

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

**2 / 2020**

**ТАШКЕНТ – 2020**

жараёнининг термодинамик параметрлари эркин энергия ( $\Delta G$ ), энтальпия ( $\Delta H$ ) ва энтропия ( $\Delta S$ ) кийматлари ўзгариши хисоблаб топилди.

**Калит сўзлар:** поливинилхлорид, олтингугурт, сулфокатионит, термик ва кимёвий барқарорлик, сорбция.

**Хусусиятлари:**

- поливинилхлорид катонитининг тузилиши исботланди
- олинган ионитнинг термик ва кимёвий барқарорлиги аниқланди.
- олинган ионитда сувли эритмалардаги кальций(II) ва магний(II) ионларининг сорбцияси.

M. M. Jurayev, S. Kh. Yuldasheva, D. J. Bekchanov, M. G. Mukhamediev

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE NEW SULFOCATIONITE OBTAINED FROM THE POLYVINYL CHLORIDE PLASTICATE

**Abstract. Background.** Origin of the problem. The need for studies of the physico-chemical properties of sulfocationite obtained by modifying polyvinyl chloride plasticate with sulfur and oxidation of hydrosulfide groups in the obtained polymer is that these studies make it possible to use cation exchange materials with high physicochemical stability in industrial factories for water treatment.

**Purpose.** Study of the structure of cation exchange resin based on polyvinyl chloride, determination of chemical and thermal stability, adsorption of metal ions from artificial solutions.

**Methodology.** The structure of new cation exchange sulfocationites obtained on the basis of polyvinyl chloride was studied by IR spectroscopy and SEM. The resistance of cation exchanger to a strong chemical hostile environment was determined; thermal analysis of TGA / DSC was carried out. The Langmuir method was used to calculate isothermal constants of sorption of metal ions in cation exchange resin.

**Originality.** Polyvinyl chloride was modified with sulfur, and the structure of the sulfocation obtained by oxidizing the modified sulfur was proved. The thermal stability of the obtained ion exchanger, the patterns of absorption of calcium (II) and magnesium (II) ions in the cation exchanger were studied, and the static exchange capacity under the influence of strong oxidizing agents and bases remained almost unchanged.

**Findings.** The presence of a cation exchange sulfo group in a new ion exchanger obtained on the basis of polyvinyl chloride and sulfur has been proved by IR spectroscopy. The morphology of the obtained ion exchanger was studied, it was determined that the thermal stability of the ion exchanger is equal to 423 K, the stability of the action of strong oxidizing agents, such as perchloric and nitric acids, of strong bases is 80-95%. Under static sorption conditions, the kinetics and isothermal absorption constants of calcium (II) and magnesium (II) ions were calculated. Thermodynamic parameters of the sorption process were calculated - changes in the values of free energy ( $\Delta G$ ), enthalpy ( $\Delta H$ ) and entropy ( $\Delta S$ ).

**Key words:** polyvinyl chloride, sulfur, sulfocationionite, thermal and chemical stability, sorption.

**Highlights:**

- the structure of polyvinyl chloride ion exchanger has been proven;
- thermal and chemical stability of the obtained ion exchanger was determined;
- the pattern of sorption of Ca(II) and Mg(II) ions into the obtained ion exchanger was studied.

УДК 547.735'854.218.07:542.924

И. С. ОРТИКОВ<sup>1,3</sup>, А. У. БЕРДИЕВ<sup>2</sup>, У. М. ЯКУБОВ<sup>1</sup>, Ч. Э. МАХМАДИЁРОВА<sup>4</sup>,  
Б. Ж. ЭЛМУРАДОВ<sup>1</sup>

2-АЛКИЛ-5,6-ДИМЕТИЛТИЕНО[2,3-D]ПИРИМИДИН-4-ОНЛАР СИНТЕЗИ  
ВА МЕТИЛЛАШ РЕАКЦИЯСИ

<sup>1</sup>ЎзР ФА Ўсимлик моддалари кимёси институти, органик синтез бўлими. E-mail: [ilx-on@mail.ru](mailto:ilx-on@mail.ru) <sup>2</sup>Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон миллий университети. <sup>3</sup>Тошкент вилояти Чирчик давлат педагогика институти. <sup>4</sup>Қарши давлат университети.

Дата поступления 05.02.2020

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

*Ишининг мақсади.* 2-Алкил(арил)-5,6-диметилтиенопиримидин-4-онларни кўп компонентли бир босқичли синтезини амалга ошириш ва уларни метиллаш реакцияларини олиб бориш. Олинган моддаларни тузилишини замонавий физик-тадқиқот усуллари ёрдамида таҳлил қилиш.

*Методология.* 2-Амино-4,5-диметилтиофен-3-этоксикарбоксилатни алкилнитриллар билан бир босқичли ҳалқаланиши натижасида олинган бирикмаларни метил йодид билан алкиллаб тегишли 2-алкил-3,5,6-триметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онлар олинди. Синтез қилинган моддаларнинг тузилиши ИҚ-, <sup>1</sup>H ЯМР ва масс-спектр натижаларининг таҳлили орқали исботланди.

*Илмий янгилиги.* Биринчи марта 2-амино-4,5-диметилтиофен-3-карбон кислота этил эфири билан алкилнитриллар билан кислотали шароитда ҳалқалаб тегишли 2-алкил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онлар синтез қилинди. Олинган моддаларни метил йодид билан метиллаш реакциялари олиб борилди. Реакцияни боришига таъсир этувчи омиллар аниқланди.

*Олинган натижалар.* Юқори унумлар билан 2-алкил(арил)-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онлар синтез қилинди. Олинган моддаларни ИҚ, <sup>1</sup>H ЯМР, масс-спектрлари таҳлил қилинди ва тегишли структураларга мос келиши исботланди.

**Калит сўзлар:** 2-Амино-4,5-диметилтиофен-3-этоксикарбоксилат, Гевальд реакцияси, алкилнитриллар, метил йодид, 1,4-диоксан, масс-спектрометрия, 2-фенил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он.

**Хусусиятлари:**

- 2-алкил(арил)-5,6-диметилтиенопиримидин-4-онлар синтез қилинган;
- олинган моддаларни метиллаш реакциялари олиб борилган;
- реакция унумига алкил радикали таъсири аниқланган;
- моддаларнинг масс-спектрометрия таҳлили ўрганилган.

