

О'ЗБЕКИСТОН RESPUBLIKASI FANLAR AKADEMIYASI
АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

**О'ЗБЕКИСТОН
КИМУО
JURNALI**

**УЗБЕКСКИЙ
ХИМИЧЕСКИЙ
ЖУРНАЛ**

**UZBEK
CHEMICAL
JOURNAL**

Издается с января 1957 г. по 6 номеров в год

5 / 2020

ТАШКЕНТ – 2020

увеличение карбоксильных групп в составе оксигеллюлозы. Дальнейшее увеличение продолжительности времени окисления целлюлозы незначительно влияет на количественное содержание карбоксильных групп в продуктах реакции.

Ключевые слова: целлюлоза, оксигеллюлоза, степень окисления, содержание карбоксильных групп, окислительная смесь.

Особенности:

-проведена реакция окисления целлюлозы смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaNO}_2$;
-исследовано влияние условий реакций на выход продуктов и содержание карбоксильных групп в оксигеллюлозе.

J. A. Khabibullaev, Sh. A. Shomurotov, O. R. Akhmedov, A. S. Turaev

THE STUDY OF THE PROPERTIES OF CELLULOSE OXIDATION WITH A $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaNO}_2$ MIXTURE

Abstract. Background. One of the products of high practical value of cellulose is oxycellulose, i.e. monocarboxylcellulose, which is widely used in medicine as a hemostatic coating that stops bleeding and as a means of preventing tissue adhesion in surgical practice. Although oxycellulose is of great importance in medicine, its obtaining process requires special conditions. Because the physicochemical properties of oxycellulose largely depend on the conditions of extraction. Therefore, the development of new methods of oxycellulose synthesis, determination of optimal reaction conditions is important.

Purpose. Study of the effects of the oxidation reaction of cellulose using a mixture of $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaNO}_2$.

Methodology. The oxidation reaction of cellulose with a mixture of $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaNO}_2$ was studied at different ratios and time durations of the starting reagents.

Originality. The features of the oxidation reaction of cellulose using a mixture of $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaNO}_2$ have been scientifically substantiated.

Findings. The features of the oxidation reaction of cellulose using a mixture of $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaNO}_2$ were studied. It was found that the yield of the product and the amount of $-\text{COOH}$ groups in monocarboxylcellulose depend on the reaction conditions, the quantitative composition of the oxidizing mixture and the duration of the reaction. It was found that regardless of the ratio of HNO_3 and H_3PO_4 acids in the reaction mixture, oxycellulose with high yield (82-88%) and carboxyl groups content of 17.6-22.3% can be obtain by using the reaction mixture $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaNO}_2$. In addition, an increase in the duration of the oxidation reaction from 12 h to 36 h showed a similar increase in the amount of carboxyl groups in the oxycellulose content. The subsequent increase in the time of the cellulose oxidation reaction has almost no effect on the change in the amount of carboxyl groups in the products.

Keywords: cellulose, oxycellulose, oxidation degree, amount of carboxyl groups, oxidizing mixture.

Highlight:

- oxidation of cellulose was conducted using a mixture of $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaNO}_2$;
- The relationship between the reaction conditions and product yield, amount of carboxyl groups in the oxycellulose was studied.

УДК 547.735'854.218.07:542.924

^{1,3}И. С. ОРТИКОВ, ¹А. У. БЕРДИЕВ, ²И. А. АБДУГАФУРОВ, ¹Б. Ж. ЭЛМУРАДОВ

2-АЛКИЛТИО-5,6-ДИМЕТИЛТИЕНО[2,3-D]ПИРИМИДИН-4-ОНЛАР СИНТЕЗИ ВА
УЛАРНИ ПРОПАРГИЛЛАШ.

¹ЎзР ФА Ўсимлик моддалари кимёси институти, E-mail: ilxon@mail.ru ²Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон миллий университети, ³Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институти

Дата поступления 06.07.2020

Реферат. Муаммонинг келиб чиқиши. Тиенопиримидинлар – сўнги йилларда кимёси ва биологияси кенг ўрганилаётган конденсирланган гетероциклик бирикмалар синфи бўлиб, синтез усулининг осонлиги, моддаларнинг биологик фаоллиги юқорилиги билан олимларни ўзига жалб

этаяпти. Бугунги кунда муҳим масалалардан бири потенциал фаол гетероциклик бирикмалар, хусусан 2-тиоксо-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онлар, уларнинг ҳосилаларининг электрофил ва нуклеофил реагентлар билан ҳосил қилган маҳсулотларининг тузилишини аниқлаш ва истиқболли моддаларни мақсадли синтез қилиш ҳамда улар асосида самарали биологик фаол препаратлар яратишдан иборат. Жумладан, бициклик 2-тиоксо-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онларнинг янги ҳосилаларини замонавий органик синтез усуллари ёрдамида олиш, биологик фаолликларини аниқлаш ва улар асосида фармакологик фаоллиги юқори бўлган препаратлар яратиш бўйича илмий тадқиқотлар олиб бориш муҳим аҳамиятга эга.

