

**ИНСТИТУТИ ИЛМИЮ ТАҲҚИҚОТИИ  
ДОНИШГОҲИ МИЛЛИИ ТОҶИКИСТОН**

Ба ҳуқуқи дастнавис

**ТДУ: 547-32 (575.3)**

**ТБК: 24.2 (2Т)**

**С-14**

**САИДОВА Шаҳноза Икромидиновна**

**СИНТЕЗ, ТАҲҚИҚИ АМИНОКЕТОНҲОИ 2,3-ДИГИДРОБЕНЗО  
[β]ТИОФЕНӢ ВА 1-ТИОХРОМАНӢ**

**ДИССЕРТАТСИЯ**

барои дарёфти дараҷаи илмии номзади илмҳои химия аз рӯи  
ихтисоси 02.00.03 – Химияи органикӣ

**Роҳбари илмӣ:**

Рачабзода Сирочиддин Икром  
доктори илмҳои химия, профессор  
**[Усмонов Раҳматҷон]**  
доктори илмҳои химия, профессор

**ДУШАНБЕ-2025**

## М У Н Д А Р И Ч А

	Номгӯйи ихтисораҳо, аломатҳои шартӣ.....	5
	Муқаддима.....	6
	Тавсифи умумии таҳқиқот.....	7
<b>БОБИ 1.</b>	<b>ШАРҲИ АДАБИЁТ. ДАРЁФТ ВА ХУСУСИЯТҲОИ ПАЙВАСТАҲОИ СУЛФУРДОРИ ҲАЛҚАГӢ</b>	
1.1.	Синтези сулфидҳои ҳалқагӣ .....	14
1.2.	Реаксияи электрофили дар 1-тиаинданҳо.....	19
1.3.	Алкилиронии 1-тиаинденҳо ва 1-тиаинданҳо.....	22
1.4.	Атсилиронии 1-тиаинденҳо ва 1-тиаинданҳо.....	26
1.5.	Ҷудокунии пайвастаҳои сулфурорганикии таркибинефт.....	32
	Хулоса оид ба боби 1 .....	38
<b>БОБИ 2</b>	<b>ҚИСМИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛӢ (ТАҶРИБАВӢ)</b>	
2.1.	Техникаи таҷрибавӣ, маҳлулҳо ва реактивҳо.....	40
2.2.	Синтези моддаҳои ибтидоӣ.....	42
2.3.	Атслиронии 1-тиаинданҳо ва 1-тиохроманҳо бо кислотаҳои карбонӣ.....	42
2.4.	Атситилиронии ангидридҳои кислотаи 1-тио- хроманӣ.....	43
2.5.	Синтези β-аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[β]тио- фенӣ ва қатори 1-тиохроманӣ.....	44
2.6.	Синтези α-аминокетонҳои 2,3-дигидро-бензо[β]тио- фенӣ ва қатори 1-тиохроманӣ.....	44
2.7.	Синтези α-аминокетонҳои 2,3-дигидробензо [β]тио- фенӣ ва қатори 1-тиохроманҳо.....	45

2.8. Сулфуронии алкилбензо [β]-тиофенҳо ва 2,3-дигидроҳосилаҳои онҳо.....	45
2.9. Усули умумӣ барои синтези 2К-гидразин-6-фторо-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидина (3а-с).....	46
2.10. Усули умумии синтези 2RN <sup>2</sup> -(6-фторо-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло [3,2-а]пиримидин-2-ил)-гидразин (4а,в).....	47
2.11. Бромиронии атсил 1-тиаинданҳо ва 1-тиохроманҳо дар диоксан.....	48
2.12. Ҷудокунии пайвастаҳои сулфурорганикии таркиби нефт сулфокислотаҳои онҳо аз таркиби фраксияҳои баландсулфури васеъи то битумии таркиби нефт Кичикбел-Ақбашадир.....	49
Хулоса оид ба боби II.....	54

### БОБИ 3

#### **СИНТЕЗИ ВА АТСИЛИРОНИИ АМИНОКЕТОНҲОИ ҚАТОРИ 2,3-ДИГИДРОБЕНЗО [β]-ТИОФЕНҲО ВА 1-ТИОХРОМАНҲО, СУЛФОКСИДҲОИ АТСЕТИЛ ҲОСИЛАҲОИ ҚАТОРИ 2,3-ДИГИДРО БЕНЗО [β] ТИОФЕН ВА 1-ТИОХРОМАНӢ (МУҲОКИМАИ НАТИҶАҲО)**

3.1. Синтези β-аминокетонҳои қатори 1-тиохроманӣ.....	55
3.2. Атситилиронии 1-тиохроманҳо бо кислотаҳои карбонӣ ва ангидриди онҳо.....	60
3.3. Синтези β-аминокетонҳои қатори 1-тиохроманӣ.....	69
3.4. β-ситизинокетонҳои 2-метил-2,3-дигидробензо [β]тиофен.....	71
3.5. Синтези β-аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[β]тио-	

фенї ва қатори 1-тиохроманї.....	74
3.6. Синтези $\alpha$ -аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенї ва қатори 1-тиохроманї.....	87
3.7. Сулфоксидҳои ацетилҳосилаҳои 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ] тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо.....	95
3.8. Сулфуронии алкил-1-тиаинденҳо (бензо-тиофенҳо) ва 2,3-дигидроҳосилаҳои онҳо.....	102
3.9. Синтези 6-фторо-2-гидразин-7-метил-1,3,4-тиадиазоло [3,2-а]пиримидин-5-он.....	107
3.10. Синтези $\alpha$ -бромҳосилаҳои 2,3-дигидро[ $\beta$ ]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо.....	109
3.11. Синтез 2-(3,5-диметил-пиразол-1-ил)-6-фторо-7-метил-1,3,4-тиадиозоло[3,2-а] пиримидин-5-он ва бромҳосилаҳои он.....	116
Хулоса оид ба боби III.....	121
Хулосаҳо.....	122
Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаҳои таҳқиқот.....	125
Рӯйхати адабиёт.....	126
Интишорот аз рӯйи мазуи диссертатсия.....	140
Замимаҳо.....	144

### Номгӯи ихтисораҳо, аломатҳои шартӣ

НБ	Нефтҳои баландсулфур
ФВТБНБ	Фраксияҳои васеи то битумии нефтҳои баландсулфур
ХГМ	Хроматографияи гази моеъ
РМП	Резонанси магнитии протон
РМЯ	Резонанси магнитии ядро
ИС	Спектри инфрасурх
СН	Сулфидҳои нефтӣ
СТН	Сулфоксидҳои таркиби нефт
ПСОТН	Пайвастаҳои сулфурорганикии таркиби нефт
ПСО	Пайвастаҳои сулфур органикӣ
ПСН	Пайвастаҳои сулфурдори таркиби нефт
ГМДС	Гексаметилдисилоксан
Et	Этил
Me	Метил
S <sub>ум.</sub>	Миқдори умумии сулфур (%).
S <sub>сулф.</sub>	Миқдори сулфидҳо (%).
1-тиаинден	-бензо[β]тиофен
1-тиаиндан	-2,3-дигидробензо[β]тиофен
Ph	фенил
ННС	намакҳои натригии сулфокислотаҳо
КПС	концентрати пайвастаҳои сулфурароматӣ

## МУҚАДДИМА

**Мубрамии мавзуи таҳқиқот:** Дар саноати нефт миқдори зиёди нефтҳои сулфурнок ва баландсулфур(НБ) мавҷуд аст, ки яке аз ашёи хоми табиӣи пайвастаҳои сулфурорганикӣ ба ҳисоб меравад. Аз ин рӯ, таҳияи чунин пайвастагӣҳо хеле муҳим мебошад, на танҳо ҳамчун моддаҳои референтӣ барои индентификатсия истифода мешавад, балки барои таҳқиқоти ҳамачонибаи физикӣ-химиявӣ, химиявӣ, физиологӣ, зидди зангзанӣ ва дигар хусусиятҳои хоси онҳо аҳамияти калон дорад ва дар рушди соҳаи истифодаи пайвастагӣҳои сулфурдор дар таркиби нефт мусоидат мекунад.

Ҳоло масъалаи на танҳо истифодаи оқилонаи захираҳои нефт фаъолият дорад, балки зиёд кардани захираҳои таркиби нефт ва баргараф намудани мушкилотҳои дар вақти истеҳсоли он ба амал меояд то рафт фаъол мегардад.

Аз ин нуқтаи назар таҳқиқ ва истифодаи пайвастагӣҳои сулфурдор дар таркиби нефт (ПСН), аминокетонҳо ва тиохроманҳо диққати махсусро ҷалб намудаанд. Ин таҳқиқотҳо на танҳо аз ҷиҳати экологӣ, балки аз рӯи истифодаи оқилонаи ашёи хоми саноатии нефт аҳамияти баланд доранд.

*Дарҷаи таҳқиқи мавзуи илмӣ.* Реаксияҳои  $\alpha$  ва  $\beta$ -ҳосилаҳои 2,3-дигидробензо  $[\beta]$ тиофенӣ ба роҳ монда шуда хусусияти химиявӣ ва биологии онҳо омӯхта шудааст. Аз он ҷумла синтези  $\beta$ -аминокетонҳои 2,3-дигидробензо $[\beta]$  тиофен ва қатори 1-тиохроманӣ бо аминометилиронии атсетил-2,3-дигидробензо  $[\beta]$ тиофен ва 1-тиохроманҳо ва як қатор сулфонҳо дар формалдегид ва муҳити этаноли мутлақ гузаронида шуд. Ба сифати агенти аминиронишаванда гидрохлоридҳои диэтиламин, пиперидин морфолин ва ситизин истифода шуд. Таъсири мутақобилаи  $\alpha$ -броматсил 2,3-дигидробензо $[\beta]$ -тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо аз ҷумла  $\alpha$ -бром-5-атсетил-,  $\alpha$ -бром-2-метил-5-атсетил,

$\alpha$ -бром-5-пропионил -2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва  $\alpha$ -бром-6-атсетил-,  $\alpha$ -бром-6-пропионил-1-тиохроманҳо бо пиперидин ва морфолин гузаронида шуд.

Ҳамин тариқ дар кори диссертатсионии мазкур, коркарди методикаи синтези ҳосилаҳои гуногун алкил-, атсилҳосилаҳо, S-бромҳосилаҳо ва  $\alpha$ -бромкетонҳо,  $\beta$ -дикетонҳо, карбинолҳо,  $\alpha$  ва  $\beta$ -аминокетонҳо ва сулфонҳои онҳо, моддаҳои дорои хосиятҳои амалан пурарзиш суҳан меравад.

***Робитаи таҳқиқот бо барномаҳо (лоиҳаҳо) ва ғ мавзӯҳои илмӣ.***

Диссертатсия дар озмоишгоҳи технологияи истеҳсолоти химиявии ДМТ ва ҳамкори бо озмоишгоҳи пайвастаҳои органикии гетеросиклии Институти химияи ба номи В.И. Никитини АМИТ инчунин дар озмоишгоҳи илмӣ таҳқиқоти “Химияи глитсерини”-и ба номи узви вобастаи АМИТ профессор Кимсанов Б.Ҳ. ИИТ ДМТ аз рӯйи мавзӯи “Синтез ва таҳқиқи аминокетонҳои 2,3-дигидробензо [ $\beta$ ]тиофенӣ ва 1-тиохроманӣ” иҷро карда шудааст.

## **ТАВСИФИ УМУМИИ ТАҲҚИҚОТ**

***Мақсади таҳқиқот.*** Синтез ва омӯзиши хусусиятҳои химиявӣ ва биологии 2,3-дигидро бензо[ $\beta$ ]тиофен ва 1-тиохроманҳоро дар бар мегирад, аз он ҷумла табилёбии сохти баъзе хосиятҳои пайвастҳои сулфурдори би сиклӣ, ки дар нефтҳои сулфурдор ҳангоми истеҳсоли онҳо пайдо мешаванд.

***Вазифаҳои таҳқиқот:***

- дар асоси кори дар боло қайдгардида ҳали пайвастаҳои сулфурорганикӣ (бензо[ $\beta$ ]тиофенҳо, 2,3-дигидробензо бензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо) бо спиртҳои якума, кислотаҳои карбоксилӣ ва омӯзиши минбаъдаи хосиятҳои химиявии пайвастаҳои ҳосилшуда (карбоксилронӣ, аминометилронӣ, бромиронӣ, сулфуронӣ ва ғ.) ва бо

мақсади таҳияи меъёрҳои умумии синтези ҳосилаҳои функционалӣ як қатор гетеросиклҳоро дар бар мегирад;

- коркарди усулҳои ҷудокунии пайвастаҳои сулфурорганикии бисиклӣ бо истифода аз реаксияҳои комплексиҳосилкунӣ ва сулфуронӣ барои ташкили равандҳои технологӣ ва интесификатсияи коркарди нефт;

- омӯзиши сохту хусусиятҳои физикӣ ва химиявии пайвастагиҳои ибтидоӣ, маҳсулоти реаксия ва табдилоти химиявии алтернативии онҳо;

- таҳқиқ ва муайян кардани самтҳои имконпазир барои истеҳсоли сулфурпайвастагиҳои органикии сунъӣ ва таркиби нефт, бо мақсади муайян кардани таносуби «хусусияти структура»;

- таҳия ва роҳандозии равандҳои самараноки технологияи истеҳсолот ва татбиқи онҳо дар саноат.

**Объекти таҳқиқот** пайвастаҳои сулфурдори таркиби нефт: бензо[β]тиофенҳо ва 2,3-дигидробензо [β]тиофенҳо ва қатори 1-тиохроманҳо ба ҳисоб меравад.

**Мавзӯи (предмети) таҳқиқот.** Синтези ҳосилаҳои 2,3-дигидро бензо [β]тиофенҳо, омӯзиши хосиятҳои физикӣ-химиявии моддаҳои ба дастовардашуда ва инчунин дарёфти моддаҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол мебошад.

**Навгони илмӣ таҳқиқот:**

1. Бори аввал реаксияҳои бензо[β]тиофенҳо, 2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо бо спиртҳои якума ва кислотаҳои карбоксилӣ омӯхта шуданд.
2. Шароитҳои оптималии алкилиронӣ ва атсилронӣ, инчунин омилҳои таъсиркунанда ба самти ҷойгиршавӣ муайян карда шуданд. Алкилбензо[β]тиофен ва ҳосилаҳои 2,3-дигидроҳосилаҳои он, ки бо радикалҳои дарози карбогидридӣ



пайвастагиҳои сулфурорганикиро ташкили мекунанд, ҳосил карда шуд.

3. Бори аввал атсилиронии 2,5-диалкил-, 3-арил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва 3-арил-1-бензо [β]тиофен дар миқдори изофаи моддаи атсилкунанда ва катализатор гузаронида шуд. Муайян карда шуд, ки диалкил- ва 3-арил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо, диатсилҳосилаҳои бензо[β]тиофенҳо тавассути реаксияҳои дегидрогенонӣ ва кандашавии гурӯҳҳои арилӣ ва аз 3-арилбензо[β]тиофен диатсилҳосилаҳои он ҳосил карда мешаванд.
4. Усулҳои синтези 3-арил-2,3-дигидробензо[β]тиофен ва сулфонҳои онҳо муайян шудаанд. Роҳ ва усулҳои синтези мақсаднок дар асоси ҳосилаҳои гуногун (алкил-, атсилҳосилаҳо, S-дибромҳо ва α-бромкетонҳо, α ва β-аминокетонҳо ва сулфонҳои онҳо, моддаҳои дорои хосиятҳои амалан пурарзиш) пайдо карда шуд.
5. Таъсири мутақобилаи атсилҳосилаҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофен ва 1-тиохроман бо бром омӯхта шуда, вобастагии самти реаксия аз ҳалкунанда ва дарозии қисми карбогидридҳои гурӯҳи атсил нишон дода шудааст. Бо истифода аз S-бромҳосилаҳои синтезшудаи атсетил-2,3-дигидробензо [β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо сулфоксидҳои нодир ҳосил карда шуд.
6. Бори аввал сулфокислотаҳои нефти ва намакҳои онҳо бо роҳи гидролизи минбаъдаи ҳосилаҳои сулфонии концентрати пайвастаҳои сулфурароматии нефти ҳосил карда шудаанд. Дар ин асос 1,1-диоксидҳои атсетилкарбинолҳосилаҳо, аминокетонҳо ва аминоспиртҳои нефти синтез шудаанд.

7. Бори аввал робитаи таъсири электрони байни атоми сулфури гетеросикли бисикли  $\beta$ -пиперидокетон ва қобилияти бедардкуни (анестезии) бофтаи бадан ва сусткунии раванди зангзанӣ дар маҳлули кислотаҳо муайян карда шуд.

***Аҳамияти назариявӣ ва илмию амалии таҳқиқот:***

-  $\beta$ -аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо, 1-тиохроманҳо синтезшуда ва сулфонҳои онҳо дорои захрнокии паст доранд ва хосияти бедардкунии мавқеӣ зоҳир мекунанд;

- натиҷаҳои ба даст омада оид ба робитаи сохти химиявӣ ва фаъолияти фармакологӣ барои синтези мақсадноки модҳои фаъолтар ва захрнокиашон пастар истифода бурдан мумкин аст;

- пайвастаҳои сулфурорганикии бисикли таркиби нефт, синтезшуда ва ҳосилаҳои он хосияти фаъоли зидди зангзанӣ доранд. Маълумоте, ки ҳангоми омӯзиши мунтазами пайвастаҳои органикӣ бо гетероатомҳои гуногун ва гурӯҳҳои функционалӣ дар муҳити каррозионӣ гирифта шуда, имконияти синтези пайвастаҳои бисёрфункционалии самараноктар, ки ҳамчун ингибиторҳои зангзанӣ истифода мешаванд равона карда шудааст;

- дар натиҷаи таҳқиқот барои такмил додани равандҳои технологии истеҳсоли нефт реактивҳои (маводҳо)-и нави самараноктар кор карда баромада шуданд, ки ашёи хоми онҳо нефтҳои баландсулфури чануби Тоҷикистон мебошад.

***Нуктаҳои ба химоя пешниҳодшаванда:***

- натиҷаҳои синтез ва таҳқиқи реаксия дар асоси  $\beta$ -аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофен ва қатори 1-тиохроманӣ бо аминометилиронии атсил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофен ва 1-тиохроманҳо;

- маълумот оид ба синтези ҳосилаҳои нави β-аминокетонҳои 2,3-дигидробензо [β]тиофенӣ ва қатори 1-тиохроманӣ;
- усулҳои омӯзиши синтези α-аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофенӣ ва қатори 1-тиохроманӣ;
- натиҷаҳои пайвастшавии аминҳои дуома бо α-броматсил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо;

***Дараҷаи эътимоднокии натиҷаҳо:*** маълумотҳои бадастомада бо усулҳои замонавии физикӣ-химиявии таҳқиқот, коркарди статикӣ натиҷаҳо таъмин ва асоснок карда шуд. Барои муайян намудани сифатан ва миқдоран таркиби массаи реаксионӣ аз усулҳои зерини таҳлил истифода карда шуд: хроматографияи газӣ-моеъ (дар таҷҳизоти «Кристалл 2000»), спектроскопияи массавӣ (дар таҷҳизоти «Хроматэк-Кристалл 5000М» бо информатсияи NIST 2012), РМЯ-спектрометрия (дар таҷҳизоти «Bruker AM-500» бо мавҷи қорӣи 500 ва 125 МГц).

***Мутобиқати диссертатсия ба шиносномаи ихтисоси илмӣ.***

Диссертатсия ба якчанд банди шиносномаи ихтисоси 02.00.03 – «Химияи органикӣ» мутобиқат мекунад:

Мувофиқи банди 1. Омӯзиши сохт ва хосиятҳои пайвастаҳои органикӣ бо истифодаи усулҳои химиявӣ, физикӣ-химиявӣ, физики таҳқиқот ва ҳисобҳои назариявӣ. – боби 2.3.;

Мувофиқи банди 2. Омӯзиши қобилияти реаксионӣ ва механизмҳои реаксияҳои пайвастаҳои органикӣ. Тавсифи назариявии вобастагҳои байни сохт, хосият ва қобилияти реаксионии пайвастаҳои органикӣ. – бобҳои 1.2. ва 2.3;

Мувофиқи банди 3. Кашфи реаксияҳои нави пайвастаҳои органикӣ ва усулҳои таҳқиқи онҳо. – боби 2.3.;

Мувофиқи банди 6. Химияи органики саноатӣ ва асосҳои илмии технологияи синтези органикӣ - бобҳо. 1.2 ва 2.3.

*Саҳми шахсии довталаби дараҷаи илмӣ дар таҳқиқот:* муаллифи кори диссертационӣ мақсад, вазифаҳои таҳқиқот, усулҳо, роҳҳои ҳалли он ва коркарди методикаи синтези моддаҳои муқаррар кардааст. Ҳамаи он маълумоти таҷрибавии ба рисола дохилшуда, таҳлил ва ҷамъбасти маълумоти илмӣ оид ба синтези ҳосилаҳои нави 2,3-дигидро бензо[β]тиофен ва 1-тиохроманҳо аз ҷониби довталаб шахсан ё бо иштироки мустақими ӯ ба даст оварда шудаанд. Таҳияи хулосаҳо ва муқаррароти асосии диссертатсияро ба анҷом расонидааст.

*Тасвиб ва амалисозии натиҷаҳои диссертатсия.* Натиҷаҳои асосии диссертатсия дар конференсияҳои ҷумҳуриявӣ ва байналмилалӣ зерин муҳокима шуданд: Маводи конференсияи байналмилалӣ илмӣ-амалӣ бахшида ба 1150-солагии донишманд-энциклопедист, доктор, алхимия ва файласуфи форсу тоҷик Абӯбакри Муҳаммад ибни Закариёи Розӣ Душанбе -2015 (27-28 майи соли 2015); маводи конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба ҷашни «25-солагии истиқлолияти давлатии ҷумҳурии Тоҷикистон» (23 ноябр 2016), Душанбе, 2016; маводи XIII- хониши Нумонӣ. “Дастовардҳои илми химия дар тӯли 25 соли Истиқлолияти давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон” (23 ноябри соли 2016), Душанбе -2016; маводи конференсияи дуҷумҳурии байналмилалӣ илмӣ дар мавзӯи «Кимиёи пайвастҳои алифатӣ ва сикли глитсерин ва соҳаҳои истифодабарии он» бахшида ба 75-солагии хотираи д.и.хим. узви вобастаи АМИТ, профессор Кимсанов Бӯрӣ Ҳақимович (8- 9 декабри соли 2016), Душанбе-2016; маводи конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба ҷашни 26-солагии истиқлолияти давлатии ҷумҳурии Тоҷикистон, Душанбе - 2017; маводи конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ «Таҳсилот ва илм дар асри XXI: тамоюли муосир ва

дурнамои рушд» бахшида ба «70-солагии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон» (01 ноябри соли 2018) Душанбе - 2018; маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ илмию назариявӣ ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба “Солҳои рушди дехот, сайёҳӣ ва ҳунарҳои мардумӣ (солҳои 2019-2021)” ва “400-солагии Миробид Сайидои Насафӣ” (20-27 апрели соли 2019) Ҷилди 1; маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ илмию назариявӣ ҳайати устодону кормандони ИИТ ДМТ бахшида ба “30-юмин солгарди қабули Конституцияи Ҷумҳурии Тоҷикистон” ва “Соли маърифати ҳуқуқӣ” (22-27 апрели соли 2024).

***Интишорот аз рӯйи мавзӯи диссертатсия.*** Оид ба мавзӯи рисолаи диссертатсионӣ 13 мақола нашр гардидааст, аз ҷумла 4 мақола дар маҷаллаҳои тавсиянамудаи КОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва 8 мақола дар маводи конференсияҳои илмию амалии байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ инчунин 1 нахустпатент нашр шудааст.

**Сохтор ва ҳаҷми диссертатсия.** Таҳқиқоти диссертатсионӣ аз 143 саҳифаи ҷопи компютерӣ иборат буда, аз 23 ҷадвал, 46 нақшаи реаксия ва 5 тасвирҳои графикӣ (расм) иборат аст. Диссертатсия дорои пешгуфтор, баррасӣ ва таҳлили адабиёт, қисми таҷрибавӣ, баррасии натиҷаҳои эксперименталӣ, хулосаҳои асосии қор, теъдоди адабиёти истифодашуда иборат аз 103 номгӯйро дар бар мегирад.

**Калидвожаҳо:** 2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо, 1-тиохроманҳо, карбоксилшавӣ, аминометилшавӣ, бромизатсия, 2,5-диалкил-, 3-арил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо, 3-арил-1-бензо[β]тиофен, α-бromo-кетонҳо, β-дикетонҳо, карбинолҳо.

# БОБИ 1. ШАРҲИ АДАБИЁТ. ДАРЁФТ ВА ХУСУСИЯТҲОИ ПАЙВАСТАҲОИ СУЛФУРДОРИ ҲАЛҚАГӢ

## 1.1. Синтези сулфидҳои ҳалқагӣ

Нефтҳои баландсулфури ҷанубии Тоҷикистон барои истеҳсоли битумии аълосифат ашёи хом мебошад. Дар ин сурат истеҳсоли фраксияи васеи то битуми нефтҳои баландсулфур дар хоҷагии халқ дуруст истифода намешаванд. Истифодабарии фраксияҳои то битумии нефтҳои баландсулфур (ДШФН) барои эҳтиёҷи истеҳсоли нефт ба он мусоидат мекунад, ки он на ҳамавақт ҷудокунии пайвастаҳои гетероатомии органикиро аз онҳо талаб мекунад ва дар асоси табиати мушаххаси химиявии ҷузъҳои ғайри карбогидридӣ аз ҷумла пайвастаҳои сулфурдор, таъсири реагентҳои гуногун ба онҳо табдилоти химиявиро дар ҳуди онҳо ба амал меорад.

Маҳсулотҳои гуногуне, ки ба чунин васила ҳосил шудаанд, дар ниҳоят метавонанд бо ҷузъҳои карбогидридии дар фраксияҳои то битуми мавҷуд буда ҳамчун сусткунандаи вайроншавии кислотагӣ, намакӣ-обии металлҳо ва ҷинсҳо, инчунин ҳалкунандаҳои компонентҳои калонмолекулавии таркиби нефти дар сатҳи ҷинсҳо адсорбсия шуда ва ҷудокунии захираҳои боқимондаи нефт аз қонҳои тамомшударо мебошад.

Дар баробари ин пайвастаҳои органикии сулфурдори таркиби нефт ва синтезӣ дорои якқатор хосиятҳои хос мебошанд ва метавонанд ҳамчун моддаҳои ибтидоӣ барои ҳосилкунии пайвастаҳои хусусиятҳои ҷолибтар истифода шаванд.

Пайвастаҳои органикии сулфурдор дар нефт дар шакли сулфидҳои сиклӣ ва алициклӣ, тиофенҳо, меркаптанҳо ва бештар бо пайвастаҳои сиклиии ароматӣ ва нафтении конденсиронишуда вохӯранд. Асосан диққати махсусро системаи бисиклиии ароматӣ ва нимароматии сулфиди бензо[β]тиофен(1-тиаиндан) ҷалб менамояд, чуноне ки онҳо ҷузъҳои

нефтҳои минтақаҳои гуногун аз он ҷумла нефтҳои Тоҷикистон ба ҳисоб меравад.

Истифодабарии тамоми навъҳои пайвастаҳои сулфурдор танҳо дар сурати пурра донишҷӯи сохт, хосиятҳои химиявӣ ва физикавӣ имконпазир аст. Бинобар ин коркарди усулҳои нави синтези пайвастаҳои сулфурдор ва омӯзиши ҳамҷонибаи тағйирёбии онҳо чун аз ҷиҳати инкишофи синтези органикӣ ва химияи нефт ва раванди истеҳсолот аҳамияти калон дорад. Дар робита бо ин омӯзиши хусусиятҳои химиявӣ ва дигар хусусиятҳои махсуси пайвастаҳои синтези нефтии намунавӣ ва истифодаи онҳо дар реаксияҳои химиявӣ барои ҷудокунии ва истифодабарии пайвастаҳои сулфурдори нефт муҳим мебошад.

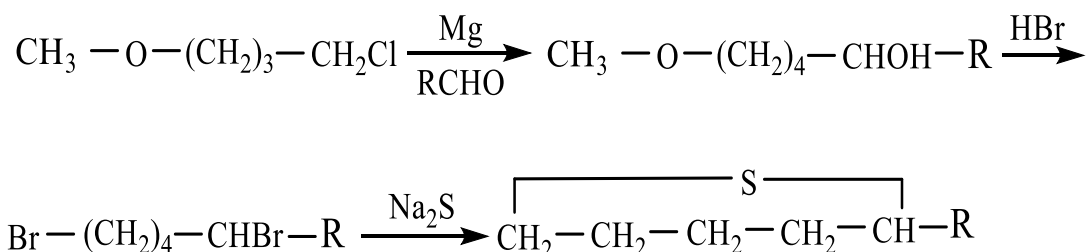
Маҳсулотҳои аз нефтҳо гирифташуда, ба мисоли ингибиторҳои занҷанӣ (карозионӣ) ҳангоми коркарди ҷоҳҳо як қатор бартариҳо дорад. Одатан онҳо захираҳои нестанд ва пайвастаҳои ба таркиби нефт монанд доранд ва сифати маҳсулоти истихроҷшударо паст намекунад.

Дар шарҳи асоси корҳои соҳаи охир, ки дар онҳо таркиби сохторӣ-гурӯҳии сульфидҳо, тиофенҳо ва меркаптанҳо, қисми дистиллятии нефтҳои маъмулӣ омӯхта шудааст дида баромада мешавад. Муҳокимаи корҳо ки ба омӯзиши табилолоти химиявӣ ва имконияти истифодаи пайвастаҳои сулфурдори таркиби нефт буда бахшида шудааст ва таҳлили нақшаҳои ҷудокунии пайвастаҳои сулфурдор аз дистиллятҳои таркиби нефт гузаронида шудааст.

Дар монографияи Гусинский усулҳои синтези пайвастаҳои сулфурдори сиклӣ ва бисиклӣ аз он ҷумла тиосиклопентанҳо, тиосиклогексанҳо, тиагидринҳо, тиадекалинҳо, тиаинданҳо баррасӣ шудааст [1].

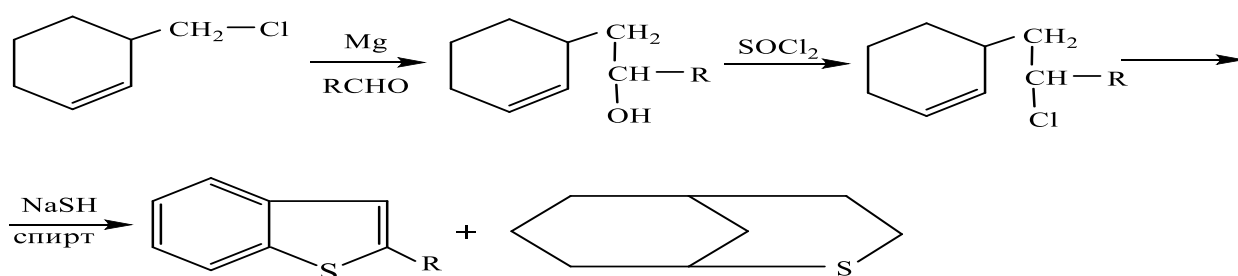
Волинский, Галпери, Смолянинов усули нави синтези гомологҳои 2-юмаро тиосиклогексанро мувофиқи нақшаи 1 пешниҳод намудаанд [2].

Нақшаи реаксияи 1



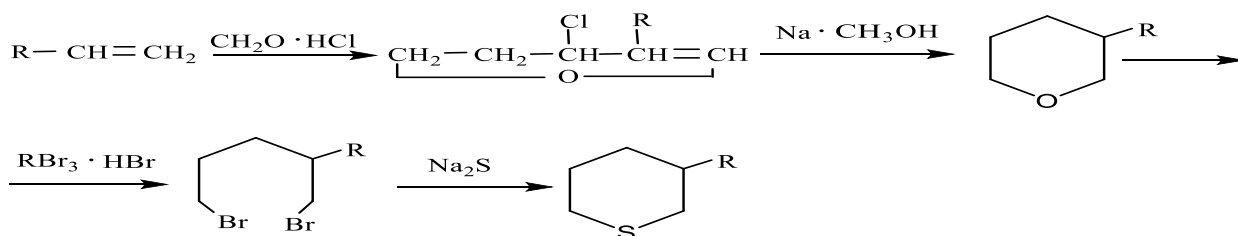
Урин Волинский ва Галперн дар натиҷаи синтези чоркарата тиабисикланҳои ивазшавандаро аз 3-хлор метилсиклогексан бо нақша дарёфт кард [3].

Нақшаи реаксияи 2



Ба онҳо усули нави синтези тиосиклогексанҳо бо ҷонишинҳои алкилӣ ё сиклоалкилӣ дар мавқеи 3 аз  $\alpha$ -олефинҳо сар карда, пешниҳод карданд.

Нақшаи реаксияи 3



дар ин ҷо  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{сикло} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$



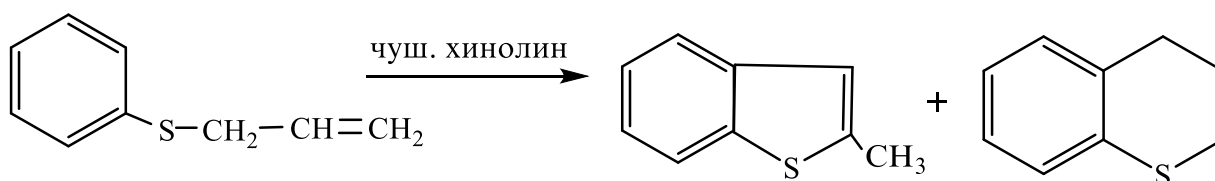
Монографияи Хартов ва Мейзел, Иддон, Литвианов ва Голдфорб ба пайвастаҳои гетероароматии конденсишуда ва гетеросиклҳои сулфурдори ароматӣ бахшида шудааст [4].

Баррасии Клемма, ки синтези пайвастаҳои конденсишудаи тиофенро фаро мегирад хело ҷолиб аст [5].

