

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

ФАРҒОНА ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

**FarDU.
ILMIY
XABARLAR-**

1995 йилдан нашр этилади
Йилда 6 марта чиқади

4-2020

**НАУЧНЫЙ
ВЕСТНИК.
ФерГУ**

Издаётся с 1995 года
Выходит 6 раз в год

Аниқ ва табиий фанлар

МАТЕМАТИКА

У.Ахмедова

Умумлашган ҳосила асосида функциялар тригонометрик ёйилмасининг ягоналиги 6

КИМЁ

Г.Рахматова, М.Курбанов, М.Рузибоев

1-тиаиндан, 1-тиохроман ва уларнинг ҳосилаларини диациллаш реакцияларини ўрганиш ва синтезлаш 11

Ф.Юсупов, А.Кўчаров, М.Маманазаров, С.Халилов, Р.Тошбобоева

Қўнғир кўмирни бойитишга турли факторларнинг таъсирини ўрганиш, физик-механик параметрларни ва турли шароитларга бардошлилигини аниқлаш 15

БИОЛОГИЯ, ҚИШЛОҚ ХЎЖАЛИГИ

З.Жабборов, И.Мамажанов

Саноат ифлосланиши экологияси 20

Ижтимоий-гуманитар фанлар

ФАЛСАФА, СИЁСАТ

Н.Ҳакимов, Ш.Зулфикаров, А.Абдумаликов

Ўзбекистонда атроф-муҳитни муҳофаза қилишнинг фалсафий-ҳуқуқий асослари 26

М.Назаров

Илмий-техник ижодиётда шубҳа тамойили ва танқидий қараш 33

Ш.Аббосова

Янгиланаётган Ўзбекистон, жамиятнинг демократлашуви ва шахс эркинлиги 37

Б.Ғаниев

Ўзбекистондаги трансформацион жараёнлар даврида тадбиркорлик масаласини илмий-методологик ва фалсафий тадқиқ этиш зарурати 41

ТАРИХ

У.Абдуллаев, М.Ғозиев

Фарғона водийси халқларида от билан боғлиқ эътиқодий қарашлар 45

Э.Ғуломов

Ўзбекистон Республикасида сайлов тизимининг шаклланиши (1991-2000 йиллар) 49

Ў.Хошимов

Олий таълимдан кейинги таълим соҳасидаги ўзгаришлар ва муаммолар (Фарғона водийси вилоятлари мисолида) 55

Н.Кенжаева

XX асрнинг 30-йилларида Помир ва унга туташ минтақаларда амалга оширилган илмий экспедицияларнинг комплекс тадқиқот фаолиятига доир: аҳамияти ва ўзига хос хусусиятлари 60

С.Рахматуллаева

Фарғона водийсида экологик вазиятнинг оналар ва болалар саломатлигига салбий таъсири ва уни бартараф этиш чора-тадбирлари юзасидан айрим мулоҳазалар (1950-1994 йиллар мисолида) 66

О.Кличев

Бухоро амирлиги ва Россия империяси ўртасидаги дипломатик муносабатларда совға алмашинув тартиблари 70

О.Пуговкина

Устоз ва унинг шогирди: В.В. Бартольд ва Н.С.Ликошин 74

Г.Рахимова

Қашқадарё вилоятидаги саноат корхоналарининг экологик ҳолатга салбий таъсири 79

УДК. 620.193+661.7

**1-ТИАИНДАН, 1-ТИОХРОМАН ВА УЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИНИ ДИАЦИЛЛАШ
РЕАКЦИЯЛАРИНИ ЎРГАНИШ ВА СИНТЕЗЛАШ**

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ДИАЦИЛИРОВАНИЯ
1-ТИАИНДАНОВ, 1-ТИАХРОМАНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

