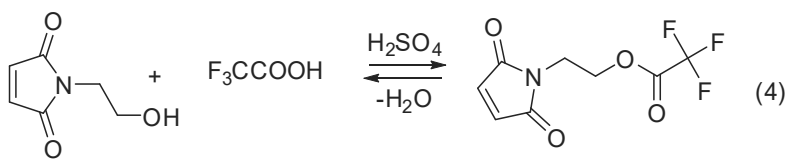


(3)

Реакция натижасида ҳосил бўлган β-хлорацетоксиэтилмалеинимиднинг **(3)** сарғиш мойсимон суюқлик**,** тозалиги ЮҚХ текширилди (1-жадвал) ва тузилиши ИҚ-, УФ-спектри орқали тасдиқланди (2-жадвал).

Шу реакция моддаларнинг юқорида келтирилган моллар нисбатида олиниб, реакция вақтини узайтириш билан олиб борилганида эса реакция маҳсулоти 41% унум билан ҳосил бўлиши аниқланди.

Тажрибаларни трифторсирка кислота билан давом эттирилди, реакция ҳарорати ва реагентларнинг N-β-ГЭФ:ТФ.С.К:H_2SO_4=1:2:1 моллар нисбати ўзгартирилмади. Аммо N-β-ГЭФ ва ТФ.С.К реакция давомийлиги 4 – 5 соат бўлганда реакция маҳсулот унуми 45% бўлиши аниқланди.

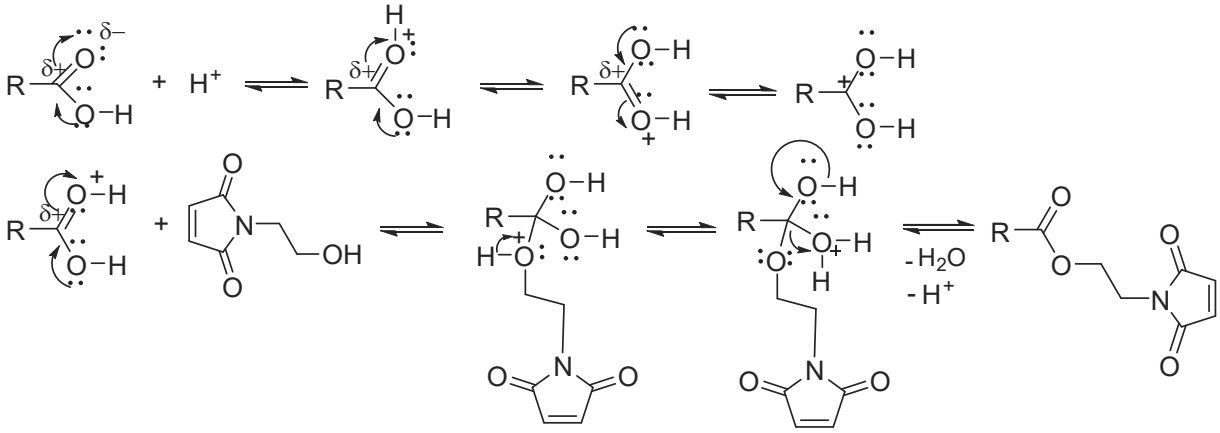


(4)

Шу реакциянинг нисбатларини ўзгартирган ҳолда олиб борилди. N-β-ГЭФ: ТФ.С.К: H_2SO_4= 1:3:0.3 нисбатларида олиб борганимизда эфир унуми 48% га ошди. Буни қуйидагича тушинтиришга ҳаракат қилинди. Сульфат кислота кучли оксидловчи ва бирламчи спиртлар 96% ли сульфат кислота билан 70-80^{0}C қиздирилганда оддий эфирлар ҳосил қилади. Ундан ташқари, трифторсирка кислотанинг ўзи ҳам кучли кислота бўлиб протон кислота вазифасини бажаради.

Реакция натижасида ҳосил бўлган оқ-сарғиш мойсимон суюқлик трихлорсирка кислотанинг малеинимидоэтил эфирини ЮҚХ текширилди (1-жадвал) ва тузилиши ИҚ-, УФ-спектри 202.30, 206.30, 216.70, 222.90, 225.30 орқали аниқланди (2-жадвал).