Ишнинг мақсади. 2-алкилтио-5,6-диметилтиенопиримидин-4-онларни синтезини амалга ошириш ва уларни пропаргиллаш реакцияларини олиб бориш. Олинган моддаларнинг тузилишини замонавий физик тадқиқот усулларида таҳлил қилиш.

Методология. 2-алкилтио-3-пропаргил-5,6-диметилтиенопиримидин-4-онлар синтез қилинди. Синтез қилинган моддаларнинг тузилиши -ИК, ^1H -ЯМР, -Масс спектрал таҳлиллар орқали исботланди.

Илмий янгилиги. Биринчи марта 2-алкилтио-5,6-диметилтиенопиримидин-4-онларни пропаргиллаш реакциялари олиб борилди. Реакцияни боришига таъсир этувчи омиллар аниқланди.

Олинган натижалар. Юқори унумлар билан 2-алкилтио-3-пропаргил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онлар синтез қилинди. Олинган моддаларни -ИК, ^1H -ЯМР, -Масс спектрлари чуқур таҳлил қилинди ва тегишли структураларга мос экани исботланди.

Калит сўзлар: 2-тиоксо-5,6-диметилтиенопиримидин-4-он, пропаргил бромид, алкил галогенидлар, юпка қаватли хроматография, ^1H -ЯМР спектроскопия, 2-метилтио-3-пропаргил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он.

Хусусиятлари:

- 2-алкилтио-3-пропаргил-5,6-диметилтиенопиримидин-4-онлар синтез қилинган;
- реакция унумига таъсир этувчи омиллар таҳлил қилинган;
- моддаларни ИК, ^1H ЯМР спектрлари таҳлили ўрганилган.

Кириш. Тиенопиримидинлар – сўнги йилларда кимёси ва биологияси кенг ўрганилаётган конденсирланган гетероциклик бирикмалар синфи бўлиб, синтез усулининг осонлиги, моддаларнинг биологик фаоллиги юқорилиги билан олимларни ўзига жалб этаяпти [1]. Адабиётлар таҳлили шуни кўрсатдики, бициклик тиено[2,3-d] пиримидинлар орасида қон босимини туширувчи [2], аллергияга қарши [3], яллиғланишга қарши [4], атероциклерозга қарши [5], бактерияларга қарши [6-8], саратонга қарши [9] фаолликка эга бўлган кўплаб доривор моддалар учрайди. Бу синф бирикмалари гетероциклик бирикмалар кимёсида янги бўлиб асосан сўнги йилларда батафсил ўрганила бошланди. Би ва трициклик тиено[2,3-d]пиримидин-4-онлар синтези ва кимёвий ҳоссалари ўзбек олимлари томонидан ҳам ўрганилган бўлиб, бир нечта кимёвий қонуниятлар топилган ва 150 дан ортиқ янги моддалар синтез қилинган [10-12]. Адабиётларда тиено[2,3-d]пиримидинлар турлича йўллар билан синтез қилинган бўлиб, улар орасида энг осон ва кўп учрайдигани - бу Гевальд реакцияси маҳсулоти бўлган 2-аминотиофен-3-карбон кислотаси ҳосилаларини ҳалқалаш йўли билан олишдир [13-15]. 2-Тиоксо-5,6-диметилтиенопиримидинлар синтези ва модификацияси ҳам олдин ўрганилган. Лекин гамологик қатор 2-алкилтио ҳосилаларни пропаргиллаш реакциялари ҳали ўрганилмаган. Биз ушбу ишда бир қатор 2-алкилтио-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онларни пропаргил бромид билан пропаргиллаш реакцияларини олиб борганмиз ва ҳосил бўлган маҳсулотларни тузилишини физик тадқиқот усуллари ёрдамида таҳлил қилганмиз.

Метод ва материаллар. Бирикмаларнинг ИК-спектрлари Перкин-Элмер фирмасининг ИК-Фурье Система 2000 спектрометрида КВг ли таблеткаларда, масс-спектрлари MS-30 (Кратос) ларда, ^1H ЯМР - спектри эса ишчи частотаси 400МГц бўлган UNITY-400⁺ (ички стандарт ГМДС, δ -шкаласи) дейтерохлороформ (CDCl_3), диметилсульфоксид (DMSO-d_6) эритмаларида олинди, юпка қаватли хроматография (ЮКХ) «Whatman® UV-254» (Германия) пластинкаларида текширилди, элюент сифатида эса бензол:метанол – 3:1 нисбатда ишлатилди. Синтез қилинган бирикмаларнинг сууюкланиш ҳароратлари «MEL-TEMP» (АҚШ) приборида аниқланди.