**Кириш.** Тиенопиримидинлар синфи моддалари сўнгги йигирма йилликда энг кўп ўрганилаётган моддалардан бўлиб, улар орасида бактерияларга, замбуруғларга, яллиғланишга, атероциклерозга, аллергияга қарши фаоллик кўрсатувчи моддалар борлиги аниқланган [1-4]. Тиенопиримидинларни синтези, кимёвий хоссалари ва биологик фаоллигини ўрганиш Гевальд реакцияси очилгандан сўнг бошланди [5-7]. 2-Амино-4,5-диалмашинган тиофен карбон кислота этил эфири Гевальд реакцияси орқали олинади. Гевальд реакцияси 2-аминотиофенларни мультикомпонент синтез усули бўлиб, ушбу реакция ҳақидаги илк натижалар 1966-йилда Гевальд ва унинг шогирдлари томонидан чоп этилган. Ушбу реакцияни асоси табиий олтингугурт, циансирка кислотаси ҳосилаларидаги алфа-метилен гуруҳи ва карбонил гуруҳи орасидаги катализатор (иккиламчи ва учламчи аминлар) иштирокида ҳалқаланиш реакцияси, яъни 2-аминотиофен ҳалқаси ҳосил бўлиши билан боради [8]. Адабиётларда тиено[2,3-d]пиримидинлар турлича йўллар билан синтез қилинган бўлиб [9-10], улар орасида энг осон ва кўп учрайдигани - бу Гевальд реакцияси маҳсулоти бўлган 2-аминотиофен-3-карбон кислотаси ҳосилаларини ҳалқалаш йўли билан олишдир [11-13]. ЎзР ФА Ўсимлик моддалари кимёси институти Органик синтез бўлими ходимлари томонидан бициклик ва трициклик тиено[2,3-d]пиримидин-4-онларни синтези ва баъзи кимёвий хоссалари ўрганилган бўлиб, керакли қонуниятлар чиқарилган [14-18]. Лекин 2-алкил тиено[2,3-d]пиримидинларни синтези амалга оширилмаган. Биз ушбу ишда тиенопиримидинларни алкил(арил)нитриллар орқали синтезини амалга оширдик ва тегишли 2-алкил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онларни юқори унумлар билан олдик.

**Метод ва материаллар.** Эритувчилар: 1,4-диоксан, ацетон, гексан, бензол, этил спирти, ацетонитрил адабиётда [19] кўрсатилганидек қурилди ва тозаланди. Бирикмаларнинг ИҚ-спектрлари Перкин-Элмер фирмасининг ИҚ-Фурье Система 2000 спектрометрида КВг ли таблеткаларда, масс-спектрлари MS-30 (Кратос) ларда, <sup>1</sup>H ЯМР- <sup>13</sup>C ЯМР- спектрлари эса ишчи частотаси 400МГц бўлган UNITY-400<sup>+</sup> (ички стандарт ГМДС, δ-шкаласи) дейтерохлороформ

(CDCl<sub>3</sub>), диметилсульфоксид (DMSO-d<sub>6</sub>), эритмаларида олинди, юпка каватли хроматография (ЮКХ) «Sorbfil» (Россия) ва «Whatman® UV-254» (Германия) пластинкаларида текширилди, элюентлар сифатида эса бензол:метанол – 3:1 (система А), бензол:метанол – 5:1 (система Б) нисбатларда ишлатилди. Синтез қилинган бирикмаларнинг сувоқланиш ҳароратлари «Voetius» (Германия) ва «MEL-TEMP» (АҚШ) приборларида аниқланди.

#### 2,5,6-Триметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он синтези (2)

Туби юмалоқ 250 мл ли колба олиб унга 8.0 г (0.04 мол) 2-амино-4,5-диметилтиофен эфири (1), 100 мл (78.0 г, ρ=0.78 г/мл, 1.9 мол) ацетонитрил солинди ва хона ҳароратида газ ўтказиш найи орқали HCl гази ўтказиб турган ҳолда 1,5-2 соат олиб борилди (HCl гази 300 г куруқ натрий хлоридга 40.0 мл конц. сульфат кислотани томчилатиш орқали ҳосил қилинди). Реакция чўкма ҳосил бўлиши билан боради. Тушган чўкма филтрланади, кўп миқдордаги сув билан ювилади ва этанолдан қайта кристалланади ва 6.50 г (84%) унум билан тегишли маҳсулот (2) синтез қилинди. T<sub>суюк</sub>=269-270°C (этанол). C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS, R<sub>f</sub> 0.5 (система А). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 2.37 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>), 2.48 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>), 2.75 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>), 12.40 (1H, с, NH). Масс-спектр (m/z, I, %): 195 ([M+H]<sup>+</sup>, 12.7), 194 ([M]<sup>+</sup>, 100), 193 ([M-H]<sup>+</sup>, 36.4), 179 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 70.3), 152 ([M-CNHCCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 5.1), 124 ([M-COCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 3.4), 110 ([M-NCOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 5.6-диметилтиофен), 5.1), 97 (8.5), 84 (1.5), 80 ([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 2.5), 58 (тиирен, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S), 4.2), 45 (5.0), 39 (7.6).

#### 2-Этил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (3)

Юқорида келтирилган усул орқали 8.0 г (0.04 мол) 2-амино-4,5-диметилтиофен эфири (1), 100 мл (77.2 г, ρ=0.772 г/мл, 1.40 мол) пропионитрил олинди. Реакция натижасида 6.8 г (82%) тегишли маҳсулот (3) синтез қилинди. T<sub>суюк</sub>=194-195°C (этанол). C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS, R<sub>f</sub> 0.53 (система А). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>): 1.19 (3H, т, J=7.3, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.33 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>), 2.37 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>), 2.59 (2H, кваттет, J=7.0, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.17 (1H, с, NH).

#### 2-Пропил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (4)

Туби юмалоқ 250 мл ли колба олиб унга 8.0 г (0.04 мол) 2-амино-4,5-диметилтиофен эфири (1), 10.50 мл (0.12 мол, ρ=0.79 г/мл) бутиронитрил, 30.0 мл 1,4-диоксан солинди ва хона ҳароратида HCl гази юбориб турган ҳолда 1,5-2 соат олиб борилди (HCl гази 300 г куруқ натрий хлоридга 40.0 мл конц. сульфат кислота томчилатиш орқали ҳосил қилинди). Реакция чўкма ҳосил бўлиши билан борди. Тушган чўкма филтрланди, кўп миқдорда сув билан ювилди. Модда этанолдан қайта кристалланди ва 7.0 г (79%) маҳсулот (4) синтез қилинди. T<sub>суюк</sub>=180-181°C (этанол). C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS, R<sub>f</sub> 0.6 (система А). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1.25 (3H, т, J=7.0, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.34 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>), 2.49 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>), 3.85 (2H, т, J=7.0, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.25 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.2 (1H, с, NH). Масс-спектр (m/z, I, %): 223 ([M+H]<sup>+</sup>, 10.0), 222 ([M]<sup>+</sup>, 60), 207 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 40.0), 193 ([M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 8.3), 179 ([M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 12.7), 153 ([M-CNCC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 20.3), 152 ([M-NHCC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 5.0), 124 ([M-CONHCC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 3.4), 110 ([M-CONHNCC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 5.6-диметилтиофен), 5.1), 97 (12.7), 84 (тиофен, 2.1), 80 ([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CONHNCC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 5.8), 58 (тиирен, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S), 4.2), 45 (11.9), 39 (15.2). ИК-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3098 (<sup>3</sup>NH, амид), 2963, 2929, 2871 (CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1671 (C=O), 1590 (C=C), 1502 (C=N), 1208 (C-N), 771 (C-S-C).