Реакция механизми:

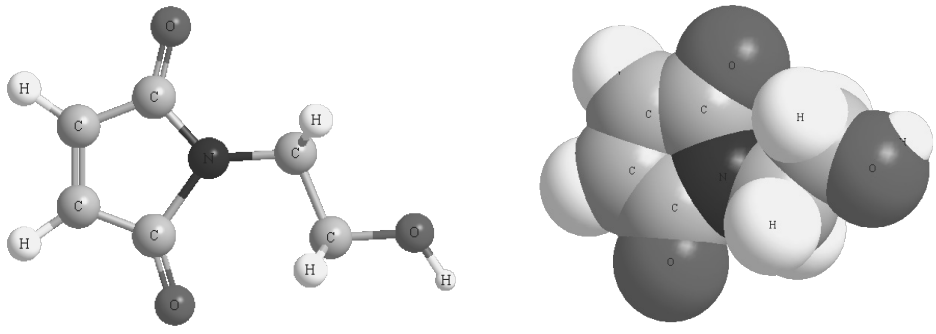


R= CH_3—, $CH_3(CH_2)_{14}$–, $ClCH_2$—, F_3C—

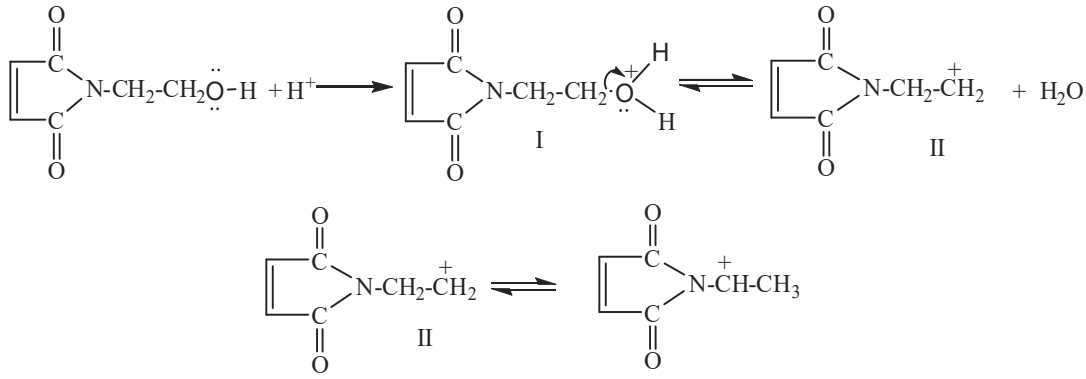
Минерал кислотанинг протони карбон кислотанинг карбонил гуруҳи кислородига бирикади ва углерод атомидаги мусбат заряд қийматини кескин оширади. Бу эса спиртнинг О-нуклеофил ҳужумини енгиллаштиради ва натижада оксоний бирикма ҳосил бўлади. Оксоний бирикманинг қайта гуруҳланиши ва сув молекуласининг чиқиб кетиши билан мураккаб эфир ҳосил бўлади.

Пальмитин кислоталарнинг β-гидроксиэтилмалеинимид билан этерификация реакциясини сульфат кислота иштирокида олиб борилса, маҳсулот унуми 16-18% дан ошмади. Бунинг сабабини қуйидагича тушунтиришимиз мумкин, β-гидроксиэтилмалеинимид катта ҳажмли реагент бўлганлиги учун ундан ташқари протонлашган пальмитин кислота ҳам катта ҳажмга эга ва кучсиз кислота, бунинг натижасида реакция маҳсулотининг унуми пасаяди.