Аз маълумоти адабиёти дар боло оварда шуда бар меояд, ки химияи пайвастаҳои сулфурдори ҳаднок ва ароматӣ ба қадри кофӣ омӯхта шудааст, аммо химияи полиароматии навъи 1-тиаинданҳо ва 1-тиохроманҳо хеле камтар омӯхта шудааст.

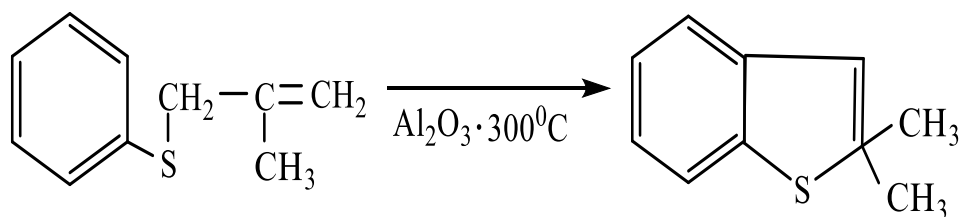
Синтези пайвастаҳои сулфурдори полиароматии бисиклии 1-тиаиндан ва 1-тиохроманро метавон тавассути изомеризатсияи термикии сулфидҳои арилалил, гидрогенонии 1-тиаинденҳо то 1-тиаинданҳо, сохтани ҳалқаи сер бо усулҳои гуногуни конденсатсионӣ ба вуҷуд овард. Карулова Галпери ва ҳамкоронаш аввалин шуда гурӯҳбандии арилалилсулфидҳоро то 2-метил-1-тиаинденро омӯхтанд. Онҳо муайян намуданд, ки гармкунии сулфидҳои арилалил дар хинолини ҷӯшидаистода дар ҳарорати 240 °С мудати 1-2 соат усули оптималӣ мебошад, синтези 2-метил-1-тиаинданҳо, одатан дар омехта бо 1-тиохроманҳо дарёфт карда мешавад [6].

Нақшаи реаксияи 4



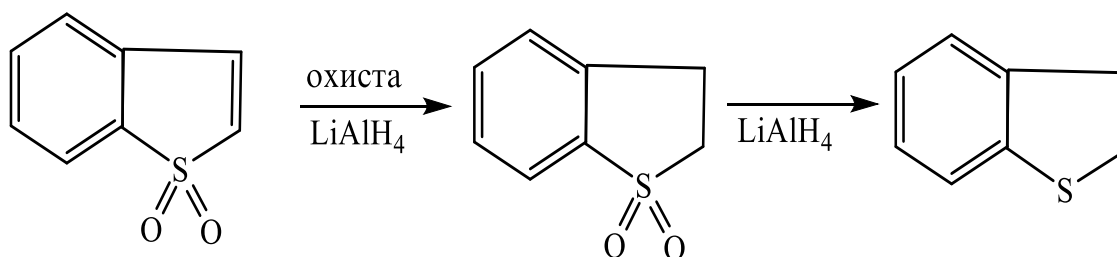
Данилова ва Викторова 2,2-диметил-2,3-дигидробензо [β]тиофенро тавассути сиклиронии каталитикӣ сулфиди 2-аллифенил дар  $Al_2O_3$  дар 300°C синтез карданд [7].

### Нақшаи реаксияи 5



Бордвелл ва Маккеллин муайян карданд, ки тиаинден бо гидриди алюминийи литий барқарор намешавад, аммо сулфонҳои он бо баромади хело хуб барқарор мешавад. Аввал банди дучанда вокуниш нишон медиҳад баъдан гурӯҳи сулфонӣ [8].

### Нақшаи реаксияи 6

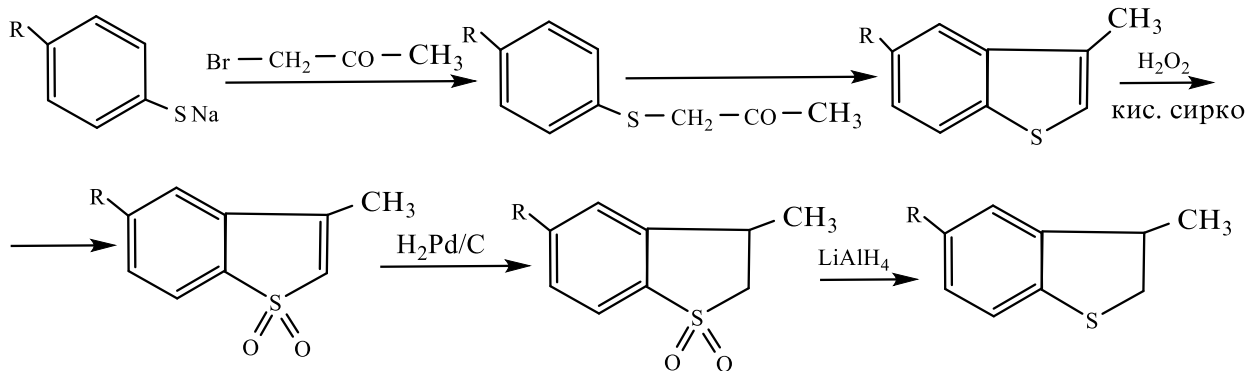


Караулова, Мейкланова, Галперн [9] муайян карданд, ки банди дучанда ҳангоми таъсири AlH<sub>4</sub> литий ба сулфонҳои 2-ё 3-алкил-1-тиаинденҳо барқарор намешавад, балки танҳо гурӯҳҳои сулфонӣ барқарор мешавад. Муаллифон нақшаи зина ба зина табдил додани ин гуна тиаинденҳоро дар тиаинданҳо пешниҳод намуданд.

Тиаинденҳо дар аввал бо H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> то сулфонҳо оксид мешавад ва дар сулфонҳо банди дучанда бо ёрии гидроген барқарор мешавад ва сипас сулфогурӯҳи LiAlH<sub>4</sub> барқарор мешавад.

Ин усули синтези 1-тиаинданҳо дар солҳои охир махсус барои ҳосил кардани пайвастаҳои ибтидоӣ дар таҳқиқот истифода шаванда ба шумор меравад.

## Нақшаи реаксияи 7

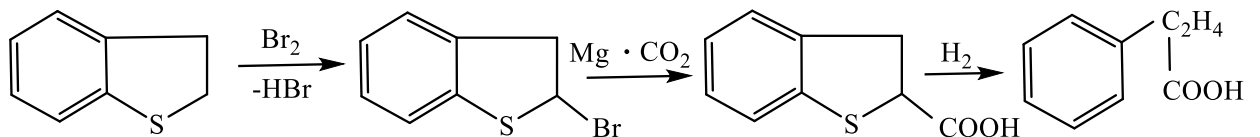


### 1.2. Реаксия электрофилӣ дар 1-тиаинданҳо

Ҷойивазкунии электрофилӣ дар тиаинданҳо ба таври муфассал омӯхта шудааст, ки дар адабиёт бо реаксияҳои галогениронӣ, нитронӣ ва сулфуронӣ ифода ёфтааст. Дар як қатор корҳои Нуъмонов Э.У., Насиров И.М. ва Ҷалолов С.С. [10] нишон дода шудааст, ки ҳангоми таъсири мутақобилаи бром ва 1-тиаиндан дар муҳити тетраҳлориди карбон дар ҳарорати 50-60 °C асосан ҳосилшавии монобромҳосилаҳо ба амал меояд. Барои муайян кардани мавқеи галоген дар монобром-1-тиаиндан таъсири ҳамчоя бо магний баъд аз карбоксилиронӣ охири дучор гардид. Дар натиҷа кислотаи карбоксилии 1-тиаиндан бар N1-рениум гидродесулфуронӣ карда шуд.

Дар натиҷаи ин реаксияҳо аз ҷониби муаллифон кислотаи гидросори (β-фенилпропиониро) ҷудо ва муайян карданд.

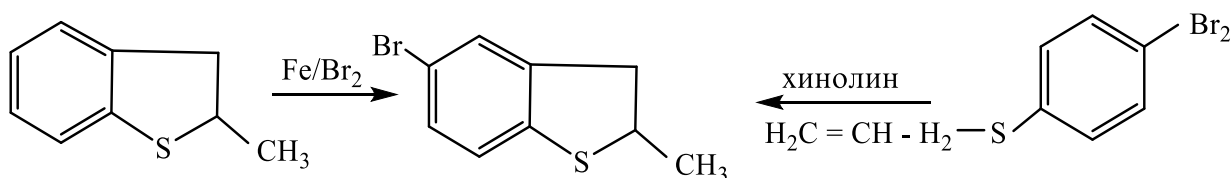
## Нақшаи реаксияи 8



Дар чунин шароит, муаллифони кори [11] бромиронии 2-метил-, 3-метил-, 5-этил- ва 2,5-диэтил-1-тиаинданҳоро омӯхта, муайян карданд, ки бромиронии ҳама гомологҳои омӯхташудаи 1-тиаиндан доимо дар як

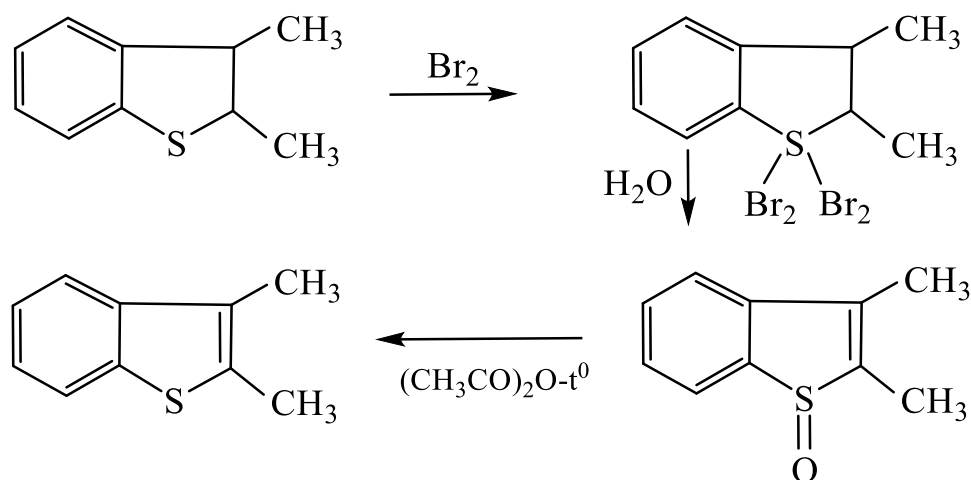
ҳалқаи ҳадноки сулфурдор ба амал меояд. Муаллифон инчунин кӯшиш карданд, ки бромро ба ядрои ароматии бисиклӣ тавассути реаксия бо бром дар ҳузури миқдори каталигикии оҳани металлӣ ё хлориди оҳан ворид кунанд. Натиҷаҳои таҳқиқотҳо бо истифода аз мисоли 2- ва 3-метил- ва 2,5-диметил-1-тиаинданҳо нишон доданд, ки ҷойивазшавӣ дар ҳалқаи бензол ба вуҷуд меояд ва маҳсули реаксия низ монобромҳосилаҳо мебошанд. Барои исботи сохти монобром-2-метил-1-тиаиндан синтези 5-бromo-2-метил-1-тиаиндан тавассути конденсатсияи II-бромтиофенол бо бромиди аллил ва изомеризатсияи термикии минбаъдаи II-бромалилсулфид гузаронида шудааст.

Нақшаи реаксияи 9



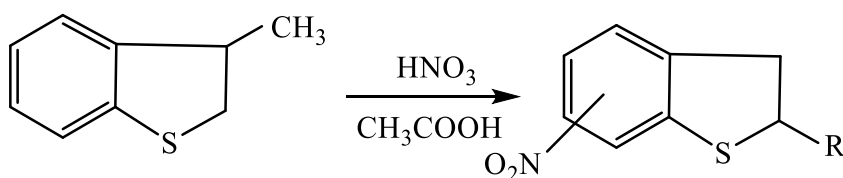
Муалифони кори [12] муаян карданд, ки ҳангоми реаксияи 2,3-диметил 1-тиаиндан бо бром S-дибромҳосилаҳо ба вуҷуд меояд, ки мавҷудият ва сохтори он тавассути табилооти зерин тасдиқ шудааст.

Нақшаи реаксияи 10



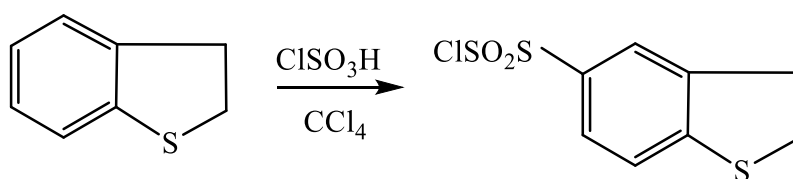
Нитронии 1-тиаинданҳоро Нуъмонов Э.У., Носиров И.М. ва Каримов М.Ж.[13] дар шароити таъсири нитрати атсетил ба гомологҳои 1-тиаиндан дар ҳарорати 30-40 °С дар маҳлули  $\text{CCl}_4$  омӯхтаанд. Ба онҳо муяссар гардид, ки асосан мононитроҳосилаҳоро бо баромади то 80%-ро ба даст оваранд. Ҳангоми таъсир ба 1-тиаинданҳо бо кислотаи нитратӣ (1:1) омехтаи ҳосилаҳои моно-, ди- ва тринит ҳосил мешавад ва истифодаи омехтаи кислотаи нитрат ва сирко имкон медиҳад 1-тиаинданҳоро бо як нитрогурӯҳ бо баромади 40 -50% ҳосил кард.

Нақшаи реаксияи 11



Бори аввал реаксияи бевоситаи сулфуронии 1-тиаинданҳоро дар муҳити  $\text{CCl}_4$  Нуъмонов Э.У. ва Раҷабов Н. омӯхтанд [14]. Нишон дода шуд, ки кислотаи хлоросулфон дар  $-30^\circ\text{C}$  бо 1-тиаинданҳо ҳосилшавии ҷойивазкунии хлорангидридҳои моносулфокислотаҳои ҳалқаи бензол мегузаранд.

Нақшаи реаксияи 12



Сулфуронии 1-тиаинданҳо душворихои зиёд ба миён меоранд, зеро сулфури таркиби кислотаи сулфат бо кислотаи сулфат комплексҳоро ҳосил мекунанд. Дар ин ҷо мо дидаю доништа ба кори алкилиронии ва атсилронии 1-тиаинденҳо ва 1-тиаинданҳо дахл накарда, дар боби оянда онҳоро алоҳида пешниҳод карданро имконпазир донистем, зеро онҳо мувофиқи мақсади кори мазкур таҳлили муфассалтар доранд.

Ҳамин тавр аз маълумотҳои дар адабиёт оид ба синтез ва хосиятҳои 1-тиаинданҳо ва 1-тиохроманҳо мавҷудбуда, хулосаҳои зерин баровардан мумкин аст. Усулҳои оддитар ва ояндадори синтези ин системаҳо изомеризатсияи термикии сулфидҳои арилаллил мебошад.

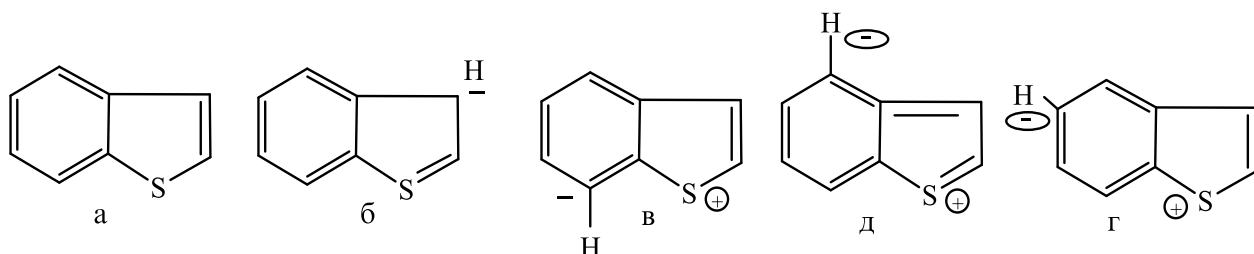
Умуман, дар асоси реаксияҳои ҷойивазкунӣ бо баромади хуб метавон ҳосилаҳоро ҳосил кард, ки ин ҳосилаҳо барои таҳқиқотҳои оянда ниммаҳсулот ба ҳисоб меравад. Химияи 1-тиохроманҳо ва аз ҷиҳати структуравӣ монанд 1-тиаинданҳо ба қадри кофӣ омӯхта нашудааст.

### 1.3. Алкилиронии 1-тиаинденҳо ва 1-тиаинданҳо

Чунон ки аллакай қайд карда шуд, маълумотҳое, ки то имрӯз интишор шудаанд, шаҳодат медиҳанд, ки химияи 1-тиаинденҳо нисбатан омӯхта шудааст.

Аз нуқтаи назари усули ҷуфти валентӣ 1-тиаинденро метавон бо сохторҳои резонансии зерин муаррифӣ кард:

Формулаи 1-5



Саҳми гибриди резонанси ду сохтори аввал "а" ва "б" нисбат ба саҳми боқимондаҳо муҳимтар аст, зеро дар охирин резонанси бензол вайрон шуда, ҷудошавии зиёди зарядҳо ба амал меояд. Бинобар ин зичии электронҳо дар мавқеи 3 зиёд мешавад. Дар ҳақиқат галогениронӣ, сулфуронӣ, атсилронӣ, алкиронии 1-тиаинденҳо ҳамеша ба ҳосилшавии се ҳосилаҳо оварда мерасонад. Агар қобилияти реаксионии яқум ҳолат

бо гурӯҳи донори электронӣ муҳофизат бошад ҷойивазкунӣ метавонад дар дигар ҳолат ба амал ояд.

Дар ҳолати 2,3-дучойивазшавии-1-тиаинденҳо, ба реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ атоми гидрогени дар ҳалқаи ароматӣ буда дучор мешавад. Алкилиронии 1-тиаинден нокифоя омӯхта шудааст. Дар адабиёт дар бораи алкилиронии гомологҳои он, инчунин дар бораи алкилиронии 1-тиаинденҳо маълумот мавҷуд нест. Қамъовариҳои чунин маълумот аз он сабаб ҷолиб аст, ки алкил-1-тиаинденҳо ва 1-тиаинденҳо моделҳои синтетикӣ барои муайян кардани 1-тиаинденҳо ва 1-тиаинденҳои пайдоишашон аз нефт мебошанд.

Ҳангоми баррасии маводи нашршуда оид ба алкилиронии 1-тиаинденҳо маълум мешавад, ки муаллифон дар асосноккунии самти пайдоиши гурӯҳи алкилӣ номувофиқанд.

Ҳамин тариқ, Биддел ва ҳамкоронаш [15] таъсири мутақобилаи 1-тиаинденро бо хлориди изопропил, изопропанол ва пропен дар иштироки катализаторҳои кислотагӣ дар шароитҳои гуногун омӯхта, нишон доданд, ки дар натиҷаи реаксия омехтаи 2 ва 3 ҳосилаҳои -изопропил-1-тиаинденҳо ҳосил мешавад, ки дар он 2-изомер бартарӣ дорад.

Дар дигар қор гуфта мешавад, ки алкилирони бо изобутен, 1-пентен ва 1-гексен дар ҳузури кислотаи сулфати 80% дар ҳарорати 38°C танҳо ба 3-алкил-1-тиаинденҳо оварда мерасонад [16].

Ҳангоми алкилирони 1-тиаинден бо изобутен дар иштироки  $H_3PO_4$ -и 100% дар 125°C, 3-тертбутил-1-тиаинден ҳосил мешавад соҳти пайвастаро бо роҳи синтези такрори муқаррар кардааст.

Дар қори [17] ҳосилкунии 3-третамил-1-тиаинден тавассути алкилирони 1-тиаинден терт спирти амилӣ дар иштироки хлориди қалъагӣ дар муҳити дисулфиди қарбон оварда шудааст.

Ба ҳамаи ин нигоҳ накарда таҳқиқотҳои Купер, ки ҳангоми алкилиронии 1-тиаинден бо изобутин дар иштироки кислотаи полифосфорӣ омехтаи 2-тертбутил- (22%) ва 3-тертбутил-1-тиаинденҳо бо баромади (71%) муқарар намудааст, диққати моро ҷалб намуд. Алкилиронӣ бо таъсири терт-бутанол бо иштироки кислотаи  $H_2SO_4$  – и концентронида инчунин ба омехтаи 2-трет бутил (6%) ва 3-третбутил-1-тиаинденҳо (89%) оварда мерасонад [18].

Чунон ки дида мешавад, танҳо рафтори ҳуди 1-тиаинден омӯхта шудааст, ки ин ба мо имкон намедихад, маълумот оид ба қобилияти реаксионии сохти 1-тиаинден умуман дар реаксияи алкилирони ягон хулосабарорӣ кунем.

Дар ин ҷо қайд кардан бамаврид аст, ки дар иштироки кислотаҳои Люис, ба монанди хлориди калъа, сулфидҳои ҳалқагӣ ҳангоми таъсир кардан бо аксепторҳои ионҳои гидрид — трифенилхлорметан, трифенилметилборофторид, хлоранил дегидрогенонӣ ва изомерикунонӣ мешаванд.

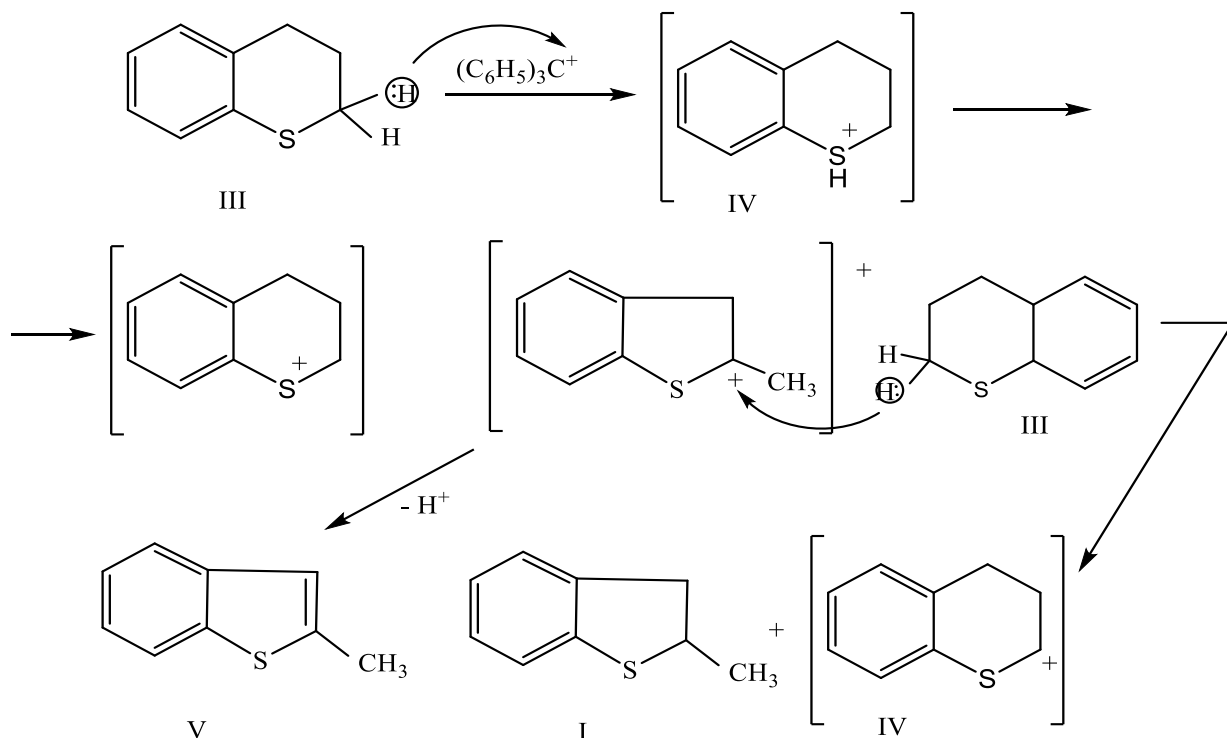
Викторова ва дигарон [19] имкони табдил додани ин намуди 2-метил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенро нишон доданд.

Дар иштироки хлориди калъагӣ бо трифенилхлорметан дар бензол ё нитрометан дар ҳарорати 60-100°C 2-метил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофен дар 2-метилбензо[ $\beta$ ]тиофен бо баромади 87% дегидрогенӣ карда мешавад. Тиохроман ва тиасиклогексан дар чунин шароит, бо фишурдани ҳалқаи гетеросиклӣ (то 2-метил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофен бо баромади 7-11%) ва дегидрогенонии он (то 2-метилбензо[ $\beta$ ]тиофен бо баромади 6—13 % тиасиклогексан то 2-метилтиофен бо ҳосилнокии 31 % гузашт. Дар ин маврид таносуби эквимолекулии сулфид – трифенилхлорметан – хлориди калъагӣ 1:1:1 аст. Барои ин мубодилотҳо

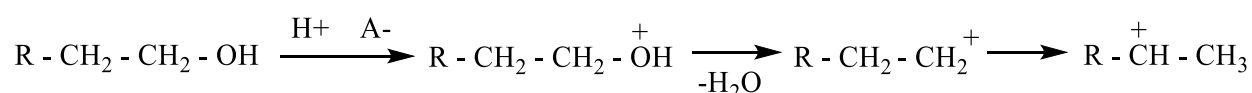


чунин нақшаеро пешниҳод карданд, ки ҷудокунии иони гидрид аз мавқеи 2-ро дар бар мегирад.

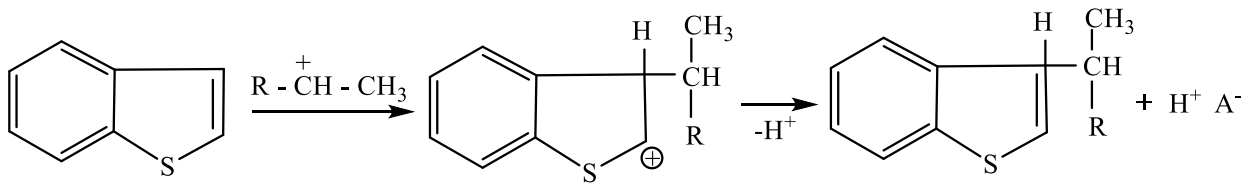
Нақшаи реаксияи 13



Гарчанде дар адабиёт оид ба омӯзиши механизми реаксияи алкилиронии 1-тиаинден ягон маълумоте нашр нашудааст, вале тахмин кардан мумкин аст, ки он дар иштироки кислотаҳо ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  ва ғайра) ба таври зерин ба амал меояд: протони катализатор ба гурӯҳи гидроксيلي спирт ва ҷудокунии об иони карбонийро ба вучуд меорад. Баъд аз ин, ба иони дуомаи устувортар гурӯҳбандӣ мешавад. Механизми реаксияи он чунин аст:



Сипас ин ион аз рӯи механизми электрофилии боҳамтаъсиркунӣ ба 1-тиаинден таъсир мерасонад.



#### 1.4. Атсилиронии 1-тиаинденҳо ва 1-тиаинданҳо

Дар аввалин таҳқиқоти реаксияи атсилиронии 1-тиаинден тибқи Фридел Крафтс нишон дода шудааст, ки гурӯҳи атсил ба мавқеъҳои 2 ва 3 (асосан мавқеи 3) дохил мешавад [20].

Ин самти ивазшавиро баъдан бо атсилиронии 1-тиаинден бо хлоридҳои гуногун ва ангидридҳои кислотаҳо тасдиқ карда шудааст.

Боҳамтаъсиркунии 1-тиаинден ва хлориди атсетил дар иштироки  $\text{SnCl}_4$  дар  $0-15^\circ\text{C}$  аз ҷониби Роер ва ҳамкоронаш омӯхта шудааст [21].

Муқаррар карда шудааст, ки дар омехтаи атсил ҳосилаҳо (баромади умумӣ 70%), ҳиссаи 3-атсил-1-тиаинден 85% ва 2-изомер 15%-ро ташкил медиҳад.

Ҳосилшавии омехтаи 2 ва 3-изомерҳо дар таносубҳои гуногун хангоми атсилиронии 1-тиаинден бо хлориди анизоил дар иштироки  $\text{ZnCl}_2$  ва  $\text{SnCl}_4$  дар маҳлули хлороформ ва бензол, хлориди атсетил ва эфирҳои хлорангидридҳои кислотаҳо дар дисулфиди карбон дар иштироки хлориди алюминий мушоҳида карда шуд.

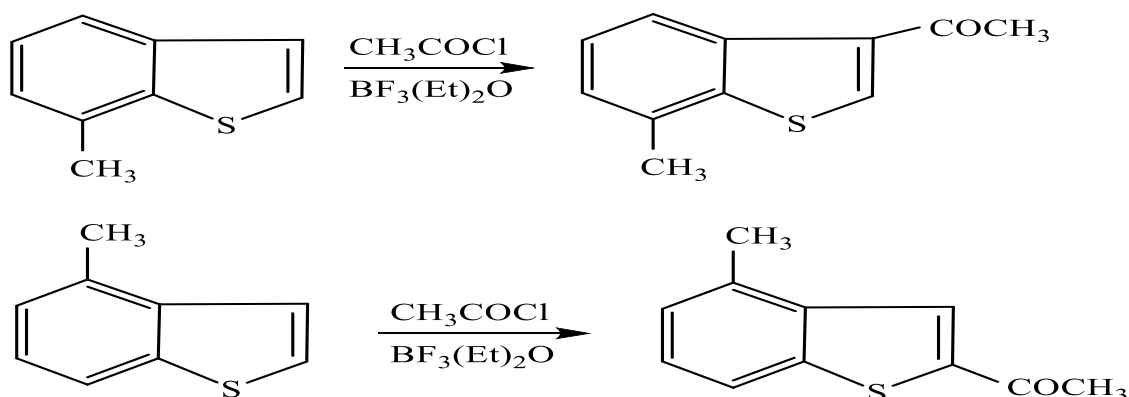
Як қатор корҳо ба атсилиронии алкил-1-тиаинденҳо бахшида шудаанд. Аз ҳама диққатҷалбкунандатар таҳқиқотҳое мебошанд, ки олимони Япония таҳти роҳбарии Матсуки Ясуо гузаронидааст [22].

Онҳо, аз ҷумла, нишон доданд, ки вобаста ба ҷойгиршавии гурӯҳи метил, атсилиронии гомологҳои 1-тиаинден бо ангидриди сирко ба

ҳосилшавии омехтаи изомерҳои атсилҳосилаҳои гуногун оварда мерасонад.

Ҳамин тариқ, дар иштироки гурӯҳи алкилӣ дар мавқеи 5 ё 7 ҷойивазкунӣ 1-тиаинден дар мавқеъҳои 2 ва 3 ба амал меояд, аммо изомери 3 бартарӣ дорад. Агар атсилронии 4- ё 6-тиаинденҳо пайдо шавад, дар омехта бештар аз 2-изомер мушоҳида карда мешавад.

Нақшаи реаксияи 15



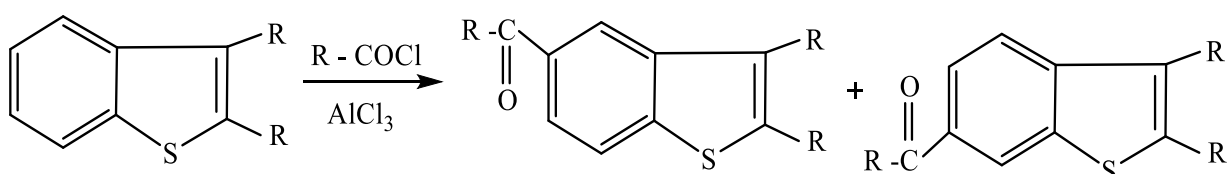
Атсилронии 2- ва 3-метил-1-тиаинденҳо доим ба ҷойҳои холии ҳалқаи тиофенӣ равона карда мешавад. Ин ба 2,5-, 3,5- ва 3,7-диметил-1-тиаинденҳо дахл дорад, чунон ки худи муаллифон муқаррар кардаанд, ҷойивазшавӣ дар мавқеъҳои озоди ҳалқаи гетеросиклӣ низ ба амал меояд [23].

Баъдан, таҳқиқотҳои сершумор як самти шабеҳи атсилрониро дар катори оддитарин гомологҳои 1-тиаинден тасдиқ карданд [24, 25, 26].

Роер ва дигарон атсилронии алкил ва арил-1-тиаинденҳоро (2- ва 3-этил-, 2-анизил-, 2-бензил-1-тиаинденҳо) дар бензол, дисулфиди карбон (сероуглерод) ва хлороформ дар иштироки  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , гузарониданд. Онҳо 3-атсил-2-алкил (арил)- ва 2-атсил-3-алкил-1-тиаинденҳоро ҷудо ва муайян карданд.

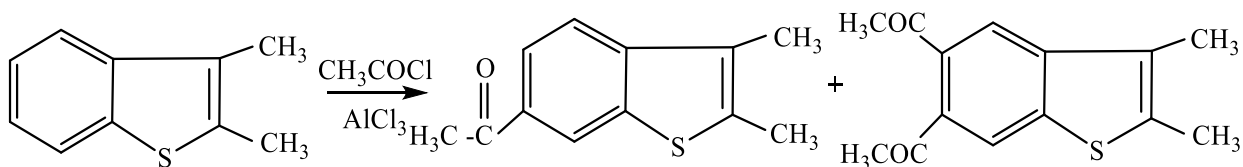
Муаллифон бояд қайд кунанд, ки 3-атсил-1-тиаинден дар шароити зикршуда, эҳтимолан бо сабабҳои стерикӣ, ба атсилерони дода намешавад. Табиист, ки омӯзиши рафтори 2,3 - дучойивазкунии 1-тиаинденҳо дар реаксияҳои атсилеронии тавачҷӯҳи махсус дошт. Таҳқиқотҳои аввал нишон доданд, ки 1-тиаинденҳо, ба монанди 2,3-диметил, 2,3-диэтил ва 2-этил-3-метил асосан бо ташаккули 6-кетонҳо бо омехтаи хурди 5-изомери атсилеронида карда мешаванд.