#### 2-Бутил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (5)

Юқорида келтирилган усул орқали 8.0 г (0.04 мол) 2-амино-4,5-диметилтиофен эфир (1) 12.40 мл валеронитрилдан (0.12 мол, ρ=0.8 г/мл) 7.60 г (80%) тегишли маҳсулот (5) синтез қилинди. T<sub>суюк</sub>=176-177°C (этанол). C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>OS, R<sub>f</sub> 0.65 (система А). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1.10 (3H, т, J=7.0, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 2.30 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>), 2.40 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>), 3.80 (2H, т, J=7.0, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.20 (4H, м, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.5 (1H, с, NH). Масс-спектр (m/z, I, %): 237 ([M+H]<sup>+</sup>, 4.2), 236 ([M]<sup>+</sup>, 26.9), 221 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 6.7), 207 ([M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 16.8), 193 ([M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 10.0), 179 ([M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 11.0), 153 ([M-NCC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 12.6), 138 ([M-NHNC C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 2.5), 110 ([M-CONHNCC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 5.6-диметил-тиофен), 3.3), 97 (5.9), 84 (тиофен, 2.5), 80 ([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CONHNCC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 3.3), 58 (тиирен, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S), 3.3), 45 (3.4), 39 (2.5). ИК-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3435 (NH, амид), 2956, 2856 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1671 (C=O), 1596 (C=C), 1502 (C=N), 1209 (C-N), 768 (C-S-C).

#### 2-Этоксикарбонилметил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (6)

Юқорида келтирилган усул орқали 2.0 г (0.01 мол) 2-амино-4,5-диметилтиофен эфир (1) 3.20 мл циансирка кислота этил эфиридан (0.03 мол, ρ=0.8 г/мл) 1.63 г (61%) маҳсулот (6) синтез қилинди. T<sub>суюк</sub>=190-192°C (этанол), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, R<sub>f</sub> 0.72 (система А). <sup>1</sup>H ЯМР (300.13 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 0.98 (3H, т, J=6.8, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.85 (2H, кв, J=6.9, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.37 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>), 2.48 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>), 2.80 (2H, с, 2-CH<sub>2</sub>), 12.7 (1H, с, NH). Масс-спектр (m/z, I, %): 268 ([M+H]<sup>+</sup>, 4.2), 267 ([M]<sup>+</sup>, 10.8), 221 ([M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH]<sup>+</sup>, 4.2), 194 ([M-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 23.7), 193 ([M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH]<sup>+</sup>, 42.4), 192 (100), 179 ([M-

NHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]+, 5.6), 166 ([M-CHNHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]+, 38.1), 153 ([M-NCNH COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]+, 59.4), 110 ([M-CONHNCNHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]+ (5,6-диметилтиофен), 5.1), 97 (10.2), 84 (тиофен, 2.0), 80 ([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CONHNC-NHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]+, 3.4), 58 (тиирен, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S), 8.5), 45 (9.3), 39 (9.2). ИҚ-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3464 (<sup>3</sup>NH, амид), 2926, 2870 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1745 (O-C=O), 1662 (C=O), 1596 (C=C), 1474 (C=N), 1212 (C-N), 781 (C-S-C).

#### 2-Фенил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (7)

Юқоридаги усул ёрдамида 2.0 г (0.01 мол) 2-амино-4,5-диметилтиофен эфир (1) 5 мл (5.0 г, ρ=1.001 г/мл, 0.048 мол) бензонитрилдан (0.03 мол) 1.82 г (70%) тегишли маҳсулот (7) синтез қилинди. T<sub>суюк</sub>=258-159°C (этанол). C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS, R<sub>f</sub> 0.47 (система А). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 2.41 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>), 2.56 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>), 7.55 (2H, дд, J=2.3, J=8.0, H-2', 6'), 8.30 (3H, т, J=8.0, H-3', 4', 5'), 12.3 (1H, с, NH). Масс-спектр (m/z, I, %): 257 ([M+H]<sup>+</sup>, 17.6), 256 ([M]<sup>+</sup>, 100), 255 ([M-H]<sup>+</sup>, 20.0), 241 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 36.0), 179 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 1.7), 152 ([M-NHC C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 9.2), 110 ([M-CONHNCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (5,6-диметилтиофен), 6.7), 97 (13.4), 84 (тиофен, 4.0), 80 ([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CONHNCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 5.9), 77 (74.0), 59 (31.7), 58 (тиирен, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S), 6.7), 45 (16.8), 39 (15.1). ИҚ-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3434 (<sup>3</sup>NH, амид), 2923, 2851 (CH<sub>3</sub>), 1655 (C=O), 1589 (C=C), 1540 (C=N), 1213 (C-N), 770 (C-S-C).

#### 2,3,5,6-Тетраметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (8)

Бир оғизли туби юмалоқ 100 мл ли колбага 0.97 г (5.0 ммол) 2,5,6-триметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (2), 0.40 г курук поташ, 0.60 мл (1.42 г, 10.0 ммол, ρ=2.28 г/мл) метилйодид ва 30.0 мл ацетон солинди. Тескари совутгич орқали сув ҳаммомида 55-60°C да 6 соат қайнатилди. Реакцион аралашма совутилди, ноорганик қолдик фильтрлаб олинди ва фильтрат стакандаги 100 мл совук сув устига қуйилди. Ҳосил бўлган чўкма фильтрланди, сувда ювилди, қуритилди ва 0.85 г (82%) тегишли маҳсулот (8) синтез қилинди. T<sub>суюк</sub>=110-111°C (гексан). C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS, R<sub>f</sub> 0.72 (система Б). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 2.37 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>), 2.47 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>), 2.60 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>), 3.60 (3H, с, <sup>3</sup>N-CH<sub>3</sub>). Масс-спектр (m/z, I, %): 209 ([M+H]<sup>+</sup>, 4.2), 208 ([M]<sup>+</sup>, 33.0), 207 ([M-H]<sup>+</sup>, 6.7), 193 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 21.2), 152 ([M-CONCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 2.5), 139 ([M-N(CH<sub>3</sub>)NCCCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 2.0), 110 ([M-CON(CH<sub>3</sub>)NCCCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (5,6-диметилтиофен), 3.0), 97 (2.5), 84 (тиофен, 1.0), 80 ([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CON(CH<sub>3</sub>)NCCCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 2.0), 58 (тиирен, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S), 4.2), 45 (3.4), 39 (5.9).

ИҚ-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2969, 2922 (CH<sub>3</sub>), 1669 (C=O), 1551 (C=C), 1489 (C=N), 1234 (C-N), 778 (C-S-C).