**STUDY AND SYNTHESIS OF DIACYCLIC REACTIONS OF 1-TIAIN, 1-THIOCHROMAN AND
THEIR PRODUCTS**

Г.Рахматова¹, М.Курбанов², М.Рузибоев³

- | | |
|---------------------------------|---|
| ¹ Г.Рахматова | — преподаватель кафедры химии Каршинского инженерно-экономического института. |
| ² М.Курбанов | — кандидат химических наук, доцент кафедры химии Каршинского госуниверситета. |
| ³ М.Рузибоев | — магистр Каршинского госуниверситета. |

Аннотация

Мақолада 1-тиаиндан, 1-тиохроман, 2,5-диметил-1-тиаиндан ва 6-метил-1-тиохроманларнинг $AlCl_3$ катализатори иштирокида дихлорметан эритмасида сирка кислотанинг хлорангидриди билан диациллаш реакцияси ўрганилган. Реакция натижасида 1-тиаиндан, 1-тиохроман ва 2 метил-1-тиаинданларнинг мўл миқдордаги катализатор ва ацилловчи агентлар иштирокида диациллаш реакциялари бормаслиги аниқланди. Бироқ 2,5- диметил 1-тиаиндан ва 6-метил-1-тиохроманларнинг сирка кислота хлорангидриди билан ацилловчи агент ва катализаторларнинг мўл миқдориди диациллаш реакциясига киришиши ва реакция натижасида 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаинден ҳосил бўлиши аниқланди.

Аннотация

В статье изучена реакция диацилирования 1-тиаиндана, 2-метил-1-тиаиндана, 1-тиохромана, 2,5-диметил-1-тиаиндана и 6-метил-1-тиохроманов с уксусным ангидридом в присутствии катализатора $AlCl_3$ в растворе хлористого метилена. В результате реакции было установлено, что диацилирование 1-тиаиндана, 1-тиохромана и 2-метил-1-тиаиндана в условиях избытка ацилирующего агента и катализатора не удается. Реакция не протекает и при повышенной температуре. Однако, в результате взаимодействия 2,5-диметил-1-тиаиндана и 6-метил-1-тиохромана с уксусным ангидридом в условиях избытка ацилирующего агента и катализатора были получены 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаинден.

Annotation

The paper examines the diacylation reaction of 1-thiaine, 1-thiochroman, 2,5-dimethyl-1-thiaine and 6-methyl-1-thiochroman with acetic acid chlorohydride in dichloromethane solution in the presence of the $AlCl_3$ catalyst. As a result of the reaction, it was found that 1-thiaindane, 1-thiochroman and 2-methyl-1-thiainides do not undergo diacylation reactions in the presence of large amounts of catalysts and acylating agents. However, 2,5-dimethyl-1-thian and 6-methyl-1-thiochromans undergo acetic acid chlorohydride to form a large number of acylating agents and catalysts in the diacylation reaction, resulting in the formation of 2,5-dimethyl-3,6-diacetyl-1-thiaine. detected.

Таянч сўз ва иборалар: ациллаш, диациллаш, дигидрирлаш, метилен хлорид, сирка ангидрид, ацилловчи агент, бензотиофен, тиаинден, тиаиндан, тιοхроман, сульфид.

Ключевые слова и выражения: ацилирование, диацилирование, дигидрирование, хлористый метилен, уксусный ангидрид, ацилирующий агент, бензотиофен, тиаинден, тиаиндан, тιοхроман, сульфид.

Keywords and expressions: acylation, diacylation, dehydrogenation, methylene chloride, acetic anhydride, acylation agent, benzothiophene, thiainden, thiaindan, thiochroman, sulfide.

Введение. Циклические органические соединения серы с каждым годом все больше привлекают внимание своей теоретической и практической значимостью. В основе этих исследований, наряду с синтезом гетероциклических соединений серы, лежит изучение их реакционной способности, стереохимической направленности процессов и синтез биологически активных соединений, в том числе природных веществ. Следует отметить, что на основе органических соединений серы открываются новые органические реакции и новые эффективные реагенты, которые успешно применяются в современном органическом синтезе. Успехи в этом направлении в определенной степени дополняют методы тонкого органического синтеза и теоретической органической химии.