Нақшаи реаксияи 16



Ғайр аз он, Конян бо кормандонаш ягона ҳолатеро тасвир кардааст, ки ҳангоми атсилеронии дарозмуддати 2,3-диметил-1-тиаинден бо атсетили хлорӣ дар дисулфиди карбон дар иштироки  $AlCl_3$ , муаллифон дар баробари маҳсули моноатсилеронии 5,6-диатсил-2,3-диметил-1-тиаинденро бо баромади 15% ба даст оварданд [27].

Нақшаи реаксияи 17

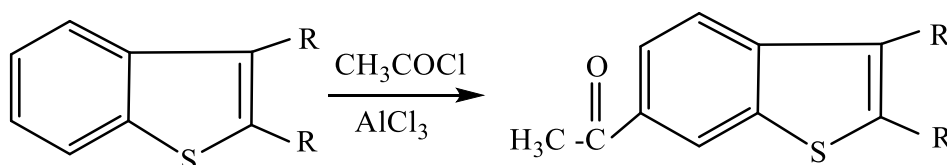


Танҳо дар ҳолати 6 2,3,5-, 2,3,4-ва 2,3,7-триметил-1-тиаинденҳо атсилерони карда мешаванд, вақте ки мавқеи 6 ишғол карда мешавад, ба монанди 2,3,6-триметил ва 2,3,6-триэтил-1-тиаинденҳо, гурӯҳи атсетилӣ дар ҳолати 5 иваз карда мешавад. Ба ҳамин монанд, дар реаксияҳои атсилеронии ҳаммонандҳои ҷойивазшавии гомологҳои 1-тиаиндени рафтор мекунанд. Бо мақсади муайян кунии таъсири ҷойгузинҳои дар

системаи ҷонишинҳои 1-тиаиндени сифати гуногун ба самти ҳамлаи электрофилӣ, атсилронӣ як қатор ҳосилаҳои 1-тиаинден низ ба атсилронӣ дучор шуданд [28].

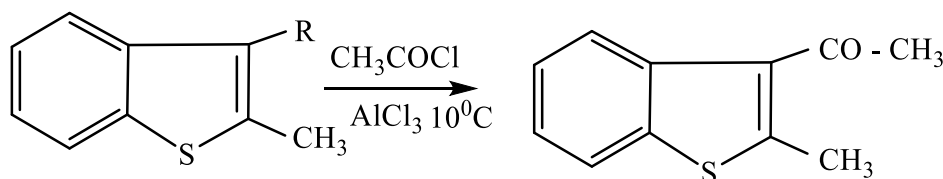
Ҳамин тавр, бо роҳи атсилронии 5-бром, 5-хлоро- ва 4,5,6,7-тетрафтор-1-тиаинденҳо, асосан 3-атсил ҳосилаҳо ҳосил карда шудаанд. Матсуки Ясуо ва ҳамкоронаш муайян карданд, ки 2,3-дибромо-1-тиаинден бо атсетилхлориди нитробензол бо иштироки  $\text{AlCl}_3$  дар  $0^\circ\text{C}$  бо ҳосилшавии 6-кетонро таъсири мутақобила мерасонад [29].

Нақшаи реаксияи 18



Он инчунин маҳсули асосии (94%) атсилронии 3-бromo-2-метил-1-тиаинден дар  $0^\circ\text{C}$  мебошад. Баландшавии ҳарорати реаксия то  $10^\circ\text{C}$  ба ҷойивазкунии атоми бром гурӯҳи атсилӣ ва ҳосилшавӣ бо баромади 80% 3-атсетил-2-метил-1-тиаинден оварда мерасонад.

Нақшаи реаксияи 19

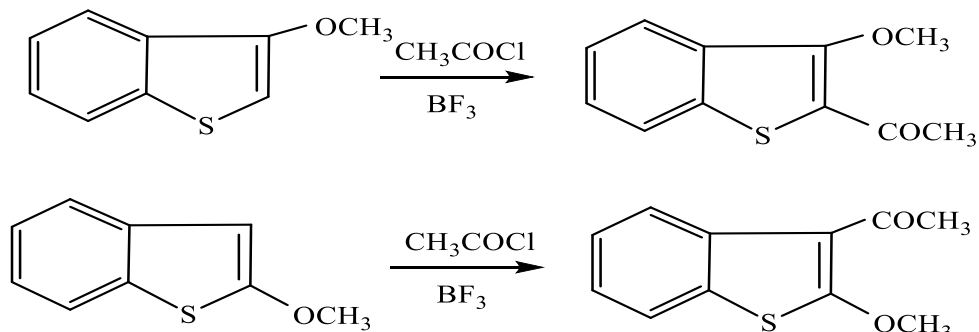


Муалифон инчунин нишон доданд, ки 2-бром-3-метил-1-тиаинден дар  $0^\circ\text{C}$  атсилронии карда намешавад ва ҳангоми  $25^\circ\text{C}$  омехтаи 6-атсетил-(67%), 4-атсетил-(10%) ва 2-атсетил-3-метил-1-тиаинденҳоро (23%) ҳосил мекунад.

Раванди кор бо омӯзиши атсилронии эфирҳои сода ва муракаби 1-тиаинденҳо бахшида шудааст. Ҳамин тариқ атсетилронии 2-, 3-

метокси-1-тиаинденҳо дар иштироки сефториди бор чунон, ки маълум шуд дар ҳолати озоди ҳалқаи тиофенӣ мегузарад.

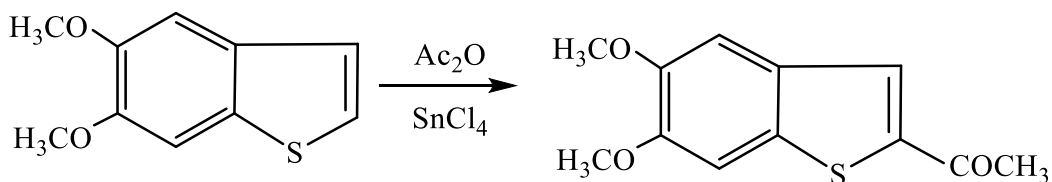
#### Нақшаи реаксияи 20

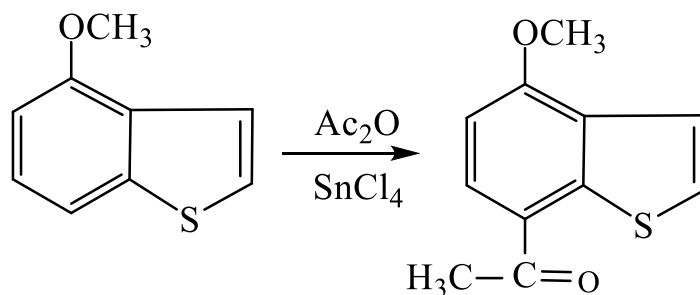


Агар ин реаксия дар иштироки хлориди алюминий сурат гирад, онгоҳ диметилронии гурӯҳи метокси мушоҳида мешавад. Дар чунин шароит кушиши атсилронии 3-бром-2-метокси-1-тиаинден бо ташаккули маводи асосан полимерӣ ва миқдори ками 3-атсетил-2-метокси-1-тиаинден ба анҷом расид ва аз 2-бром-3-метокси-1-тиаинден тиоинден ба даст оварда шуд.

Бо атсилронии 5,6-диметокси-, 6-метокси-, 6-этокси-1-тиаинденҳо, Канян ва дигарон дарёфтанд, ки ивазкунӣ дар мавқеи 2 ба амал меояд. Аммо, гурӯҳи метоксӣ, ки дар атоми карбони 4 ҷойгир аст, гурӯҳи атсетилро ба мавқеи 7 равона мекунад. Аммо агар мавқеи 7 банд бошад, реаксия танҳо дар мавқеи 2 мегузарад [30].

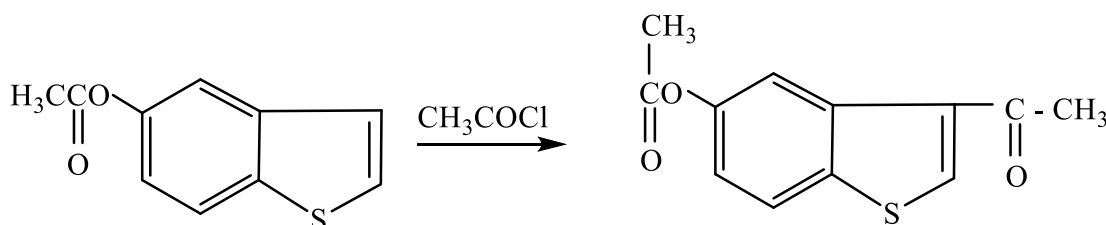
#### Нақшаи реаксияи 21





Дар қор Қанян атилиронии 5-атсетокси-1-тиаинденро тавсиф мекунад ва нишон медиҳад, ки реаксия ба 3-атсетил-5-атсетокси-1-тиаинден оварда мерасонад.

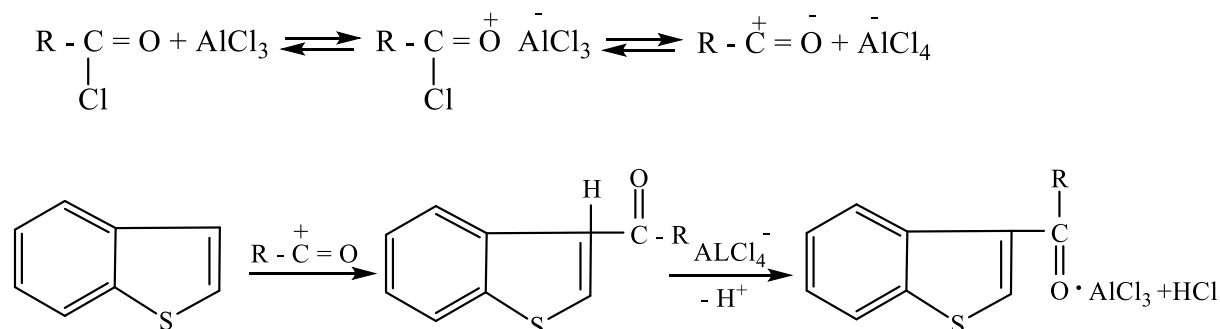
### Нақшаи реаксияи 22



Маълумоти дар боло зикршуда оид ба атилиронии 1-тиаинден ва гомологҳои он ва баъзе аз ҳосилаҳои он нишон медиҳанд, ки реаксияро дар раванди 1-тиаинден нисбатан омӯхташуда ҳисоб кардан мумкин аст, гарчанде ки аз адабиёт оид ба атилиронии пайвастаҳои мавриди назар бо кислотаҳои карбонӣ маълумоте мавҷуд нест.

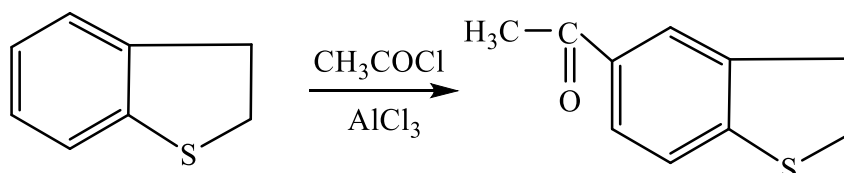
Механизми реаксияи атилиронӣ 1-тиаинденҳо дар чунин шакл овардан мумкин аст:

### Нақшаи реаксияи 23



Дар мавриди ацелирони 1-тиаинданҳо бошад, пеш аз оғози таҳқиқоти мо танҳо 5-ацетил-1-тиаиндан тавсиф карда шуда буд, ки бо роҳи ацелирони 1-тиаиндан бо хлориди ацетил дар тетраҳлорэтан дар ҳузури  $AlCl_3$  бо баромади 33% ба даст омадааст [31].

Нақшаи реаксияи 24



### 1.5. Ҷудокунии пайвастаҳои сулфурорганикии таркиби нефт

Дар марҳилаи нави тарақиёти химияи нефт дар бораи зарурати роҳҳои оптимизатсиякунонӣ ва усулҳои коркарди дубораи нефт, истифодабарии комплекси ва бепартовии он масъала ба миён меояд.

Дар қорҳои оид ба ҷудокунии ва тақсимоткунии таҳқиқоти таркиб ва сохти сульфидҳо ва тиофенҳо ва гомологҳои онҳо аз дистиллятҳои нефтӣ ҷудо карда шудаанд.

Бояд қайд кард, ки барои таҳқиқоти даҳ солаи охир равиши комплексӣ ба омӯзиши таркиб ва хусусии нефтҳои дорой пайвастаҳои органикии сулфурдор (ПОС), кушиши омӯзиши сохти онҳо дар ҳама қисматҳои дистиллятҳои нефт ва инчунин вусъат додани самти истифодаи амалии онҳоро нишон медиҳад.

Дар қори таҳқиқотчиён ба сульфидҳои фраксияҳои миёна диққати махсус дода шудааст [32].

Ин, аввалан, ба дурнамои истифодаи саноатии онҳо дар соҳаҳои гуногун вобаста аст, дуном нефтҳои баландсулфур танҳо барои истеҳсоли битуми аълосифат истифода мешаванд ва фраксияҳои васеи нефт (то  $320^{\circ}C$ ) партовҳои саноатӣ ба ҳисоб меравад. Бо мақсади омӯзиши таркиби табиат дарёфт намудани ҳамаи роҳҳои истифодабарии



пайвастаҳои сулфурдори таркиби нефт дар хочагии халқ, усулҳои физикӣ-химиявӣ истихроҷи онҳо дар нефт ва маҳсулоти нефтӣ истифода бурда мешавад.

Усулҳои химиявӣ ба монанди комплексҳосилшавии пайвастаҳои сулфурдор бо намакҳои металлҳои вазнин (атсетати симоб, тетраҳлорид) ва таъсири оксидкунандаҳо ( $H_2O_2$ ,  $HNO_3$ ,  $KMnO_4$  ва ғайра) дохил мешаванд. Ба усулҳои физикӣ экстраксия бо ҳалкунандаҳои селективӣ, ҷудокунии хроматографӣ дар адсорбентҳоро дар бар мегирад. Бояд қайд кард, ки танҳо якчанд усули ҷудокунии компонентҳои ғайрикарбогидридӣ аз фраксияҳои миёнаи сабуки нефт ба комплексҳосилкуни асос карда шудааст:

А) Ҷудокунии сулфидҳои пастмолекулярӣ бо маҳлулҳои обӣ ва обӣ-спирти намакҳои симоб (II) (сулема ва атсетат) аз дистиллятҳои шафофи бензин-лигроинии нефт. Аммо дар ин ҳолат бояд қайд кард, ки ҳангоми таъсири сулемаи дорои радикали сеюмаи сулфидҳо бо ҳосилшавии галогеналкилҳо ва меркурхлоридҳои меркапид метавонад қанда шаванд. Дар мавриди атсетати оксиди симоб ба сифати комплексҳосилкунанда бошад, ҳангоми коркарди фраксияи  $205-340^{\circ}C$  бо ин намак ҷудокунии пайвастаҳои сулфур танҳо 14 %-ро ташкил дод.

В) Ҷудокунии сулфидҳои пастмолекулавӣ бо маҳлули оби нитрати нуқра.

Аз ҷониби муаллифон [33] нитрати нуқраро барои ҳосилкунии сулфидҳои тоза аз концентратҳои сулфурдор ва фарқияти онҳо истифода бурданд.

Бо назардошти арзиши баланди  $AgNO_3$  ва интиҳоби ками он нисбат ба ПОС ва нитрати нуқра ба сифати реагент барои истифодаи васеъ дар раванди ҷудокунии ПОС ва аз онҳо тозакунии маҳсулоти

нефтӣ қобили қабул нест. Аммо дар амалияҳои озмоиши  $\text{AgNO}_3$  истифодабарии худро ёфтааст.

Бори аввал қобилияти ба реаксияи комплексҳосилшавӣ  $\text{AlCl}_3$  бо компонентҳои сулфурдори нефтҳо дар қори [34] қайд карда шудааст. Ҳангоми коркарди фраксияҳои бензинии нефт  $\text{AlCl}_3$ , пайвастаҳои сулфурдор қариб пурра дар шакли гудрони вазнини моеъ чудо мешаванд.

Қобилияти бо ҳамтаъсиркунии галогенидҳои алюминий бо пайвастаҳои сулфур дар солҳои охир дар як қатор корҳо муфассалтар омӯхта шудаанд [35].

Дар баробари миқдори зиёди пайвастаҳои сулфурдор дар концентрат, пайвастаҳои оксигендор ва қисман карбогидридҳои ароматӣ чудо мешаванд.

Дар таҳқиқоти амалии ҷудокунии компонентҳои сулфурдор бояд дар шароити сабук гузаронида шавад, чун ки галогенидҳои алюминий қобилияти катализкунии реаксияҳои изомеризатсия (изомерикунонӣ) ва диспропорционалиро (номуносибкунӣ) доранд, ғайр аз ин намакҳои алюминий ба таври нокифоя комплексҳосилкунандаанд, чун ки онҳо бо дигар пайвастаҳои гетероатомии дорои нитроген ва оксиген ба таври ғайр ба реаксия мераванд.

Аз қадим дар саноати нефт бо мақсади беҳтаршавии сифати сӯзишвории фраксияҳо кислотаи сулфат барои нест кардани пайвастаҳои сулфурдор истифода бурда мешавад.

Чертков бо ҳамкоронаш [36] барои ҷудокунии пайвастаҳои сулфурдор аз фраксияҳои (150-350°C) нефти қони Арлан ба сифати экстраген кислотаи сулфати бо концентратсияҳои гуногунро истифода мебаранд. Раванд дар ду зина мегузарад, аввал бо кислотаи сулфати 86% баъд 91% .

Дар баробари ин фраксияи сузишворӣ бо сулфурнокии кам ва экстрактҳои зинаи I ва II пайвастаҳои сулфурдор бо миқдори умумии сулфур 9,3-13% ба даст оварда шуд. Дар концентратҳои сулфурнокӣ 85-87% сулфур дар намуди сулфидҳо мебошанд.

Дар корҳои минбаъда [37] муалифон сулфидҳои бо кислотаи сульфати 86% (сулфидҳои хом) гирифташударо се маротиба бо кислотаи 72%, 78%, 84%-и сульфат коркард намуда, фраксияҳои сулфиди тозагии 93,2% - 99,7%-ро ба даст оварданд. Вобаста ба концентратсияи кислотаи сульфат ҷудокунии интихобии сулфидҳои таркиби химиявии якхела ба амал меояд.

Галпери, Караулова [38] оксидшавии нави сулфидҳоро кор карда баромад, ки тайёркунии пешакии концентратҳои сулфурароматӣ ва истифодаи ҳалқунандаи нисбатан гаронбаҳои кислотаи сиркоро талаб намекунад. Шароити интихоб кардаи онҳо оксидкунии сулфидҳо, бевосита дар дистиллятҳои нефт, гузашти марҳилаи меҳнатталаби пайвастаҳои сулфурдор мебошад, усулҳои қулай ва осон, ҷудокунии сулфоксидҳо аз дистиллятҳои оксидшударо кор карда баромаданд. Онҳо усулҳои ҷудокунии сулфоксидҳоро дар шакли перхлоратҳо аз фраксияҳои оксидшудаи нефт бо истифодаи кислотаи 42% перхлорӣ ва дар шакли сульфатҳо аз фраксияҳои оксидшудаи нефти бо истифодаи кислотаи сульфати 60-62% кор карда баромаданд [39].

Бо усули «перхлорат» ҳосилкунии сулфоксидҳо зуд ва хеле пурра (то 80%) оксидшавии сулфидҳои фраксияҳои миёнаи рағанҳои сулфур бо пероксиди гидроген ба даст меояд, дар ҳоле ки ҷудошавии сулфоксидҳо дар ҳамон марҳилаи оксидшавӣ худ аз худ ба амал меояд.

Бо ин ҳама бартарихҳои усули перхлоратии ҳосилкунии сулфоксидҳо аз дистиллятҳои нефтӣ монеаҳои ҷиддӣ барои истифодабарии саноатӣ мавҷуд аст. Пеш аз ҳама, мо бояд арзиши

нисбатан баланди кислотаи перхлориро қайд кунем ва зарурати чораҳои беҳатариро ҳангоми кор бо кислотаи перхлорид ва перхлоратҳо андешем.

Дар робита ба ин, муаллифони кори [40-41] усулҳои оксидшавӣ ва ҷудокунии сулфоксидҳоро аз дистиллятҳои оксидшуда, ки дар онҳо кислотаи перхлорӣ бо реактиви беҳатар иваз карда мешавад, ҷустуҷӯ карданд. Бо ин мақсад онҳо имконияти бо ёрии кислотаи сулфат ҳосил кардани сулфоксидро санҷида баромаданд. Дар усули кислотаи сулфатӣ барои ҳосил кардани сулфоксидҳо намунаи фраксияи васеъ дар реактори шишагӣ бо пероксиди гидроген бо илова кардани  $H_2SO_4$  0,4% омехтаи реаксия ва 0,2% эмулгатор омехта карда мешавад. Дар ин маврид дар давоми 1,5-2 соат оксидшавӣ бо усули эмулсияи перхлоратӣ қариб ҳамон дараҷаи конверсия (50-80%) ба амал меояд, ки сулфоксидҳои ҳосилшуда дар дистилляти оксидшуда боқи мемонанд, ки аз он ҷо бо роҳи экстраксия бо кислотаи сулфати 60-62 %-а гирифта мешавад.

Усули кислотаи сулфат барои ҳосил кардани сулфоксидҳо нисбат ба усули перхлорат дарозтар аст, зеро ин раванд ду марҳиларо дар бар мегирад, ки ҳар кадоми онҳо назар ба як марҳилаи раванд бо кислотаи перхлорӣ вақти зиёдтарро талаб мекунад. Аммо арзиши пасти кислотаи сулфат ва беҳатарии кор бо он имкон медиҳад, ки усули кислотаи сулфат барои ҳосил кардани сулфоксидҳо барои кор дар корхонаҳои саноатии оптималӣ тавсия карда шавад [42-43].

Гарчанде ки дастрасии гомологҳои 1-тиаинден (бензо[β]тиофен) ва 2,3-дигидроҳосилаҳои онҳо, ки радикалҳои карбогидриди дарози (C4 ва зиёда аз он) доранд, мушкил аст, синтези онҳо бо усулҳои мавҷуда хеле душвор мебошад.

Бо вучуди ин, чунин ҳосилаҳои 1-тиаинден (бензо[β]тиофен) ва 2,3-дигидроҳосилаҳои он на танҳо ҳамчун ҷузъи пайвастаҳои сулфурдори табиӣ, балки ҳамчун объектҳои омӯзиши қатори қобилияти реаксионии

чолиб қарор доранд. Барои дарёфти алкил-1-тиаинденҳо (бензо[β]тиофенҳо) ва 1-тиаинданҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо), ки занҷири паҳлӯии онҳо аз чор ё зиёда атоми карбон иборат аст, мо метавонем алкилиронӣ ва атсилоронӣ дар системаи бисиклии нишондодашуда ва гомологҳои поёнии онро истифода барем.

Бояд қайд кард, ки ин реаксия барои системаи баррасишаванда дар адабиёт тақрибан тасвир нашудааст. Омӯзиши табиати химиявии пайвастаҳои органикии сулфурдор, ки моделҳои пайвастаҳои сулфурдори нефтро ташкил медиҳанд ва истифодаи реаксияҳои химиявии онҳо барои омӯзиш ва истифода бурдани ПОС-и нефт аҳамияти калон дорад. Бинобар ин омӯзиши ин реаксияҳо ва хосиятҳои онҳо бамаврид аст.

Усулҳои перспективи омӯзиши пайвастаҳои сулфурароматӣ усулҳои ҷудокунӣ бо истифода аз реаксияҳои комплексҳосилкунӣ ва сулфуронии мебошанд. Бо вучуди ин, то ҳол таҳқиқоти систематикӣ оид ба усулҳои ба сулфуронӣ асосёфта ва истифодаи ин реаксияҳо барои ҷудо кардан ва муайян кардани дигар хосиятҳои муфид вучуд надорад.

## Хулоса оид ба боби 1

Дар боби аввали кори диссертационӣ ба ҷустуҷӯи адабиёти илмӣ оид ба химияи 1-тиаинденҳо ва ҳосилаҳои 2,3-дигидроҳосилаҳо, бо роҳи сулфуронии боқимондаи пайвастаҳои сулфурорганикии фраксияҳои карбогидрогениро бо гидролизи минбаъдаи сулфоҳосилаҳо, концентратҳои пайвастаҳои сулфурдорро бо истифода аз усулҳои химиявӣ ҷудокунии пайвастаҳои сулфурдор таваҷҷуҳ дода шудааст.

Дар асоси маълумоти адабиёт оид ба чунин реаксияҳои ивазкунии электрофилӣ, ба монанди алкилиронӣ ва атсилиронии 1-тиаинденҳо ва ҳосилаҳои 2,3-дигидроҳосилаҳо, метавон гуфт, ки ин реаксияҳо ба қадри кофӣ омӯхта нашудаанд, ба шарте ки атсилиронии 1-тиаинденҳо ва алкилиронии худӣ 1-тиаинден ба назар гирифта мешаванд. Дар чунин ҳолат, ба ақидаи мо, пеш аз ҳама, бо дастрас набудани объектҳои ибтидоии таҳқиқоти алкилонидашудаи 1-тиаинденҳо, 1-тиаинданҳо ва гомологҳои он, сипас бо таркиби комплекси маҳсулоте, ки дар вақти алкилиронии ин пайвастаҳои сулфурдори гетеросиклҳо дар иштироки катализаторҳо ба монанди кислотаҳои Люис ба вуҷуд меоянд, шарҳ дода мешавад.

Таҳқиқоти минбаъда нишон дод, ки бо ин усулҳо комилан сулфидҳоро ҳосил кардан мумкин аст. Истифодаи кислотаи сулфати 86-91% амалан равандҳои сулфуронӣ, оксидшавӣ, фишурдани пайвастаҳои сулфурорганикӣ ва карбогидрогенҳоро бар тараф намуд.

Ба мо муяссар гашт, ки пайвастаҳои сулфурорганикии мустаҳками аз фраксияҳо бо кислотаи сулфати 86-91% гирифта нашавандаро ҷудо ва тавсиф диҳем.

Барои ин фраксияҳои 150-325<sup>0</sup>С, аз сулфидҳо тоза карда шуда пай дар пай бо кислотаи сулфати 92-93% бо мақсади сулфуронии пайвастаҳои сулфурорганикии дар об ҳал нашаванда бо кислотаи

сулфати (86-91%)-а коркард карда мешавад. Баъди коркарди фраксияҳо бо кислотаи сулфати 92-93% сулфурноки дар дар фраксия аз 0,5 то 0,29% кам шуд. Қисми асосии пайвастаҳои сулфурорганикии ҳосилшуда дар маҳлули кислотаи сулфат дар намуди сулфоҳосилаҳо ҷой шудаанд. Баъдан омехтаи кислотаи сулфатро то ҳосилшавии 25% об илова карда гарм карда шуд. Дар ҳолати 100-110°C тақсими гидролитикии сулфоҳосилаҳо мегузарад.

Ҳаминтавр ба мо муясар гашт, ки бо роҳи сулфуронии боқимондаи пайвастаҳои сулфурорганикии фраксияҳои карбогидрогенӣ кислотаи сулфати 92-93%-аро бо гидролизи минбаъдаи сулфоҳосилаҳо концентратҳои пайвастаҳои сулфурдорро ҳосил кард.

Аз усулҳои химиявии ҷудо кунии пайвастаҳои сулфурдор, махсусан дар замони ҳозира, бештар усули оксидкунӣ бо оксидкунандаҳои гуногун истифода мешавад.

Барои ҷамъбасти баррасии адабиёт, бояд таъкид кард, ки омӯзиши пайвастаҳои органикии сулфурдор аз қабилӣ онҳое, ки дар нефт мавҷуданд, танҳо бо он маҳдуд намешавад, ки онҳо ҳамчун маҳсулоти асосӣ ва мобайнӣ дар синтези якчанд моддаҳо хизмат мекунанд. Онҳо инчунин дар саноати нефт ба сифати реагентҳои ҷудокунии нефту газ, баландбардории гузаронандагии минтақаи ташакули қабри ҷоҳ ва инчунин ва ҳаргуна душвориҳои ҳангоми истифодабарии ҷоҳро баргараф мекунад.

## БОБИ II. ҚИСМИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛӢ (ТАҶРИБАВӢ)

### 2.1. Техникаи таҷрибавӣ, маҳлулҳо ва реактивҳо

Спектрҳои ИС-и пайвастаҳои таҳқиқшаванда дар соҳаҳои 3600-400 см<sup>-1</sup> дар спектрофотометри УР-20 қайд карда шуд. Намунаҳоро фишурда дар намуди ҳаб дар КВг омода карда шудаанд. Намунаҳои моеъро дар намуди тунук қабат дар кюветаҳои ҷудошаванда гирифта шуд. Ғафсии қабат аз рӯи гузариши моддаи таҳқиқшаванда барои омӯзиши спектрҳои-ИС интихоб карда шуд.

Дар спектри массавӣ-МХ-1306 спектрҳои массавии пайвастаҳои синтетикӣ қайд карда шуданд.

Спектрҳои РМП дар асбоби «TESL А-487 С» бо суръати кории 80 МГХ, стандарти дохилии ГМДС, барои ҳалқунандаҳои ССl<sub>3</sub> ва ССl<sub>4</sub> гирифта шудааст. Хромотографияи тунукқабат барои муайян намудани тозагии ва пайвастаҳои синтезшавандаи индивидуалӣ (алоҳида) истифода мешавад. Таҳлил дар лавҳачаи «Silufol- 250» гузаронида шудааст.

Барои гузаронидани синтези моддаҳои ибтидоӣ чунин реагентҳо истифода шуданд: кислотаҳои хлорид ва бромид, кислотаи сулфат, кислотаи фосфат, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NaI, CO<sub>2</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, КОН.

Ҳамаи ҳалқунандаҳои органикӣ, ки дар раванди кор истифода шудаанд (гексан, эфирҳои мураккаби сулфурӣ ва петролеинӣ, ССl<sub>4</sub>, бензол, толуол, хлороформ, дихлорэтан, триэтиленгликол, хинолин ва ғайра), бо усулҳои дар адабиёт пешниҳодшуда тоза ва хушк карда шудаанд. Ба сифати реагентҳо, алкилонӣ спиртҳои бутилӣ, гексилӣ, октилӣ, детсилӣ ва бензилӣ, ва ба сифати реагентҳои атсилронӣ



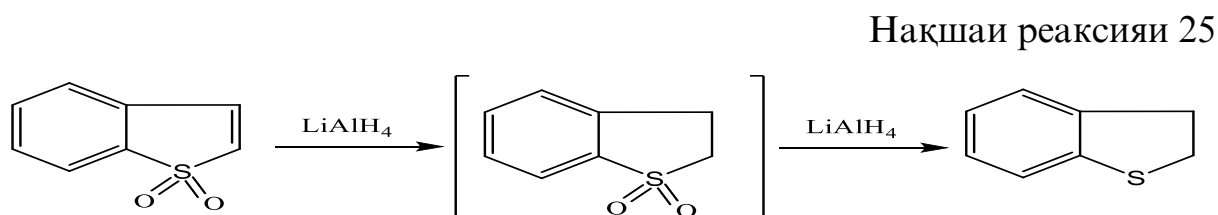
кислотаҳои сирко, пропионӣ, равғанӣ, валерианӣ ва фенилсирко истифода гардидаанд.

Барои омӯзиши реаксияҳои алкилиронӣ ва атсилронӣ чунин пайваستاҳои би сиклии сулфур органикӣ истифода шудаанд: 1-тиаинден (1), 2-метил-1-тиаинден (2), 3-этил-1-тиаинден (3), 2,3-диметил-1-тиаинден (4), 3-фенил-1-тиаинден (5), 1-тиандан (6), 2-метил-1-тиандан (7), 2,5-диметил-1-тиандан (8), 3-метил-1-тиандан (9), 1-тиохроман (10), 6-метил-1-тиохроман (11).

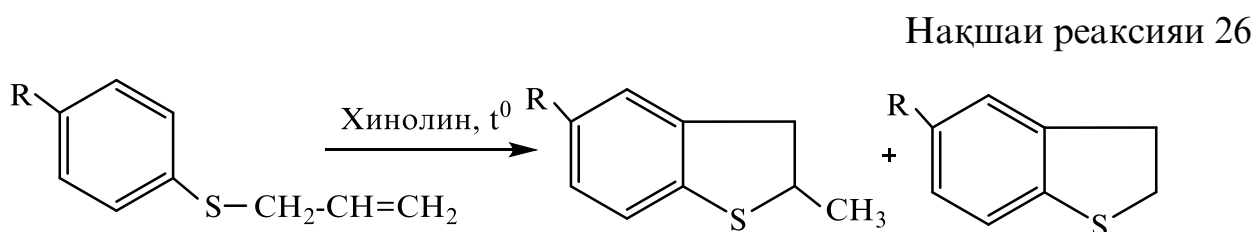
Барои ҷудонамудани пайваستاҳои сулфурорганикии таркиби нефт мақсад танҳо интихоби нефт набуда бал, ки фраксияҳои васеи то битумии нефтҳои баландсулфури Кичик-Бел, Акбаш-Адир (ҷануби Тоҷикистон) мебошад. Таҳлили васеи фраксияҳои нефт ва дистиллятҳо аз рӯи методикаи ба ҳамагон маълум гузаронида шуд. Барои ҳамаи фраксияҳо зичӣ, шикасти нури рушноӣ, миқдори умумии сулфур ва сулфидҳо, миқдори карбон ва гидроген муайян карда шуд. Миқдори карбон ва гидроген бо роҳи сузонидани намунаи модда дар ҷараёни оксиген, усули муайянкунии миқдори умумии сулфур бо усули Волинским пешниҳод карда шудааст. Сулфури сулфидӣ ва сулфоксидӣ бо усули титронидани потенциометрӣ муайян карда шуд. Таҳқиқоти пайваستاҳои хусусияти антикарозиони доштаре бо усули гравиметрӣ ва потенциометрӣ гузаронида шуд. Самаранокии таъсири композитҳо дар асоси кислотаҳои ва фраксияҳои то битумии таркиби нефт ва минтакаи ташаккули ҷох ва хосияти нефтивазкунандаи онҳо аз рӯи модели қабати гетерогенӣ аз рӯи методикаи дар кор навишта шуда гузаронида шуд.