#### 2-Этил-3,5,6-триметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (9)

Юқорида келтирилган усул орқали 1.04 г (5.0 мол) 2-этил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (3), 0.40 г курук поташ, 0.60 мл (1.42 г, 10.0 ммол, ρ=2.28 г/мл) метилйодиддан 0.86 г (81%) маҳсулот (9) олинди. T<sub>суюк</sub>=113-115°C (гексан). C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS, R<sub>f</sub> 0.75 (система А). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 2.39 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>), 2.51 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>), 2.64 (3H, т, J=7.2 2-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.24 (2H, кв, J=6.4 2-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.60 (3H, с, <sup>3</sup>N-CH<sub>3</sub>). ИҚ-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2971, 2918 (CH<sub>3</sub>), 1664 (C=O), 1554 (C=C), 1491 (C=N), 1236 (C-N), 779 (C-S-C).

#### 2-Пропил-3,5,6-триметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (10)

Юқоридаги усул ёрдамида 1.10 г (5.0 ммол) 2-пропил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (4), 0.40 г курук поташ, 0.60 мл (1.42 г, 10.0 ммол, ρ=2.28 г/мл) метилйодиддан 0.86 г (81%) тегишли маҳсулот (10) синтез қилинди. T<sub>суюк</sub>=115-116°C (гексан). C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS, R<sub>f</sub> 0.77 (система А).

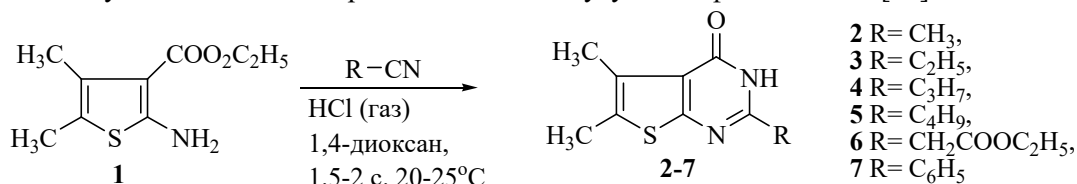
<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1.05 (3H, т, J=6.7, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.85 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.35 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>), 2.47 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>), 2.8 (2H, т, J=6.8, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.6 (3H, с, <sup>3</sup>N-CH<sub>3</sub>). Масс-спектр (m/z, I, %): 237 ([M+H]<sup>+</sup>, 11.7), 236 ([M]<sup>+</sup>, 74.0), 235 ([M-H]<sup>+</sup>, 6.6), 208 ([M-CHCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 207 ([M-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 7.6), 193 ([M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 3.4), 179 ([M-CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 6.7), 178 ([M-CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 2.5), 166 ([M-C(CH<sub>3</sub>)C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 18.5), 153 ([M-NCHCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 31.9), 139 ([M-NCCCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 11.9), 110 ([M-CON(CH<sub>3</sub>)NCC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (5,6-диметилтиофен), 6.7), 97 (12.4), 95 ([M-(CH<sub>3</sub>)CON(CH<sub>3</sub>)NCC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (5/6-метилтиофен), 4.1), 84 (тиофен, 20.7), 80 ([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CON(CH<sub>3</sub>)NCC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 5.8), 58 (тиирен, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S), 7.5), 45 (8.3), 39 (28.1).

#### 2-Бутил-3,5,6-триметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (11)

Юқорида келтирилган усул орқали 1.18 г (5.0 ммол) 2-бутил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (5), 0.40 г курук поташ, 0.60 мл (1.42 г, 10.0 ммол, ρ=2.28 г/мл) метилйодиддан 0.88 г (81%) маҳсулот (11) олинди. T<sub>суюк</sub>=122-123°C (гексан). C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>OS, R<sub>f</sub>=0.8 (система Б). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 0.98 (3H, т, J=6.8, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 1.48 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.80 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.37 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>), 2.47 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>), 2.85 (2H, т, J=6.7, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.60 (3H, с, <sup>3</sup>N-CH<sub>3</sub>). Масс-спектр (m/z, I, %): 251 ([M+H]<sup>+</sup>, 5.8), 250 ([M]<sup>+</sup>, 32.5), 249 ([M-H]<sup>+</sup>, 1.7), 235 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 7.5), 221 ([M-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 10.8), 208 ([M-CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 207 ([M-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 6.7), 193 ([M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 1.7), 178 ([M-(CH<sub>3</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 1.0), 166 ([M-C(CH<sub>3</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 13.3), 153 ([M-NCCCH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>,

11.0), 110 ([M-CON(CH<sub>3</sub>)NCC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (5,6-диметилтиофен), 3.3), 97 (7.5), 95 ([M-(CH<sub>3</sub>)CON(CH<sub>3</sub>)NCC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (5/6-метилтиофен), 2.5), 84 (тиофен, 2.4), 80 ([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CON(CH<sub>3</sub>)NCC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 3.3), 58 (тиирен, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S), 4.2), 45 (3.3), 39 (19.2). ИҚ-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2958, 2868 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1669 (C=O), 1553 (C=C), 1490 (C=N), 1232 (C-N), 779 (C-S-C).

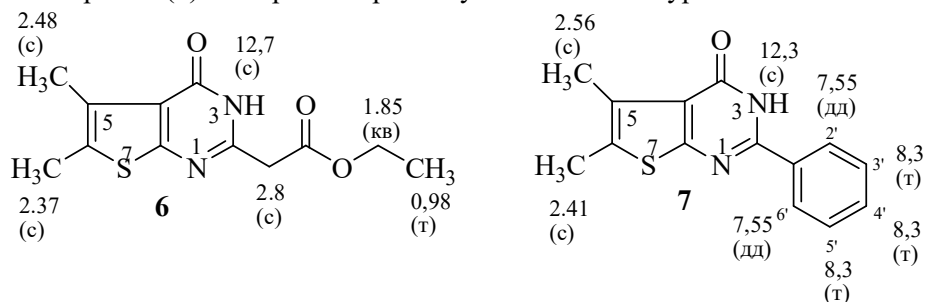
**Натижалар ва муҳокама.** Тадқиқотларимиз доирасини кенгайтириш ва 2Н, -оксо, -тиоксо-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онлар билан олинган натижаларни таққослаш мақсадида пиримидин ҳалқасининг 2-ҳолатида алкил ёки фенил гуруҳи тутган 2-алкил(фенил)-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онлар (**5-10**) синтез қилинди. Бунинг учун 2-амино-4,5-диметилтиофен карбон кислота этил эфирининг (**1**) турли нитриллар (ацетонитрил, пропионитрил, бутиронитрил, валеронитрил, бензонитрил ва циансирка эфири) билан водород хлорид (газ) иштирокидаги кўп-компонентли бир босқичли синтез усулидан фойдаландик [14]:



Реакциялар эритмалардан водород хлорид газини доимий ўтказиб турган ҳолда хона ҳароратида 1.5-2 соат давомида олиб борилди ва тегишли 2-алкил(фенил)-ҳосилалар (**2-7**) яхши унумлар билан синтез қилинди. Реакция маҳсулотлари 1,4-диоксанда қийин эрувчан бўлганлиги сабабли реакция охирида чўкмага тушади. Чўкма сув билан юшиб қуритилгач этанолдан қайта кристаллаб тозаланди. Синтез қилинган 2-алкил(фенил)-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онларнинг (**2-7**) тузилиши масс-спектрометрия, ИҚ- ва <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопия ёрдамида тўлиқ исботланди.