β-гидроксиэтилмалеинимид молекуласи қуйидагича 3D кўринишга эга: (Chem 3D Ultra 10.0)



Минерал кислотани кўп миқдорда ишлатиш мумкин эмас, чунки унинг протони спирт кислородининг тақсимланмаган электрон жуфтига бирикади ва спиртнинг нуклеофиллик хоссасини йўқ қилади:



Этерификация реакцияси қайтар реакция. Реакция мувозанатини ўнг томонга силжитиш учун турли усуллардан фойдаланиш мумкин: Биринчидан, реакцияга киришаётган дастлабки моддалардан бирининг миқдорини 3 – 10 баробар ортиқ олиш керак. Реакция маҳсулотларидан бирини (кўпинча сувни) азеотроп аралашма қилиб ҳайдаб туриш лозим. Бунинг учун реакция аралашмасига бензол ёки толуол қўшиб, сув ҳайдалади. Реакция аралашмасидан ҳосил бўлган мураккаб эфирни ҳайдаб туриш керак.

Умуман, этерификация реакциясининг тезлиги ва маҳсулот унуми карбон кислота ҳамда спиртнинг тузилишига, хоссасига, катализаторга ва ҳароратга боғлиқ. Қуйидаги 1-жадвалда β-гидроксиэтилмалеинимидни алифатик карбон кислоталар билан олиб борилган реакциянинг натижалари келтирилган.

1-жадвал

β-гидроксиэтилмалеинимидни алифатик карбон кислоталар билан реакциясининг натижалари

№	Карбон кислоталар номи	Реагентларнинг моль нисбатлари, β-ГЭМИ:К.К.:H_2SO_4	Реакциянинг давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %	Rf қиймати
1	Сирка кислота	1:4:0,5	4-5	48	0,47*
2	Пальмитин кислота	1:3:1	6	18	0,20**
3	Монохлорсирка кислота	1:2:1	3-4	38-41	0,38**
4	Трифторсирка кислота	1:3:0,3	2,5-3	48	0,40**

Юпқа қатлам хроматография (ЮҚХ) (Precoated TLC sheets ALUGAM® Xtra SIL G/UV_{254}), очилтиргич-УФ лампа (камера). *(silufol, система бензол-этилацетат 3:1). **(silufol, система бензол-метанол 1:1).

Реакция учун олинган монохлорсирка кислотанинг кислоталилиги pKa=2.8 га, трифторсирка кислотанинг кислоталилиги pKa=0.23 га тенг. Бундан кўриниб турибдики, кислоталарнинг кислоталилиги ошиши билан эфир олиш унуми

ошарди. Бу амалдаги ишлар назарий билан тўғри келганлигини исботлайди.

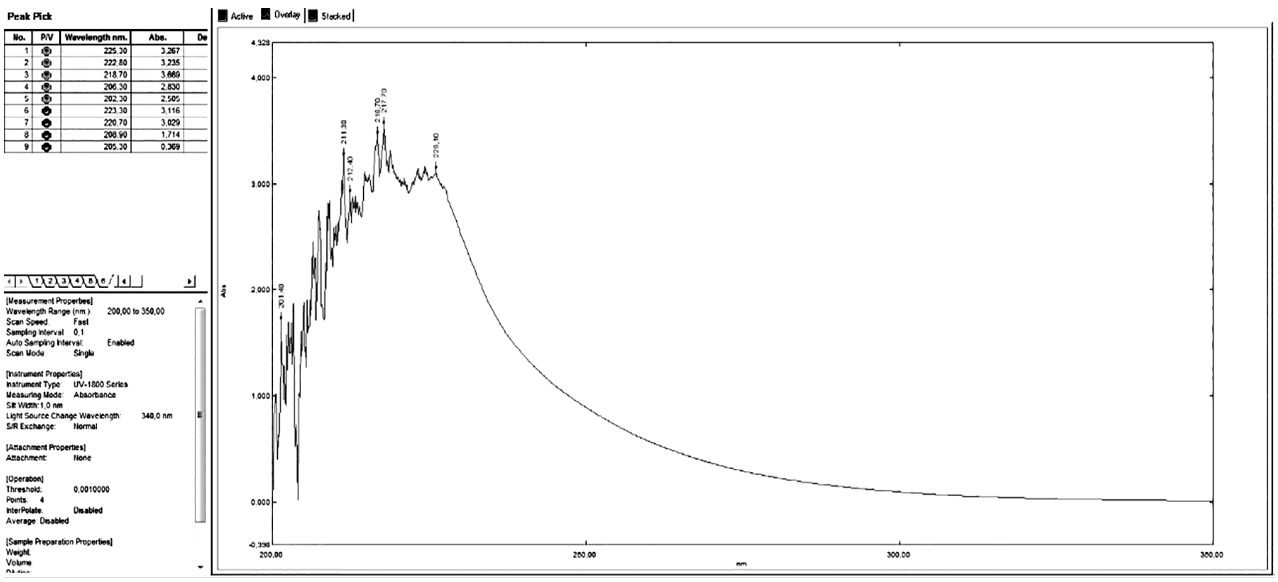
Демак, β-гидроксиэтилмалеинимид алифатик карбон кислоталар иштирокида амидоалкиллаш реакцияларининг боришига реакцияга олинган карбон кислоталарнинг кислоталилиги, спирт тузилиши, эритувчининг табиати, реакциянинг ҳарорати ва вақти таъсир қилади.