## 2.2. Синтези моддаҳои ибтидоӣ

Синтези 1-тиаиндан аз рӯи нақшаи реаксияи 25 ҳосил карда шудааст.



Гомологҳои 1-тиаиндан 2-метил-, 2,5-диметил-тиаинденҳо ва 1-тиохроманҳо бо усули табдилоти минбаъда ҳосил карда шуд ( нақшаи реаксияи 26).



Ҳатман барои корҳои 1-тиаинденҳо, ҷойивазкуни дар ҳолати 2 ва 3, циклодегидрататсия мувофиқаткунандаи арилкетосулфидҳои синезшуда ва 2-алкил-1-тиаинденҳо мувофиқи реаксияи Пумерера аз 1-тиаинданҳои ибтидоӣ оварда шудааст [42].

Синтези моно- ва пайвастиҳои сулфурдори бисиклӣ, аз он ҷумла 2-пропилтиолан ва сулфонҳои онҳо, 4-амилтиан, 2-метил-1-тиагидридан аз маълумоти адабиёти ҳосил карда шудааст.

## 2.3. Атслиронии 1-тиаинданҳо бо кислотаҳои карбонӣ

5-атсетил-1-тиаиндан. Дар колбаи сегарданаи бо омехтакунаки механикӣ, қифи чакак ва хунуқкунаки баргарданда 2г  $P_2O_5$  ва 1мл  $H_3PO_4$  –и 85%-а илова намуда дар ҳаммоми равғанӣ то ҳарорати 105-115°C гарм карда шуд. Ба омехта ҳангоми якҷоякунии бошидат ва ҳамон ҳарорат 2,15 г тиаиндан дар 1г кислотаи сирко илова карда шуд. Омехтаи

реаксиониро бо шидат дар ҳарорати 115<sup>0</sup>C то ҳосилшавии массаи ғафс омехта карда шуд. Дар охири реаксияи дар коллба буда боз 200мл об илова намуда эфир ҳосил карда шуд.

Экстрактро бо NaOH-и 20%-а баъдан бо об то муҳити нейтралӣ шуста ва бо сулфати калсийшудаи магний хушк карда шуд. Пас аз тоза кардани боқимондаи ҳалкунандаро бугронии вакумӣ карда шуд. Бо ин восита 5-пропионил-1-тиаиндан аз 1-тиаиндан ва кислотаи пропионат (78), 5-атсетил-2-метил-1-тиаиндан аз 2-метил-1-тиаиндан ва кислотаи сирко (79), 5 -пропионил-2-метил-1-тиаиндан аз 2-метил-1-тиаиндан ва кислотаи пропионат (80), 6-атсетил-2,5-диметил-1-тиаиндан аз 1-тиохроман ва ангидриди пропионат (81), 7-атсетил-6-метил-1-тиохроман аз 6-метил-1-тиохроман ва ангидриди сирко (82), 7-пропионил-6-метил-1-тиохроман аз 6-метил-1-тиохроман ва ангидриди пропионат (83), 7-суксинил-6-метил-1-тиохроман аз 6-метил-1-тиохроман ва ангидриди янтарӣ (84) ҳосил карда шуданд.

Баромад ва собитаҳои физикӣ-химиявӣ пайвастаҳои синтезшудаи таҳлили элементӣ додашуда ва спектри РМП пайвастаҳои синтезшуда дар ҷадвали 22 оварда шудааст.

#### **2.4. Атситилиронии ангидридҳои кислотаи 1-тиохроманӣ**

6-атсетил-1-тиохроман (85). Реаксия ба монанди атситилиронии ангидриди кислотаҳои 1-тиаинданҳо гузаронида шудааст. Дар ин шароит бо 1-тиохроман ва 6-метил-1-тиохроман атситилиронӣ карда шуд. Ҳамчун агентҳои атсилшаванда кислотаҳои сирко, пропионӣ ангидриди кислотаи янтар истифода шуданд. Бо ин восита 6-атсетил-1-тиохроман (86) ва 1-тиохроман ва ангидриди атсетат 6-пропионил-1-тиохроман (87) ҳосил карда шуд, таҳлили спектрии РМП-и пайвастаҳои синтезшуда дар ҷадвали 23 оварда шудааст.

## 2.5. Синтези β-аминокетонҳои 1-тиаинданӣ ва қатори 1-тиохроманӣ

Дар колбаи курашакли бо хунуккунаки баргарданда пайваст 2,4г (0,0125м) 2-метил-5-атсетил-1-тиаиндан 1,35г (0,0125м) (солянокислого диэтиламин) диэтиламини кислотаи хлорид, 0,94г (0,0215м) параформ, 4,0 мл этаноли 95%-а ва миқдори каталитикии HCl-и концентронида гирифта мудати 2-3 соат омехта карда шуд, баъд ба омехтаи гарм атсетон оҳиста илова карда шуд. Таҳшини сафед ҳосилшударо филтр намуда аз омехтаи этанол ва атсетон ҷудо кардем.

Бо ин усул гидрохлоридҳои 3-пиперидино-1-/5-(1-тиаиндан)-ил/ -пропан (12) ва сулфонҳои он, 3-пиперидино-1-/5-(1-тиаиндан)-ил-/2-метил-пропанон (13), 3-диэтиламино-1-/5-(2-метил-1-тиаиндан)-ил-/пропанон (14), 3-пиперидино-1-/5-(2-метил-1-тиаиндан)-ил-/пропанон (15), 3-морфолино-1-/5-(2-метил-1-тиаиндан)-ил-/пропанон (16), 3-ситизино-1-/5-(2-метил-1-тиаиндан)-ил-/2-метилпропанон (17), 3-ситизино-1-/6-(1-тиохроман)-ил-/пропанон (18), 3-пиперидино-1-/-(2-метил-1-тиаиндансулфон)-ил/пропанон (19), 3-диэтиламино-1-/6-(1-тиохроман)-ил-/пропанон (20), 3-пиперидино-1-/6-(1-тиохроман)-ил/пропанон (21) ба даст оварда шуд.

## 2.6. Синтези α-аминокетонҳои 1-тиаиндани ва қатори 1-тиохроманӣ

α-пиперидино-5-атсетил-1-тиаиндан (33). Дар колбаи сегарданаи бо омехтакунаки механикӣ ва хунуккунаки баргарданда пайваст 4мл пиперидин илова намудем. Дар ҳарорати 20°C ба колба 2,58 г (0,01мол) α-бром-5-атсетил-1-тиаиндан дар 10 мл бензол қатра қатра илова намудем. Омехтаи реаксиониро мудати 0,5 соат дар ҳарорати 20°C якҷоя намудем. Бо тамомшавии реаксия ба колба 50 мл об илова намудем. Қабати органикии бо қифи ҷудокунак ҷудо намуда ва бо сулфати магнии калсийшуда хушконидем. Маҳлулро ҷудо намуда, боқимондашро дар

гексан дар ҳарорати паст ҳал намудем. Маҳлулро хунук намуда ва кристалҳои таҳшиншударо филтр намуда ҷудо намудем. Бо ин усул  $\alpha$ -пиперидино-5-атсетил-2-метил-1-тиаиндан (34),  $\alpha$ -морфолино-5-атсетил-2-метил-1-тиаиндан (35),  $\alpha$ -морфолино-5-пропионил-2-метил-1-тиаиндан (36),  $\alpha$ -пиперидино-6-атсетил-1-тиохроман (37),  $\alpha$ -морфолино-6-атсетил-1-тиохроман (38),  $\alpha$ -пиперидино-6-пропионил-1-тиохроман (39),  $\alpha$ -морфолино-6-пропионил-1-тиохроман (40) ҳосил карда шуд.

Баромад ва характеристикаи физикӣ-химиявии маълумоти таҳлили элементӣ дар ҷадвали 11 оварда шудааст.

### **2.7. Синтези $\alpha$ -аминокетонҳои 2,3-дигидробензо $[\beta]$ тиофенӣ ва қатори 1-тиохроманҳо**

Дар колбаи дугардана бо хунуккунаки баргардандаи бо найчаи хлоркалтсий пайваст ва бо найчаи газбурор 2г пиперидин-5-атсетил-1-тиаиндан дар 10мл бензол ҳал намудем. Ба воситаи найчаи газгузаро HCl-и хушки газмонандро мудати 20 дақ гузаронидем. Баъдан дар вакуум концентрат ҳосил карда шуд. Бо ин восита гидрохлоридҳои  $\alpha$ -пиперидино-5-атсетил-2-метил (41),  $\alpha$ -морфолино-5-атсетил-2-метил (42),  $\alpha$ -пиперидино-5-атсетил-2-метил (43),  $\alpha$ -морфолино-5-атсетил-2-метил (44),  $\alpha$ -пиперидино-5-пропионил-2-метил (45),  $\alpha$ -морфолино-5-пропионил-2-метил-1-тиаинданҳо (46),  $\alpha$ -пиперидино-6-атсетил (47), морфолино-6-атсетил (48),  $\alpha$ -пиперидино-6-пропионил (49), морфолино-6-пропионил-1-тиохроманҳо (50) ҳосил карда шуданд.

Баромади тавсифи физикӣ-химиявии маълумоти таҳлили элементӣ дар ҷадвали 12 оварда шудааст.

### **2.8. Сулфуронии алкилбензо $[\beta]$ тиофенҳо ва 2,3-дигидроҳосилаҳои онҳо**

3-третбутилбензо  $[\beta]$ тиофен-2-сулфокислота ва намакҳои натригии

онҳо. Ба 4,2 г (0,02 мол) 3-третбутилбензо[β]тиофен оҳиста оҳиста хангоми омехтаи якранг 1,5 мл кислотаи сулфати 91-96%-ро илова кардем. Реаксияро дар ҳарорати 0°C гузаронидем. Баъди иловакунии ҳама миқдори кислотаи сулфат ҳарорати реаксияро то 20°C баланд бардошта омехтакуниро 10-15 дақиқа давом дода 15мл маҳлули 15%-и гидрооксиди натрий қатра-қатра илова кардем. Маҳсули ҳосилшударо чудо намуда бо об шуста бо этанол кристализатсия кардем. Бо чунин тарз 3-третгексил (61), 3-третоктил-(62), 3-третдесил- (63), 5-третбутил-2,3-диметилбензо[β]тиофенсулфо кислотаҳо ва намакҳои онҳо (64) синтез карда шуд.

Синтези 6-фтор-2-гидразин-7-метил-1,3,4-тиадиазол[3,2-а] пиримидин-5-он. РМЯ (резонанси магнитии ядрой) дар спектрометрияи Varian Mercury 400 бо басомади 400 МГц (дар DMSO-*d*<sub>6</sub>) сабт карда шуданд, стандарти дохилӣ ГМДС, масс-спектри дар дастгоҳи Thermo Electron LCQ Deca (Сан-Хосе, Калифорния) бо *m/z* дар район 100-1000 Да гирифта шудааст. Нуқтаи обшавӣ дар марҳилаи микро-гармидиҳии Voetius муайян карда шуд.

### 2.9. Усули умумӣ барои синтези 2К-гидразин-6-фторо-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидина (3а-с)

Пайвастагии 1а (2,64 г, 10,0 ммол) дар 25 мл метанол ва хангоми омехтакунӣ мудати 10 дақиқа 20.0 ммол гидразини дар 5мл метанол ҳалшударо илова карда мешавад. Омехтаи реаксиониро мудати 2 соат якҷоя намуда, баъдан ба он 100мл оби хунук илова карда мешавад. Таҳшини пайвастаи 3а-ро филтр намуда бо об шӯста шуд.

6-фторо-2-гидразин-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а] пиримидина (3а). Баромад 2.05 г (95%), *X*<sub>об</sub>. 288°C; <sup>1</sup>H РМЯ (диметилформамид- *d*<sub>7</sub>): 2.24 ҳ.м. (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.65 ҳ.м. (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 9.65 ҳ.м. (s, H, NH); ESI ms: *m/z* (%), 216.07 (100). Таҳлили элементнӣ барои

CeHerFNsOS (215): ёфта шуд %: C - 33.49; H - 2.81; N - 32.54; S - 14.90.  
Ҳисоб карда шуд бо фоиз %: C - 33.69; H - 2.80; N - 32.48; S - 14.89.

6-фтор-2-([H,-метил-гидразин)-7-метил-5-оксо-5H-1,3,4-тиадиа-  
золо[3,2-a] пиримидин(3б). Баромад 2,08 г (90,8%), х.о. 269 °C; \* Н РМЯ  
(диметилсулфоксиди-d<sub>6</sub>): 2,22 х.м. (d, 3H, CH<sub>3</sub>) 3.22 х.м. (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.56  
х.м. (s, 2H, 2NH), ESI ms: m/z (%) 230.07 (100). Таҳлили элементӣ барои  
C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>FN<sub>5</sub>OS (229): ёфта шуд бо %: C - 36.68; H - 3.52; N - 30.55; F - 8.29.  
Ҳисоб карда шуд бо %: C - 36.28; H - 3.41; N - 30.02; F - 8.02.

6-фтор-2-(HS'-фенилгидразин)-7-метил-5-оксо-5H-1,3,4-тиадиазоло  
[3,2-a] пиримидин 3с. Баромад 2.14 г (73%), Х.о. 274°C; <sup>1</sup>H ЯМР  
(диметилсулфоксид- d<sub>6</sub>): 2.24 х.м. (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.95 х.м. (т, 3H, Ph-Й),  
7.25 х.м. (т, 2H, Ph-H), 8.78 х.м. (с, H, NH), 10.48 х.м. (с, H, NH); ESI ms:  
m/z (%) 292.13 (100). Таҳлили элементӣ барои C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>FN<sub>3</sub>OS: (291.31): ёфта  
шуд бо %: C - 49.48; H - 3.46; N - 24.04. Ҳисоб карда шуд бо %: C- 49.40; H  
- 3.39; N - 23.98.

#### 2.10. Усули умумии синтези 2RN<sup>2</sup>-(6-фторо-7-метил-5-оксо-5H-1,3,4- тиадиазоло [3,2-a]пиримидин-2-ил)-гидразин (4а,в)

2.15г (10,0 ммол) 3а-ро дар 25 мл кислотаи карбони ҳал намуда ва  
муддати 5 соат ҷӯшонидем, баъдан омехтаи реаксиониро хунук намуда,  
оби хунук илова карда шуд. Таҳшини чамъшударо филтр намуда бо об  
шуста дар ҳаво хушк карда шуд.

Формиат-N<sup>2</sup>-(6-фторо-7-метил-5-оксо-5H-1,3,4-тиадиазоло [3,2-a]  
пиримидин-2-ил)-гидразин (4а). Баромад 1.50 г (61.70%), Х.о. 275  
°C<sup>1</sup>.РЯМ (диметилсулфоксид- d<sub>6</sub>): 2.25 х.м. (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 8.19 х.м. (s, H,  
CH), 10.40 х.м. (s, H, NH), 10.64 х.м. (s, H, NH); ESI ms: m/z (%) 244.07  
(100). Таҳлили элементӣ барои C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>FN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S (243): ёфта шуд бо %: C -  
34.57; H - 2.49; N - 28.79. Ҳисоб карда шуд бо %: C - 34.48 H - 2.45; N-  
28.66.

N'-Атсетил-(6-фторо-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло [3,2-а]пиримидин-2-ил)-гидразин (4б). Баромад 2,20г (85.60%),  $X_o$ . 318°C.  $^1H$  ЯМР (диметилсульфоксид-  $d_6$ ): 1.94 х.м. (s, H, CH<sub>3</sub>), 2,27 х.м. (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 10,30 х.м. (s, H, NH), 10,49 х.м. (s, H, NH); ESI ms: m/z (%) 258.07 (100). Таҳлили элементӣ барои C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>FN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S (257): ёфта шуд бо %: C – 37,35; H – 3,13; N-27,22. Ҳисоб карда шуд бо %: C – 37,43 H – 3,15; N-27,20.

N,N,N'- Триатсетил -(6-фторо-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидин-2-ил) -гидразин 5. 2,15г (10.0 ммол) 3а-ро дар 25 мл ангидриди кислотаи сирко ҳал намуданд ва мудати 6 соат чӯшонидем. Баъд омехтаи реаксиониро хунук намуда оби яхин илова намудем. Таҳшини ғалтидаро филтр намуда, бо шӯста дар ҳаво хушк намуда ва бо метанол перекристаллизатсия кардем. Баромад 2.04 г (59.82%),  $X_o$ . 197 °C.  $^1H$  ЯМР (диметилсульфоксид-  $d_6$ ): 2.29 х.м. (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.33 х.м. (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.47 х.м. (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.49 х.м. (s, 3H, CH<sub>3</sub>); ESI ms: m/z (%) 342.07 (100). Таҳлили элементӣ барои C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>FN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S (341): ёфта шуд бо %: C - 42.23; H - 3.54; N - 20.52. Ҳисоб карда шуд бо %: C - 42.33 H - 3.48; N-20.38.

## 2.11. Бромиронии атсил 1-тиаинданҳо ва 1-тиохроманҳо дар диоксан

$\alpha$ -бромо-5-атсетил-1-тиаиндан (68). Дар колбаи се гарданаи ҳаҷмаш 50мл-и бо омехтакунаки механикӣ ва хунуккунаки баргардандаи бо найчаи хлориди калсий мучаҳаз шуда 2,0г (0,001мол) 5-атсетил-1-тиаиндан дар 10мл диоксан илова карда шуд. Ҳангоми гарм кунӣ то 0°C дар колба қатра қатра 0,88г (0,001мол) бром илова карда шуд. Омехтаи реаксиониро мудати 2-соат дар ҳарорати 0°C якҷоя карда шуд. Дар охири реаксия ба колба 50 мл об илова карда шуд. Кристалҳои таҳшиншудароро ҷудо намуда ва дар вакуум хук карда шуданд.

Моддаҳои ҳосилшуда дар эфири петролеинӣ (70-100°C) хангоми гармкунӣ ҳал карда шуд. Маҳлулро хунук карда кристалҳояш филтр карда шуд. Бо ин восита  $\alpha$ -бромо-5-атсетил-2-метил-1-тиаиндан (69),  $\alpha$ -



бромо-6-атсетил-2,5-диметил-1-тиаидан (70),  $\alpha$ -бромо- 5 -пропионил-2-метил-1-тиаиндан (71),  $\alpha$ -бромо-6-атсетил-1-тиохроман (72),  $\alpha$ -бромо-6-пропионил-1-тиохроман (73),  $\alpha$ -бромо-7 - пропионил-6-метил-1-тиохроман (74) ҳосил карда шуд.

Баромад ва собитаҳои физикӣ-химиявӣ таҳлили элементии моддаҳои додашуда дар чадвали 15 оварда шудааст.

## **2.12. Чудокунии пайвастҳои сулфурорганикии таркиби нефт сулфокислотаҳои онҳо аз таркиби фраксияҳои баландсулфури васеи то битумии таркиби нефт Кичикбел-Ақбашадир**

Раванди чудокунии пайвастаҳои сулфурдори нефти ибтидоӣ чунин зинахоро дар бар мегирад.

а) Чудокунии фраксияҳои васеи то 350 °С аз фраксияҳои васеи то битумии таркиби нефти битумии н. Чалолиддини Балхӣ.

б) Истихроҷи пайвастаҳои сулфурорганикӣ в кислотаҳои сулфони онҳо бо кислотаи 85%-а ва 91%-аи сулфат ва табдили таъсири онҳо бо гидрооксиди 10%-а дар намаки натрийгӣ.

в) Десулфиронии сулфоҳосилаҳо дар кислотаи сулфати 25%-а дар ҳарорати 110°C.

г) Оксидкунии пайвастаҳои сулфурдори таркиби нефт (ПСТН), ба воситаи гидролиз дарёфти сулфоҳосилаҳо ва чудокунии сулфидҳои оксидшуда аз қисми оксидношуда мебошад.

д) Якҷояшавии концентратҳои ПСТН зинаи 1,2,3 ва коркарди онҳо бо кислотаи 85%-и  $H_2SO_4$  барои тозакуни аз пайвастаҳои сулфурдор.

е) концентрати тозашудаи ПСТН дар фраксияҳои 50°C -а.

ж) Оксидкунии фраксияҳои концентрати сулфури дарёфтшуда то моно- ва диоксидҳо (сулфоксидҳо ва сулфонҳо).

з) Атсетилиронии пайвастаҳои сулфурароматии ва воситаи гидролизи сулфурҳосилаҳо ҳосилшуда ва табдилёбии минбаъдаи онҳо ба

аминокетонҳо.

Концентрантҳои ПСТН ва сулфокислотаҳои сулфурароматӣ дар чунин намуд ҷудо шудаанд:

а) Дар колбаи курашакли дугарданаи бо омехтакунаки механикӣ ва қифи чакак пайваст 1кг фраксияҳои васеи ҳарораташ аз 120°C то 350°C дошта гирифта шуд ва бо омехтакунии бошидат мудати 5 дақиқа 150 мл кислотаи сулфати 85%-а илова карда шуд, омехта мудати 55 дақиқа якҷоя карда шуд.

Ҷудошавии қабатҳо 2-2,5 соатро ташкил медиҳад баъдан қабати поёниро ҷудо намуда то 10%-а шудани кислотаи сулфат об илова карда мешавад. Баъд аз 4-6 соат сулфокислотаги аз тиосикланҳо ҷудо карда мешавад. Ин тартибро боз як маротибаи дигар такрор карда мешавад. Баромади сулфокислота 24,5г (2,45%), часпакӣ ҳангоми 20°C -596,118сст,  $d_{4}^{20}=1,010$ ,  $n_{D}^{20}=1,5106$  мебошад.

б) Дар фраксияҳое, ки он кислотаи сулфати 85%-а ҷудо карда шуд, ба тиосикланҳо ва сулфокислотаҳо кислотаи сулфати 91%-и кислотаи сулфат ба монанди методикаи (а) овардашуда таъсир мерасонад. Баромади сулфокислотаҳои пайвастаҳои сулфурдор 120,3 (12%), часпакӣ ҳангоми 20°C  $\gamma$ -621,869 ст,  $d_{4}^{20}=1,013$ ,  $n_{D}^{20}=1,5111$  мебошад.

в) Дарёфти сулфокислотаҳои ПСТН бо таъсири NaOH 10-30%-а дар намакҳои натрийии сулфокислотаҳо гузаронида мешавад. Баромади сулфонатҳои натрий 89г аз 100г сулфокислотаҳо мебошад. Таркиби элементии миёнаи C-51%, H-5,91%, S-20,38%, O-15,3%, Na-7,32%, брутто формула  $C_{13}H_{18}O_{3}S_{2}Na$ .

г) Сулфокислотаҳои бо усулҳои (а) ва (б) ҷудокарда шударо бо кислотаи 25%-и кислотаи сулфат якҷоя намуда ва гарм карда шуд. Бугардонӣ дар шароити доимии концентратсияи кислотаи сулфат аз ҳисоби иловакунии об гузаронида шуд. Дар 100-110°C тақсимооти

гидролитикии сулфур ҳосилаҳои пайвастаҳои сулфурорганикӣ гузашта, бо об дар намуди азиотропӣ бугрон мешавад.

д) дарёфти 100г сульфидҳои сулфурароматӣ бо оксидкунии маҳлули 30%-и пероксиди гидроген дар муҳити кислотаи сирко гузаронида шуд. Мувофиқати компонентҳо пайвастаҳои сулфурароматӣ:  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  аз 4:2:1, ҳарорати реаксия  $85^\circ\text{C}$ , баромад 120г ро ташкил медиҳад.

Сулфонҳои ҳосилшударо бо 300 мл эфири петролеинӣ дар ҳарорати  $60^\circ\text{C}$  омехта карда шуд. Дар ин ҳолат қисми оксид ношудаи сульфидҳо ва омехтаи карбогидридҳои ароматӣ дар эфири петролеинӣ мегузарад ва сулфонҳо ҳал намешавад. Диоксидҳои сулфурароматии таркиби нефт чунин таркиби элементӣ бо % доранд: С-68,88; Н-8,00; S-11,49; 0-11,63. Таркиби элементарии формулаи мувофиқатшаванда  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{SO}_2$ ). Массай молекулавии миёна ба 278,0г,  $d_{4}^{30}$ -1,00985, ва рефраксияш ба  $n_{\text{D}}^{30}$ - 1,5450 баробар мебошад.

е) Концентратҳо зинаҳои 1-3 -и пайвастаҳои сулфурдор бо миқдори умумии сулфур 9,5-13% (дар умум.  $S_{\text{об.}}$  -11,2%) якҷоя карда шуд, кислотаи сульфати 85%-а ҳосил карда шуда (дар таносуби 1:5) ва фраксияи сульфидҳои 94,7%-а ҳосил карда шуд. Таркиби элементӣ: С-70,82; Н-10,76; S-18315. Формулаи миёна  $\text{C}_{10,33}\text{H}_{19,0}\text{S}$  ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-1,66}\text{S}$ ).

ж) экстраксияҳои ҳосилкардашуда аз концентрати пайвастаҳои сулфурии кислотаи сульфати 85%-а бо пасткунии фишор дар чунин фраксияҳо тақсимот карда шуд: 1)  $200-250^\circ\text{C}$ ; 2)  $250-300^\circ\text{C}$ ; 3)  $300-350^\circ\text{C}$ ; 4) баланд аз  $350^\circ\text{C}$  (боқимонда).

з) Фраксияҳои ҳосилкардашудаи ПСО оксидшавии то моно (сулфоксид) ва диоксид (сулфон) аз рӯйи методикаи [43] гузаронидашуд. Маҳсулоти оксидшуда аз оксид ношуда бо хроматографкунӣ ҷудо карда шуданд.

Хосияти физикӣ-химиявии сулфоксидҳо ва сулфонҳо дар чадвали 50, 50а оварда шудааст.

и) Атсетилиронии концентратҳои сулфурароматии кислотаи сирко.

Дар стакони бо омехтакунаки механикӣ пайваस्तшуда 260мл кислотаи  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -и 85% бо 500г  $\text{P}_2\text{O}_5$  илова намуда омехтаро дар ҳаммоми равшанӣ то ҳарорати 100-110°C ва дар ин ҳарорат 1000г маҳлули сулфурароматикии сулфидҳои бо методикаи (д) ҳосилшударо илова карда шуд. Массай молекулавии 250; таркиби элементӣ: С-78,46; Н-9,30; S-12,78%, Формулаи миёна  $\text{C}_{16,32}\text{H}_{23,10}\text{S}(\text{C}_n\text{H}_{2n-9,4}\text{S})$  240 дар 240г кислотаи сирко.

Омехтаи реаксиониро то ҳосилшавии массай ғавс бо шидат омехта карда шуд (тақрибан мудати 30-45 дақиқа). Дар анҷомёбии реаксия дар стакон об илова карда, омехта бо эфир чудо карда шуд. Экстракт бо  $\text{NaOH}$ -и 30%-а шуста шуда баъд бо об то нейтралшавии реаксия шуста ва бо хлориди калсий хушк карда шуд. Баъд аз тоза кардани ҳалқунанда, атсетилҳосилаҳои сулфурароматии сулфидҳо бо 400мл эфири петролейинӣ дар 60°C омехта карда шуданд.

Маҳсули ҳосилшуда дорои таркиби элементарии зеринро бо % доранд: С-75,00; Н-8,57; S-11,10; O-5,33; Формулаи умумии миёна ва гомолог. Қатор:  $\text{C}_{18,02}\text{H}_{25,7}\text{SO}$  ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-10,34}\text{SO}$ ), массай молекулавии миёна 288,0;  $n_d^{20}=1,5795$

к) Аминометириронии сулфурароматикаи атсетилиронии концентрати бо гидрохлориди боқимондаи морфолини зарф.

Дар колбаи куррашакли бо хунуккунаки баргарданда пайваस्त шуда, 280 г (1 мол) атсетилҳосилаҳои сулфурароматӣ чой намуда 140 г гидрохлориди морфолин, 100 г параформ, 300 мл спирти этаноли 95%-а ва миқдори каталитикии кислотаи концентронидаи хлорид илова карда шуд. Омехта мудати 3-4 соат чӯшонанда шуд. Пас аз тоза кардани

ҳалқунанда, массаи ғафси шарбатмонанд чунин таркиби элементарӣ бо % дорад: С-69,08; Н-6,90; S-8, 30: Формулаи умумии миёна ва гомолог.:  $C_{22,25}H_{34,92}SO_2NCl$  ( $C_nH_{2n-9,6}SO_2NCl$ ). Омехтаи реаксиониро бо ишқор нейтрал карда 300 мл об илова карда мешавад ва маҳсули реаксия бо эфир экстраксия карда шуд. Экстрактро бо об то нейтралшавии реаксия шуста ва бо хлориди калсий хушк карда шуд. Пас аз тоза кардани эфир боқимонда чунин таркиби элементарӣ бо фоиз дорад: С-77,00; Н-9,76; S-9,06. Формулаи умумии миёна ва гомолог.:  $C_{22,25}H_{33,92}O_2SN$  ( $C_nH_{2n-10,7}O_2S$ ), массаи миёнаи молекулавии 345,  $n_d^{20}=1,5730$ .

## Хулоса оид ба боби 2

Боби 2 қисми эксперименталии кори диссертационӣ буда, ба техникаи таҷрибавӣ, маҳлулҳо ва реактивҳо, синтези моддаҳои ибтидоӣ, кокарди методикаи синтези синтези 1-тиаиндан, синтези β-аминокетонҳои қатори 1-тиохроманӣ, синтези α-аминокетонҳои 1-тиаиндани ва қатори 1-тиохроманӣ, α-пиперидино-5-атсетил-1-тиаиндан, синтези α-аминокетонҳои 2,3-дигидробензо [β]тиофена ва қатори 1-тиохроманҳо, сулфуронии алкилбензо [β]тиофенҳо ва 2,3-дигидроҳосилаҳои онҳо, 3-третбутилбензо [β]тиофен-2-сулфокислота ва намакҳои натригии онҳо, усули умумӣ барои синтези 2К-гидразин-6-фторо-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидина (3а-с), 6-фторо-2-гидразин-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а] пиримидина (3а), 6-фтор-2-(Н-метил-гидразин) -7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а] пиримидин (3б), 6-фтор-2-(HS'-фенилгидразин)-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло [3,2-а] пиримидин 3с, усули умумии синтези 2RN'-(6-фторо-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло [3,2-а]пиримидин-2-ил)-гидразин (4а,в), формиат-N'-(6-фторо-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло [3,2-а] пиримидин-2-ил)-гидразин (4а), N'-Атсетил-(6-фторо-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло [3,2-а]пиримидин-2-ил)-гидразин (4б), N,N,N'-Триатсетил -(6-фторо-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидин-2-ил) -гидразин, бромиронии атсил 1-тиаинданҳо ва 1-тиохроманҳо дар диоксан, α-бромо-5-атсетил-1-тиаиндан, атслиронии 1-тиаинданҳо кислотаҳои карбонӣ 5-атсетил-1-тиаиндан, атситилиронии ангидридҳои кислотаи 1-тиохроманӣ, 6-атсетил-1-тиохроман ва ҷудокунии пайвастиҳои сулфурорганикии таркиби нефт сулфокислотаҳои онҳо аз таркиби фраксияҳои баландсулфури васеи то битумии таркиби нефт Кичикбел-Ақбашадир, инчунин ба раванди зинаҳои ҷудокунии пайвастиҳои сулфурдори нефт таваҷҷуҳ дода шудааст. Бо усулҳои таҳлили элементӣ, гирифтани спектрҳои ИС, РМЯ, ХМҚ ва ХГМ структура, таркиб ва тозагии пайвастиҳои синтезкардашуда муайян карда шуданд.

### БОБИ 3. СИНТЕЗ ВА АТСИЛИРОНИИ АМИНОКЕТОНҲОИ ҚАТОРИ 2,3-ДИГИДРОБЕНЗО [β]-ТИОФЕНҲО ВА 1-ТИОХРОМАНҲО, СУЛФОКСИДҲОИ АТСЕТИЛҲОСИЛАҲОИ ҚАТОРИ 2,3-ДИГИДРОБЕНЗО[β]ТИОФЕН ВА 1-ТИОХРОМАНИ

(МУҲОКИМАИ НАТИҶАҲО)

#### 3.1. Синтези β-аминокетонҳои қатори 1 тиохромани

Аминометилирони дар навбати аввал барои синтези N-ҷонишинҳои β-аминокетонҳо истифода мешавад. Бинобар ин синтези N-ҷонишинҳои β-аминокетонҳо диққати моро ҷалб кард, дар асоси чунин кетонҳо метавон моддаҳои анестезерӣ (бедардкунӣ) ҳосил кард [44-45].

Масалан фаликан, ки хлоргидрат N-пропокси-β-пиперидинопропиофен мебошад, бинобар ин дар ин кор ба мо лозим меояд, ки аминометилирони 5-атсетил-5-пропионил, 5-атсетил-2-метил, 2,3-дигидробензо [β]тиофенҳо ва 1-тиохроман ва як қатор сулфонҳо дар иштироки формалдегиди аминҳои дуома (диэтиламин, ситизин) дар спирти этил ба роҳ монем. Бо як мақсади муайян намудани сохти пайвастаҳои ҳосилшуда онҳоро аз спектрҳои ИС ва спектри массавӣ гузаронида мешавад. Ба ғайр аз ин хосияти фармакологии гидрохлоридҳои β-аминокетонҳои 1-тиаиндан ва сулфонҳои онҳо омӯхта мешавад, аз он ҷумла таъсири анестезири (бедардкунӣ) таҳқиқ карда мешавад, таъсир ба фишори артериали ва нафаскашӣ таъсири спазмолитӣ ва ғ .

Дар натиҷаи вобастагии фаъоли биологии пайвастаҳои синтезшаванда сохти онҳо низ муайян карда мешавад. Ин ба ҳосилкунии моддаҳои фаъоли биологии захрнокиашон паст ва самаранок оварда мерасонад.