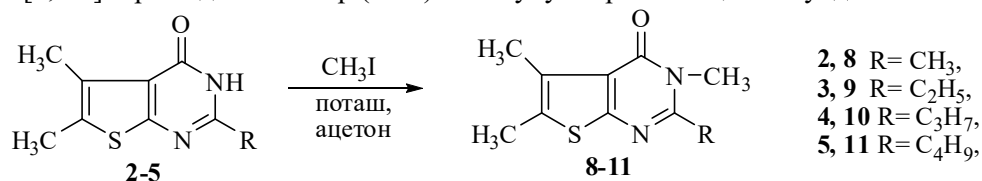
Уларнинг (**2-7**) масс-спектрида фрагментларга ажралиш маълум бир қонуният асосида кетиб, молекуляр ионларнинг (M<sup>+</sup>) интенсивлиги 10.8-100% ни ташкил этади. Шунингдек, спектрларда 2-ҳолатдаги алкил гуруҳларининг узилишидан ҳосил бўладиган фрагментларни, паст интенсивликдаги депротонланган 5,6-диметилтиофен (m/z 110, 3.3-6.7 %), унинг битта метил гуруҳининг тиофен ҳалқасини кенгайтиришида иштирок этишидан ҳосил бўлган олти аъзоли тиапирилий йонини (m/z 97, 5.9-13.4 %), протонланган (m/z 84, 2.0-8.5 %) ва депротонланган тиофен (m/z 80, 2.5-5.9 %) ҳалқаларига тегишли ионларни ҳосил бўлишини кўраимиз. Уларнинг ИҚ-спектрида (**2-7**) <sup>3</sup>NH-боғига (амид) тегишли ютилиш частоталари 3098-3464 см<sup>-1</sup> соҳада, C-H боғлари - 2851-2963 см<sup>-1</sup> да, карбонил (C=O) гуруҳлари эса 1655-1671 см<sup>-1</sup> соҳада, C=N, C-N ва C-S-C боғларига тегишли частоталар эса 1474-1540, 1208-1213, 768-781 см<sup>-1</sup> соҳаларда ютилиши кузатилади.

Уларнинг <sup>1</sup>Н ЯМР-спектрларида 6-CH<sub>3</sub> ва 5-CH<sub>3</sub> гуруҳларининг (**2-7**) КС қийматлари 2.34-2.41 м.у. ва 2.37-2.56 м.у. соҳаларда уч протонли синглетлар ҳолида намоён бўлади, <sup>3</sup>NH-боғига тегишли сигналлар 12.17-12.7 м.у.ларда бир протонли синглет (1Н, с) ҳолида кузатилади. 2-Этоксикарбонилметил- фрагментининг (**6**) метил гуруҳи (COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 0.98 м.у. да уч протонли триплет (3Н, т), мураккаб эфир қолдигининг метилен (COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) гуруҳи эса 1.85 м.у. да икки протонли кваттет ҳолида (2Н, кв.), фенил гуруҳининг (**7**) ароматик протонлари - Н-2',6' протонларнинг КС кучсиз соҳада - 7.55 м.у. да иккипротонли дублетлар дублети (2Н, дд), Н-3', 4', 5' ароматик протонлар эса 8.3 м.у. да уч протонли триплет (3Н, т) ҳолида аниқланади. Қуйида 2-этоксикарбонилметил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (**6**) ва 2-фенил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онларнинг (**7**) хос протонларини мультиплетлиги кўрсатилган:



2-Алкил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онлар (**2-5**) молекула-сида қўшимча реакция марказ (<sup>3</sup>N-Н) борлиги улар билан турли электрофил алмашилиш реакцияларини олиб боришга имкон беради. Биз, <sup>3</sup>N-Н гуруҳининг алкилгалогенидлар билан реакцияларида 2-ҳолатдаги электронодонор (алкил) гуруҳларнинг таъсирини ўрганиш, яъни олинган дастлабки моддалар

каторида “тузилиши - реакцион қобилият” ўзаро боғлиқликни аниқлаш учун уларни стандарт шароитларда метил йодид билан метиллаш реакцияларини олиб бордик. Бунинг учун, дастлабки  $^3\text{N}$ -Н тиенопиримидин-4-онлар ва  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  алкилгалогенидларнинг 1:1.2 нисбатдаги аралашмаси абсолют ацетонда поташ иштирокида қиздириб олиб борилди. Реакциялар натижасида кутилган 2-алкил-3,5,6-триметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онлар (**8-11**) яхши унумлар билан ҳосил бўлди:



Синтез қилинган бирикмаларнинг тузилишини замонавий физик-тадқиқот усуллари: ИҚ- ва  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия усуллари ёрдамида тўлиқ исботланди. Уларнинг масс-спектрида молекуляр ионларни ( $\text{M}^+$ ), интенсивлиги 32.5-74% ни ташкил этади. Алкилтиофенларга хос осон протонланиш ва депротонланиш натижасида ҳосил бўладиган протонланган молекуляр ионларнинг ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ) паст интенсивликда (4.2-11.7%), депротонланган молекуляр ионларнинг ( $[\text{M}-\text{H}]^+$ ) интенсивлиги эса яна ҳам пастроқ эканлигини (1.7-6.7%) кўришимиз мумкин. Фрагментациянинг кейинги давом этиш йўналишлари 2-бутил-3,5,6-триметил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он (**11**) мисолида таҳлил қилинган. Қуйидаги 1-жадвалда олинган моддаларни баъзи физик кимёвий хоссалари келтирилган.