2-Метилтио-3-пропаргил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (6)

Бир оғизли туби юмалоқ 100 мл ли қолбага 1.13 г (5 ммол) 2-метилтио-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (1), 0.50 г қуруқ поташ, 0.42 мл (0.66 г, 6 ммол, $\rho=1.57$ г/мл) пропаргилбромид ва 40.0 мл ацетон солинди. Тескари совутгич орқали сув ҳаммомида 55-60°C да 6 соат қайнатилди. Реакцион аралашма совутилди, ноорганик қолдиқ филтрлаб олинди ва филтрат стакандаги 100 мл совуқ сув устига қуйилди. Ҳосил бўлган чўкма филтрланди, сув билан ювилди, қурилди ва 1.10 г

(83%) тегишли маҳсулот (**6**) синтез қилинди, суюкланиш ҳарорати $T_{\text{суюк}}=134-136^{\circ}\text{C}$ (гексан). $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}_2$, R_f 0.78. ^1H ЯМР (CDCl_3): 2.40 (6H, с, 5- CH_3 , 6- CH_3), 2.50 (1H, т, $J=2.39$, N- $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$), 2.61 (3H, с, S- CH_3), 5.12 (2H, д, $J=2.41$, N- $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$)

ИҚ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3434 ($\equiv\text{C-H}$), 3285 (C-H арил), 2924, 2851 (CH, CH_3), 2118 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1675 (C=O), 1570 (C=C), 1555 (C=N), 1241 (C-N), 775 (C-S-C).

2-Этилтио-3-пропаргил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (**7**)

Юқорида келтирилган усул орқали 1.20 г (5 ммол) **2**-бирирма, 0.50 г қуруқ поташ, 0.42 мл (0.66 г, 6 ммол, $\rho=1.57$ г/мл) пропаргилбромиддан 1.12 г (81%) маҳсулот (**7**) олинди. $T_{\text{суюк}}=116-118^{\circ}\text{C}$ (гексан). $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}_2$, R_f 0.84. ^1H ЯМР (CDCl_3): 1.42 (3H, т, $J=7.35$, S- CH_2CH_3), 2.27 (1H, т, $J=2.49$, N- $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$), 2.35 (3H, с, 6- CH_3), 2.40 (3H, с, 5- CH_3), 4.90 (2H, д, $J=2.48$, N- $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$), 3.27 (3H, кватрет, $J=7.38$, S- CH_2CH_3).

2-Пропилтио-3-пропаргил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (**8**)

Юқоридаги усул ёрдамида 0.64 г (2.5 ммол) **3**-бирирма, 0.50 г қуруқ поташ, 0.21 мл (0.33 г, 3 ммол, $\rho=1.57$ г/мл) пропаргилбромиддан 0.55 г (76%) тегишли маҳсулот (**8**) синтез қилинди. $T_{\text{суюк}}=78-80^{\circ}\text{C}$ (гексан). $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}_2$, R_f 0.82. ^1H ЯМР (CDCl_3): 1.07 (3H, т, $J=7.37$, S- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.80 (2H, м, S- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.27 (1H, т, $J=2.35$, N- $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$), 2.35 (3H, с, 6- CH_3), 2.45 (3H, с, 5- CH_3), 3.25 (2H, т, $J=7.23$, S- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.92 (2H, д, $J=2.43$, N- $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$). ИҚ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3434 ($\equiv\text{C-H}$), 3252 (C-H арил), 2961, 2872 (CH, CH_3), 2123 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1679 (C=O), 1554 (C=C), 1511 (C=N), 1240 (C-N), 776 (C-S-C).

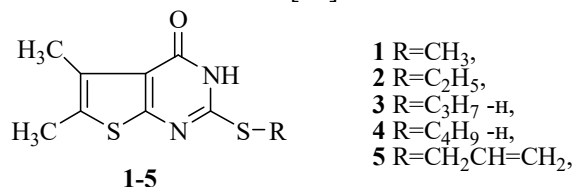
2-Бутилтио-3-пропаргил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (**9**)

Юқорида келтирилган усул орқали 0.67 г (2.5 ммол) **4**-бирирма, 0.50 г қуруқ поташ, 0.21 мл (0.33 г, 3 ммол, $\rho=1.57$ г/мл) пропаргилбромиддан 0.55 г (72%) маҳсулот (**9**) олинди. $T_{\text{суюк}}=118-120^{\circ}\text{C}$ (гексан). $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}_2$, R_f 0.8. ^1H ЯМР (CDCl_3): 0.97 (3H, т, $J=7.2$, S- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.45-1.54 (2H, м, S- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.70-1.78 (2H, м, S- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.27 (1H, т, $J=2.48$, N- $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$), 2.40 (3H, с, 6- CH_3), 2.45 (3H, с, 5- CH_3), 3.27 (2H, т, $J=7.2$, S- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.91 (2H, д, $J=2.49$, N- $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$). ИҚ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3444 ($\equiv\text{C-H}$), 3253 (C-H арил), 2956, 2870 (CH, CH_3), 2123 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1679 (C=O), 1555 (C=C), 1511 (C=N), 1244 (C-N), 777 (C-S-C).