Маълумотҳое ки то имрӯз интишор шудаанд, аз он шаҳодат медиҳад, ки дар дистиллятҳои таркиби нефтҳои гуногун сулфидҳо паҳн шудаанд. Омӯзиши миқдори умумии сулфидҳо дар таркиби фраксияҳои

миёнаи НБ (нефтҳои баландсулфур) нишон дод, ки онҳо дар ҳолати асосӣ аз 68-83% -тиосикланҳо, 3,2-10%-тиофенҳо ва 1-тиаинданҳо, 1,4-12%-1-тиаинденҳо иборат аст. Аз ин сулфидҳои ҳалқагӣ химияи 1-тиаинденҳо ва 1-тиаинданҳо ба таври кофӣ омӯхта нашудаанд [46-47].

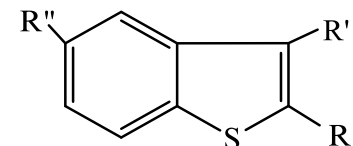
Ин аз он шаҳодат медиҳад, ки бинобар сабаби мураккабӣ ва бисёрзинагӣ будани синтези 1-тиаинданҳо қаблан дастрасашон хеле мураккаб буд. Аммо бо шарофати корҳои Галпер ва Караулова ва ҳамкорунаш [48], инчунин Нуъмонов Э.У. ва Насиров И.М. [49-50] ин душвориҳо баргараф карда шуданд ва усулҳои нави инноватсионии синтези алкил ва арил иваз карда шуда 1-тиаинданҳои сохташон гуногун кор карда баромада шуданд.

Дар зер маълумоти муҳимтарин ва шавқоварро оид ба синтези ҳосилаҳои алкил-, арили тиосикланҳо, 1-тиаинденҳо ва 1-тиаинданҳо ва усулҳои ҷудо кардани онҳо аз фраксияҳои миёнаи НБ (нефтҳои баландсулфур) дида мешавад. Дар баррасии адабиёт, корҳо дар бораи ПОС (пайвастаҳои органикии сулфурдор) ҳамчун ингибиторҳо дар зангзании пӯлод низ баррасӣ карда шудааст. Баррасии масъалаи мазкур дар комплекс ба мо имконияти интихоби дурусти усули синтези пайвастаҳои гетероатомии моделишаванда ва ҳосилаҳои онҳо ва ҷудокунии онҳо аз манбаъҳои табииро медиҳад [-51].

Омӯзиши моддаҳои ибтидоӣ 1-тиаинденҳо (бензо[ $\beta$ ]тиофенҳо) ва 1-тиаинданҳо (2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо) бо усулҳои як қатор корҳое ки оварда шудаанд, ҳосил карда шуданд. Хусусиятҳои физикӣ химиявӣ онҳо дар ҷадвалҳои 1-3 оварда шудааст.



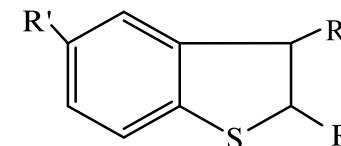
Ҷадвали 1. - Хусусиятҳои 1-тиаинденҳо (бензо[β]тиофенҳо)



№ Пайваста	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ҳар.чӯш. <sup>0</sup> /дақ	n <sup>20</sup> <sub>d</sub>	d <sup>20</sup> <sub>4</sub>	Н.гуд. <sup>0</sup> с
1	H	H	H	121-122 (23)	1.6302 <sup>x</sup>	1.1937 <sup>x</sup>	31.2-31.4
2	CH <sub>3</sub>	H	H	106-107 (9)	-	-	52-52.5
3	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	142-143 (24)	1.6068	1.1003	-
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	136-137 (19)	1.6180	1.1281	-
5	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-	-	-	132-134

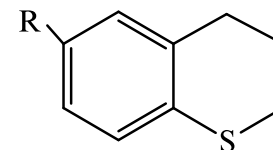
X- ҳангоми 40 °С

Ҷадвали 2. - Хусусиятҳои 1-тиаинданҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо)



№ Пайваста	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ҳар.чӯш. <sup>o</sup> /дақ	n <sup>20</sup> <sub>d</sub>	d <sup>20</sup> <sub>4</sub>	Н.гуд. <sup>o</sup> C
6	H	H	H	92-93 (6)	1.6267	1.1096 <sup>x</sup>	-
7	CH <sub>3</sub>	H	H	101-102 (12)	1.5904	1.0863	-
8	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	100-101 (3)	1.5950	1.0670	-
9	H	CH <sub>3</sub>	H	96.5-97 (6)	1.5969	1.0980	-

X- ҳангоми 28 °C.



Ҷадвали 3. - Хусусиятҳои 1-тиохроманҳо

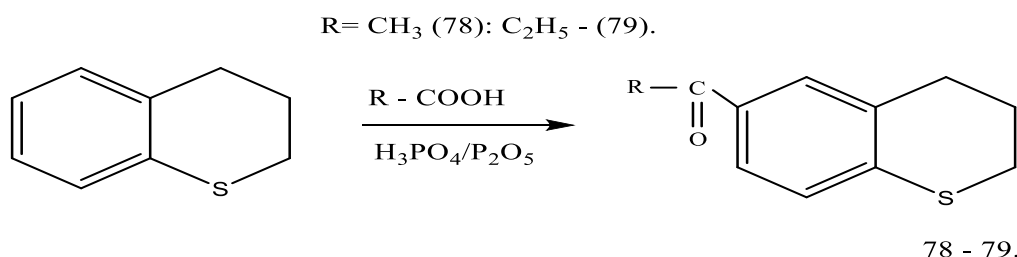
№ Пайвавста	R	Ҳар.чӯш. <sup>0</sup> /дақ	$n^{20}_d$	$d^{20}_4$	Н.гуд. <sup>0</sup> С
10	H	86	2	1.6120	-
11	CH <sub>3</sub>	154	(13.5)	1.6004	1.087

### 3.2. Атситилирони 1-тиохроманҳо бо кислотаҳои карбонӣ ва ангидриди онҳо

Қаблан боҳамтаъсиркунии 1-тиохроман бо монохлорангидридҳои кислотаи янтар ва глутанат, инчунин атселити хлор бо 6-метил ва 8-метил-1-тиохроман тавсиф карда шуда буд [52-53]. Дар адабиёт оид ба таъсири тиюхроманҳо бо кислотаҳои карбонӣ ва ангидриди онҳо оварда нашудааст.

Дар корҳои қаблӣ шароити атсилиронии кислотаҳои карбонии 1-тиаинденҳо ва 1-тиаинданҳо тавсиф карда шудааст. Дар чунин шароит атсетиронии 1-тиохроманҳо имконпазир гардид. Таносуби молярии реактивҳо дар ҳарорати 110-120°C муддати 30 дақиқа дар иштироки кислотаи фосфат ва ангидриди фосфат (45мл 85%-аи  $H_3PO_4$  + 200г  $P_2O_5$  дар 1г/мол сулфид) бо ҳосилшавии атсил-тиохроманҳо мегузарад:

Нақшаи реаксияи 27



Дар ин шароит 1-тиохроман ва 6-метил-1-тиохроман атсилиронӣ карда шуд. Кислотаҳои пропионӣ, янтар ва ангидридҳо ба мисли агентҳои атсилишаванда истифода мешуданд [54].

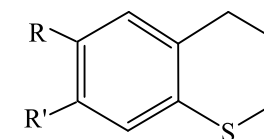
Чи хеле ки мо муқаррар кардем, тағйироти таносуби кислотаҳо ва ангидриди кислотаи фосфат, вақти реаксия, ҳарорати зиёдшавии баромади маҳсулро имкон намедихад. Вусъатёбии ҳиссаи оксиди фосфор, баландшавии ҳарорати реаксия ҳосилшавии атсил 1-тиохроманро паст мекунад. Баромади кам ҳосилшавии миқдори маҳсули ҳарораташ баландро шарҳ медиҳад.

Хусусиятҳои моддаҳои синтезшуда дар ҷадвали 22 оварда шудааст. Чуноне, ки аз ҷадвали 22 дида мешавад, атсилиронии 1-тиохроманҳои кислотаҳои карбонӣ бо баромади хело кам мегузарад. Бинобар ин

омӯзиши таъсири 1-тиохроманҳо бо хлор ангидридҳо ва ангидридҳои кислотагӣ дар иштироки  $AlCl_3$  дар дихлорэтан диқатҷалбкунанда аст [55].

Ин реаксия бо баромади хело баланд (70-80%) гузашта ҳосилшавии атсил 1-тиохроманҳоро дар  $25^{\circ}C$  мудати 2-3 соат дар таносуби 1-тиохроман: хлорангидрид кислотаҳо: катализатор = 1:1:1,5 мегузарад. Дар ҳолати истифодабарии ангидридҳои кислотаҳо ин таносуб чанд маротиба тағйир меёбад 1:1:3. Аз назаргузаронии спектрҳои ИС-и пайвастаҳои 89-90 нишон дод, ки рахҳои фурубарие, ки дар ҳалқаи бензоли се атоми гидрогени ҳамсояро ( $750-810\text{см}^{-1}$ ) тавсиф мекунад, ки дар спектрҳои ИС-и тioxроманҳои ибтидоӣ нопадид мешаванд. Ғайр аз ин дар спектрҳои ИС-и 14-16 рахҳои фурубарӣ, ки вучуд надорад, ки тавонад ба лапишҳои деформатсионии ду атоми атоми гидрогени ҳамсоя дар ҳалқаи бензол ( $800-869\text{ см}^{-1}$ ) буда нисбат дода шавад (мансуб бошанд). Дар ҳама спектрҳо рахҳои фурубарӣ дар соҳаҳои  $1670-1710\text{см}^{-1}$  мавҷуд мебошад, ки мавҷудияти молекулаҳои 1-5 гурӯҳҳои карбонилиро шаҳодат медиҳад. Рахҳои интенсивӣ дар соҳаҳои  $860-840\text{ см}^{-1}$  дар спектрҳои атсетил (78) ва пропионил-1-тиохроманҳо (90) мушоҳида шаванда метавонад ба лапиши деформатсионии ду атоми ҳамсоя ва рахҳои дар соҳаи  $915-885\text{ см}^{-1}$  ба лапишҳои атоми гидрогени ҷудошуда мансуб доништа мешавад [66-67-68-69].

Дар асоси маълумоти спектри инфрасурх метавон тахмин кард, ки гурӯҳи  $>C=O$  пайвастаҳои 89-90 дар мавқеи 6 ё 7 ҳалқаи бензол ҷойгир аст. Дар спектрҳои атсил-6-метил-1-тиохроманҳо танҳо рах дар соҳаи  $885\text{ см}^{-1}$  мавҷуд аст, ки бо лапишҳои атоми гидрогени ҷудошуда алоқаманд аст. Аз ин рӯ, 91-93 метавонад ё 7-атсетил- ё 8-атсетил-1-тиохроманҳо бошад. Баромад дар асоси маълумоти атсетилиронии кислотаҳо. Ҳангоми атсетилиронии хлорангидридҳо ва ангидридҳои кислотаҳо чунин натиҷаҳо ба даст оварда шуд: хлорангидридҳои кислотаҳо - 75,70,73,74; ангидридҳои кислотаҳо 65,67,58,63,8



Ҷадвали 4. - Атсил-1-тиохроманҳо ва тавсифи онҳо

№ Пай- васта	R	R'	Баромад %.	Ҳар.чӯш. <sup>0</sup> C (мм.рт.ст)	Нук.гуд <sup>0</sup> C	Ёфташуда, %			Брутто формула	Ҳисоб кардашуда, %		
						C	H	S		C	H	S
89	CH <sub>3</sub> C O-	H	35	223-225 (20)	45-46	68.25 68.54	6.32 6.23	16.72 16.35	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> OS	68.74	6.20	16.60
90	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO-	H	40	234-235 (20)	63-64	70.35 70.27	6.72 6.58	15.48 15.63	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> OS	70.00	6.80	15.53
91	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CO-	38	160-162 (10)	32-33	70.11 70.32	6.82 6.92	15.62 15.87	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> OS	70.00	6.80	15.53
92	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO -	48	175-177 (10)	44-45	71.10 70.85	7.28 7.15	14.14 14.36	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> OS	70.90	7.27	14.54
93	CH <sub>3</sub>	[ COOH (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO-	20	-	135-136	63.54	6.24	12.38	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> S	63.33	6.06	12.12

Дар спектрҳои РМП-и 6-атсетил-1-тиохроман, сигналҳои протонҳои гурӯҳҳои метил дар 2,6 ҳ.м, дар шакли синглет ва сигналҳои протонҳои гурӯҳи бензилии  $\text{CH}_2$  дар 1,78 ҳ.м. дар шакли триплет ва дигар сигналҳои протонии гурӯҳҳои  $\text{CH}_2$  –и ба якум монанд дар 2,52 ҳ.м. ва 2,79 ҳ.м. мушоҳида мешаванд. Сигналҳои протони ароматӣ ҳангоми 7,38 ҳ.м., 7,49 ҳ.м. ва 6,34 ҳ.м. мушоҳида карда мешавад. Константаи спин-спинии таъсири байни протонҳои гурӯҳи метилӣ ба 6Ҳерс ва протонҳои ароматӣ  $I_{\text{H}5,7}=7$  Ҳерс,  $I_{\text{H}7,8}=29$  баробар мебошад.

Бояд қайд кард, ки баъд аз муддати вақте узви вобастаи АИЧБ, ДДТУ д.и.х. профессор Злотский С.С. ва дигарон тақлифҳои моро дар бораи самти ҳучуми агенти атсилкунанда ( $\text{As}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3$ , дихлорэтан) ба тиаинданҳо ва тиюхроманҳо бо усули реаксияҳои рақобатӣ бо истифодаи ХБЭ тасдиқ карданд.

Ҷадвали 5. - Спектри РМП-и атсил-1-тиохроманҳо ва таснифи онҳо

№ пайваста	Номи пайвастаҳо	Ҷаҳиши химиявӣ дар х.м.					БКСС Ҳерс			
		2,3,4 CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -CO	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> CO-	-CH <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> <sup>6</sup>	H	H <sup>5</sup>	H <sup>7</sup>	H <sup>8</sup>
94	6-атсетил-1-тиохроман	3.00 <sup>2</sup> 2.78 <sup>3</sup> 2.11 <sup>4</sup>	2.35 <sup>6</sup>	-	-	-	-	7.48	7.48	7.01 <sup>8</sup>
95	6-пропионил-1-тиохроман	2.90 <sup>2</sup> 2.75 <sup>3</sup> 2.4 <sup>4</sup>	-	1.125	2.85	-	-	6.85	-	6.93
96	7-атсетил-6-метил-1-тиохроман	2.7 <sup>2,4</sup> 1.95 <sup>3</sup>	2.41 <sup>7</sup>	-	-	2.21 <sup>6</sup>	-	6.81	-	7.21
97	7-пропионил-6-метил-1-тиохроман	2.91 <sup>2</sup> 2.70 <sup>3</sup> 2.15 <sup>4</sup>	-	1.25	2.91	2.25 <sup>6</sup>	-	7.67	7.67	7.00

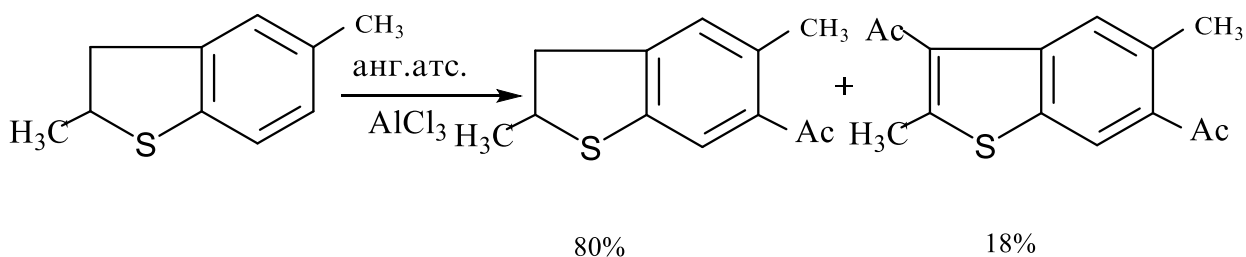


Ғайр аз ин реаксияи атсилиронии 1-тиаинданҳо ва 1-тиохроманҳо дар изофаи агенти атсетилшаванда ва катализатор омӯхта шудааст. Чунин таҳқиқот имкон дод, ки тағйирот дар раванди ҳамлаи электрофилӣ ва воридкунии гурӯҳи карбонилии дуюм дар ҳалқаи тиаиндан ва тиохроман муайян карда шавад [56-57].

Аммо, ҳосилкунии диатсилҳосилаҳои 1-тиаиндан, 1-тиохроман ва 2-метил-1-тиаиндан дар шароити изофаи агенти атсилшаванда ва катализаторро ба даст оварда натавонистем. Реаксия ҳангоми баландкунии ҳарорат намегузарад. Дар натиҷаи таъсири якҷояи 2,5-диметил-1-тиаиндана ва 6-метил-1-тиохроман бо ангидриди сирко, 2,5-диметил-3,6-диатсетил-1-тиаинденро ҳосил кардем. Реаксия дар хлориди метилен дар таносуби 2,5-диметил-1-тиаиндан-ангидриди сирко-катализатор = 1:2:4 дар давоми 4-5 соат дар ҳарорати 20 °C гузаронида шуд.

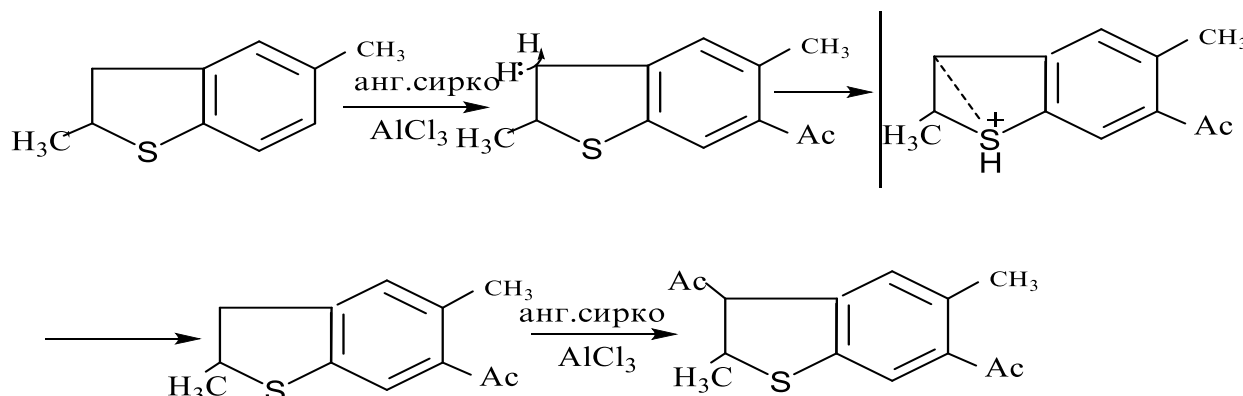
Дар ин шароит 2,5-диметил-1-тиаиндан бо ҳосили хуб дегидрогеникунонӣ ва атсетилронӣ дар маҳсули диатсилиии мувофиқ карда мешавад. Дар умум реаксияро дар нақшаи зерин нишон додан мумкин аст.

Нақшаи реаксияи 28



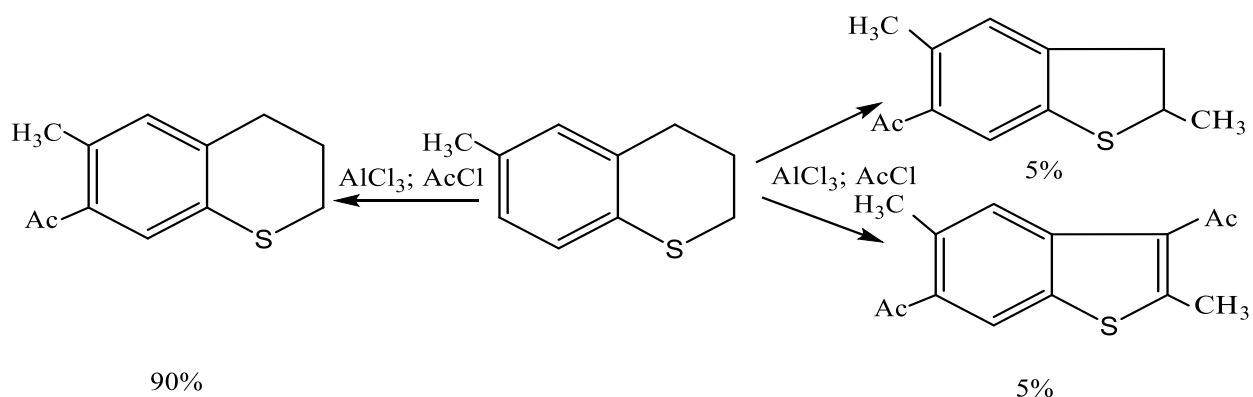
Дар натиҷаи реаксия 2,5-диметил-3,6-диатсетил-1-тиаинден (18%) ва 2,5-диметил-6-атсетил-1-тиаиндан (80%) ҳосил карда шуд. Тахмин меравад, ки реаксияи диатсилронӣ аз рӯйи механизми ионӣ мегузарад.

## Нақшаи реаксияи 29



Сулфидҳои шашузваи 6-метил-1-тиохроман дар иштироки катализатори кислотагӣ ( $\text{AlCl}_3$ ) ба изомеризатсияи скелетии кашиши ҳалқа дучор мешавад. Дар ин шароит 6-метил-1-тиохроман дар се самт атсилронида мешавад.

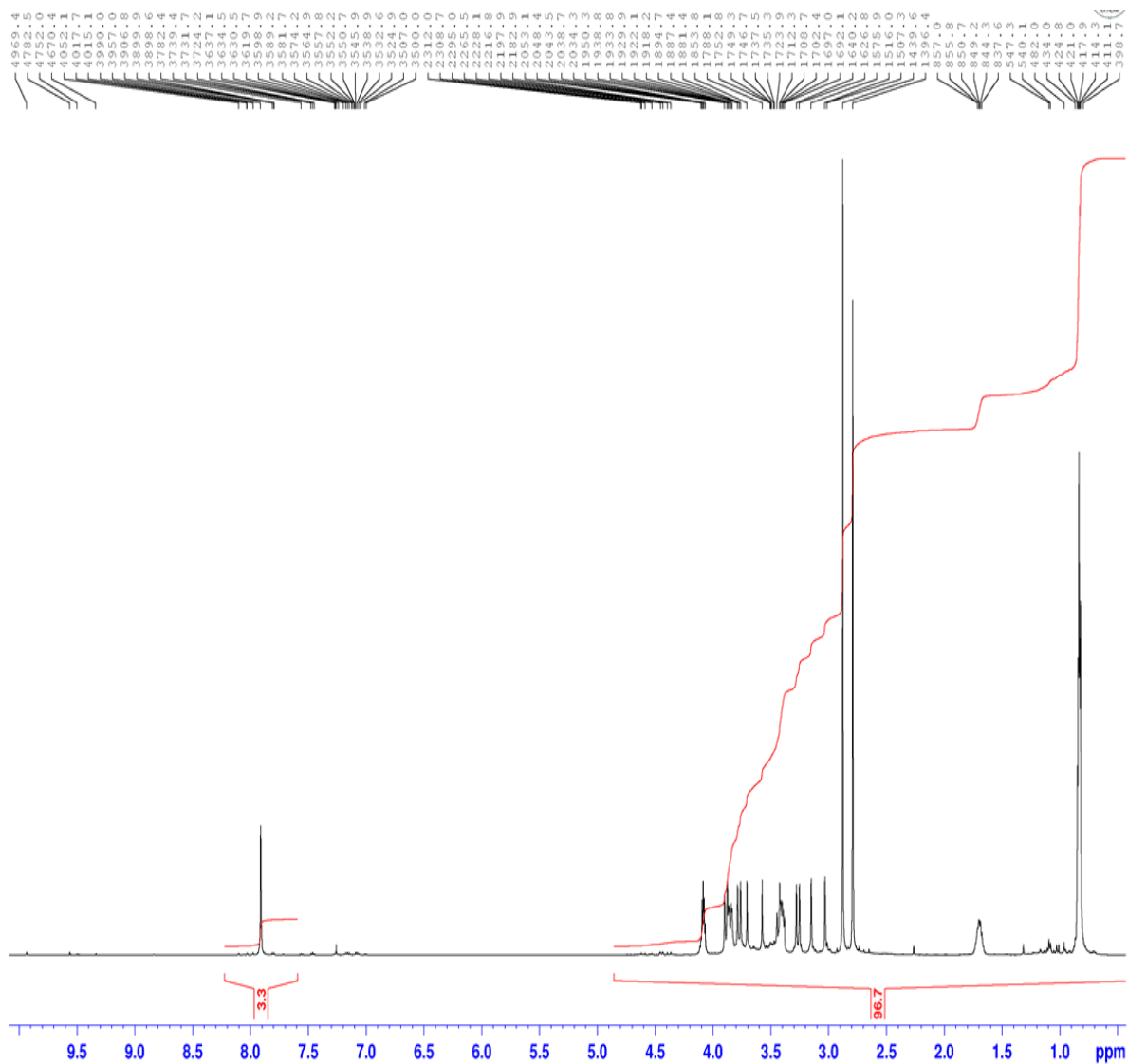
## Нақшаи реаксияи 30



Дар натиҷаи реаксия 6-метил-7-атсетил-1-тиохроман 90%, 2,5-диметил-1-тиаиндан 5%, 2,5-диметил-3,6-диатсетил-1-тиаинден 4-5% ҳосил карда шуд.

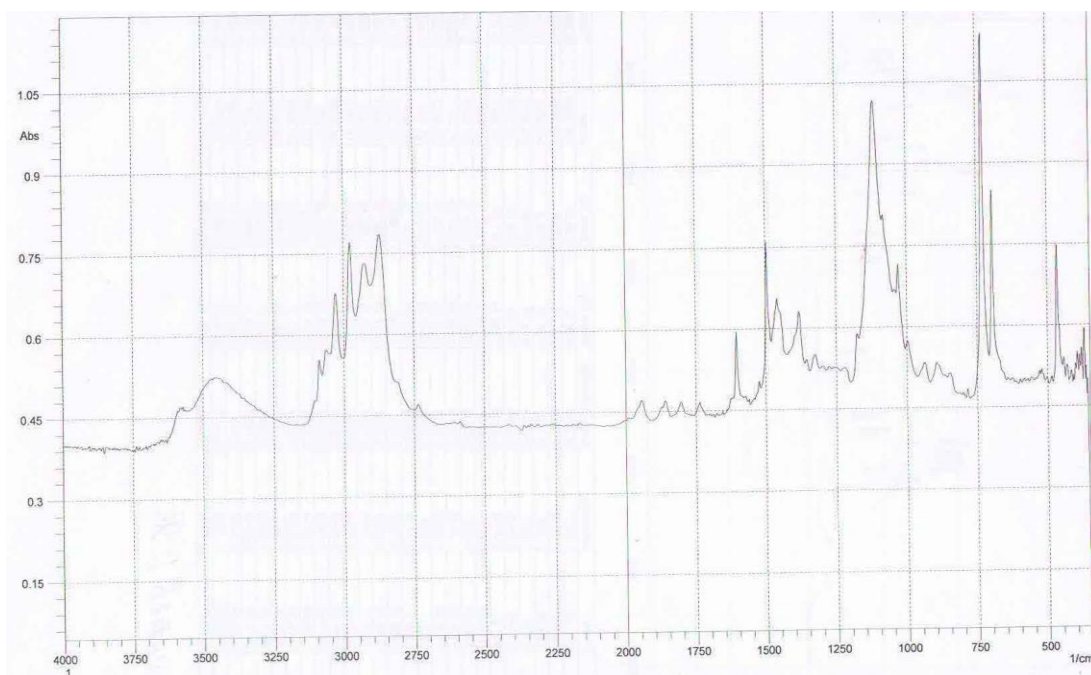
Дар ҳама ҳолатҳо дар маҳсулоти реаксия бо усули спектроскопияи -РМП, -ИС ва усули физикӣ химиявии диатсилҳосилаҳои 2,5-диметил-3,6-диатсетил-1-тиаинден муайян карда шуд. Дар рафти реаксия ҳосилшавии атсетил-1-тиаиндан ва 1-тиохроман бо хроматографияи колонкагӣ дар маҳлули эфир-бензол (5:1) ҷудо карда шуданд [58].

Дар спектри РМП 2,5-диметил-3,6-диатсетил-1-тиаинден (расми 5) сигналҳои протонҳои ароматии қисмати молекулаи  $\text{CH}_4$  дар 7,66 ҳ.м. ва  $\text{CH}^7$  дар 8,26 ҳ.м. мушоҳида карда мешаванд. Сигналҳои протонҳои гурӯҳи метил дар мавқеи 2 дар 2,6 ҳ.м.,  $\text{CH}_3$  дар мавқеи 5 дар 2,57 ҳ.м. пайдо мешаванд ва сигналҳои протонҳои  $\text{CH}_3$  дар қисми атсетил дар мавқеи 6 дар 2,67 ҳ.м. мушоҳида карда мешавад.



Расми 1. Спектри РМП 3,6-диатсетил-2,5-диметил-1-тиаинден

Дар спектрҳои ИС 2,5-диметил-3,6-диатсетил-1-тиаинден рахҳои фурубарӣ дар ҳудудҳои  $1690\text{ см}^{-1}$  дар намуди дублет, ки барои ду гурӯҳи  $\text{C}=\text{O}$  хос аст, мушоҳида карда мешавад ва рахҳои фурубарии ларзишҳои ароматии  $\text{C}=\text{C}$  дар соҳаи  $1225\text{ см}^{-1}$  пайдо мешаванд. Рахҳои фурубарии лапишҳои ароматии  $\text{C-H}$  дар соҳаҳои  $1225\text{-}1175\text{ см}^{-1}$  мушоҳида шуда, рахҳои фурубарии дар соҳаҳои  $1435\text{ см}^{-1}$ ,  $1385\text{ см}^{-1}$ ,  $1365\text{ см}^{-1}$ ,  $1350\text{ см}^{-1}$  ба лапишҳои гурӯҳҳои  $\text{CH}_3$  таалуқ дорад.



Расми 2. Спектри ИС-и 3,6-диатсетил-2,5-диметил-1-тиаинден

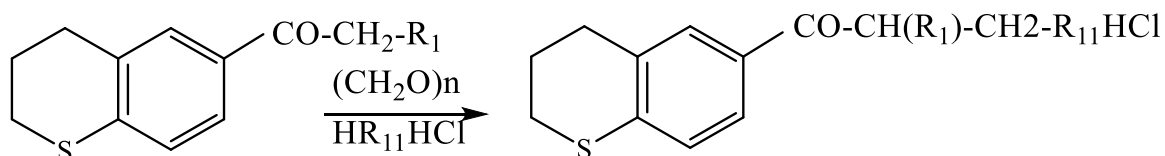
Пайвастиҳои ҳосилшуда моддаҳои кристалие мебошанд, ки дар хлороформ, ацетон, диметилсулфоксид ва дигар ҳалкунандаҳо ҳал мешавад.

Дар об, эфир чорхлориди карбон ва гексан ҳал намешавад. Натиҷаҳои физикӣ-химиявии таҳлили элементӣ 2,5-диметил-3,6-диатсетил-1-тиаинден дар қисми таҷрибавӣ оварда шудааст [59].

### 3.3. Синтези β-аминокетонҳои қатори 1-тиохроманӣ

Аминометилиронии 6-атсетил-, 6-пропионил-, 7-атсетил-6-метил-тиохроманҳо дар иштироки формалдегиди аминҳои дуома (диэтиламин, пиперидин, морфолин, ситизин) дар иштироки спирти этилӣ гузаронида шуд.

Нақшаи реаксияи 31



1.  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{R}_{11}=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; 2.  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{R}_{11}=\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ ; 3.  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{R}_{11}=\text{OC}_5\text{H}_8\text{N}$ ; 5.  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_{11}=\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ ; 6.  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_{11}=\text{OC}_5\text{H}_8\text{N}$ ; 7.  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{R}_{11}=\text{ситизин}$  8.  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_{11}=\text{ситизин}$ .

Соҳти маҳсули ҳосилшуда дар спектрҳои ИС ва РМП муайян карда шудааст. Дар спектрҳои ИС β-аминокетонҳои қатори 1-тиохромани бо усули аминометилиронӣ, раҳҳои фурубари гурӯҳҳои карбонилӣ дар соҳаҳои  $1700\text{-}1680\text{ см}^{-1}$  вучуд дорад. Баромади моддаҳо ва собитҳои физикӣ-химиявӣ ва таҳлили элементӣ пайвастаҳои синтезшуда дар ҷадвали 6 оварда шудааст.

Ҷадвали 6. - Гидрохлоридҳои β-аминокетонҳои 1-тиохроманҳои

№ Пайваста	R	R <sup>1</sup>	Баромад	X, гуд.°C	Ёфт./ Ҳисоб, %			Брутто формула
					C	H	S	
12	H	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	42	120	61.4	7.7	9.8	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>2</sub> SCl
					61.2	7.6	9.7	
13	H	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N	50	171	63.0	7.4	9.8	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>2</sub> SCl
					62.9	7.3	9.8	
14	H	OC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N	60	191	60.4	6.8	6.8	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> SCl
					60.4	10.0	9.1	
15	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	40	178	63.6	7.6	9.4	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>2</sub> SCl
					63.5	7.5	9.3	
16	H	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N	45	200	59.7	7.00	9.3	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> SCl
					59.5	6.9	9.2	
17	H	ситизин	85	184	63.6	6.9	8.1	C <sub>22</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SCl
					64.0	6.3	7.9	
18	CH <sub>3</sub>	ситизин	63	187	64.4	7.0	7.3	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SCl
					64.9	6.5	7.2	

Ҳамаи пайвастаҳои синтезшуда мавриди таҳқиқи фармакологи қарор гирифтанд, махсусан фаъолияти бедардкунии мавқеӣ, таъсири спазмолитикӣ ва дигар хосияти пайвастаҳо омӯхта шудаанд. Таҳқиқотҳо нишон доданд, ки моддаҳои, ки дар молекулашон боқимондаи морфолин, ситизин доранд, воситаи бедардкунии мавқеи ба ҳисоб намераванд [60].