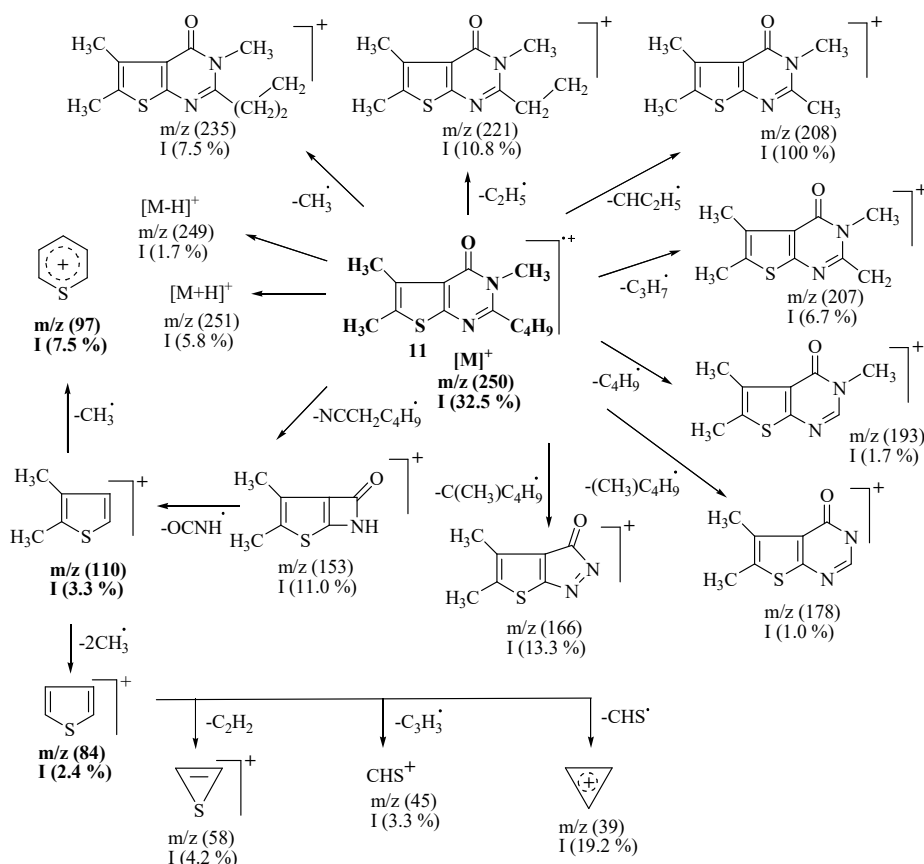
#### 1-Жадвал

№	Брутто-формула	R <sub>f</sub> (бензол: метанол – 3:1)	Суюқ. хар., °C	Унум, %
2	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$	0.50	269-27	84
3	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$	0.53	194-195	82
4	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$	0.6	180-181	79
5	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$	0.65	176-177	80
6	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	0.72	190-192	61
7	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$	0.47	258-259	70
8	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$	0.72	110-111	82
9	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$	0.75	113-115	81
10	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$	0.77	115-116	81
11	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$	0.80	222-223	81

Синтез қилинган моддаларнинг  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрида ўзига хос жиҳатлар шундан иборатки, метил (6- $\text{CH}_3$  ва 5- $\text{CH}_3$ ) гуруҳларининг кимёвий силжиш (КС) қийматлари жуда яқин соҳаларда намоён бўлишидир. Масалан, метил (6- $\text{CH}_3$ ) гуруҳлари дастлабки бирикмаларда (**2-5**) 2.34-2.37 м.у. ларда, реакция маҳсулотларида (**8-11**) эса 2.35-2.37 м.у. ларда уч протонли синглетлар шаклида намоён бўлишини кўришимиз мумкин. Шунингдек, дастлабки бирикмаларнинг энг кучсиз соҳада (12.17-12.4 м.у.) кўринадиган  $^3\text{N}$ -Н га тегишли бир протонли синглетлар маҳсулотларда бўлмаслиги, бунинг ўрнига  $^3\text{N}-\text{CH}_3$  метил гуруҳи протонларининг бир хил соҳада (3.6 м.у.) уч протонли синглет ҳолидаги сигналларни ҳосил қилишини кўрамыз. Бундан ташқари, пиримидин ҳалқасининг 2-ҳолатидаги  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  алкил гуруҳларига тегишли сигналлар тегишли соҳаларда аниқланади. ИҚ-спектрларида карбонил ( $\text{C}=\text{O}$ ) гуруҳининг  $1669\text{ см}^{-1}$  да,  $\text{C}=\text{C}$  қўшбоғининг  $1551-1553\text{ см}^{-1}$  да,  $\text{C}=\text{N}$  боғининг  $1489-1490\text{ см}^{-1}$  да,  $\text{C}-\text{N}$  оддий боғининг  $1232-1234\text{ см}^{-1}$  да,  $\text{C}-\text{S}-\text{C}$  боғининг эса  $778-779\text{ см}^{-1}$  соҳаларда ютилиш частоталарига эга эканлиги юқорида келтирилган маҳсулотларнинг (**8-11**) тузилиши тўғри эканлигини билдиради.

2-Бутил-3,5,6-триметил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-оннинг (**11**) масс-спектрини таҳлили шуни кўрсатадики, молекуляр ионга  $[\text{M}]^+$  хос  $m/z$  250 иони ўртача интенсивликда ( $I=32.5\%$ ) намоён бўлади, унинг протонланиши ва депротонланиши натижасида ҳосил бўладиган ионлар -  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $m/z$  251) ва  $[\text{M}-\text{H}]^+$  ( $m/z$  249) паст интенсивликда, тегишлича 5.8 % ва 1.7 % ни ташкил этади. Молекуланинг дастлабки, асосий фрагментацияси молекула таркибидаги алкил гуруҳларининг узилиши натижасида бошланади. Хусусан,  $\text{CH}_3$  гуруҳининг узилишидан  $m/z$  235 (7.5 %) иони,  $\text{C}_2\text{H}_5$  гуруҳининг ажралишидан  $m/z$  221 (10.8 %) иони,  $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$  гуруҳининг узилишидан  $m/z$  208 (100 %) бўлган асосий ионни аниқлашимиз мумкин. Шунингдек,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$  ва  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$  гуруҳларининг узилишидан мос равишда паст интенсивликдаги  $m/z$  207 (6.7 %),  $m/z$  193 (1.7 %) ҳамда  $m/z$  178 (1.0 %) ионлари ҳосил бўлади:

Шунингдек,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$  ва  $(CH_3)C_4H_9$  гурухларининг узилишидан мос равишда паст интенсивликдаги  $m/z$  207 (6.7%),  $m/z$  193 (1.7%) ҳамда  $m/z$  178 (1.0%) ионлари ҳосил бўлади.



2-Бутил-3,5,6-триметил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-оннинг (11) масс-спектрометрик фрагментацияси.

Таъкидлаш керакки, молекуланинг бундан кейинги босқичда электронлар зарби таъсирида фрагментацияга учраши пиримидин ҳалқасининг узилиши билан кетади. Бунга мисол қилиб,  $m/z$  166 (13.3%) ва  $m/z$  153 (11.0%) ионларининг ҳосил бўлишини келтиришимиз мумкин. Кейинги фрагментация алкилтиофенлар қаторига мансуб депротонланган диметилтиофен  $m/z$  110 (3.3%) иони ҳосил бўлади. Унинг фрагментацияси икки хил йўналишда кетади. Биринчисида ундан битта метил гуруҳининг чиқиб кетиши ва иккинчи метил гуруҳининг ичкимолекуляр ҳалқаланишда иштирок этиши, яъни қайта гуруҳланиши натижасида тиофен ҳалқасининг кенгайиб тегишли олти аъзоли тиопиридий ионини  $m/z$  97 (7.5%) ҳосил бўлишига олиб келади, бу ионнинг барқарор эканлиги молекуляр орбиталлар (МО) усули билан олиб борилган ҳисоблашлар орқали ҳам исботланган. Шунингдек, тиофен ҳалқасининг олти аъзоли ҳалқагача кенгайиш имконияти олиб борилган кимёвий реакциялар ёрдамида ҳам исботланган. Иккинчисида эса иккита метил гуруҳининг чиқиб кетиши ва протонланиш натижасида тиофен ҳалқасига хос  $m/z$  84 (2.4%) ион ҳосил бўлади. Таъкидлаш керакки, бундай фрагментация диалкилтиофенларга хос бўлиб, водород атомларининг *рандомизацияда* (тартибсиз фрагментацияда) иштирок этиши туфайли содир бўлади. Тиофен ҳалқасининг парчаланишидан эса аксарият ҳолларда уч хил турдаги ионлар -  $m/z$  58 (4.2%),  $m/z$  45 (3.3%) ва  $m/z$  39 (19.2%) ҳосил бўлишини кузатишимиз мумкин. Фрагментацияларнинг бундай йўналишда кетиши дейтерийланган тиофенларнинг масс-спектрларини атрофлича ўрганиш орқали исботланган. Айтиш лозимки, айнан 5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-он фрагментиға тегишли  $m/z$  178 (1.0%) ва тиофен ҳалқасига тегишли  $m/z$  84 (2.4%) ионларининг ҳосил бўлиши реакция натижасида тегишли 11-бирикманинг ҳосил бўлганлигини ва полиалкил алмашинган тиено[2,3-d]пиримидин-4-онларнинг маълум қонуният асосида фрагментацияга учрашини билдиради.