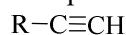
2-Аллилтио-3-пропаргил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (**10**)

Юқоридаги усул ёрдамида 1.26 г (5 ммол) **5**-бирирма, 0.50 г қуруқ поташ, 0.42 мл (0.66 г, 6 ммол, $\rho=1.57$ г/мл) пропаргилбромиддан 1.13 г (78%) тегишли маҳсулот (**10**) синтез қилинди. $T_{\text{суюк}}=104-106^{\circ}\text{C}$ (гексан). $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}_2$, R_f 0.86. ^1H ЯМР (CDCl_3): 2.28 (1H, т, $J=2.43$, N- $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$), 2.40 (3H, с, 6- CH_3), 2.45 (3H, с, 5- CH_3), 3.93 (2H, д, $J=7.02$, S- $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$), 4.91 (2H, д, $J=2.44$, N- $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$), 5.20 (1H, д, $J=10.12$, S- $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ (транс-)), 5.37 (1H, дд, $J=17.07$, $J=1.29$, S- $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ (цис-)), 5.94-6.04 (1H, м, S- $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$). ИҚ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3433 ($\equiv\text{C-H}$), 3246 (C-H арил), 2969, 2851 (CH, CH_3), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1679 (C=O), 1553 (C=C), 1512 (C=N), 1253 (C-N), 774 (C-S-C).

Натижалар ва муҳокама. 2-тиоксо-тиено[2,3-d]пиримидин-4-онларни синтез қилишнинг энг осон ва куп қўлланиладиган усули бу гевальд реакцияси маҳсулоти булган 2-аминотиофен эфирларни тиомочевина билан ҳалқалашдир. Биз учун керакли бўлган дастлабки маҳсулот; 2-алкилтио-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онларни 2-Тиоксо-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онни тегишли алкилгалогенидлар орқали алкиллаб олинган [16]:



Маълумки, органик молекулага ацетилен фрагментини киритиш молекуланинг синтетик потенциалини оширади, яъни унинг *терминал алкинларга* (**A**) хос турли модификацияларини (гидрогенлаш, галогенлаш, гидрогалогенлаш, кросс-бирикиш) тадқиқ этишга катта имконият беради:



A

Хусусан, Соногашира реакциясида, яъни винил- ва арилгалогенидларнинг терминал алкинлар (**A**) билан палладий (Pd) ва мис (Cu) катализаторлигида кросс-бирикиш реакциялари ёрдамида янги C-C боғларини ҳосил қилиш реакциялари дунё кимёгарлари томонидан кенг қўлланилмоқда, бу маълумотлар мазкур шарҳли мақолаларда батафсил ёритилган [18-20]. Бу реакциянинг ҳозирги

пайтда замонавий бир босқичли симметрик ва носимметрик диарилацетиленлар, табиий бирикмалар синтезида муваффақиятли қўлланилиши, шунингдек турли йирик фрагментларни ўзаро бириктириш мумкинлиги бу усулни жуда муҳим эканлигини билдиради.

Тажрибаларимизда, пиримидин ҳалқасининг 2-ҳолатида турли алкил гуруҳлари сақлаган 2-алкилтио-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онларни (1-5) пропаргил бромид билан алкиллаш (пропаргиллаш) реакцияларини олиб бордик. Бундан мақсад 2-алкилтио- гуруҳнинг реакциялар боришига таъсирини аниқлаш ва потенциал биологик фаол моддалар синтез қилишдан иборат. Тажрибалар шуни кўрсатдики, реакциялар боришига алкил гуруҳининг катталашиб бориши сезиларли таъсир этмайди (2-жадвал).

Пропаргиллаш реакциялари реагентлар- 1-5:пропаргил бромид – 1.0:1.2 нисбатлардаги аралашмасини куруқ поташ иштирокида абсолют ацетонда 55-60°C (сув ҳаммомида) 6 соат қайнатиб олиб борилди:



1,6 R= CH₃, 2, 7 R= C₂H₅, 3, 8 R= C₃H₇, 4, 9 R= C₄H₉, 5, 10 R= CH₂CHCH₂

Натижада юқори унумлар билан (72-83%) 2-алкил(аллил)тио-3-пропаргил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онлар (6-10) синтез қилинди. Реакциялар натижасида олинган янги маҳсулотларнинг физик-кимёвий катталиклари 2.3-жадвалда келтирилган.