Давомнокии пайвастаҳои анестетикии (бедардкунии) дар молекулаи худ боқимондаи пиперидин (2,5), нисбат ба пайвастаҳои дорои гурӯҳи диэтиламин (1) дошта (пиперидин>диэтиламин) хеле зиёд аст.

Ғайр аз ин моддаҳои омӯхташуда хосияти сусти холино- ва адренолитикӣ ва таъсири антигистами ва спазмолитикиро нишон медиҳад. Аз ҷиҳати фаъолияти антигистаминӣ моддаи 2 аз димедрол (дифенгидрамин) 1,6 маротиба камтар аст.

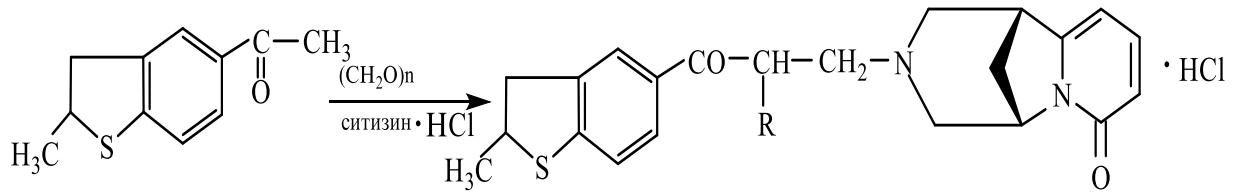
Фаъолияти антиспазмолитикии миотропии маводи 2 аз ҷиҳати таъсир аз папеверин паст нест.

#### **3.4. $\beta$ -ситизинокетонҳои 2-метил-2,3-дигидробензо $[\beta]$ тиофен**

Ситизин алкалоидест, ки таъсири аналептикии он дар амалияи клиникӣ татбиқи худро пайдо кардааст. Захролудшавии назарраси ситизин камбудии асосии он мебошад. Бо мақсади кам кардани захрнокии пайваста ва муайян кунии таъсири ҳосилаҳои карбонилии дорои радикалҳои гетеросиклӣ дар хусусияти фармакологии ситизин аз рӯйи нитрогени дуомаи 5-пропионил-, 5-(2-метилпропионил)-2-метил-2,3-дигидробензо  $[\beta]$ тиофен муарифӣ карда шуд.

Синтези  $\beta$ -ситизинокетонҳои 2-метил-2,3-дигидробензо- $[\beta]$ тиофен бо роҳи аминометилиронии атсетил-, пропионил-2-метил-2,3-дигидробензо  $[\beta]$ тиофенҳо бо ситизин дар иштироки параформ дар спирти изопропил ба амал оварда шудааст.

## Нақшаи реаксияи 32



Дарачаи тозагии пайвастаҳои ҳосилшуда тавассути хроматографияи маҳинқабат силикагелии тамғаи КСК бо гач басташуда назорат карда шуд. Системаи хлороформ- метанол (6:1)  $R_f$  ситизин гидрохлорид ба сифр баробар аст ва пайвастаҳои 19-20 0,77-0,80 баробар мебошад.

Дар ҷадвали 7 тавсифи физикӣ-химиявии баромади таҳлили элементии пайвастаҳои синтезшуда оварда шудааст. Тавре, ки аз ҷадвал дида мешавад, ҳосили  $\beta$ -ситизинкетонҳо бо зиёд шудани шумораи гурӯҳҳои  $\text{CH}_2$  дар радикали карбогидрид кам мешавад [61-62].



Ҷадвали 7. - Хосияти β-ситизинокетонҳои 2-метил-2,3- дигидробензо[β]тиофен

№	Номи пайваста	Баромад %	Ҳ.гуд. С°	Ёфт./Ҳисоб, %			Брутто- формула
				С	Н	С	
19	1-ситизино-3-/5-(2-метил-2,3-дигидро-бензо- [β]тиофен)-ил/-3-пропанон	70	166	63.8 64.0	6.3 6.3	7.7 7.9	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl
20	1-ситизино-3-/5-(2-метил-2,3-дигидробензо- [β]тиофен)-ил/-2-метил-3-пропанон	50	192	64.3 64.9	7.0 6.5	7.8 7.2	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ClS

Баррасии спектрҳои ИС-и пайвастаҳои ҳосилшуда имкон дод: дар спектри пайвасти 8-9 рахҳои фурубари бошидат дар ҳудудҳои 1640 ва 1670 см<sup>-1</sup>, -ро муайян кунем ва мавҷудияти молекулаҳои баррасишаванда ду гурӯҳи СО<sub>2</sub> мушоҳида карда мешавад, ки яке дар ситизин дигаре дар ҳалқаи бензоли 2,3-дигидробензо[β]тиофен мавҷуд мебошад.

Кормандони Пажуҳишгоҳи тиббӣ бунёдии Донишгоҳи давлатии тиббии Тоҷикистон ба номи Абӯалӣ ибни Сино хосиятҳои фармакологии гидрохлоридҳоро (3-ситизин кетонҳои 2-метил-2,3-дигидробензо[β]тиофен) омӯхтанд. Муайян карда шуд, ки ин пайвастаҳо фаъолияти ба ситизин монанд доранд, нисбат ба ҳуди ситизин камтар захрноканд, вале аз ҷиҳати таъсири фармакологӣ дар охир меистад.

Пайвастаҳои таъсири ситизинмонанд доштаи (Н-хонилотик) 1 ва 2 аз миқдори 0,1 мг/кг ба вуҷуд омад. Захрнокии пайвастаҳои омӯхташударо бо таҷрибаҳо дар мушҳо санҷида шуд. Ҳангоми дохили муш кардан LD<sub>50</sub> барои 1-2 60-80 мг/кг; LD<sub>50</sub> барои ситизин -17,0±2 мг/кг буд.

Аз маълумотҳои пешниҳодшуда маълум мешавад, ки ҳангоми ба структураи ситизин ворид шудани 5-пропионил-, 5-(2-метилпропионил)-2-метил-2,3-дигидробензо[β]тиофен дар атоми дуяма фаъолияти пайваста коҳиш ёфта, захрнокияш кам мешавад [63-64].

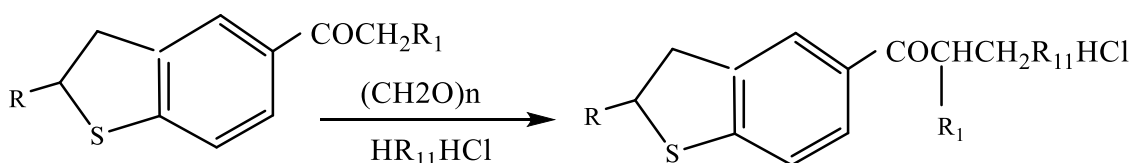
### **3.5. Синтези β-аминокетонҳои 2,3-дигидробензо [β]тиофенӣ ва қатори 1-тиохроманӣ**

Дар айни замон, 2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва ҳосилаҳои атсилҳои онҳо нисбатан дастрас шудаанд [65]. Бинобар ин, онҳо барои синтези гурӯҳҳои гуногуни функционалии ивазшавандаи атсил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо, ки дар тиб ва технология истифода мешаванд, таваҷҷӯҳ доранд [66].

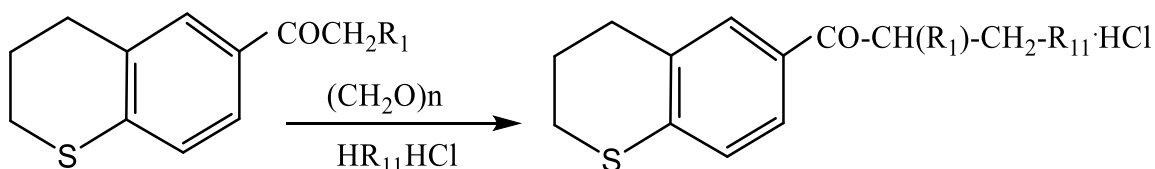
Синтези β-аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофен ва қатори 1-

тиохроманӣ бо аминометилирони атсил-2,3-дигидробензо[β]тиофен ва 1-тиохроманҳо ва якқатор аз сулфонҳои дар формалдегид ва муҳити этаноли мутлақ гузаронида шуд. Ба сифати агенти аминиронишаванда гидрохлоридҳои диэтиламин, пиперидин, морфолин ва ситизин истифода шуд.

### Нақшаи реаксия 33



1. R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=H, R<sub>11</sub>=N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, X=-. 2. R=H, R<sub>1</sub>=H, R<sub>11</sub>=C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N, X=-.  
 3. R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=H, R<sub>11</sub>=N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, X=-. 4. R=H, R<sub>1</sub>=H, R<sub>11</sub>=C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N, X=-.  
 5. R=H, R<sub>1</sub>=H, R<sub>11</sub>=NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, X=O<sub>2</sub>. 6. R=H, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>11</sub>=C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N, X=-.  
 7. R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=H, R<sub>11</sub>=NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, X=-. 8. R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=H, R<sub>11</sub>=OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N, X=-.  
 9. R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>11</sub>=OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N, X=-. 10. R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=H, R<sub>11</sub>=ситизин, X=-.  
 11. R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>11</sub>=ситизин, X=-.



11. R<sub>1</sub>=H, R<sub>11</sub>=N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; 12. R<sub>1</sub>=H, R<sub>11</sub>=C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N; 13. R<sub>1</sub>=H, R<sub>11</sub>=OC<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N;  
 14. R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>11</sub>=C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N; 15. R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>11</sub>=OC<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N; 16. R<sub>1</sub>=H, R<sub>11</sub>=ситизин  
 17. R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>11</sub>=ситизин.

Баромад, ҳарорати обшавӣ ва маълумоти таҳлили элементарии пайвастаҳои ҳосилшуда дар ҷадвали 8 ва 9 оварда шудааст, аз он маълум аст, ки баромади намакҳои дар асоси Маниха аз гузашти 2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ба сулфонҳои онҳо, инчунин бо зиёдшавии шумораи гурӯҳи CH<sub>2</sub> дар радикали карбогидрогенӣ кам мешавад.

Ҷадвали 8. -  $\beta$ -амитнокетонҳои 2,3-дигидробензо [ $\beta$ ]тиофенҳо ва сулфонҳои онҳо

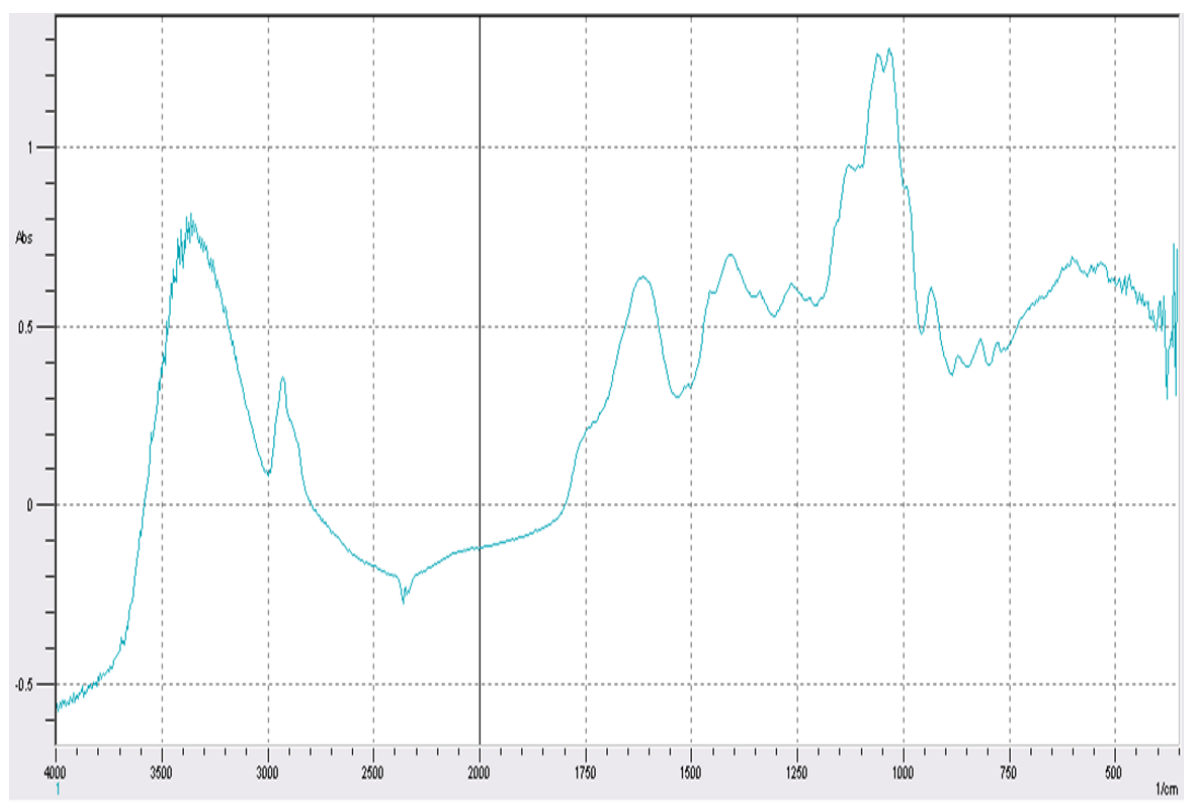
Пай- васта	R <sup>1</sup>	R <sup>11</sup>	X	R	Баромад	X, гуд. <sup>o</sup> C	Ёфт./хисоб.%			Брутто-формула
							C	H	S	
21 (Т-1)	H	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	-	CH <sub>3</sub>	85	172	61.4 61.3	7.7 7.6	10.4 10.2	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>3</sub> Cl
22 (Т-3)	H	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	-	H	55	176	62.0 61.1	6.9 7.1	10.8 10.3	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>3</sub> Cl
23 (Т-6)	H	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	O <sub>2</sub>	H	20	202	56.3 56.0	6.1 6.4	9.0 9.3	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub> Cl
24 (Т-7)	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	-	H	45	183	62.8 62.7	7.5 7.4	10,0 9.8	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>3</sub> Cl
25 (Т-2)	H	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	-	CH <sub>3</sub>	65	161	63,0 62.7	7.1 7.4	10.0 9.8	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>3</sub> Cl
26 (Т-4)	H	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N	-	CH <sub>3</sub>	70	168	58.9 58.9	6.7 6.7	9.8 9.8	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> Cl
27 (Т-5)	CH <sub>3</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N	-	CH <sub>3</sub>	65	162	59.7 59.7	7,0 7.0	9.3 9.4	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>2</sub> Cl
28 (Т-7)	H	ситизин	-	CH <sub>3</sub>	70	166	63.8 64.0	6.3 6.3	7.7 7.9	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl
29 (Т-8)	CH <sub>3</sub>	ситизин	-	CH <sub>3</sub>	50	192	64.3 64.9	7.0 6.5	7.9 7.2	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl
30 (Т-9)	H	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	35	179	56.8 57.1	7.0 6.7	8.2 8.7	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>3</sub> Cl

Ҷадвали 9. - β-аминокетонҳои 1-тиохромани

№ Пайваста	R <sup>1</sup>	R <sup>11</sup>	R	Баромад	Ҳ.гуд. °C	Ёфт./ҳисоб.,%			Брутто-формула
						C	H	S	
31 (Т-1)	H	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	-	42	120-121	61.39 61.96	7.68 7.70	9.79 9.82	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>2</sub> SCl
32 (Т-3)	H	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	-	50	170-172	63.01 63.06	7.36 7.41	9.85 9.90	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>2</sub> SCl
33 (Т-6)	H	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N	-	60	191-192	60.44 60.48	6.85 6.92	10.03 10.09	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub> SCl
34 (Т-7)	H	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	CH <sub>3</sub>	55	163-165	63.60 63.65	7.59 7.65	9.37 9.43	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>2</sub> SCl
35 (Т-2)	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	-	40	178-179	62.96 62.67	7.59 7.65	9.37 9.43	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>2</sub> SCl
36 (Т-4)	CH <sub>3</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N	-	45	200-201	59.68 59.75	7.00 7.05	9.27 9.31	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> SCl
37 (Т-5)	H	ситизин	-	85	184-185	63.58 64.04	6.92 6.26	8.10 7.94	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SCl
38 (Т-5)	CH <sub>3</sub>	ситизин	-	63	187-188	64.42 64.90	7.01 6.53	7.32 7.21	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SCl

Дараҷаи тозагии пайвастаҳои ҳосилшуда тавассути хроматографияи маҳинқабат силикагели тамғаи КСК бо гач басташуда назорат карда шуд. Системаи хлороформ-метанол (6:1).  $R_f$  гидрохлориди амин сифр аст ва пайвастаҳои 1-18-0,67-0,90.

Соҳти маҳсули ба даст овардашударо спектрҳои ИС ва РМП тасдиқ намуданд. Дар спектрҳои ИС-и  $\beta$ -аминокетонҳои 2,3-дигидробензо  $[\beta]$ тиофенҳо ва қатори 1-тиохромани рахҳои фурубари гурӯҳи карбонилӣ дар ҳудудҳои  $1700 \text{ см}^{-1}$  мавҷуд мебошад. Дар спектрҳои  $\beta$ -ситизинокетонҳо рахҳои фурубарӣ дар ҳудудҳои  $1640$  ва  $1670 \text{ см}^{-1}$  мавҷуд буда инчунин мавҷудияти ду гурӯҳи  $>\text{CO}$ -ро шаҳодат медиҳад, ки яке дар ситизин, дигаре дар гурӯҳи бензолии 2,3-дигидробензо  $[\beta]$ тиофен ва 1-тиохромани мебошад [67].



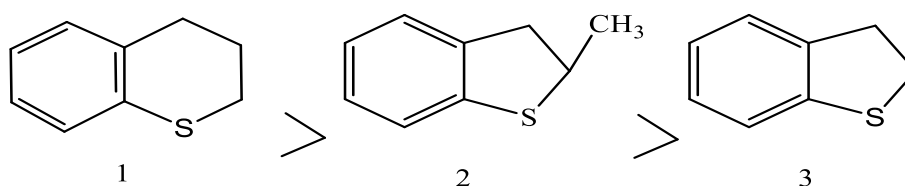
Расми 3. Спектри ИС-и  $\beta$ -аминокетонҳои қатори 1-тиаиндани

Ҳамаи пайвастаҳои синтезшуда мавриди таҳқиқи фармакологӣ қарор гирифтанд, яъне фаъолияти бедардкунии мавқеӣ, таъсири зидди спазмолитикӣ ва дигар хосиятҳои пайвастаҳо омӯхта шуданд.

Омӯзиши фаъолияти пайвастаҳо нисбат ба бедардкунии мавқеӣ ва гузаронанда натиҷаҳои зеринро нишон дод (ҷадвалҳои 10, 11) бедардкунии мавқеӣ метавонад тавассути пайвастаҳое, ки дар сохти худ гурӯҳи аминӣ (Rn) - пиперидин (ТХ-2, ТХ-3, Т-2, Т-3) доранд, ба вучуд омада метавонанд.

Аз рӯйи (фрагмент) қисмат гурӯҳҳои нимароматии сулфурдор (R) фаъолияти бедардкунии мавқеӣ дар ҳолати бедардкунии мавқеӣ дар чунин намуд коҳиш меёбад.

Формулаҳои 1,2,3



Аз ҷадвали 8 дида мешавад, ки бо тартиб паст кардани фаъолияти бедардкунии ҳангоми бедардкунии мавқеӣ, моддаҳои омӯхташударо ба таври зерин ҷойгир мекунад:

Дикаин > ТХ-2 > ТХ-3 > Т-2 > Т-3 > фаликаин.

Фаъолияти баланди доруи β-пиперидин аминокетони тиохроман (ТХ-2), эҳтимолан бо воридшавии хуби он аз мембранаҳои липидҳои ҳуҷайраҳои шохдор алоқаманд аст.

Нишондиҳандаи бедардгузаронанда баландшавии шидати ангиизиши хизмат мекунад, ки ба кашиши забон ва ташаккули импулси сулфа мерасонад.

Ҷадвали 10. - Арзёбии муқоисавии фаъолияти бедардкунӣ рӯиустии  $\beta$ -аминокетонҳои қатори 1-тиохроманӣ ва 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофен бо дикаин ва гигант

Рамзи мавод	Концентратсия	Вақти саршавии бедардшавӣ	Мудати бедардшавӣ	Ҳангоми таъсир дар зери пушт	
ТХ-2	0.5	6.0±0.2	18.0±2.2	582.3±4.4	0.74
	1	3.0±0.2	25.2±1.7	784.0±42.3	0.84
	2	2.5±0.2	53.3±1.0	1338.0±6.1	0.01
ТХ-3	0.5	7.0±0.8	18.0±2.2	394.0±15.1	0.56
	1	6.5±1.0	25.2±1.7	570.0±38.4	0.49
	2	6.0±0.2	53.3±1.0	974.0±34.6	0.75
ТХ-2	0.5	-	9.5±0.3	256.0±22.5	0.26
	1	6.0±1.0	20.8±0.3	519.0±7.3	0.54
	2	3.5±0.2	35.8±3.3	831.0±28.5	0.54
ТХ-3	0.5	-	4.0±0.2	159.0±3.0	0.08
	1	4.5±1.3	17.0±1.7	178.0±16.5	0.49
	2	2.3±1.1	32.0±4.0	816.0±9.7	0.55
Дикаин	0.5	4.0±1.0	44.0±9.2	657.0±35.7	1.0
	1	3.0±0.2	37.0±8.7	837.0±56.9	1.0
	2	2.0±0.1	Не обладает	1310.0±44.7	1.0
Новокаин	0.5	-	13.2±3.8	300.1±54.6	0.34
	1	-		589,7±29.9	0.51
	2	-		507.7±24.4	0.32



Дар чадвали 6 нишон дода шудааст, ки доруи ТХ-1 пас аз 33 дақиқа бо давомнокии  $38,0 \pm 6,7$  дақиқа бедардкунӣ ба вучуд овард. Доруи ТХ-2 пас аз 20 дақиқа бо давомнокии  $68,0 \pm 10,8$  дақиқа наркозро ба вучуд овард. Барои доруи ТХ-8, бедардкунӣ пас аз 10,8 дақиқа рух дод, ва он  $76,2 \pm 7,5$  дақиқа давом кард. Дар зери таъсири доруи Т-2 наркоз пас аз 22 дақиқа ба амал омад ва  $44,0 \pm 9,2$  дақиқа давом кард. Доруи Т-3 қобилияти бедардсозиро пас аз 26 дақиқа бо давомнокии  $37,0 \pm 8,7$  дақиқаро дошт. Новокаин дар концентратсияи баробар пас аз 10,8 дақиқа бо давомнокии  $13,2 \pm 3,8$  дақиқа анестезияро ба вучуд овард [68].

Таҳқиқотҳои гузаронидашуда нишон доданд, ки пайвастаҳое, ки дар молекулаашон боқимонда (порча)-и морфолин, ситизин, пиперидин бо гурӯҳҳои барқароршуда аз кетони то спиртӣ ( $\beta$ -амин спиртҳо) ва ҳамма  $\alpha$ -аминокетонҳо доранд, бедардкунии мавқеӣ нестанд.

Ҷадвали 11. - Хусусияти муқоисавии β-аминокетонҳои қатори 1-тиохромани ва 2,3-дигидробензо[β]тиофен  
ҳангоми анестезия бо навокаин бо усули Деле ва дигарон

Рамзи мавод	Консен- тратсия, %	Вақти саршавии бедардшавӣ	Мудати бедардшавӣ	ЛД <sub>50</sub> в мг/кг	
				Ҳангоми дохили организм	Ҳангоми дохили зери пуст
ТХ-1	0.0625	33.0 ± 3.7	38.0±6.3	154.2±8.1	-
			(20.5±55.5)		
ТХ-2	0.0625	20.0 ± 4.4	68.0±10.8	125.0±6.0	312.5±9.3
			(38.0±98.0)		
ТХ-3	0.0625	18.0 ± 5.1	45.0±5.7	150.0±6.6	364.2±8.7
			(29.2±60.8)		
ТХ-8	0.0625	10.8 ± 4.9	76.2±7.5	110.0±7.9	260.0±5.7
			(55.4±97.0)		
Т-2	0.0625	22.0 ± 3.1	44.0±9.2	98.4±7.0	-
			(18.5±69.5)		
Т-3	0.0625	26.0 ± 3.6	37.0±8.7	137.5±9.9	-
			(12.9±61.1)		
Т-9	0.0625	Не обладает	Не обладает	226.7±9.1	-
Ново-каин	0.0625	10.8 ± 0.2	13.2 ± 3.8	196.7±7.1	50304±8.7
			(2.5 ± 29.7)		

Давомнокии пайвастаҳои бедардкунӣ гузаронандае, ки дар молекулаи худ боқимондаи пиперидин дорад, нисбат ба пайвастаҳое, ки гурӯҳи диэтиламин доранд (пиперидин > диетиламид) хеле зиёд аст. Бо афзоиши консентрасия фаъолияти бедардкунии мавқеӣ дар маводи Т-9, яъне пайвастаҳое, ки дар молекулаи худ гурӯҳи сулфонӣ доранд, пайдо шуд.

Бо тартиб нест кардани фаъолнокии бедардкунӣ ҳангоми анестезияи гузаронандагии моддаҳои омӯхташуда ба таври зерин ҷойгир карда мешавад.

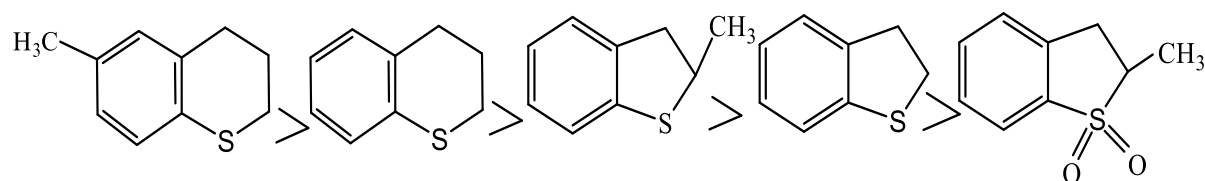
ТХ-8 > ТХ-2 > ТХ-3 > Т-2 > ТХ-1 > Т-3 > новокаин

Пас аз он ки бедардкунӣ муқаррар карда мешавад, пайвастаҳои омӯзиширо ба таври зерин ташкил кардан мумкин аст:

ТХ-8; новокаин; ТХ-3; Т-2; Т-2; Т-3; ТХ-1.

Дар байни ҳосилаҳои омӯхташуда, ки таъсири бедаркунии гузаронанда доранд, пайвастаи ТХ-8 мебошад, ки дар он воҳиди мобайнӣ (гурӯҳи аминокетонҳо) аз мавқеи шашум ба мавқеи ҳафтум гузаштааст ва мавқеи шашум радикали метил дорад. Таъсири бедаркунии гузаронандаи пайвастаҳои омӯхташуда аз рӯи қисмати гурӯҳҳои нимароматии анестетикӣ (бедардкунӣ) дар чунин намуд нест мекунад:

Формулаҳои 4,5,6,7,8



Таҷрибаҳои гузаронида нишон дод, ки захираҳои пайвастаҳои омӯхташуда ҳангоми воридкунии дохили ва бо роҳи зери пӯстӣ мутаносибан дар ҳудуди 98,4-362,2 ва 260,0-850,0 мг/кг (ҷадвали 9) буда

метавонад.

Дар байни пайвастаҳои омӯхташуда пайвастаҳои ТХ-8 ва ТХ-2 нисбат ба новокаин захролудтар, пайвастаҳои ТХ-4, ТХ-5, Т-9 нисбат ба новокаин камтар захролуд буданд ва пайвастаҳои ТХ-1, ТХ-2, ТХ-3 ва Т-3 захролудшавӣ ба новокаин наздик доштанд.

Ҳамин тавр, таҳқиқотҳо нишон доданд, ки ҷойивазкунии диэтиламин (ТХ-1) бо пиперидин (ТХ-2), яъне гузариш аз ҷонишинҳои ғайрисиклӣ ба сиклӣ ба захролудшавии пайвастаҳо таъсири кам дорад, ба вусъатдиҳии фаъолияти бедардкунии мавқеӣ оварда мерасонад. Воридшавии гурӯҳи метилӣ ба занҷири паҳлӯи назди гурӯҳи кетонии (ТХ-3) боиси каме паст шудани захролудшавӣ ва суст шудани таъсири бедардкунии мавқеӣ ва зиёд шудани бедаркунии гузаронанда мегардад, ки эҳтимолан, бо зиёдшавии лиофоликии пайваستا вобаста буда, қобилияти он ба воситаи мембранаҳои фосфолипидии торҳои асаб мегузарад.

Мавҷудияти гурӯҳи метилӣ дар ҳолати дуҷуми ҳалқаи 2,3-дигидробензо[β]тиофен(Т-2) бо бо зиёдшавии эффеки (таъсири) бедардкунии мавқеӣ бо зиёд будани начандон назарраси захрнокии муқоиса бо Т-3 оварда мерасонад [69].

Аз рӯйи дидашудаҳо (ҷадвалҳо) маълум мешавад, ки ин ба воридшавии ҳуби мавод (препарат) ба воситаи мембранаҳои липидии пардаи шохдори ҳуҷайра алоқаманд аст. Чунин вобастагии ҷойгиршавии химиявӣ ва фаъолнокии беҳушкунӣ дар қатори пайвастаҳои аз ҷиҳати сохт наздик муқаррар карда шудаанд.

Дегидрогенизатсия аз мавкеи 2 ва 3. Фаъолият кам мешавад.

Гетеросиклро панузва кардан. Фаъолият кам мешавад.

Пайдошавии  $\text{CH}_3$  дар ҳолати 6 ҳалаки бензол ва пиперидино-кетонноги фрагмент дар ҳолати 7. Пурра талафи бедардкунии сатҳи болои ва баландшавии гузаронандагии бедардкунӣ

Ивазкунии пиперидина бо диэтиламин.

Камшавии фаъолиятноки

Ивази пиперидин бо морфолин ё ситизин. Пурра нестшавии бедардшавӣ.

Элиминиронии гуруҳи  $\text{CH}_2$  бо аминҳо алоқабуда

Пурра нестшавии бедардшавӣ



Пайвастанавии ду атоми карбон бо сулфури молекулаи қисми гетеросиклӣ ба зуд пастшавии доруҳои фаъолияти бедардкунӣ ва инчунин захролудшавии онро хеле кам мекунад.

Эҳтимол, сулфури шашвалента таъсири мутақобилаи 2,3-дигидробензо[β]тиофенро бо биомолекулаҳои рағҳои асаб пешгирӣ мекунад. Ҳосилаҳои қатори 1-тиохроман (ТХ-2) нисбат ба ҳосилаҳои шабеҳи 2,3-дигидробензо[β]тиофен (Т-3) фаъолияти бештари бедардкунии мавқеи нишон доданд. Аз ин бар меояд, ки 1-тиохроман дар фарқият аз 2,3-дигидробензо[β]тиофен дорои лиофили баландтар мебошад.

Ғайр аз ин омӯзиши мавод дорои ҳосияти холино- ва адренolitikӣ буда таъсири антигистаминӣ ва спазмолитикӣ дорад. Аз рӯйи таъсири антигистаминии моддаи ТХ-2 аз димедрол 1,6 маротиба камтар аст. Фаъолияти антиспазмодикии миотропии моддаи ТХ-2 аз ҷиҳати таъсир аз папаверин кам нест.

β-Ситизинокетонҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофен ва қатори 1-тиохроманӣ фаъолияти ситизинмонанд дорад, захрокии камтар нисбат ба ситизин дошта аммо аз ҷиҳати таъсири васеи фармакологӣ дар ҷои охир меистад. Дар чунин ҳолат омӯзиши пайвастаҳо метавонад барои тибби амалӣ ҳамчун бедардкунии мавқеи диққатҷалбкунанда мебошад. Дар навбати аввал ин ба пайвастаи ТХ-2 дахл дорад, ки аз рӯйи қувваи дарозии сатҳи анестезии 2%-аи маҳлули дикаин таъсир намекунад, ки ба таври назаррас (6 маротиба) захрокии кам, ва ҳангоми анестезияи инфилтратсионӣ ва гузаронанда новокаин бартарӣ дорад [70].

---

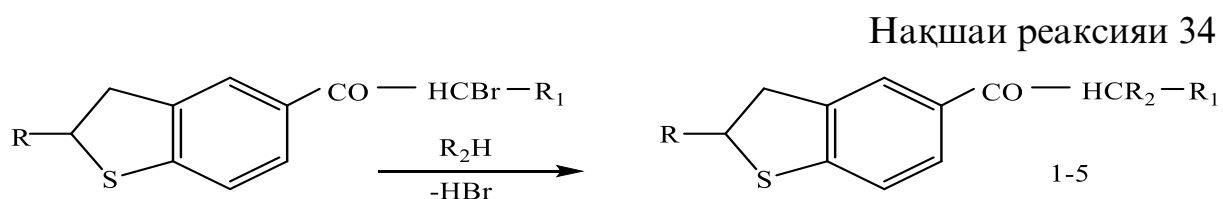
*Фаъолнокии фармакологӣ дар озмоишгоҳи фармакологии Донишгоҳи тиббии Тоҷикистон ба номи Абуалӣ ибни Сино таҳти роҳбарии д.и.х., Самандарзода Н.Ю. гузаронида шуд. Муаллиф минатдорӣ худро изҳор менамояд.*

### 3.6. $\alpha$ -Аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенӣ ва қатори 1-тиохроманӣ

Аз адабиёт маълум аст, ки таъсири ҳамҷояи  $\alpha$ -галогенкетонҳо бо аминҳо  $\alpha$ -аминокетонҳоро ҳосил мекунад ва онҳо дар навбати худ моддаҳои фаъоли биологӣ ва ингибиторҳои коррозияи металҳо ба ҳисоб мераванд. Маълум аст, ки якқатор гидрохлоридҳои аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенӣ қатори 1-тиохроманӣ бедард кунандаҳои пуркуввати мавқеӣ мебошанд. Масалан, гидрохлоридҳои 1-пиперидино-3-б(1-тиохроман)-ил-3-пропан аз рӯи ҳосияти бедаркунии мавқеӣ аз новокаин 5,0 маротиба ва аз рӯи таъсири васеи фармокологӣ 2,5 маротиба бартарӣ дорад. Ғайр аз ин онҳо металлҳоро аз зангзанӣ дар ҳама муҳити гуногун хеле хуб муҳофизат мекунад.