Перспективными, но менее изученными фотохромными соединениями являются дигетарилэтены. Показано, что использование в дигетарилэтенах в качестве гетероциклических фрагментов бензотиофенов позволяет получать фотохромы, имеющие высокую термическую стабильность и цикличность. Электронодонорный характер бензотиофеновых фрагментов и удобные методы их функционализации, которая необходима для создания новых эффективных фотохромных соединений, являются электрофильные реакции замещения. Однако реакции, протекающие по бензольному циклу бензотиофеновых циклов, мало исследованы, а при их осуществлении получается смесь изомеров, разделение которых является трудоемкой задачей, что приводит к резкому снижению выходов целевых продуктов.

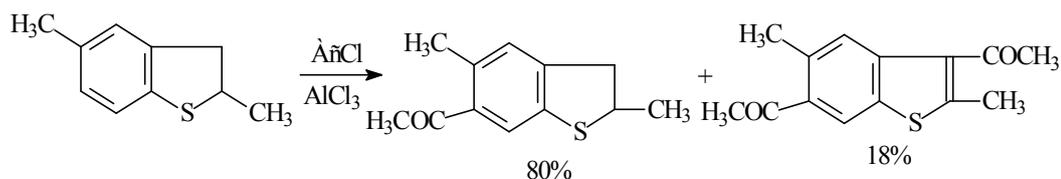
Особенности структуры бициклических сернистых соединений предполагают несколько типов реакции, протекающих с сохранением углеродного скелета бициклического соединения. Ацилирование бензо[*b*]тиофенов и их гомологов различными ацилирующими агентами изучено достаточно подробно, но не описано диацилирование 1-тиаинданов, 1-тиахроманов и их производных [1-5]. С целью поиска оптимальных условий изучения скоростей и направления реакции диацилирования изучено взаимодействие 1-тиаиндана, 2-метил-1-тиаиндана, 1-тиахромана, 2,5-диметил-1-тиаиндана и 6-метил-1-тиохроманов с хлорангидридом уксусной кислоты.

Изучая реакции диацилирования 1-тиаинданов и 1-тиахроманов мы пытались исследовать поведение их в избытке ацилирующего агента и катализатора. Такое исследование позволило бы выявить изменения в направлении электрофильной атаки и введение второй карбонильной группы в тиаиндановом и тиахромановом циклах.

Однако осуществить диацилирование 1-тиаиндана, 1-тиахромана и 2-метил-1-тиаиндана в условиях избытка ацилирующего агента и катализатора нам не удалось. Реакция не протекает и при повышенной температуре.

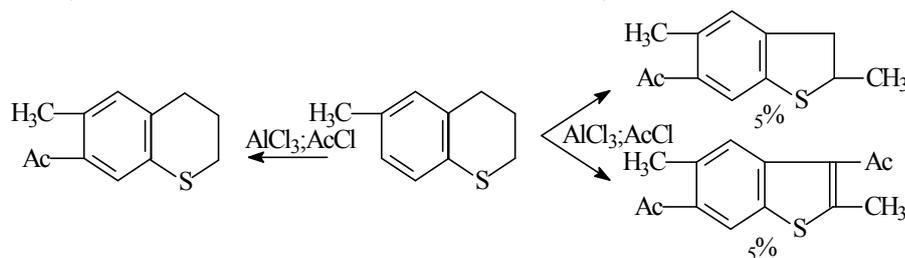
Взаимодействием 2,5-диметил-1-тиаиндана и 6-метил-1-тиахромана с хлорангидридом уксусной кислоты нами был получен 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаинден с небольшим выходом. Реакцию проводили в хлористом метиле при соотношении 2,5-диметил-1-тиаиндан-хлорангидрид уксусной кислоты-катализатор (1:2:4) в течение 4-5 часов при температуре 20°C. В качестве катализатора использовали хлористый алюминий.