2-Жадвал. Синтез қилинган 2- алкил(аллил)тио-3-пропаргил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онларнинг (6-10) баъзи физик-кимёвий катталиклари

№	Брутто-формула	R _f (бензол : метанол – 3:1)	Суюқ. ҳар., °C	Унум, %
6	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ OS ₂	0.78	134-136	83
7	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ OS ₂	0.84	116-118	81
8	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ OS ₂	0.82	78-80	76
9	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ OS ₂	0.80	118-120	72
10	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ OS ₂	0.86	104-106	78

Синтез қилинган бирикмаларнинг (6-10) тузилишлари ИҚ- ва ПМР-спектроскопия усуллари ёрдамида ўрганилди. Уларнинг ИҚ-спектрида (2.4-жадвал) учбоғ тутган углерод атомининг ≡C-H боғига тегишли ютилиш частоталари 3433-3444 см⁻¹ соҳада, C-Нарил боғлари – 3243-3285 см⁻¹ да, C≡C учбоғи эса - 2118 -2123 см⁻¹ да, карбонил гуруҳлари (C=O) эса 1675-1679 см⁻¹ соҳада аниқланади.

3 –Жадвал. 2-Алкил(аллил)тио-3-пропаргил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онларнинг (6-10) ИҚ-спектрлари (ν, см⁻¹)

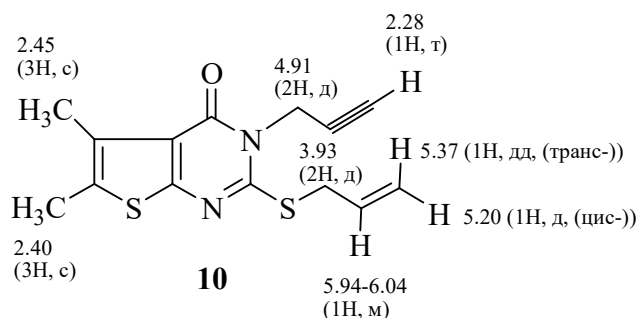
№	≡C-H	C-Нарил	CH	C≡C	C=O	C=C	C=N	C-N	C-S-C
6	3434	3285	2924, 2851	2118	1675	1570	1555	1241	775
7	3433	3243	2920, 2851	2122	1677	1555	1512	1271	775
8	3434	3252	2961, 2872	2123	1679	1554	1511	1240	776
9	3444	3253	2956, 2870	2123	1679	1555	1511	1244	777
10	3433	3246	2969, 2851	2120	1679	1553	1512	1253	774

Шунингдек, C=C боғлари – 1553-1570 см⁻¹ соҳада, C=N боғи – 1511-1555 см⁻¹ да, C-N боғлари – 1241-1271 см⁻¹ да, C-S-C фрагментига тегишли боғлар – 774-777 см⁻¹ соҳада намоён бўлиши бирикмалар тузилишини исботлайди.

4-Жадвал. Олинган бирикмаларнинг (6-10) ¹H ЯМР-спектрларидаги тегишли протонларнинг мультиплетлиги (δ, м.у.)

№	5-CH ₃	6-CH ₃	≡CH	S-алкил (S-аллил)	N-CH ₂
6	2.40 (6H, c)		2.28 (1H, т, J=2.45)	2.61 (3H, c, S-CH ₃)	4.92 (2H, д, J=2.46)
7	2.40 (3H, c)	2.35 (3H, c)	2.27 (1H, т, J=2.49)	1.42 (3H, тд, J=7.35, S-CH ₂ CH ₃); 3.27 (2H, кваттет, J=7.38, S-CH ₂ CH ₃)	4.90 (2H, д, J=2.48)
8	2.45 (3H, c)	2.35 (3H, c)	2.27 (1H, т, J=2.35)	1.07 (3H, т, J=7.37, S-CH ₂ CH ₂ CH ₃); 1.80 (2H, м, S-CH ₂ CH ₂ CH ₃); 3.25 (2H, т, J=7.23, S-CH ₂ CH ₂ CH ₃)	4.92 (2H, д, J=2.43)
9	2.45 (3H, c)	2.40 (3H, c)	2.27 (1H, т, J=2.48)	0.97 (3H, т, J=7.2, S-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 1.45-1.54 (2H, м, S-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 1.70-1.78 (2H, м, S-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 3.27 (2H, т, J=7.2, S-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)	4.91 (2H, д, J=2.49)
10	2.45 (3H, c)	2.40 (3H, c)	2.28 (1H, т, J=2.43)	3.93 (2H, д, J=7.02, S-CH ₂ -CH=CH ₂); 5.20 (1H, д, J=10.12, S-CH ₂ -CH=CH ₂ (цис-)), 5.37 (1H, дд, J=17.07, J=1.29, S-CH ₂ -CH=CH ₂ (транс-)), 5.94-6.04 (1H, м, S-CH ₂ -CH=CH ₂)	4.91 (2H, д, J=2.44)