**Хулоса.** Бир босқичли кўп компонентли синтез усулида 2-амино-4,5-диметил-3-этоксикарбонилтиоен ва турли алкилнитриллардан 2-алкил(арил)-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онлар синтез қилинди. Алкил нитрилларни гомологик қатори ортиб бориши билан даврий равишда реакция унуми камайиши кузатилди. Олинган 2-алкил маҳсулотлар метилйодид

билан метилланиб, тегишли 2-алкил-3,5,6-триметилтиено[2,3-d] пиримидин-4-онлар синтез қилинди. Олинган моддаларни тузилиши замонавий физик тадқиқот усуллари (ИК, <sup>1</sup>H ЯМР, Масс-) ёрдамида тасдиқланди.

#### АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

1. Amit R. Trivedi // Studies on Some Compounds of Medicinal Interest // thesis PhD, Saurashtra University. Gujarat, India 2010. -229 p.
2. Adrienne M. Langille, Synthesis and Biological Evaluation of 2-Aminothiophene and Benzothiazole Derivatives as Isoprenoid Biosynthesis Inhibitors, 2012, *A thesis of Master of Science*, Department of Chemistry McGill University Montreal, Canada, 206 p.
3. D.O.Kolomeitsev, V.I.Markov, V.O.Astakhina, S.I.Kovalenko, S.A.Varenichenko // The Synthesis, Reactivity and the Antimicrobial Activity of Substituted thieno[2,3-d]pyrimidine-4(3h)-thio(seleno)nes // *Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry*. – 2015. – Vol. 13, Iss. 4 (52), P.32-38.
4. Raafat Soliman, Nargues S. Habib // Synthesis of Tetrahydrobenzothieno[2,3- d]pyrimidine and Tetrahydrobenzo thieno[3,2-e]-[1,2,4]triazolo[4,3-c]pyrimidine Derivatives as Potential Antimicrobial Agents // *Sci. Pharm*, 2009, 77, P. 755-773,
5. Gernot A. Eller and Wolfgang Holzer. First Synthesis of 3-Acetyl-2-aminothiophenes Using the Gewald Reaction// *Molecules* 2006, 11, 371-376
6. Sabnis, R. W.; Rangnekar, D. W.; Sonawane, N. D. 2 Aminothiophenes by the Gewald reaction. *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, 36, 333–345.
7. В.П. Литвинов. Каскадная гетероциклизация в синтезе производных тиофена и его конденсированных аналогов// *Рос. Хим. Ж.* 2005. Том XLIX, № 6 С 11-20.
8. Zita Puterova, Alzbeta Krutosikova and Daniel Vegh, Gewald reaction: synthesis, properties and applications of substituted 2-aminothiopheneas. *Arhivoc* 2010 (i)209-246;
9. Huang, W.; Li, J.; Tang, J.; Liu, H., Shen, J.; Jiang, H. *Synth. Commun.* **2005**, 35, 1351.
10. Treu, M.; Karner, T.; Kousek, R.; Berger, H.; Mayer, M.; McConnell, D. B.; Stadler, A. *J. Comb. Chem.* **2008**, 10, 863.
11. Hesse, S.; Perspicace, E.; Kirsch, G. Microwave-assisted synthesis of 2-aminothiophene-3-carboxylic acid derivatives, 3H-thieno[2,3-d]pyrimidin-4-one and 4-chlorothieno[2,3-d]pyrimidine, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 5261-5264.
12. Abdel-Rahman B. A. El-Gazzar Hoda A. R. Hussein Hend N. Hafez, // Synthesis and biological evaluation of thieno[2,3-d]pyrimidine derivatives for anti-inflammatory, analgesic and ulcerogenic activity// *Acta Pharm.* 57 (2007) 395–411;
13. Madhurani R. Bhadane, J. N. Narendra Sharath Chandra and L. V. G. Nargund//Synthesis of 2,3-disubstituted thieno(2,3-d)pyrimidines for antibacterial and pharmacological activity// *Scholars Research Library Der Pharma Chemica*, 2011, 3 (4):238-244.
14. Elmuradov B. Zh., Bozorov Kh.A., Kurbanbayeva A.Zh., Ortikov I.S., Bobakulov Kh.M., Abdullayev N.D., Yili A., Aisa H. A., Shakhidoyatov Kh.M. Thieno[2,3-d]Pyrimidin-4-Ones // Part 3.\* Electrophilic Ipso-Substitution Reactions of Methyl and Methoxycarbonyl Groups. *American Chemical Sciences Journal*, USA, 3(4): 364-377, 2013.
15. 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.
16. И.С. Ортиков, Б.Ж.Элмурадов, Т.У. Джуматанова, Х.М.Шахидоятов, Алкилирование 2-оксо-, -тиоксо-5,6-диметилтиено [2,3-d]пиримидин-4-онов с алкилгалогенидами нормального и изостроения. *ДАН РУз*, 2014, №6, С.41-43.
17. 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. Шахидоятов. Поиск бактерицидов в ряду производных дезоксивазицинона, макиназолинона и тиенопиримидинонов. *Химико-фармацевтический журнал*, 2017, том 71, № 6 С. 29-38.
18. Ортиков И. С. // 2Н, -Оксо, -тиоксо-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-онларнинг кимёвий ўзгаришлари // Phd дисс.. Тошкент 2019, 123 бет.
19. Бартон Д., Оллис У.Д., *Общая органическая химия. Том 9. Кислородсодержащие, серусодержащие и другие гетероциклы.* М.: Химия, 1985. -800 с. Под редакцией Н.К. Кочеткова.

И. С. Ортиков, А. У. Бердиев, У. М. Якубов, Ч. Э. Махмадиёрова, Б. Ж. Элмуратов

## СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ МЕТИЛИРОВАНИЯ 2-АЛКИЛ-5,6-ДИМЕТИЛ ТИЕНО[2,3-D]ПИРИМИДИН-4-ОНОВ

**Реферат.** *Предпосылки проблемы.* Целенаправленный синтез гетероциклических соединений, в частности 5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидина-4-онов, при взаимодействии с электрофильными и нуклеофильными реагентами, создание методами органического синтеза на их основе эффективных фармакологических препаратов, определение их биологической активности является актуальным.