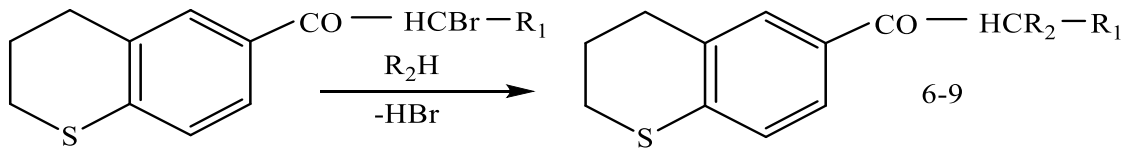
Бо мақсади омӯзиши химияи  $\alpha$ -бромҳосилаҳои 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо реаксияҳои онҳо бо аминҳои дуҷомаи сиклӣ гузаронида шуданд. Таъсири мутақобилаи  $\alpha$ -броматсил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва I-тиохроманҳо, аз он ҷумла  $\alpha$ -бром-5-атсетил-,  $\alpha$ -бром-2-метил-5-атсетил-,  $\alpha$ -бром-5-пропионил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва  $\alpha$ -бром-6-атсетил-,  $\alpha$ -бром-6-пропионил-1-тиохроманҳо бо пиперидин ва морфолин гузаронида шуданд [71].

Реаксия аминҳои дуҷома бо  $\alpha$ -броматсил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва I-тиохроманҳо муддати 0,5 соат дар муҳити бензол бо ҳосилшавии  $\alpha$ -аминокетонҳо бо баромади хеле хуб гузашт. Реаксияро дар чунин ҳолат метавон тасвир кард:



1. R=H; R<sub>1</sub>=H; R<sub>2</sub>= пиперидин;      2. R=CH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub>=H; R<sub>2</sub>= пиперидин;
3. R=CH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub>=H; R<sub>2</sub>= морфолин;      4. R=CH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub>= пиперидин;
5. R=CH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub>= морфолин;

Нақшаи реаксияи 35



6.  $R_1=H$ ;  $R_2=$  пиперидин;      7.  $R_1=H$ ;  $R_2=$  морфолин;

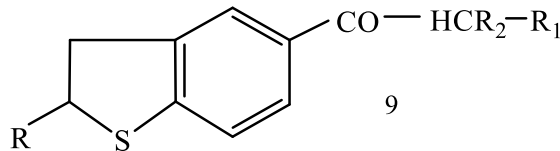
8.  $R_1=CH_3$ ;  $R_2=$  пиперидин;    9.  $R_1=CH_3$ ;  $R_2=$  морфолин;

Бо гузаронидани HCl-и хушки газшакл ба воситаи маҳлули бензолии  $\alpha$ -аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофен ва қатори I-тиохромани гидрохлоридҳои мувофиқи онҳо ҳосил карда шуд.

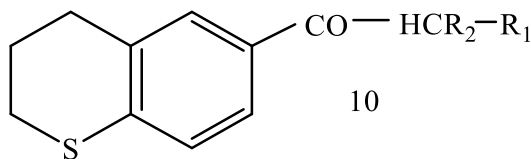
Баромад, тавсифи физикӣ-химиявӣ ва таҳлили элементии пайвастаҳои синтезшуда дар ҷадвали 12 ва 13 ва гидрохлоридҳои онҳо дар ҷадвали 14 оварда шудааст.

Тозагӣ рафти реаксия бо хроматографияи маҳинкабат пласти «Sulifol» дар системаи бензол:гексан (1:9) назорат карда шуданд.

Формулаи 9

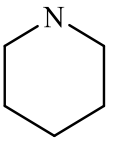
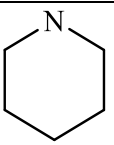
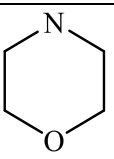
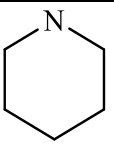
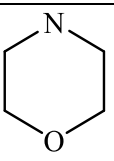


Формулаи 10

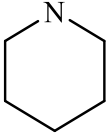
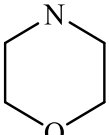
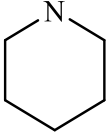
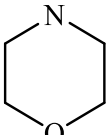




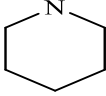
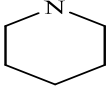
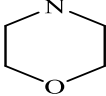
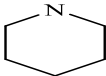
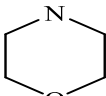
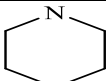
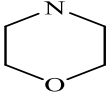
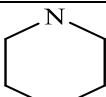
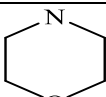
Ҷадвали 12. -  $\alpha$ - Аминокетонҳои қатори-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенӣ

№ Пайваста	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Баромад, %	n <sup>20</sup> <sub>d</sub> (T <sub>пл</sub> , °C)	Ёфташ./Ҳисоб.,%			Брутто формула
						C	H	S	
39	H	H		58	(99-100)	69.03 68.98	7.39 7.32	12.33 12.26	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> OSN
40	CH <sub>3</sub>	H		64	(49-50)	69.86 69.77	7.78 7.68	11.69 11.64	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> OSN
41	CH <sub>3</sub>	H		72	1,3751	69.03 68.92	7.39 7.32	12.33 12.26	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> SN
42	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		69	(56-57)	70.61 70.54	8.08 8.00	11.16 11.07	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> OSN
43	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		73	1,3714	69.86 69.77	7.74 7.68	11.69 11.64	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> SN

Ҷадвали 13. -  $\alpha$ - Аминокетонҳои қатори 1-тиохромани

№ Пайваста	R	R <sub>2</sub>	Баромад, %	n <sup>20</sup> <sub>d</sub>	Ўфташуд/Ҳисобкардашуд, %			Брутто формула
					C	H	S	
44	H		85	1.3653	69.9	7.9	11.7	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> OSN
					69.8	7.7	11.6	
45	H		88	1.3621	69.2	7.6	12.5	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> SN
					68.9	7.3	12.3	
46	CH <sub>3</sub>		74	1.3742	70.7	8.1	11.3	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> OSN
					70.5	8.0	11.1	
47	CH <sub>3</sub>		77	1.3673	69.9	7.9	11.7	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> SN
					69.8	7.7	11.6	

Ҷадвали 14. - Гидрохлоридҳо  $\alpha$ -аминокетонҳо-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенӣ ва қатори тиохроманӣ

№ Пайваста	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Баромад, %	T <sub>пл</sub> , °C)	Ёфташуд/Ҳисобкардашуд,%			Брутто формула
						C	H	S	
48	H	H		63	175	59.8 60.5	6.5 7.6	10.8 10.8	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> OSNCl
49	CH <sub>3</sub>	H		70	182	62.0 61.6	6.9 7.0	10.7 10.3	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> OSNCl
50	CH <sub>3</sub>	H		75	185	57.3 57.4	6.1 6.4	10.3 10.22	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> SNCl
51	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		72	166	62.6 62.7	7.2 7.4	10.0 9.8	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> OSNCl
52	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		76	169	58.5 58.6	5.5 5.7	9.8 9.8	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> SNCl
53		H		77	183	62.0 62.0	6.9 7.0	10.6 10.3	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> OSNCl
54		H		81	180	57.3 57.4	6.1 6.4	10.3 10.2	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> SNCl
55		CH <sub>3</sub>		71	179	62.6 62.7	7.2 7.4	10.0 9.8	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> OSNCl
56		CH <sub>3</sub>		83	174	58.5 58.6	5.6 5.7	9.9 9.8	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> SNCl

Ҷадвали 15. - Тавсифи раҳҳои фурубарии  $\alpha$ -аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенӣ ва қатори 1-тиохроманӣ

Таъиноти басомад см <sup>-1</sup>	Пайвастаҳо								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C=C дар ҳалқаи бензол	1595	1595	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600
CН дар ҳалқаи бензол	860	840	830	790	850	840	850	850	870
H дар ҳалқаи бензол	920	940	930	930	940	920	935	925	930
C=O	1680	1685	1680	1680	1680	1690	1680	1690	1690
C-S-C	715	720	740	740	730	740	745	725	730

Соҳти пайвастаҳои синтезшуда бо спектроскопияи ИС ва РМП тасдиқ шудааст.

Дар спектрҳои ИС  $\alpha$ -аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенӣ ва 1-тиохроманӣ рахҳои фурубари дар ҳудудҳои 1230-1240  $\text{см}^{-1}$ , барои ҷаҳиши валентии  $>\text{N-групп}>$  рахҳои фурубари ҷаҳиши валентӣ дар соҳаи 655 -640  $\text{см}^{-1}$  пайдо шуд, ба гурӯҳи C-Br-и  $\alpha$ -бромкетон хос буда пурра нопадид мешавад (655-640 $\text{см}^{-1}$ ).

Дар спектрҳои РМП  $\alpha$ -аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенӣ ва қатори 1-тиохроманӣ дар муқоиса бо спектрҳои ҳосилаҳои атсилии ибтидоӣ сигналҳои протонҳои ҳалқаҳои ароматӣ ва сер амалан бетағйир мемонад. Сигналҳои протонҳои  $-\text{CH}_2$  гурӯҳҳои ҳалқаҳои пиперидинӣ ва морфолинӣ пайдо мешавад [72].

Дар марҳилаи нави тарақиёти нефтукимиё дар бораи зарурияти оптималгардонии роҳу воситаҳои истифодаи нефт, истифодаи комплексӣ ва бе партовии он савол ба миён меояд.

Новобаста аз миқдори зиёди тиофенҳои сохташон гуногуни таркиби нефт, таркиб ва ҳосияти онҳо нисбат ба сульфидҳо ва меркаптанҳо кам омӯхта шудаанд. Эҳтимол, ин бо сабаби мушкил ҷудокунии онҳо аз омехта бо карбогидрогенҳои ароматӣ ва дигар пайвастаҳои сулфурдор ва он аст, ки аксарияти онҳо дар дистиллятҳои нефтии ҳарораташон баланд мавҷуданд.

Бояд қайд кард, ки барои таҳқиқоти даҳ соли охир равиши комплексӣ ба омӯзиши таркиб ва ҳосияти ПОСН-и нефти хос аст, мақсади муайянкунии соҳти онҳо дар ҳама қисматҳои таркиби нефт ва инчунин вусъатёбии муҳити истифодаи амалии онҳо мебошад.

Диққати махсус ба корҳои таҳқиқотии сульфидҳои фраксияҳои миёна дода шудааст. Ин дар аввал сабаби истифодаи истеҳсолии перспективӣ дар соҳаҳои гуногун, дуҷум, нефтҳои баландсулфурро танҳо барои тайёркунии битумҳои баландсифат гардид ва фраксияҳои васеи нефти партовҳои васеи нефтӣ (то 320 $^{\circ}\text{C}$ ) мебошанд. Бо мақсади омӯзиши

таркиб, дарёфт намудани хамаи роҳҳои истифода бурдани пайвастаҳои сулфури нефт дар хоҷагии халқ усулҳои химиявӣ ва физикӣ аз нефт ва аз маҳсулоти нефт ҳосил кардани онҳо ба кор бурда мешаванд.

Пайвастаҳои ҳалқагии органикии сулфурдор сол то сол бо аҳамияти назариявӣ амалии худ бештар диққатҷалбкунанда мебошад. Дар асоси ин таҷриба дар баробари синтези пайвастаҳои гетеросиклии сулфурдор омӯзиши қобилияти реаксионии онҳо, раванди самти стереохимия ва синтези моддаҳои фаъоли биологӣ аз он ҷумла пайвастаҳои табииро ташкил медиҳад. Бояд қайд кард, ки дар асоси пайвастаҳои органикии сулфурдор реаксияҳои нави органикӣ ва реагентҳои нави самарабахш ҳосил карда мешавад, ки онҳо дар синтези органикии ҳозиразамон бо муваффақият истифода мешаванд [73].

Муваффақиятҳои ин самт синтези органикӣ ва химияи органикии назариявиро бо андозаи муайян пурра мегардонад. Инкишофи корҳои синтезӣ дар ин самт инчунин бо талаботи хоҷагии халқ дар моддаҳои фаъолнокии биологӣ ва зидди корозионӣ равшан ифода ёфтааст, ки бо бисёр синфҳои пайвастаҳои сулфур хос аст.

Ҳангоми коркарди маҳсулотҳои нефтӣ, масалан ингибиторҳои корозионӣ, як қатор бартарҳои мушаххас мавҷуд аст: одатан онҳо захрнок нестанд ва дар таркибашон пайвастагӣҳо мавҷуданд, ки бо таркиби нефт мувофиқ буда, сифати маҳсулоти истехсолшударо паस्त намекунанд.

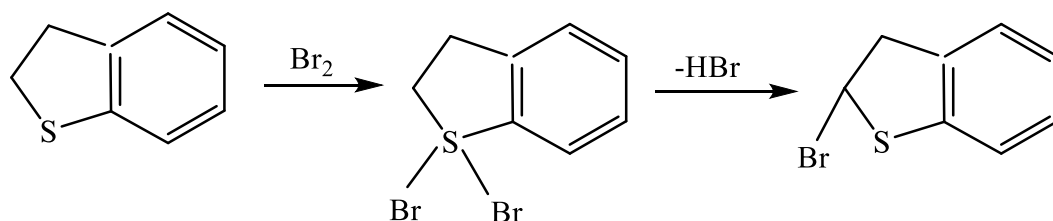
Дар айни замон, ҳосиятҳои ингибиршабии концентратҳои пайвастагӣҳои сулфурорганикии ҷудошуда аз фраксияҳои васеи нефтҳои баландсулфур омӯхта шудаанд. Онҳо ингибиторҳои эффекивии корозияҳои кислотагӣ ба ҳисоб мераванд. Таҳқиқоти спектри массавӣ нишон дод, ки миқдори умумии сулфидҳо дар фраксияҳои миёнаи нефтҳои баландсулфур асосан аз тиосикланҳо (68-83%), ки аз онҳо тиомоносикланҳо 24-42% ташкил медиҳанд, иборат мебошад. Ғайр аз ин, дар ҳамаи фраксияҳо миқдори на он қадар зиёд тиофенҳо,

бензо[ $\beta$ ]тиофенҳо (3.2-10%) ва 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо (1.4-12.4%) мавҷуд аст.

### 3.7. Сулфоксидҳои атсетилҳосилаҳои 2,3-дигидро[ $\beta$ ]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо

Маълум аст, ки реаксияи бромиронии бевосита 2,3-дигидро[ $\beta$ ]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо дар муҳити чорхлориди карбон, ки дар ҳалкаи сулфурдори ҳаднок ба амал меояд ба ҳосилаҳои монобромҳосилаҳо оварда мерасонад. Дар ин ҳолат реаксияи бромиронии пайвастиҳои аниони бром ба ҷуфти электронии гетеросикли сулфурдор бо ҳосилшавии бромсулфонии бром мегузарад. Ҳангоми кандашавии бромгидрогени охири 2-бromo-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофен ҳосил мешавад [74].

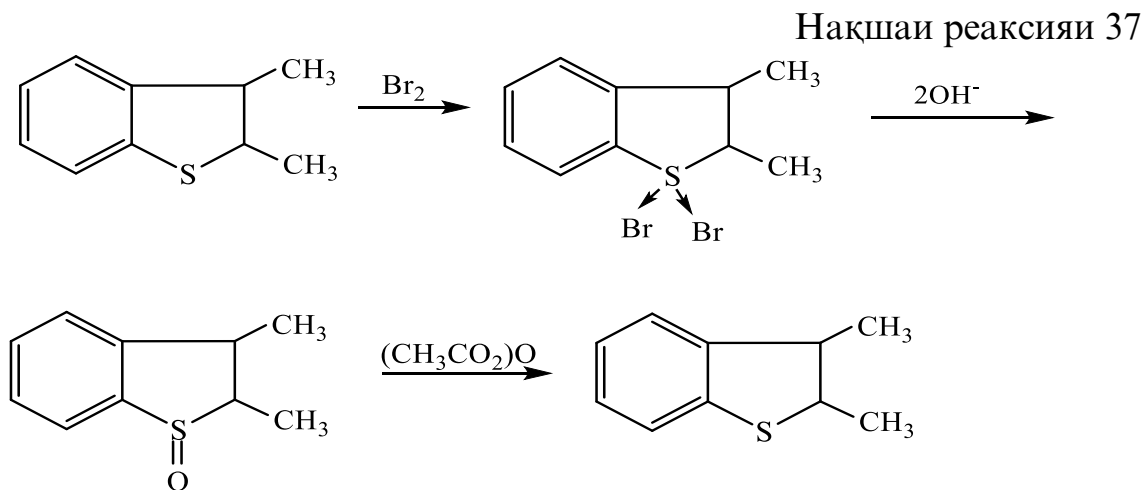
Нақшаи реаксионии 36



Дар муқоиса бо гомологҳои моноалкил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо, 2,3-диалкил-ҷойивазшудаи - 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо, 2,3-диметил- ва 2,3-диметил-5-этил бо бром дар таносуби молярӣ дар шароити сабуктар ( $10-15^\circ\text{C}$ ) ба реаксия рафта ҳосилшавии дибромҳосилаҳо миқдори назарраси монобром ҳосилаҳоро имконнопазир аст.

Барои тасдиқи чунин хулоса гидролизи бромиди бромсулфонии 2,3-диметил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофен гузаронида шуд, зеро маълум аст, ки S-дибромҳосилаҳо дар ин ҳолат ба осони ба сулфоксидҳои мувофиқ табдил меёбад. Барои боварӣ ҳосил кардан оиди амалан гузариши реаксия пурра маҳсули реаксияи тоза ношударо бо ангидриди сирко дар ҳавои нитроген бо мақсади дегидрогени то 2,3-диметил-1-

бензо[ $\beta$ ]тиофен гарм карда шуд, дар ҳақиқат дар ин ҳолат пайвастаҳои лозимӣ чудо шуданд, ки ҳам хусусияти физикӣ-химиявӣ ва ҳам сулфонҳои ҳосилшуда муаян карда шуданд.



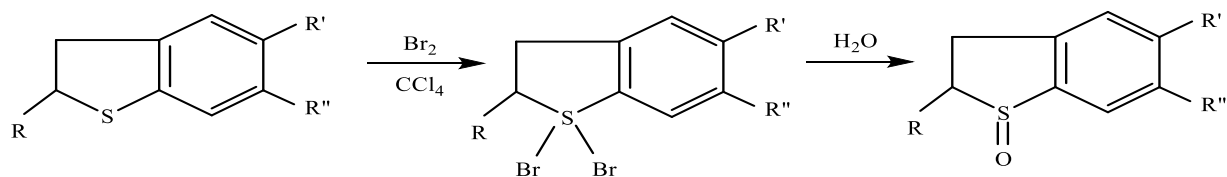
Дар чунин ҳолат, ҳангоми норасоии таъсири индуктивии атоми сулфури мусбат заряднок ба атоми карбони ба  $\alpha$ -ҳолат буда манфӣ заряднок шуда наметавонад, ки қобилияти ҷудокунии протонро надорад. Дар чунин шароит чунин хусусияти хоси пайвастаҳои органикӣ боиси ҳосилшавии пайвастаҳои устувори сулфони 2,3-диалкил ҷойивазшавандаи 2,3-дигидробензо [ $\beta$ ]тиофенҳо мегардад.

Ғайр аз ин дар кор таъсири мутақобилаи 5-атсетил-, 5-атсетил-2-метил-, 2,5-диметил-6-атсетил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофен ва 6-атсетил - 6-метил-7-атсетил-1 -тиохроманҳо бо бромӣ молекулавӣ дар муҳити чорхлориди карбон тасвир карда шудааст [75].

Таҷрибаҳо дар ҳарорати  $20^\circ\text{C}$  давоми 2 соат дар таносуби молярии пайвастаҳо гузаронида шуданд. Таҳқиқотҳои ин реаксияҳо нишон доданд, ки дар ҳолати бромиронии атсетил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва атсетил-1-тиохроманҳо, моддаҳои кристалии кабут ҳосил шуданд, ки ҳангоми таъсир кардан бо об таъзия мешаванд. Аз рӯи назар дар чунин ҳолат S-дибромҳосилаҳои атсетил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва атсетил-1-тиохроманҳо, ки ҳангоми таъсир бо об ба осонӣ ба сулфоксидҳои мувофиқ мегузарад.

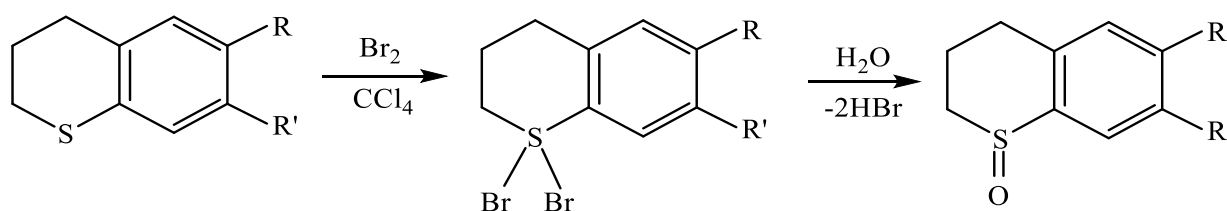


### Нақшаи реаксияи 38



R=H; R'=CH<sub>3</sub>CO; R''=H"; 2,7; R=CH<sub>3</sub>; R'=CH<sub>3</sub>CO; R''=H";  
3,8; R=CH<sub>3</sub>; R'=CH<sub>3</sub>; R''=CH<sub>3</sub>CO;

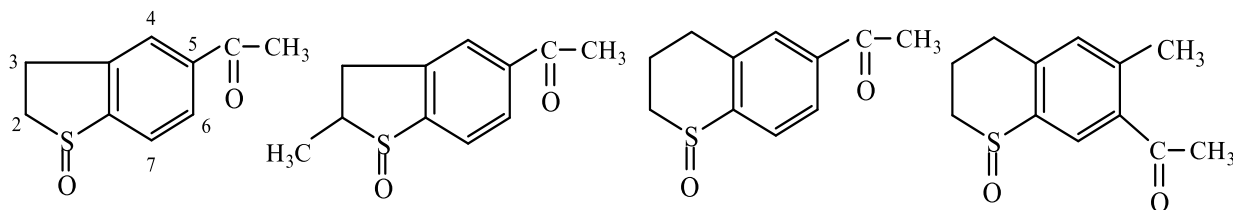
### Нақшаи реаксияи 39



4,9; R=CH<sub>3</sub>CO; R'=H; 5,10; R=CH<sub>3</sub>; R'=CH<sub>3</sub>CO;

Ҳосилшавии S-дибромҳосилаҳоро чунин шарҳ додан мумкин аст, дар сурати мавҷуд набудани ягон катализаторҳо (асосӣ, кислотагӣ, кислотаҳои Люис ва ғ.) дар муҳити чорхлориди карбон реаксия бо иштироки ҷуфти электронии озоди атоми сулфур мегузарад. Дар натиҷа S-дибромҳосилаҳои атсетил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва атсетил-1-тиохроманҳои устувор ҳосил мешавад. Баромад, хосиятҳои физикӣ-химиявӣ ва таҳлили элементии S-дибромҳосилаҳо ва сулфоксидҳои атсетилҳосилаҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофенӣ ва қатори 1-тиохроманӣ дар ҷадвали 16 ва 17 оварда шудааст [76].

Соҳти атсетил-2,3-дигидробензо[β]тиофенсулфоксидҳо ва атсетил-1-тиохромансулфоксидҳои ҳосилшуда бо таҳлилҳои ИС ва РМП спектри тасдиқ карда шудааст.



Ҷадвали 16. - Тағсифи физикӣ-химиявӣ S-дибромҳосилаҳои -2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо

№	Номи пайваста	Баромад, %	Х.гуд. °С)	Ёфташуд,/Ҳисобкард.,%			Брутто формула
				С	Н	С	
57	S-Дибром-5-атсетил-2,3- дигидробензо[β]тиофен	85	54	35.6	3.0	9.5	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> OSBr <sub>2</sub>
				35.5	2.9	9.5	
58	S-Дибром-5-атсетил-2-метил-2,3- дигидробензо[β]тиофен	68	69	37.6	3.5	9.2	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> OSBr <sub>2</sub>
				37.5	3.4	9.1	
59	S-Дибром-5-атсетил-2,5-диметил- 2,3-дигидробензо[β]тиофен	75	64	39.6	3.9	8.8	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> OSBr <sub>2</sub>
				39.4	3.8	8.7	
60	S-Дибром-6-атсетил-1-тиохроман	75	65	37.6	3.5	9.1	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> OSBr <sub>2</sub>
				37.5	3.4	9.1	
61	S-Дибром-7-атсетил-6-метил-1- тиохроман	85	67	39.5	4.0	8.9	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> OSBr <sub>2</sub>
				39.4	3.8	8.7	

**Чадвали 17. - Тавсифи физикӣ-химиявии атсети-2,3-дигидробензо[β]тиофенсулфоксидҳо ва  
атсетил-1-тиохромансулфоксидҳо**

№	Номи пайваста	Выход, %	Н.гуд. °C)	Ёфташуд,/Ҳисобкард.,%			Брутто формула
				С	Н	S	
62	5-Атсетил-2,3-дигидробен- зо[β]тиофенсулфоксид	95	82	61.9	5.2	16.6	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S
				61.6	5.2	16.5	
63	5-Атсетил-2-метил-2,3-дигидро- бензо[β]тиофенсулфоксид	90	35	63.5	5.9	15.5	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S
				63.4	5.8	15.4	
64	5-Атсетил-2,5-диметил-2,3-дигид- робензо[β]тиофенсулфоксид	95	58	64.9	6.4	14.5	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S
				64.8	6.3	14.4	
65	6-Атсетил-1-тиохромансульфоксид	90	65	63.5	5.9	15.5	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S
				63.4	5.8	15.4	
66	7-Атсетил-6-метил-1- тиохромансульфоксид	95	50	64.9	6.4	14.5	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S
				64.8	6.3	14.4	

Ҷадвали 18. - Тавсифи раҳҳои фурубарии атсетил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва 1-тиохромансулфоксидҳо

№	Спектри ИС (см <sup>-1</sup> )	Спектри РМП (х.м.)
67	1600 (C=Car); 838(CH ar); 900(H ar); 1690 (C=O); 1060 (S=O); 740 (C-S-C).	5-CO-CH <sub>3</sub> (2,55х.м.); 2-H <sub>2</sub> (3,11 х.м.); 3-H <sub>2</sub> (2,89 х.м);4-H (7,94 х.м); 6-H (7,90 х.м); 7-H (7,71 х.м).
68.	1600 (C=Car); 835(CH ar); 900-925 (H ar); 1690 (C=O); 1060 (S=O); 720 (C-S-C).	5-CO-CH <sub>3</sub> (2,55х.м); 2-CH <sub>3</sub> (1,30 х.м.); 2-H (3,10 х.м);3-H <sub>2</sub> (2,72-2,97 х.м); 4-H (8,0 х.м); 6-H (7,95 х.м); 7-H(7,70-8,0 х.м)
69.	1600 (C=Car); 830(CH ar); 900-920 (H ar); 1685 (C=O); 1010 (S=O); 740 (C-S-C).	6-CO-CH <sub>3</sub> (2,54х.м); 2-H <sub>2</sub> (2,77 х.м.); 3-H <sub>2</sub> (1,98 х.м);4-H <sub>2</sub> (2,55х.м); м5-H (7,62 х.м); 7-H (7,58 х.м); 8-H(7,24 х.м).
70.	1600 (C=Car); 905(H ar); 1690 (C=O); 1010 (S=O); 730 (C-S-C).	6-CH <sub>3</sub> (2,35х.м); 7-CO-CH <sub>3</sub> (2,54 х.м.); 2-H <sub>2</sub> (2,78 х.м);3-H <sub>2</sub> (2,00х.м); 4-H <sub>2</sub> (2,56 х.м); 5-H (7,25 х.м ); 8-H(8,09 х.м ).
71.	1600 (C=Car); 905(H ar); 1690 (C=O); 1010 (S=O); 730 (C-S-C).	6-CH <sub>3</sub> (2,35 х.м); 7-CO-CH <sub>3</sub> (2,54 х.м ); 2-H <sub>2</sub> (2,78 х.м);3-H <sub>2</sub> (2,00 х.м); 4-H <sub>2</sub> (2,56 х.м); 5-H (7,25 х.м); 8-H(8,09 х.м).

Дар спектрҳои ИС натиҷаҳои гидролизи S-дибромҳосила 2,3-дигидробензо[β]тиофен 1-тиохроманҳо рахҳои фурубарӣ дар соҳаи 1055-1010 см<sup>-1</sup>, мавҷуд мебошад, ки мавҷудияти гурӯҳҳои сулфоксидавто сиф мекунад. Рахҳои фурубари интенсиивӣ дар соҳаи 1685-1690 см<sup>-1</sup> гурӯҳҳои карбонили мавриди баррасӣ қарор доранд. Рахҳои фурубарӣ дар соҳаи 838-830 см<sup>-1</sup> метавонад ба лапишҳои деформатсионии ду атоми гидрогени ҳамсоя ва рахҳои лапишии 925-900 см<sup>-1</sup> лапишҳои атоми ҷудогонаи гидроген мансуб бошанд.

Дар спектрҳои РМП-и 5-атсетил-2-метил-2,3-дигидробензо[β]тиофенсулфоксид сигналҳои протонии гурӯҳи метилӣ дар қисми молекулаҳо дар 2,55 ҳ.м. ва гурӯҳи СН<sub>3</sub> дар ҳолати 2 дар 1,30 ҳ.м. мавҷуд мебошад. Константаи спин-спини таъсири ҳамҷояи гурӯҳҳои СН<sub>3</sub> ва СН<sub>3</sub>-СН ба 7 Ҳерс баробар мебошад. Протонҳои метилени ва гурӯҳҳои метинӣ дар ҳолати мултиплети мураккаб ва квадруплети мураккаб дар 2,72-3,10 ҳ.м. ба вуҷуд меояд ва сигналҳои протонҳои ароматӣ дар 7,70-8,0 ҳ.м. дида мешавад. Константаи спин-спини таъсири ҳамҷояи протонҳои ароматӣ  $I_{\text{нбн}7}=0$ , ва константаи спин-спини таъсири ҳамҷояи  $I_{\text{нбн}8}=36$  Ҳс баробар мебошад. Константаҳои спин-спини таъсири ҳамҷояи байни протонҳои СН<sub>3</sub>-СН дар ҳолати дуҷуми гетеросикл ба 7 Ҳерс баробар мебошад.

Дар спектрҳои РМП 7-атсетил-6-метил-1-тиохромансулфоксид сигналҳои протонии гурӯҳҳои метили дар қисмати молекула дар 2,54 ҳ.м дар шакли дублет ва гурӯҳи СН<sub>3</sub> дар ҳолати 6 дар 2,35 ҳ.м. ва сигналҳои протонҳои метилени дар ҳолати 2-4 мултиплети мураккаб дар соҳаи 2,00-2,78 ҳ.м. мемихад. Сигналҳои протонии ароматӣ дар шакли дуплети Н5 дар 7,25 ҳ.м. ва протон Н8 дар 8,09 ҳ.м. дида мешавад. Константаи спин-спини таъсири ҳамҷояи  $I_{\text{СН}3}=6$  Ҳерс,  $I_{\text{СН}}=7$  Ҳерс.,  $I_{\text{СН}2(6 \text{ прот.})}=6$  Ҳерс. баробар мебошад. Дар чунин ҳолат таъсири ҳамҷояи атсетил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо бо бромии молекулярӣ дар

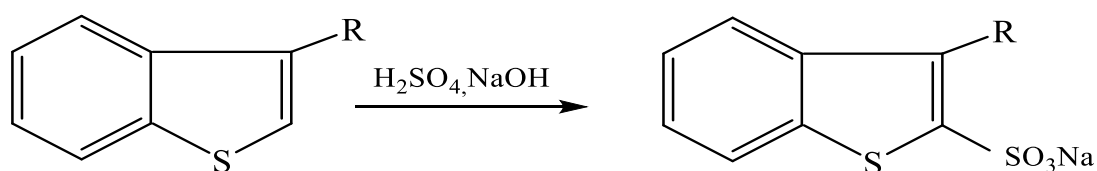
мухити чорхлориди карбон ба пайвастшавии гетероатомҳо бо ҳосилшавии S-дибромҳосилаҳои онҳо, ки ҳангоми таъсири ҳамҷоя бо об дар сулфоксидҳои мувофиқ мегузаранд, муқаррар шудааст [77].

### 3.8. Сулфурони алкил-1-тиаинденҳо (бензо-тиофенҳо) ва ҳосили 2,3-дигидроҳосилаҳои онҳо

Реаксияи бевоситаи 1-тиаинденҳо ва гидроҳосили онҳо бо кислотаи сулфат ба қадри кофӣ омӯхта нашудааст. Дар айни замон, усулҳои ҷудо намудани пайвастагиҳои сулфурароматӣ аз фраксияҳои васеи то битумии баландсулфур (ДШФВН) дар асоси реаксияҳои комплекси-ҳосилкунӣ ва сулфуронӣ бо кислотаи сулфат ба назар мерасанд.

Дар қор 3-ди-бутил-, 3-ди-гексил-, 3-ди-, 3-ди-децил-1-тиаинденҳо ва 5-бутил-2,3-диметил-1-тиаинден сулфурони қарда шудаанд. Шароити оптималии таъсири мутақобилаи алкил-1-тиаинденҳо бо кислотаи сулфат нишон дод, ки бо ҳосили хеле хуб (40-90%), реаксия бо таносуби эквимолекулярии реактивҳо дар давоми 2 соат дар ҳарорати 20°C давом мекунад [78].