¹H ЯМР-спектрларини таҳлили шуни кўрсатадики, бирикмаларда тиофен ҳалқасининг 5- ва 6-ҳолатларида жойлашган метил гуруҳлари (5-CH₃ ва 6-CH₃) мос ҳолда 2.40-2.45 м.у. ва 2.35-2.40 м.у. соҳаларда уч протонли синглет (3H, c) ҳолида намоён бўлади. Шунингдек, бирикмаларнинг терминал ацетилен (метин) протони (³N-CH₂-C≡CH) 2.27-2.28 м.у. ларда бир протонли триплет кўринишида ва спин-спин таъсирлашиш константаси (ССТК) 2.35-2.49 Гц ни ташкил этади, пропаргил фрагментининг метилен гуруҳи протонларининг (³N-CH₂-C≡CH) кимёвий силжиши 4.90-4.92 м.у. ташкил қилади ва ССТК 2.43-2.49 Гц га тенг. Иккинчи ҳолатда - алмашинган S-алкил – (7-9) фрагментларининг алкил гуруҳларига хос энг муҳим сигналлар – терминал алкил гуруҳлари спектрнинг энг кучли соҳаларида (1.42 м.у., 1.07 м.у., 0.97 м.у.) уч протонли триплет (3H, т) шаклидаги сигналларга эга, фақат 8-бирикма спектрида метил гуруҳи (S-CH₃) кучсизроқ майдонда - 2.61 м.у. да уч протонли синглет (3H, c) сигналин намоён этади, гетероатом (S) билан боғланган метилен гуруҳлари эса нисбатан кучсиз майдонларда: 3.27 (2H, кваттет) (7), 3.25 (2H, триплет) (8), 3.27 (2H, триплет) (9) кимёвий силжишларга эгаллигини кўраимиз. Шунингдек, S-аллил- (10) фрагментининг терминал метилен S-CH₂-CH=CH₂ гуруҳининг цис- (5.20 м.у.) ва транс- (5.37 м.у.) ҳолатдаги протонларининг алоҳида кўринишдаги бир протонли дублет (1H, д) ва бир протонли дублетлар дублети (1H, дд) сигналларини, олефин (S-CH₂-CH=CH₂) протонининг эса - 5.94-6.04 м.у. соҳада бир протонли мультиплетини (1H, м), 3.93 м.у. да метилен (S-CH₂-CH=CH₂) гуруҳига тегишли икки протонли дублет (2H, д) сигналин аниқлашимиз мумкин:



Ушбу натижалар синтез қилинган бирикмаларнинг тузилишини тасдиқлайди.

Хулоса. 2-тиоксо-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онни алкил галогенидлар билан алкиллаб тегишли 2-алкилтио-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он хосилалари синтез қилинди. Олинган моддаларни пропаргилбромид билан пропаргиллаш реакциялари олиб борилди. Натижада алкин (пропаргил) фрагменти сақлаган бирикмалар – 2-алкил(аллил)тио-3-пропаргил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онлар (**6-10**) синтези амалга оширилди ва ушбу моддалар кейинги модификациялар учун муҳим синтон бўлиб хизмат қилиши мумкин. Олинган моддаларни тузилиши замонавий физик тадқиқот усуллари (ИК, ПМР, Масс) ёрдамида тасдиқланди.

АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

1. Kh. Bozorov, Jiang-Yu Zhao, B. Elmuradov, A. Pataer, H.A. Aisa // *European Journal of Medicinal Chemistry* 102 (2015) 552-573.
2. Amit R. Trivedi // Thesis PhD, Saurashtra University. -Gujarat, India. -2010. -229 p.
3. K. Vikunjana Akbari, D. Pragnesh Patel and C. Keshav Patel// *Int. Journal of Chem Tech Research.* - Vol.5. –Pp. 142-155. -2013
4. N. Sivasubramanian, M. Vikramaditya Reddy, M. Aravinda,R. Sravanthi and S. Sirisha //*Chem. Science Transactions.* -2012. -1(2), 401-409.
5. B.V. Ashalatha, B. Narayana, K.K. Vijaya Raj, N. Suchetha Kumari // *European Journal of Medicinal Chemistry* 42. -2007. -719-728.
6. Md. M. H. Bhuiyan, K. Md. M. Rahman, Md.K. Hossain, A. Rahim, M.I. Hossain, M.A. Naser // *Acta Pharm.* 56.-2006. -441–450.
7. M. M. H. Bhuiyan and M Fakruddin // *Pak. J. Sci. Ind. Res.* 48. -2005. -37–38.
8. M. M. H. Bhuiyan, K. M. M. Rahman, M. K. Hossain and M. Fakruddin // *Pak. J. Sci. Ind. Res.* 47. - 2004. -256–258.
9. Narendra Singh, L. Shravan Nargund, L. Shachindra Nargund, P. Rashmi, L.V.G. Nargund // *Der Chemica Sinica.* -2012. -3(1): 198-203.
10. Х.А. Бозоров. -Дисс....канд. хим. наук. -Ташкент: ИХРВ АН РЎз. -2010 . -164 с.
11. И.С. Ортиков, Ж.Э. Турдибаев, Ж.И. Исламова, Б.Ж. Элмурадов, А.Ш. Абдуразаков, А.М. Бектемиров, С.О. Осипова, З.А. Хушбактова, В.Н. Сыров, Х.М. Шахидояттов // *Химико-фармацевтический журнал.* -Москва. -2017. -Том 71, -№6. -С. 29-38.
12. Kh.A. Bozorov, B.Zh. Elmuradov, I.S. Ortikov, A.Zh. Kurbanbayeva, Kh.M. Bobakulov, N.D. Abdullaev, Abulimiti Yili, H.A. Aisa, Kh.M. Shakhidoyatov // *American Chemical Science Journal.* -2013. -3(4): 364-377
13. Hesse, S.; Perspicace, E.; Kirsch, G. // *Tetrahedron Lett.* -2007. -48, 5261-5264.
14. Abdel-Rahman B. A. El-Gazzar Hoda A. R. Hussein Hend N. Hafez, // *Acta Pharm.* 57. -2007. - 395–411;
15. Madhurani R. Bhadane, J. N. Narendra Sharath Chandra and L. V. G. Nargund // *Scholars Research Library der Pharma Chemica.* -2011.-3 (4):238-244.
16. I.S. Ortikov, B. Zh. Elmuradov, Kh. M. Shakhidoyatov, Thieno[2,3-d]pyrimidin-4-ones. Part 4. Directions of reactions of the 2-oxo-, -thioxo-5,6-dimethyl-3,4-dihydrothieno[2,3-d]pyrimidine-4-ones with electrophilic reagents// *American Chemical Science Journal.* -2014. -4 (6), 774-786.
17. S Brase, J. H. Kirchhoff, J. Kobberling, *Tetrahedron.* -2003. -59 (7).-885-939.
18. Chinchilla R., Najera C., The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry, *Chem. Rev.* -2007. -Vol. 107. -№3. -P.874-922.
19. H. Doucet, J.-C. Hierso, *Angewandte Chemie, International Edition.* -2007. -46 (6), 834-871.