2-жадвал

Синтез қилинган мураккаб эфирларнинг ИҚ- ва УФ-спектридаги ўзига хос ютилиш соҳалари, $см^{-1}$

Эфир номи	*ИҚ- (v,$см^{-1}$)				УФ-спектр (метанол) (λ_{max}, нм)
	v (C=O)	v (C=C)	v (CH_2)	v (C(O)OC)	
N-(2-ацетокси-этил) малеинимид	1651	1419	2856	1271	–
β-пальметинат-этилмалеинимид	1663	1414	2930	1268	225.30, 222.80, 218.70, 202.30, 223.30, 220.70, 208.90, 205.30
β-хлорацетокси-этилмалеинимид	1705	1402	2888	1264	206.00, 222.00
β-трифторацетокси-этилмалеинимид	1712	1417	2867	1270	202.30, 206.30, 216.70, 222.90, 225.30

*ИҚ-спектр: IRTracer-100 инфрақизил Fur'e-спектрометри (SHIMADZU CORP, Япония, 2017)-(спектрал диапазон 4000÷400 $см^{-1}$ тўлқин сонида); ўлчовлари- 4 $см^{-1}$, сигнал-шовқин-сезгирлик даражаси - 60,000:1; сканерлаш тезлиги - сониясига 20 спектр).



1-расм. *Пальметинатэтилмалеинимид УФ-спектри.*

N-(2-ацетоксиэтил) малеинимид эфири синтези:

Тескари совутгич, сув йиғгич (Дин-Старк тутқичи) ва механик аралаштиргич билан жиҳозланган туби ясси колбага 1,41 г (0,01 моль) N-β-гидроксиэтилмалеинимид ва 2,4 г (0,04 моль) музсирка кислота солиб, устига 0,3 г сульфат кислота (томчилатиб турган ҳолда) ва бензол қўшилди. Реакция 4-5 соат давомида олиб борилди. Реакция тугагач, реакция аралашмасига 10 мл дистрланган музли сув солинди. Тушган чўкма вакуум остида фильтрлаб олинди, модда бир неча марта совуқ сувда ювилди. β-гидроксиэтилмалеинимиднинг сирка кислотаси билан олинган эфир унуми 48%.

Пальмитин кислотанинг малеинмидоэтил эфири синтези:

Тескари совутгич, сув йиғгич (Дин-Старк тутқичи) ва механик аралаштиргич билан жиҳозланган туби ясси колбага 1,41 г (0,01 моль) β-гидроксиэтилмалеинимид ва 7,68 г (0,03 моль) пальмитин кислота солиб, устига 0,98 г сульфат кислота (томчилатиб турган ҳолда) ва 100 мл бензол қўшилди. Реакция 6 соат давомида 60-70 °С да олиб борилди. Реакция тугагач, реакция аралашмасига 15 мл дистрланган музли сув солинди. Тушган сариқ мойсимон суюқлик ажратиб олинди, β-гидроксиэтилмалеинимиднинг пальмитин кислотаси билан олинган эфир унуми 18%.