В указанных условиях 2,5-диметил-1-тиаиндан с удовлетворительным выходом дегидрируется и ацилируется в соответствующий диацилпродукт. В общем виде реакцию диацилирования можно указать по схеме:



В результате реакции получены 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаинден (18%) и 2,5-диметил-6-ацетил-1-тиаиндан (80%).

Шестичленный гетероциклический сульфид: 6-метил-1-тиахроман в присутствии катализатора кислотной природы претерпевает скелетную изомеризацию с сужением кольца. В указанных условиях 6-метил-1-тиахроман ацилируется по трем направлениям:



В результате реакций получены 6-метил-7-ацетил-1-тиахроман (90%), 2,5-диметил-6-ацетил-1-тиаиндан (5%) и 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаинден (4-5%). Последнее

соединение, то есть 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаинден представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 167°C, растворяется в хлороформе, ацетоне, диметилсульфоксиде и других органических растворителях. Нерастворимо в воде, эфире, четыреххлористом углероде и гексане. Перекристаллизовывали из раствора ацетон-гексан (1:3).

Во всех случаях в продуктах реакции методами ПМР-, ИК-спектроскопии был обнаружен диацилпродукт, т.е. 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаинден. В ходе реакции кроме 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаиндена получают ацетил-1-тиаинданы и ацетил-1-тиахромы, которые были извлечены эфиром и разделены методом колоночной хроматографии в системе эфир-бензол (5:1).

В итоге можно сказать, что результат данной работы дает основание заключить, что 2,5-диметил-1-тиаиндан и 6-метил-1-тиахроман способны вступать в реакции ионного дегидрирования и являются донорами гидрид иона в реакциях ацилирования. Возможно, что этому способствует участие хлорида алюминия в качестве кислоты Льюиса и установлено, что 2,5-диметил-1-тиаиндан лучше вступает в реакции диацилирования, чем 6-метил-1-тиахроман и при этом выход продукта удовлетворителен.

Экспериментальная часть

ИК-спектры синтезированных соединений получены на Фурье-спектрометре модели 2000 (Perkin Elmer) в таблетках KBr, ПМР-спектры сняты на приборе "Tesla-487 C" внутренний стандарт ГМДС. Чистота продуктов и ход синтеза реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в разных системах растворителей. Проявители: пары йода и УФ-свет. Температуру плавления полученных соединений определили в микроскопе на столике Бюэтиуса. ИК- и ПМР-спектры были сняты в институте ИХРВ АН Республики Узбекистан в 2015-2016 годах.

Диацилирование 2,5-диметил-1-тиаиндана хлорангидридом уксусной кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой помещались 3,5 г $AlCl_3$ и 10 мл хлористого метилена. Перемешивая и охлаждая льдом, добавляли 1,3 г хлорангидрида уксусной кислоты. Перемешивали до растворения $AlCl_3$. Затем из капельной воронки по каплям добавляли 1 г (0,0075 моль) 2,5-диметил-1-тиаиндана в растворе 4 мл хлористого метилена в течение 15 минут. После чего баню со льдом удаляли и реакционную смесь перемешивали еще 4-5 часов при температуре 20 °С. В конце реакции содержимое колбы осторожно выливали в стакан, куда поместили 20 г толченого льда и 10 мл концентрированного раствора HCl. Органический слой отделялся, водный слой экстрагировали два раза по 25 мл хлороформа. Экстракт объединили и промывали холодной водой до нейтральной реакции. Высушивали над прокаленным сульфатом магния. Отгоняли растворитель, остаток охлаждали, к остатку добавляли 2 мл гексана. Выпавшие кристаллы 2,5-диметил-3,6-диацил-1-тиаиндена очищали эфиром, чистоту проверяли на пластинке «Silufol». Система хлороформ-гексан (1:2).

Выход 2,5-диметил-3,6-диацил-1-тиаиндена 0,27 г (18%). Температура плавления полученного продукта 167 °С.