И. С. Ортиков, А. У. Бердиев, И. А. Абдугафуров, Б. Ж. Элмурадов

СИНТЕЗ 2-АЛКИЛТИО-5,6-ДИМЕТИЛТИЕНО[2,3-D]ПИРИМИДИН-4-ОНОВ И ИХ ПРОПАРГИЛИРОВАНИЕ

Реферат. *Предпосылки проблемы.* Актуальной проблемой является определение структуры продуктов потенциально активных гетероциклических соединений, в частности 2-тиоксо-5,6-диметилтиено [2,3-d] пиримидин-4-онов, определение структуры соединений их производных с электрофильными и нуклеофильными реагентами, а также направленный синтез перспективных веществ и создание эффективных биологически активных препаратов на их основе. В частности, получение

новых производных бициклических 2-тиоксо-5,6-диметилтиено [2,3-d] пиримидин-4-онов с использованием современных методов органического синтеза, определения их биологической активности и проведения исследований по разработке препаратов с высокой фармакологической активностью имеет очень важное значение.

Цель. Синтез 2-алкилтио-5,6-диметилтиенопиримидин-4-онов и проведение реакций пропаргилрования. Анализ структуры полученных веществ современными физическими методами исследования.

Методология. Синтезированы 2-алкилтио-3-пропаргил-5,6-диметилтиенопиримидин-4-оны. Строение синтезированных веществ подтверждены ИК-, ¹H-ЯМР, масс-спектральными анализами.

Научная новизна. Впервые были проведены реакции пропаргилрования 2-алкилтио-5,6-диметилтиенопиримидин-4-онов. Определены факторы, влияющие на ход реакции.

Полученные данные. С высокими выходами были синтезированы 2-алкилтио-3-пропаргил-5,6-диметилтиено [2,3-d] пиримидин-4-он. ИК-, ¹H-ЯМР, масс-спектры полученных веществ были глубоко проанализированы и оказались соответствующими для соответствующих структур.

Ключевые слова: 2-тиоксо-5,6-диметилтиенопиримидин-4-он, пропаргил бромид, алкил галогениды, тонкослойная хроматография, ¹H-ЯМР спектроскопия, 2-метилтио-3-пропаргил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он.

Особенности:

- синтезирован 2-алкилтио-3-пропаргил-5,6-диметилтиенопиримидин-4-он;
- определены факторы, влияющие на выход реакции;
- изучены и проанализированы ИК-, ПМР- спектры.

I. S. Ortikov, A. U. Berdiev, I. A. Abdugafurov, B. Zh. Elmuradov

SYNTHESIS OF 2-ALKYLTHIO-5,6-DIMETHYLTHIENO [2,3-D] PYRIMIDINE-4-ONES AND THEIR PROPARGYLATION

Abstract. Background. An important problems is the determination of the structure of the products of potentially active heterocyclic compounds, in particular 2-thioxo-5,6-dimethylthieno [2,3-d] pyrimidin-4-ones, the determination of the structure of the compounds of their derivatives with electrophilic and nucleophilic reagents, and also directed synthesis of promising substances and the creation of effective biologically active drugs based on them. In particular, the preparation of new derivatives of bicyclic 2-thioxo-5,6-dimethylthieno [2,3-d] pyrimidin-4-ones using modern methods of organic synthesis, determining their biological activity and conducting studies on the development of drugs with high pharmacological activity has very important.