Монохлорсирка кислотанинг малеинмидоэтил эфири синтези:

Тескари совутгич, сув йиғгич (Дин-Старк тутқичи) ва механик аралаштиргич билан жиҳозланган туби ясси колбага 1,41 г (0,01 моль) N-(β-гидроксиэтил)малеинимид ва 1,89 г (0,02 моль) монохлорсирка кислота солиб, устига 0.98 г сульфат кислота ва 100 мл бензол қўшилди. Реакция 3 соат давомида 60-70 °С да олиб борилди. Реакция тугагач, реакция аралашмасига 10 мл дистрланган сув солинди. Тушган оқ сариқ мойсимон суюқлик ажратиб олинди. β-гидроксиэтилмалеинимиднинг монохлорсирка кислотаси билан олинган эфир унуми 40%.

Трифторсирка кислотанинг малеинмидоэтил эфири синтези:

Тескари совутгич, сув йиғгич (Дин-Старк тутқичи) ва механик аралаштиргич билан жиҳозланган туби ясси колбага 1,41 г (0,01 моль) N-(β-гидроксиэтил)малеинимид ва 1,68 г (0,02 моль) трифторсирка кислота солиб, устига 0.3 г сульфат кислота ва 100 мл бензол қўшилди. Реакция 3 соат давомида 60-70 °С да олиб борилди. Реакция тугагач, реакция аралашмасига 10 мл дистрланган сув солинди. Тушган мойсимон суюқлик ажратиб олинди. β-гидроксиэтилмалеинимиднинг трифторсирка кислотаси билан олинган эфир унуми 45%.

Синтез асосида олинган N-(2-ацетоксиэтил) малеинимиднинг биологик фаоллигини ўрганиш бўйича тадқиқотларни айрим микробларга қарши таъсирини, жумладан, *Bacillus subtilus, Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus* бактериялар турларидан ва *Candida albicans, Mucor sp., Monilia sp., Fusarium ocsisporium, Alternaria alternaria* замбуруғ турларидан фойдаланилди ва фаоллик даражаси ўрганилди (3-жадвал).

3-жадвал

N-(2-ацетоксиэтил)малеинимиднинг микроорганизмларга таъсири

Бирикманинг концентрацияси (мг/мл)	**Микрорганизмларнинг нобуд бўлиш зонаси (мм)**		
	N-(2-ацетоксиэтил)малеинимид		
	Bacillus subtilus		
5	12.0	12.5	12.0
10	14.5	14.5	14.5

15	15.5	15.5	15.5
Escherichia coli			
5	14.5	14.0	14.5
10	16.5	16.5	16.5
15	18.0	17.5	17.5
Pseudomonas aeruginosa			
5	13.5	11.0	10
10	14.5	12.0	11
15	15.5	13.5	12
Staphylococcus aureus			
5	8.0	8.5	8.5
10	12.5	12.0	12.5
15	15.5	15.5	15.0
Candida albicans			
5	9.5	9.0	9.0
10	11.0	11.5	11.0
15	12.5	12.0	12.5
Alternaria alternata			
5	10	10.5	10
10	12.0	12.0	12.5
15	14.5	14.5	14.0
Monilia sp.			
5	11.0	11.0	11.5
10	12.5	12.0	12.5
15	14.5	14.5	14.5
Fusarium oxysporum			
5	11.0	10.5	11.0
10	12.5	12.0	12.5
15	14.0	13.5	13.5

Хулоса. Ўрганилган тажрибаларни таҳлил қилиш натижасида қуйидаги хулосаларни қилиш мумкин:

-реакцияларда амидоалкилловчи реагент миқдорининг катализатор миқдорига нисбатан ортиши оддий эфирларнинг ҳосил бўлишига сабаб бўлади;

-температура ва протонли катализаторнинг ошиши эса реакция аралашмасининг смолаланишга олиб келади;

-алифатик карбон кислоталарни этерификация реакциясига киришиш қобилияти қуйидаги тартибда ортиб бориши аниқланди:

$CH_3(CH_2)_{14}COOH < Cl\text{-}CH_2COOH < CF_3COOH$

Олинган бирикмаларнинг тузилиши ИҚ- ва УФ-спектроскопия маълумотлари билан тас-

дисланди. Унга кўра ИҚ-спектрини ўрганганимизда 1419, 1414 ва 1402, 1417 ($см^{-1}$) соҳаларда малеин ангидриди қолдиғидаги углерод-углерод қўшбоғининг деформацион ва валент тебранишлари, 2856, 2930, 2888 ва 2867 ($см^{-1}$) соҳаларда метилен CH_2 гуруҳларининг деформацион ва валент тебранишлари, 1651, 1663, 1705, 1712 ($см^{-1}$) соҳаларда азотга боғланган карбонил гуруҳининг валент тебранишлари борлиги аниқланди. Мураккаб эфир гуруҳига хос соҳалар эса 1271, 1268, 1264, 1270 ($см^{-1}$) (C(O)OC) гуруҳларининг валент тебранишлари борлиги кўрилди. Хулоса қилиш мумкинки, олинган спектр натижалари синтез қилинган модда молекуласида -HC=CH-, метилен, карбонил ва мураккаб эфир гуруҳларининг борлигини тасдиқлади.

N-(2-ацетоксиэтил)малеинимиднинг 5, 10 ва 15 мг/мл концентрацияли эритмалари *Bacillus subtilus* вегетатив ҳужайраларини, шартли патоген бактериялардан *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa Staphylococcus aureus Fusarium ocsisporium, Monilia sp* ва *Fusarium oxysporum* каби патоген замбуруғларни тўхтатишда концентрацияси 10 мг/мл бўлган эритманинг биологик фаоллиги юқори эканлиги аниқланди.

Миннатдорлик. Синтез қилинган N-(2-ацетоксиэтил)малеинимиднинг бактериялар ва замбуруғларга қарши фаоллигини аниқлашда яқиндан ёрдам берган ЎзР ФА Микробиология институтида катта илмий ходимлари, б.ф.д. Н.А.Элова ва Ш.А.Ташбаевларга ўз миннатдорчилигимизни билдирамиз.

Адабиётлар:

1.Pat. 31,301,826. Vulcanizate of sulfur vulcanizable rubber with N-maleimide deriva tives. / O.Tawney, Filed Apr. 24, (1964), Ser. No. 363,067. [Интернет ресурс]. URL: https://patents.google.com/patent/US3301826A/en

2. Pat. 4,048,146 Radiation sensitive polymers of oxygen-substituted maleimides and elements containing same / John Charles Wilson, No.: 752,229, Sep. 13, (1977) [Интернет ресурс]. URL: https://patents.google.com/patent/US4048146A/en

3. Pat. 4,954,637 Certan maleimide-N-alkylenecarboxylate ortho-nitrobenzenesulfonic acid esters and dervarves useful for coupling biological materials / Danute E. Nitecki, Berkeley, Sep. 4, (1990). [Интернет ресурс]. URL: https://patents.google.com/patent/US4954637A/en

4. Pat. US 6,921,765 B2 1-Azabicyclo[2.2.2]octan-3-one derivatives and maleimide derivatives and their use for treating cancer tumors/ Vladimir Byko, Jul. 26, (2005) [Интернет ресурс]. URL: https://patents.google.com/patent/US6921765B2/en

5. Pat. US 7,094,860 B2 Maleimide group-containing polymer particles and method of producing the same / Yoshihiro Inaba, Jan. 20, (2005) [Интернет ресурс]. URL: https://patents.google.com/patent/US7094860B2/en

6. *Колямшин О.А., Данилов В.А., Васильева С.Ю.* Малеинимиды: синтез, свойства, биологическая активность // ДЕП в ВИНИТИ журнал, 2010. – № 250. – С.75.

7. *Колямшин О.А., Данилов В.А., Кольцов Н.И.* Синтез новых бис-малеинимидов на основе алкилароматических диаминов // Вестник Казанского технологического университета, 2011. – Т. 14. – №4. – С. 46 – 48.

8. *Исаев Р.Н.* Методы количественного определения малеинимидов. Монография. 2001. – Барнаул: Издательство Алтайский государственный университет. – 145 с.

9. *Колямшин О.А., Афанасьев Е.С., Данилов В.А., Кольцов Н.И.* Имиды малеиновой кислоты и их производные // Бутлеровские сообщения. –Т.30. –№ 4. – С.68 – 70.