Вычислено для $C_{14}H_{14}O_2S$, % : С 68,30; Н 5,70; S 13,00.

Найдено для $C_{14}H_{14}O_2S$, % : С 68,46; Н 6,02; S 12,93 и 12,91

Диацилирование 6-метил-1-тиахромана хлорангидридом уксусной кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой помещали 3,5 г $AlCl_3$ и 10 мл хлористого метилена. Перемешивая, охлаждали льдом и по каплям добавляли 1,3 г хлорангидрида уксусной кислоты. Перемешивалась до растворения $AlCl_3$. Затем из капельной воронки по каплям добавляли 1 г (0,0075 моль) 6-метил-1-тиахромана в растворе 4 мл хлористого метилена в течение 15 минут. Затем баню со льдом удаляли и реакционную смесь перемешивали еще 4-5 часов при температуре 20 °С. В конце реакции содержимое колбы осторожно выливали в стакан с 20 г толченого льда и 10 мл концентрированного раствора HCl. Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали два раза по 25 мл хлороформа. Экстракт объединили и промывали холодной водой до нейтральной реакции.

Высушивали над прокаленным сульфатом магния. Отгоняли растворитель, остаток охлаждали и добавляли 2 мл гексана. Выпавшие кристаллы 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаиндена очищали эфиром, чистоту проверяли на пластинке «Silufol». Система хлороформ-гексан (1:2). Выход 0,04 г (3-4%). Температура плавления полученного продукта 167 °С.

Вычислено для $C_{14}H_{14}O_2S$, % : С 68,30; Н 5,70; S 13,00.

Найдено для $C_{14}H_{14}O_2S$, % : С 68,46; Н 6,02; S 12,93 и 12,91

В ПМР-спектрах полученных 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаиндена наблюдаются сигналы протонов ароматической части молекулы С(4)Н при 7,66 м.д., и С(7)Н при 8,26 м.д. Сигнал протонов метильной группы в положении 2 проявляется при 3,31 м.д., сигнал протонов метильной группы в ацетильной части молекуле появляется при 2,6 м.д., а сигнал протонов метильной группы в положении 5 при 2,57 м.д. Сигнал протонов метильной группы в ацетильной при С(6) наблюдается при 2,67 м.д.

В ИК-спектре 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаиндена наблюдаются полосы поглощения в области 1690 см^{-1} в виде дублета характерного для двух карбонильных групп, а полоса поглощения ароматических С=С связей проявляется в области 1525 см^{-1} . Полоса поглощения ароматических СН колебания наблюдается в области $1225\text{--}1175\text{ см}^{-1}$, а полосы поглощения в областях 1435 см^{-1} , 1385 см^{-1} , 1365 см^{-1} и 1350 см^{-1} можно отнести к колебаниям метильной группы. Полоса поглощения в области 740 см^{-1} характерна для связи углерод-сера-углерод.

Литература:

1. Wang X, Wang Y, Da-Ming Du and Xu J. Solvent-free, $AlCl_3$ -promoted tandem Friedel–Crafts reaction of arenes and aldehydes. J of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006;255:31–35
2. Monat Hosseini Sarvari, Hashem Sharghi. Simple and Improved Procedure for the Regioselective Acylation of Aromatic Ethers with Carboxylic Acids on the Surface of Graphite in the Presence of Methanesulfonic Acid SYNTHESIS 2004, No. 13, pp 2165–2168x.x.204
3. E. G. Derouane, G. Crehan, C. J. Dillon, D. Bethell, H. He, S. B. Abd Hamid, J. Catal. 194 (2000) 410.
4. B. M. Devassy, S. B. Halligudi, C. G. Hedge, A. B. Halgeri, F. Lefebvre, Chem. Commun. (2002) 1074.
5. J. Kaur, K. Griffin, B. Harrison, I. V. Kozhevnikov, J. Catal. 208 (2002) 448.

(Рецензент: А.Ибрагимов – доктор химических наук, профессор).