Purpose. Synthesis of 2-alkylthio-5,6-dimethylthienopyrimidin-4-on and the conduct of propargylation reactions. Analysis of the structure of the obtained substances by modern physical research methods.

Methodology. 2-alkylthio-3-propargyl-5,6-dimethylthienopyrimidin-4-on are synthesized. The structure of the synthesized substances was confirmed by -IR, ¹H-NMR, -Mass spectral analyzes.

Originality. The propargylation of 2-alkylthio-5,6-dimethylthienopyrimidin-4-on was carried out for the first time. The factors affecting the course of the reaction are determined.

Findings. In high yields, 2-alkylthio-3-propargyl-5,6-dimethylthieno [2,3-d] pyrimidin-4 were synthesized. -he. IR, ¹H-NMR, Mass spectra of the obtained substances were deeply analyzed and turned out to be appropriate for the corresponding structures.

Key words: 2-thioxo-5,6-dimethylthienopyrimidin-4-on, propargyl bromide, alkyl halides, thin layer chromatography, ¹H-NMR spectroscopy, 2-methylthio-3-propargyl-5.6-dimethylthieno [2,3-d] pyrimidin-4-one.

Highlights:

- 2-alkylthio-3-propargyl-5.6-dimethylthienopyrimidin-4-on is synthesized;
- identified factors affecting the yield of the reaction;
- IR, PMR spectra were studied and analyzed.

Содержание

Физическая химия

- Б. З. Эсбергенова, О. Т. Пардаев, Ш. Ш. Даминова, З. Ч. Кадирова, С. Б. Ляпин, Х. Т. Шарипов. Изучение кинетики сорбции ионов меди (II) твердыми экстрагентами на основе полимерных матриц 3
- Н. У. Абдураимова, Ю. Н. Мансуров. О влиянии исходной структуры стареющего никелида титана на микроструктуру частиц фазы Ti_3Ni_4 10

Неорганическая химия

- А. Рузметов, З. Балтаева, А. Норматов, И. Менгноров, В. Сабиров, А. Ибрагимов. Кристаллическая структура комплекса бис(салицилато)-диаква-цинка (II) 18
- М. Э. Жуманиязова, Т. А. Азизов, М. Р. Ибрагимова. Комплексные соединения формиатов кобальта и никеля с формамидом и тиокарбамидом 24
- Р. Н. Ким, О. В. Мячина, Л.Э. Мамасалиева, Т. А. Азизов, Л. А. Шарипова. Биологическая активность новых смешаннолигандных координационных соединений 29
- М. М. Якубов, Д. Б. Холикулов, О. Н. Болтаев, Н. М. Якубов, О. Н. Усманкулов С. А. Шама- тов. Переработка технологических растворов, образующихся при производстве медного купороса, в условиях АО «Алмалыкский ГМК» 36
- С. Б. Ляпин, М. А. Ибрагимова, В. П. Гуро, А. Р. Жуманазаров. Очистка технологических растворов переработки отработанного катализатора ККФ от примесей фосфат-ионов методом ионного обмена 44
- Ф. Н. Фузайлова, В. П. Гуро, А.Т. Дадаходжаев, М. А. Ибрагимова. Оценка защитных свойств покрытий углеродистой стали из растворов химического фосфатирования 48
- А. Л. Гиясидинов, Б. Э. Султонов, Ш. С. Намазов, У. К. Алимов. Получение одинарных удобрений на основе фосфоритовой муки из фосфоритов Центральных Кызылкумов и азотной кислоты 53
- Д. А. Хаджибаев. Обогащение глауконита, применяемого при очистке сточных вод, от ионов тяжелых металлов 60

Органическая химия

- Ж. А. Хабибуллаев, Ш. А. Шомуротов, О. Р. Ахмедов, А. С. Тураев. Исследование особенности окисления целлюлозы смесью $HNO_3/H_3PO_4-NaNO_2$ 68
- И. С. Ортиков, А. У. Бердиев, И. А. Абдугафуров, Б. Ж. Элмурадов. Синтез 2-алкилтио-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онов и их пропаргилирование 73
- С. Ш. Эрназарова, А. Б. Джураев, М. Г. Алимухамедов. Получение полиэфирного волокна на основе различных вторичных полиэтилентерэфталатных сырьевых материалов 80
- Г. А. Халилова, А. С. Тураев, Б. И. Мухитдинов, С. Б. Хайтметова, Н. С. Нормухаматов. Водорастворимые анионные полисахариды гриба *Ganoderma lucidum*, и их структурные характеристики 88

Аналитическая химия

- Н. Х. Кутлимуротова, Ф. Ф. Нуржонова, Х. С. Таджимухамедов. Определение иттрия раствором 2,7-динитрозо-1,8-дигидроксифталин-3,6-дисульфокислоты методом спектрофотометрии 95