10. *Михайлин Ю.А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – Санкт-Петербург: Профессия, 2006.

11. Михайлин Ю.А., Мийченко *И.П.* Малеинимидные связующие (обзор) // Пластические массы, 1992. – №5. – С. 56 – 64.

12. Светличный В.М., Кудрявцев В.В. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2003. – Т. 45. – №6. – С. 984 – 1036.

13. Turaeva Kh.K., Yuldasheva M.R. Methods of synthesis of maleinimidoethyl ether of acetic acid // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, 2019. – № 9. – 10. Pp. 52 – 57. [Интернет ресурс]. URL: https://doi.org/10.29013/AJT-19-9.10-52-57

SYNTHESIS OF ETHYLOLMALEIMIDE ETHERS

Kh.K.Turaeva[1], M.R.Yuldasheva[1]

Ilmiy xabarnoma. Seriya: Kimyo tadqiqotlari – Scientific Bulletin. Chemical Research. 2020. 7(51). 16 – 27.

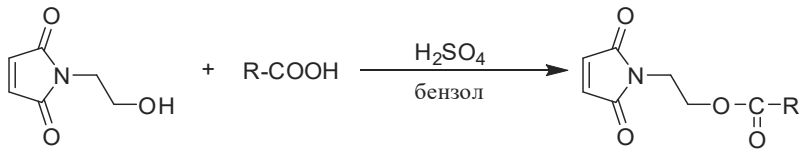
[1]National university of Uzbekistan, Tashkent, 100174, str. University, 4 (Uzbekistan). E-mail: *devonxona@nuu.uz.*

Keywords: β-hydroxyethylmaleimide, acetic acid, palmitic acid, monochloroacetic acid, trifluoroacetic acid, H_2SO_4, thin layer chromatography (TLC).

The derivative properties of maleic acid designed for the production of temperature-sensitive electrical engineering, technical products are of great importance in the literature. A number of products are also widely used as pesticides. They show high insecticidal, fungicidal and herbicide activity. It has also been proposed in perfumery as a highly effective pharmaceutical drug in the treatment of a number of diseases, including cardiovascular disease, Alzheimer's disease, type 2 diabetes, cancer and AIDS and Leshmaniasis. Based on the above, it can be concluded that the development of new synthesis methods, study of chemical properties and identification of new directions of practical application of maleic acid derivatives is an urgent task.

Through the esterification reaction, it is possible to obtain products with different biological activity and, at the same time, to synthesize heterocyclic compounds with complex structures that are difficult to obtain.

Theoretical and practical significance of the results of the study is that the reactions of β-hydroxyethylmaleimide with acetic acid, palmitic acid, monochloroacetic acid, trichloroacetic acid were systematically studied, and the ability of aliphatic carbonic acids to enter the esterification reaction increased in the following order: $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ < $Cl\text{-}CH_2COOH$ < CH_3COOH = CF_3COOH and related substances were synthesized.



R: $ClCH_2$—, F_3C—, $CH_3\text{-}(CH_2)_{14}$, CH_3—.

The structure, acidity, alcohol structure, nature of the solvent, temperature and time of the reaction of β-hydroxyethylmaleimide in the presence of aliphatic carbonic acids have been shown to

affect the course of esterification reactions. According to the results of the study, based on the results of the reaction of β-hydroxyethylmalaeimide with acetic acid in a ratio of 1: 4: 0.5, palmitic acid 1: 3: 1, monochloroacetic acid 1: 2: 1, tryptoric acid 1: 3: 0.3 reactions in ratios were found to be optimal reaction conditions. For esterification reactions, benzene was used to drive the water as an azeotropic mixture. The reaction temperature was carried out at the boiling point of the same benzene solvent. The time intervals of the reaction were continued until the separation of the water stopped. The practical significance of the results of the study is that the biological activity of maleinimidoethyle acetic acid was studied and found to have bacteriocytic and fungicidal properties, ie solutions of N-(2-acetoxyethyl) maleimide at concentrations of 5, 10 and 15 mg / ml from *Escherichia coli*, *Bacillus subtilus Pseudomonas aeruginosa Staphylococcus aureus Fusarium ocsisporium, Monilia sp* and *Fusarium oxysporum* have been found to have high biological activity in a solution with a concentration of 10 mg / ml in the suppression of pathogenic fungi.