*Цель работы.* Проведение синтеза 2-алкил(арил)-5,6-диметилтиенопиримидин-4-онов и их метилирование, анализ структуры полученных соединений.

*Методология.* 2-Алкил-3,5,6-триметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-оны получены алкилированием метил-йодистых соединений в одностадийной циклизации 2-амино-4,5-диметилтиофен-3-этоксикарбоксилата с алкилнитрилами. Структура синтезированных соединений подтверждена спектральными анализами (ИК, <sup>1</sup>H ЯМР).

*Научная новизна.* Впервые синтезированы 2-алкил-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-оны путем циклизации в кислой среде этилового эфира 2-амино-4,5-диметилтиофен-3-карбоновой кислоты с алкилнитрилами. Выявлены факторы, влияющие на ход реакции.

*Полученные результаты.* Синтезированы 2-алкил(арил)-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-оны с высокими выходами. Проанализированы их ИК-, <sup>1</sup>H ЯМР-, масс-спектры.

**Ключевые слова:** 2-амино-4,5-диметилтиофен-3-этоксикарбоксилат, реакция Гевальда, алкилнитрилы, йодистый метил, 1,4-диоксан.

### **Особенности:**

- синтезированы 2-алкил (арил)-5,6-диметилтиенопиримидин-4-оны;
- реакции метилирования полученных веществ;
- влияние алкильных радикалов на выход продуктов реакции;
- выполнен масс-спектрометрический анализ соединений.

I. S. Ortikov, A. U. Berdiev, U. M. Yakubov, Ch. E. Makhmadiyorova, B. Zh. Elmuradov

## SYNTHESIS AND METHYLATION REACTIONS OF 2-ALKYL-5,6-DIMETHYL THIENO[2,3-D]PYRIMIDIN-4-ONES

**Abstract.** *Background.* Purposeful synthesis of heterocyclic compounds, in particular, 5,6-dimethylthieno [2,3-d] pyrimidin-4-ones, by interaction with electrophilic and nucleophilic reagents, the creation of effective pharmacological preparations using organic synthesis methods, and their determination of their biological activity is relevant.

*Purpose.* The synthesis of 2-alkyl (aryl) -5,6-dimethylthienopyrimidin-4-ones and their methylation, analysis of the structure of the obtained compounds.

*Methodology.* 2-Alkyl-3,5,6-trimethylthieno [2,3-d] pyrimidin-4-ones are obtained by alkylation of methyl iodide compounds in a one-step cyclization of 2-amino-4,5-dimethylthiophen-3-ethoxycarboxylate with alkyl nitriles. The structure of the synthesized compounds was confirmed by spectral analysis (IR, <sup>1</sup>H NMR).

*Originality.* For the first time, 2-alkyl-5,6-dimethylthieno [2,3-d] pyrimidin-4-ones were synthesized by cyclization in an acidic medium of ethyl 2-amino-4,5-dimethylthiophene-3-carboxylic acid with alkyl nitriles. Factors affecting the course of the reaction were identified.

*Findings.* 2-alkyl (aryl) -5,6-dimethylthieno [2,3-d] pyrimidin-4-ones in high yields are synthesized. Their IR, <sup>1</sup>H NMR, and mass spectra were analyzed.

**Key words:** 2-amino-4,5-dimethylthiophene-3-ethoxycarboxylate, Gewald reaction, alkyl nitriles, methyl iodide, 1,4-dioxane.

### **Highlights:**

- 2-alkyl (aryl) -5,6-dimethylthienopyrimidin-4-ones are synthesized;
- methylation reactions of the obtained substances;
- the effect of alkyl radicals on the yields of reaction products;
- mass spectrometric analysis of the compounds is performed.

## Содержание

## Физическая химия

- Р. А. Пайгамов, И. Д. Эшметов, Ш. А. Кулдашева, Ф. Н. Жураева. Термодинамика адсорбции паров бензола на пароактивированном угольном адсорбенте на основе стволадерева чинары 3

## Неорганическая химия

- Ж. Ш. Бобожонов, Ж. С. Шукуров, А. С. Тогашаров, М. Х. Ахмеджанова, Н. А. Дадамухамедова. Растворимость компонентов в системе  $\text{NaClO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_{22}\text{O}_9 - \text{H}_2\text{O}$  10
- Л. Солиев, М. Т. Жумаев, И. М. Низомов. Фазовый комплекс системы  $\text{Na, Ca}/\text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $75^\circ\text{C}$  16
- М. А. Ибрагимов, С. Б. Ляпин, А. Р. Жуманазаров, В. П. Гуро, А. Т. Дадаходжаев. Испытание способа извлечения кадмия из отработанного кадмий-кальций-фосфатного катализатора 24
- Ш. М. Ниязова, З. Р. Кадырова, Х. Л. Усманов, Ф. Г. Хомидов. Исследование физико-химических свойств андезит-базальтов карахтайского месторождения для получения волокна 30
- Ю. Н. Ражабов, Х. И. Акбаров, В. П. Гуро, Ф. Н. Фузайлова. Ингибиторы кислотной коррозии углеродистой стали на основе меламина. 36
- Ф. И. Эркабаев, Д. А. Хаджибаев, Д. А. Мухаммадиева, Б. Т. Сабиров. Умягчение сточных вод гальванических цехов и электрохимическая очистка их от ионов тяжелых металлов 41
- К. Г. Мухамедов, Ш. А. Муталов. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов флокулянтами на основе фурановых соединений 47
- А. Т. Алиев, Р. Н. Ким, О. В. Мячина, С. А. Буриева, О. С. Нарзуллаев, А. Х. Рахмонов. Динамика изменения питательных элементов в почве и растениях при применении нитро-кальций-фосфатного удобрения 53

## Органическая химия

- М. М. Жўраев, С. Х. Юлдашева, Д. Ж. Бекчанов, М. Г. Мухамедиев. Физико - химические свойства нового сульфокатионита, полученного на основе пластиката поливинилхлорида 63
- И. С. Ортиков, А. У. Бердиев, У. М. Якубов, Ч. Э. Махмадиёрова, Б. Ж. Элмурадов. Синтез и реакции метилирования 2-алкил-5,6-диметил тиено[2,3-d]пиримидин-4-онов 72
- М. Ж. Махмудов, [Г. Р. Нарметова]. Определение количества бензола и группового углеводородного состава фракций бензина аи-80 с целью доведения его до норм евро-5 81
- О. Ю. Исмаилов, А. М. Хурмаматов. Влияние скорости потока жидких углеводородов на эффективность процесса теплообмена 88
- Д. А. Эргашева, О. С. Максумова., Ю. У. Исломова. Изучение реакции эпоксирирования изомеров гексена 94