References:

1. Pat. 31,301,826 Vulcanizate of sulfur vulcanizable rubber with N-maleimide deriva tives. /O.Tawney, Filed Apr. 24. (1964). Ser. No. 363,067 [Online]. URL: https://patents.google.com/patent/US3301826A/en

2. Pat. 4,048,146 Radiation sensitive polymers of oxygen-substituted maleimides and elements containing same /John Charles Wilson. No: 752,229, Sep. 13, (1977). [Online]. URL: https://patents.google.com/patent/US4048146A/en

3. Pat. 4,954,637 Certan maleimide-N-alkylenecarboxylate ortho-nitrobenzenesulfonic acid esters and dervarves useful for coupling biological materials /Danute E.Nitecki, Berkeley, Sep. 4. (1990). [Online]. URL: https://patents.google.com/patent/US4954637A/en

4. Pat. US 6,921,765 B2 1-Azabicyclo[2.2.2]octan-3-one derivatives and maleimide derivatives and their use for treating cancer tumors/ Vladimir Byko, Jul. 26. (2005). [Online]. URL: https://patents.google.com/patent/US6921765B2/en

5. Pat. US 7,094,860 B2 Maleimide group-containing polymer particles and method of producing the same /Yoshihiro Inaba, Jan. 20, (2005). [Online]. URL: https://patents.google.com/patent/US7094860B2/en

6. Kolyamshin, O.A., Danilov, V.A., Vasil'eva, S.Yu. (2010). Maleinimidy: sintez, svojstva, biologicheskaya aktivnost' [Maleimides: synthesis, properties, biological activity]. *Dep. VINITI. Journal.* No 250. P. 75. [Online]. URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=18091945

7. Kolyamshin, O.A., Danilov, V.A., Koltsov, N.I. (2011). Sintez novyh bis-maleinimidov na osnove alkilaromaticheskih diaminov [Synthesis of new bis-maleimides based on alkylaromatic diamines]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta.* Vol. 14. No. 4. Pp. 46-48.

8. Isaev, P.H. (2001). Metody kolichestvennogo oppedeleniya maleinimidov [Methods for the quantitative determination of maleimides]. Barnaul: Izdatel'stvo Altajskij gosudarstvennyj universitet.

9. Kolyamshin, O.A., Afanas'ev, E.S., Danilov, V.A., Kol'cov,N.I. (2012). Imidy maleinovoj kisloty i ih proizvodnye [Maleic acid imides and their derivatives]. *Butlerovskie soobshcheniya.* Vol. 30. No 4. Pp. 68-70.

10. Mihajlin, Yu.A. (2006). Termoustojchivye polimery i polimernye materialy [Heat-resistant polymers and polymer materials]. Sankt-Peterburg: Professiya.

11. Mihajlin, Yu.A., Mijchenko, I.P. (1992). Maleinimidnye svyazuyushchie (obzor) [Maleimide binders (review)]. *Plasticheskie massy*. No 5. Pp. 56-64.

12. Svetlichnyj, V.M., Kudryavcev, V.V. (2003). Poliimidy i problema sozdaniya sovremennyh konstrukcionnyh kompozicionnyh materialov [Polyimides and the problem of creating modern structural composite materials]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B*. Vol. 45. No 6. Pp. 984-1036.

13. Turaeva, Kh.K., Yuldasheva, M.R. (2019). Methods of synthesis of maleinimidoethyl ether of acetic acid. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences.* No 9-10. Pp. 52-57. [Online]. URL: https://doi.org/10.29013/AJT-19-9.10-52-57

Муаллифлар ҳақида маълумот:

ТУРАЕВА Хуршида Камалбаевна – Ўзбекистон Миллий университети органик кимё кафедраси таянч докторанти. E-mail: torayevah@mail.ru

ЮЛДАШЕВА Муҳаббат Раззоқбердиевна – кимё фанлари доктори, Ўзбекистон Миллий университети органик кимё кафедраси доценти. E-mail: ymuxabbat@bk.ru