Нақшаи реаксияи 40



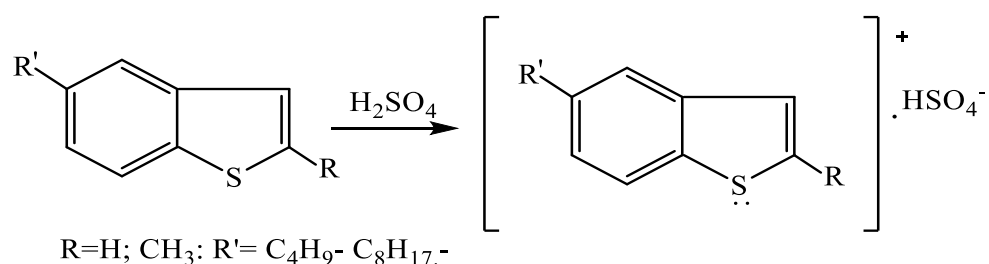
Кислотаҳои сулфонеро, ки мо ба даст овардем, мисли дигар кислотаҳои сулфурдор ноустувор буданд, бинобар ин дарҳол пас аз анҷоми реаксия онро мо бо истифода аз маҳлули 20%-и гидроксиди натрий ба намакҳои натрийгӣ табдил додем. Дар чунин ҳолат намакҳои натрийгӣ кислотаҳои сулфурдори ҳосилшуда, ки яке аз он кристал шудааст ва ва боқимонда моддаҳои гигроскопии ҳамирмонанд мебошанд. Ҳамаи намакҳои ҳосилшуда ҳангоми аз 200°C зиёд гарм қардан вайрон мешаванд.

Натиҷаҳои таҳлили ИС-спектри ва элементӣ нишон доданд, ки ба молекулаи 3-алкил-1-тиаинденҳо як гурӯҳи  $\text{SO}_3\text{H}$  дохил мешавад, ивазкунӣ дар мавқеи 2-и гетеросикл ба амал меояд. Дар ин бора дар спектри ИС мавҷуд набудани бандҳои шаҳодат медиҳад, ки ивазкунии минбаъдаи ҳалқай бензолро тавсиф мекунанд. Агар мавқеи 2,3-и гетеросикл баста шуда бошад, пас ивазкунӣ ба ҳалқай ароматии онҳо равана карда мешавад. Спектр дар ҳудудҳои  $750\text{-}810\text{ см}^{-1}$  бандҳои абсорбсияро нишон намедиҳад, ки дар ҳалқай бензол мавҷуд набудани ду атоми гидрогени ҳамсоҷро нишон медиҳад.

Ҳамин тавр, ба мо аввалин бор муяссар гардид, ки бевосита сулфуронии алкил-1-тиаинденҳо, ки занҷири паҳлуии онҳо аз чор ва зиёда атомҳои карбон иборат аст, ба амал орем [79-80].

Дар натиҷаи омӯзиши таъсири мутақобилаи 1-тиаинданҳо бо кислотаи сулфат, мо он ҳолатеро ба назар гирифтём, ки молекулаҳои баррасишуда чунонне, ки ядроӣ ароматӣ доранд ҳамчунон хусусияти сери атоми сулфур дар реаксияҳои сулфидбударо хусусан нишон медиҳад, ки ин атом дорои ҷуфти электронҳои тақсимнашуда мебошанд. Бинобар ин ҳангоми таъсири кислотаи сулфат бо 1-тиаиндан комплекс ҳосил мешавад, ки одатан бо сулфидҳои сер рӯй медиҳад.

Нақшаи реаксияи 41



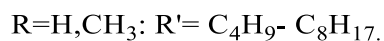
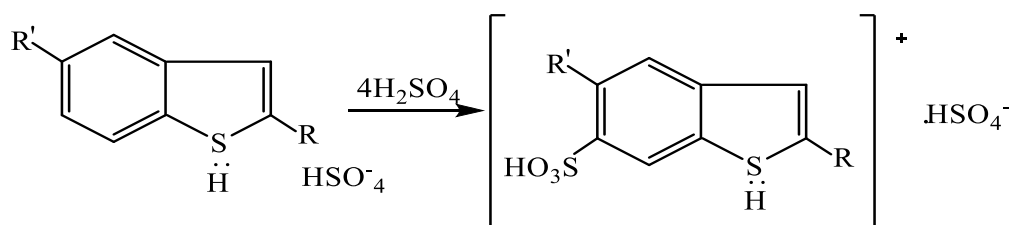
Ҳангоми истифодабарии кислотаи сулфат як далели муҳимро ба назар гирифтанд, ки ҳангоми таносуби як молярии пайвасти сулфурдор ва кислотаи сулфат намакҳои сулфониғӣ ҳосил мешаванд, ки онҳо хеле ноустуворанд. Он аз ҷудо кунии сулфидҳо ки аз 1-тиаинданҳои

таркиби нефт ва фраксияҳои сулфурдори он иборатбударо дар бар мегирад.

Бинобар ин дар фарқият бо сулфурони 1-тиаинденҳои кислотаи сулфат мо бо изофаи кислотаи сулфат чандинмаротиба гузаронидем, то ин ки фаваъан кислотаҳои сулфони 1-тиаинданро ба даст орем.

Барои пайдо кардани шароити оптималии таъсири мутақобилаи 1-тиаинданҳо бо кислотаи сулфат, ҳалқунандаҳо ба монанди сиклогексан, эфири нефтӣ, бензол ва толуол истифода шуданд. Иҷрои реаксия дар доираи васеи ҳарорат (аз  $-10$  то  $+60^{\circ}\text{C}$ ) ба мо имкон дод, ки ҳосили бештар лозимаи сулфурони дар муҳити кислотаи сулфат дар ҳудуди  $0-25^{\circ}\text{C}$  мудати 8-15 соатро ба даст орем.

Нақшаи реаксияи 42



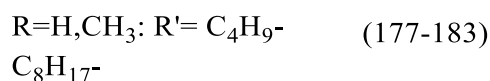
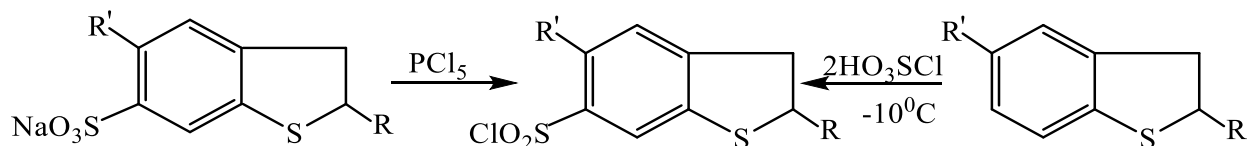
Баланд бардоштани ҳарорат ва зиёд кардани вақти реаксия боиси ҳосилшавии сулфонҳо ва омехтаи онҳо мегардад. Сулфокислотаҳои ҳосилшуда ва намакҳои онҳоро муайян намудан душвор аст, онҳо ҳарорати обшавии аниқ надошта, бинобар ин одатан намакҳо ба дигар ҳосилаҳои сулфокислотаҳо, масалан хлорангидридҳо табдил меёбад.

Барои исботи сохти маҳсули реаксия синтезҳои конкретивӣ гузаронида шуд.

Спектрҳои инфрасурхи (ИС) маҳсули хлориди сулфонӣ 2-метил-1-тиаиндан, таъсири 2-метил-1-тиаиндан бо кислотаҳои хлорсулфонӣ ва сулfoxлоридии бо хлорронии панҷхлориди фосфор ҳосилшуда намакҳои сулфокислотаҳои 2-метил-1-тиаинданҳои дар навбати худ сулфурони 2-метил-1-тиаиндани кислотаи сулфат якхел шуд.



### Нақшаи реаксияи 43



Дар шароити тавсифшуда аз алкил-1-тиаинданҳо бо ангидридҳои хлор ва кислотаҳои моносулфонӣ синтез карда шуд, ки хосият ва таҳлили элементии он дар ҷадвали 19 оварда шудааст.

Дараҷаи тозагии пайвастаҳо (1-2) тавассути хроматографияи тунук қабат муайян карда шуд [81-82].

Дар натиҷаи спектри ИС-и сулfoxлоридҳо фурубарии рахҳо дар ҳудуди 1370-1365, 1120-1160 см<sup>-1</sup> нишон дода шуд, ин аз он шаҳодат медиҳад, ки реаксия сулфуронӣ ба амал омадааст.

Дар ҳама ҳолат сулфуронӣ ба ҳалқаи ароматии 1-тиаиндан майл карда шуда, пайдоиши рахҳои фурубарӣ мушоҳида карда мешавад, ивазшавии минбаъдаи ин қисми молекуларо нишон медиҳад. Дар спектрҳои ИС-и 1-2 дар муқоиса бо 1-тиаинданҳои ибтидоӣ рахҳои фурубарӣ дар ҳудудҳои 850-865 см<sup>-1</sup> вучуд надорад. Ин маънои онро дорад, ки ҷойивазкунӣ дар яке аз мавқеъҳои (6 ё 7 дар ҳолати 3) ҳалқаи бензол рух додааст.

Ҳамин тавр, реаксияи сулфуронӣ дар қатори 1-тиаинденҳо ва дигидроҳосилаҳои онҳо бо гурӯҳҳои дарози алкилии кислотаи сулфат дар шароити баррасӣ шуда имкон пазир гардида, боиси ҳосилшавии моноҳосилаҳо мегардад. Сулфуронии 1-тиаинден натиҷаи хуберо нисбат ба ҳолати 1-тиаиндан медиҳад.

Ҷадвали 19. - Сулфохлоридҳои 2,3-дигидробензо [β]тиофенҳо ва тавсифи физикӣ-химиявӣ

S Пай- васта	Сулфохлоридҳо	Баро мад	X, гуд. °C)	Ёфташуд			Брутто формула	Ҳисоб кардашуд		
				C	H	S		C	H	S
72	2,3-дигидробензо[β] тиофен	52	88-89	40.60	3.10	27.34	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cl	4.93	9.98	27.3
73	2-метил-	50	115-116	43.27	3.76	25.79	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cl	43.50	3.62	25.8
74	2,5-диметил-	45	120-121	45.50	4.33	24.5	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cl	145.7	4.18	24.38
75	5-ди-бутил-	45	65-66	50.01	5.60	22.10	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cl	1449.49	5.50	21.99
76	5-втор-гексил-	40	52-53	52.35	6.35	20.18	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cl	152.67	6.27	20.00
77	5-ди-бутил-2-метил	40	57-58	51.15	6.25	20.85	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cl	50.28	6.21	20.99
78	5-ди-гексил-2- метил-	35	48-50	53.55	6.53	19.23	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cl	53.89	6.89	19.16

### 3.9. Синтези 6-фтор-2-гидразин-7-метил-1,3,4-тиадиазоло [3,2-а]пиримидин-5-он

Дар ҳаёти тамоми организмҳои зинда, нақши биологии асосҳои пуринии нуклеотидҳо, кислотаҳои нуклеинӣ ва як қатор коферментҳо, ҳамчунин моддаҳои фаъоли биологӣ ва синтезӣ, хеле муҳим мебошад. Тиадиазолпиримидин аналогҳои синтетикӣ пурин ва ҳосилаҳои он аст, ки хусусиятҳои васеи фаъоли биологиро доро мебошад. Ҳангоми ворид кардани фрагменти гидразин ба молекулаи тиадиазолпиримидин, имконияти синтези ҳосилаҳои нави синфи мазкур фароҳам меояд [83-84-85].

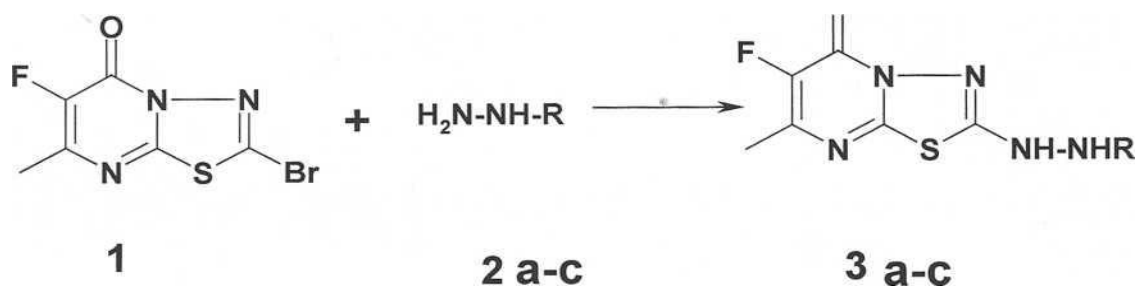
Дар синтези ҳосилаҳои 1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидин вақтҳои охир ҷойивазкунии атоми бром дар ҳолати дуҷуми ҳалқаи бо агентҳои гуногуни нуклефили буда васеъ истифода бурда мешавад [86].

Ин бахши кор ба омӯзиши синтези ҳосилаҳои 1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидин, ки дар ҳолати дуҷуми ҳалқаи фрагменти гидразин ва дар ҳолати шашуми ҳалқаи атоми фтор мавҷуд аст, бахшида шудааст.

Бо мақсади синтези фторҳосилаҳои нави 1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидин аз тарафи мо реаксияи ҳосилаҳои гуногуни гидразинро бо 2-бromo-6-фтор-7-метил-5-оксо-5Н -1,3, 4-тиадиазоло[3,2-а] дар муҳити метанол дар ҳарорати хона таҳқиқот карда шуд. Ҳангоми ба муҳити реаксионӣ илова намудани ҳосилаҳои гидразин он гарм мешавад.

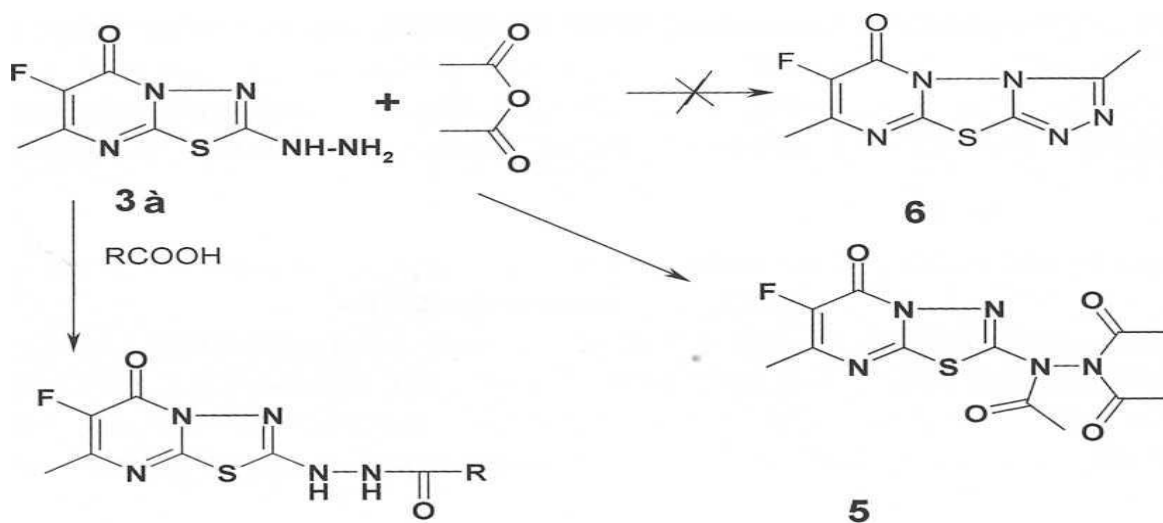
Барои роҳ надодани ҳосилшавии маҳсули иловагии ҳосилаҳои гидрозинро дар метанол қатра қатра дар муҳити реаксионӣ илова карда шуд. Дар ин ҳолат ҳосилнокии маҳсули ниҳои ба 70-90% расид. Реаксия селективӣ (ба таври интихобӣ) гузашта танҳо атоми бром дар ҳолати дуҷум дар ҳолати дуҷуми ҳалқаи ҷойиваз мекунад ва атоми фтор ҷойиваз намекунад.

Нақшаи реаксияи 44



Чуноне, ки аз адабиёт маълум аст [87-88], системаҳои гетеросиклии нитрогендор, ки дар он фрагменти гидразин дар орто-ҳолат нисбат ба нитроген мавҷудаи ҳалқа бо кислотаҳои карбонӣ дар ҳароратҳои гуногун ва шароити pH ҳосилаҳои триазол ҳосил мешавад. Аммо ҳангоми таъсири ҳамзамони гидразин 3a бо кислотаҳои сирко ва формиат, танҳо ҳосилаҳои атсил (ҳосилаҳои гидразин 4a, b) ҳосил шуданд, сиклирониишудаи 6 ҳосилнашуд. Ҳангоми ҷӯшондани гидразин 3a бо ангидриди кислотаи сирко, маҳсулоти атсилронии бо се фрагмент 5 ҳосил шуд, дар ҳолате, ки маҳсулоти сиклоконденсатсия низ ба даст наомад.

Нақшаи реаксияи 45



Моддаҳои ҳосилшудаи 3-5 бо таҳлили элементӣ тавсиф карда шуда сохти онҳо бо таҳлили РМЯ ва спектри массавӣ муаян карда шуд. Дар сигналҳои РМЯ протонҳои гурӯҳҳои метили пайвастаҳои 3-5 дар намуди дублет дар 2.20-2.3х.м. бо таъсири ҳамчояи спин-спини бо константаи 3.73 Ҳерс, ки дар натиҷаи таъсири ҳамчояи атоми фтори гурӯҳи метилӣ ба амал меояд, ба вуҷуд меояд [89-90].

### 3.10. Синтези $\alpha$ -бромҳосилаҳои 2,3-дигидро[ $\beta$ ]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо

Дар байни корҳои химияи пайвастаҳои сулфур органикӣ таҳқиқот дар соҳаи химияи галоидҳосилаҳои пайвастаҳои гетеросиклии сулфурдор мавқеи калонро ишғол мекунад, ки онҳо алақай барои истифода бурдани ин пайвастаҳои маҳсули синтезшуда дар бисёр соҳаҳои тиб, илм ва техникӣ аҳамияти калони амалӣ дорад. Дар синтези органикии пайвастаҳои органикии галоидҳосилаҳои сулфур барои амалан дарёфти ҳамаи синфҳои маъмули пайвастаҳои сулфурорганикӣ истифода бурда мешавад.

Синфи муҳими пайвастаҳои галоидорганикӣ пайвастаҳои гетеросиклии бромдор ба ҳисоб меравад аз ҷумла  $\alpha$ -броматсил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо.

Дар робита бо ин бо мақсади дарёфти ҷойивазкунии бисёрфунксияҳои гуногун дар  $\alpha$ -ҳолатҳои атсил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо ва  $\alpha$ -броматсилҳосилаҳои онҳо ҳангоми таъсири ҳамчояи бром бо атсетил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо дар муҳити чорхлориди карбон синтез карда шуд.

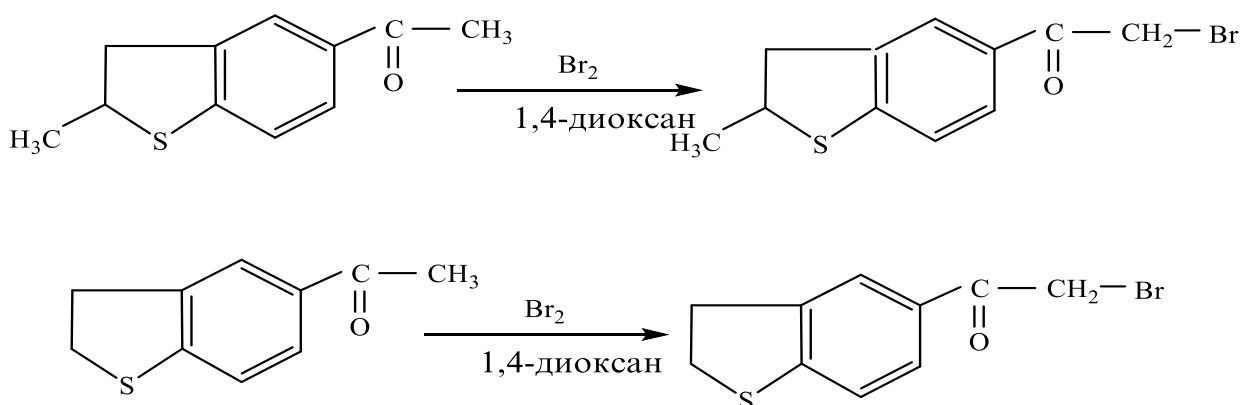
Чунон ки маълум аст, реаксияи бромиронӣ бо пайвастиши аниони бром бо ҷуфти электрони сулфур бо ҳосилшавии иони сулфонӣ мегузарад. Ҳангоми норасоии таъсири индуктиви атоми сулфури

мусбат заряднок ба атоми карбони дар ҳолати- $\alpha$  буда манфӣ заряднок шуда наметавонад, ки ба бартараф кардани протон мусоидат намекунад. Дар чунин шароит чунин хусусияти хоси пайвастаҳои сулфурорганикӣ ба ҳосилшавии пайвастаҳои сулфони устувор оварда мерасонад.

Бинобар ин барои дарёфти  $\alpha$ -бromoатсетил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва I-тиохроманҳо дар реаксияи бромиронии атсил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва I-тиохроманҳо ҳатман имконияти пайвастшавии устувори молекулаи бром ба сулфурро медиҳад, чуноне, ки ин ҳангоми бромиронии онҳо дар муҳити чорхлориди карбон ба амал меояд [91-92].

Муқаррар карда шуд, ки реаксия дар муҳити 1,4-диоксан дар ҳарорати 20°C дар мудати 2 соат мегузарад. Ҳангоми таъсири ҳамҷояи таносуби эквимолекулярии бром ва атсил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва I-тиохроманҳо боиси ҳосилшавии  $\alpha$ -бромҳосилаҳои мувофиқ гардид.

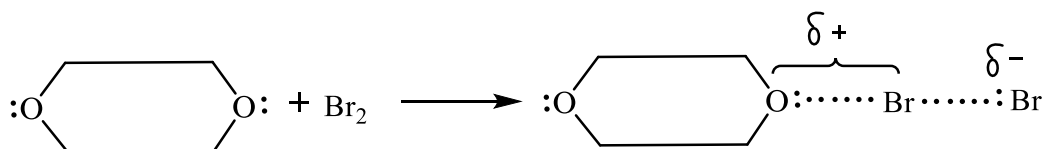
Нақшаи реаксияи 46



Чуноне ки маълум аст 1,4-диоксан дорои чуфти электронҳои тақсимнашуда буда ва апротонҳои ҳалқунандаҳо, ки хосияти нуклеофилӣ мебошанд, ба ҳисоб меравад.

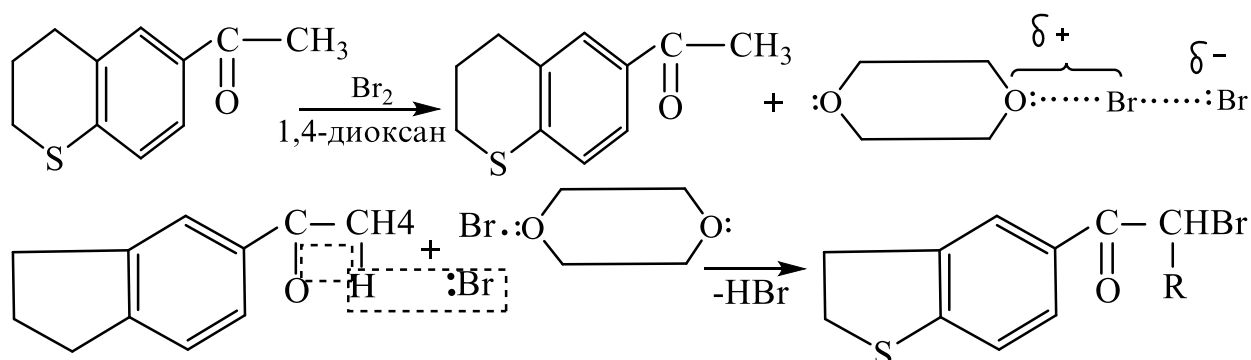
Поляризацияи 1,4-диоксан аз рӯйи расм чуни наст:

Нақшаи реаксияи 47



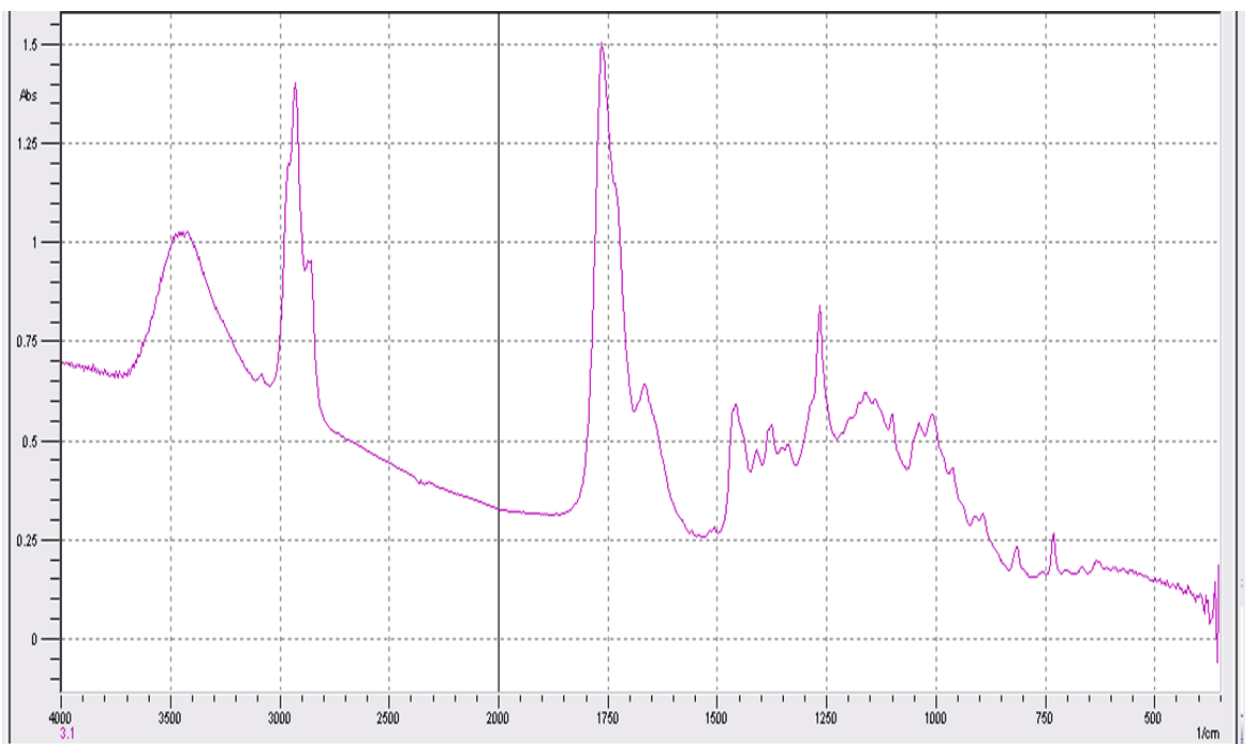
Дибромиди диоксан воситаи галогенишавандаи равон мебошад. Тахмин карда мешавад, ки механизми реаксияи бромиронии атсетил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва атсил-1-тиохроманҳо аз рӯи чунин механизм мегузарад:

Нақшаи реаксияи 48



Диоксандибромиди ҳосилшуда ба атоми  $\alpha$ -карбони қисми алифатии гурӯҳи атсилӣ ҳамла мекунад, ки дар натиҷаи реаксия  $\alpha$ -бромҳосилаҳо ва айнаи замон ҷудошавии протон, ки ба аниони бром пайваст мешавад, ҳосил мешавад [93-94].

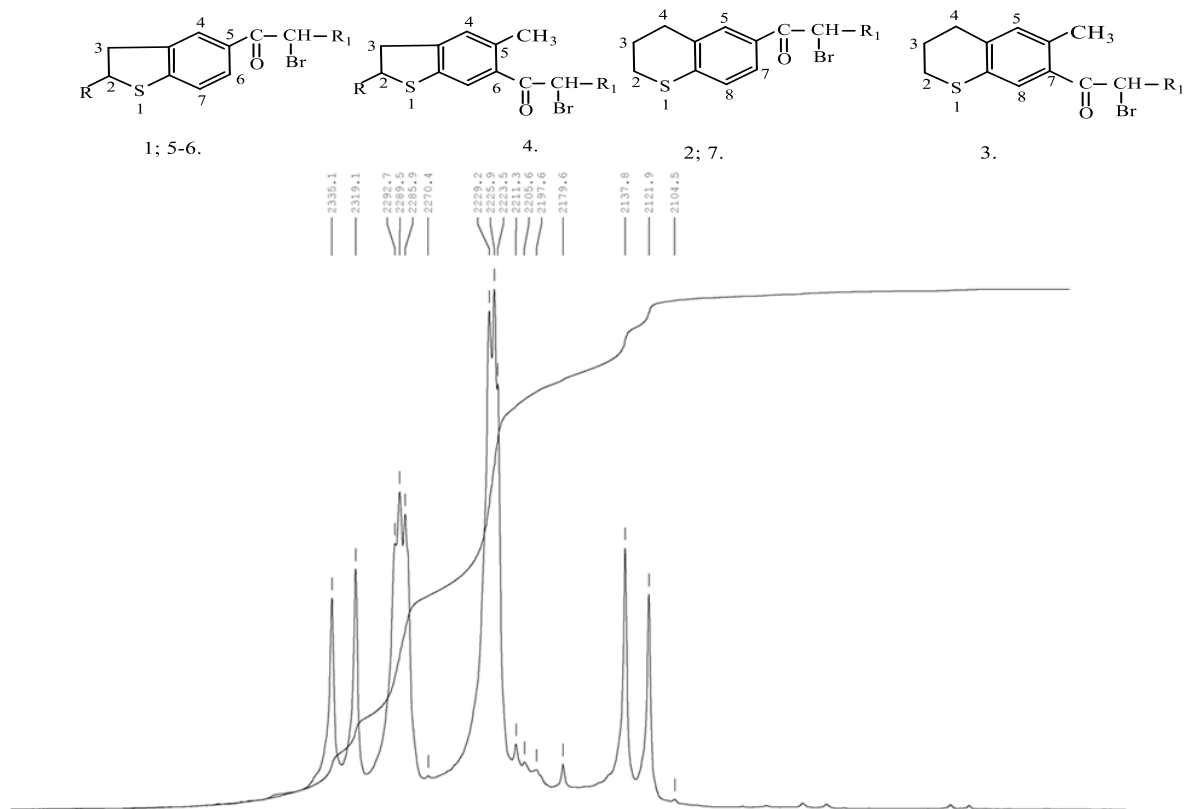
Соҳти пайвастаҳои синтезшуда бо таҳлилҳои спектрии ИС ва РМП тасдиқ карда шуд. Дар спектрҳои ИС маҳсули реаксия дар фарқият аз атсетилҳосилаҳои 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва атсил-1-тиохроманҳои ибтидоӣ раҳҳои фурубарӣ дар соҳаи  $1358\text{cm}^{-1}$  вучуд надорад, ки барои гурӯҳҳои-  $\text{CH}_3$  мансуб бошанд дар  $\alpha$ -ҳолатҳо қисми атсилии молекула раҳҳои фурубарии нав дар соҳаҳои  $655\text{-}640\text{ cm}^{-1}$ , ки ба лапишҳои валентии мувофиқи гурӯҳҳои  $\text{CH}_2\text{Br}$  буда мушоҳида карда намешавад.



Расми 4 Спектри ИС броматсилҳосилаҳои қатори 1-тиаиндани

Дар спектрҳои РМП  $\alpha$ -броматсил 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо дар муқоиса бо спектрҳои атсетилҳосилаҳои ибтидоӣ сигналҳои протонҳои сиклҳои ҳаднок ва ароматӣ амалан бе тағйир мемонад. Сигналҳои протонҳои  $\text{CH}_3$ -гурӯҳ дар  $\alpha$ -ҳолат ба гурӯҳи атсетили ҳангоми 2,54 ҳ.м. нопадид мешавад, сигналҳои протонии гурӯҳи- $\text{CH}_2\text{Br}$  дар 4,25-4,4 ҳ.м. пайдо мешавад. Аз ҷумла дар спектрҳои  $\alpha$ -броматсил-1 триплет дар 2,03 ҳ.м., 2,76 ҳ.м. ва 3,00 ҳ.м. мебошад. Константаи спин-спинӣ таъсири ҳамчоя дар ҳама  $\text{CH}_2$ -гурӯҳҳо ба 3Ҳерс баробар мебошад. Сигнали протонҳои  $\text{CH}_2$ - Br дар 4,28 ҳ.м. дар форми синглети мушоҳида мешавад. Сигналҳои протонҳои ароматӣ дар 7,12 ҳ.м. ва 7,56 ҳ.м. пайдо мешавад. Константаи спин-спинии таъсири ҳамчояи  $1\nu_7\nu_8 = \text{OХс}$ ,  $1\nu_7\nu_8 = 13\text{Хс}$  баробар аст.





Расми 5. Спектри ПМР броматсетилҳосилаҳои қатори 1-тиаиндани

Дар чунин ҳолат бояд қайд кард, ки таъсири ҳамчояи атсетил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо бо бромиди молекулавӣ дар муҳити диоксан ва ҷойивазкунии дар α-ҳолати қисми ҳадноки гурӯҳи атсили ташкил ёфтааст [95-96].

Баромад ва константаи физикӣ-химиявӣ ва таҳлили элементии пайвасти ҳосилшудаи α-бромҳосилаҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо и 1-тиохроманҳо дар ҷадвали 20 ва рахҳои фурубари дар ҷадвали 21 оварда шудааст.

Ҷадвали 20. - Маълумотҳои физикӣ-химиявии  $\alpha$ -бромасил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо

№ Пайваста	Номи пайваста	Баромад, %	X, гуд. °C	Ёфташуд/ Ҳисобкарда шуд %			Брутто формула
				C	H	S	
79	$\alpha$ -бром-5-пропионил-2-метил- 2.3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофен	50	77	50.7 50.6	4.7 4.6	11.4 11.3	$C_{12}H_{13}OSBr$
80	$\alpha$ -бром-6-пропионил-1- тиохроман	55	73	50.7 50.6	4.7 4.6	11.4 11.3	$C_{12}H_{13}OSBr$
81	$\alpha$ -бром-7-пропионил-6-метил- 1-тиохроман	45	46	52.2 52.3	5.1 5.2	10.8 10.8	$C_{13}H_{15}OSBr$
82	$\alpha$ -бром-6-пропионил-2,5- диметил-2.3- дигидробензо[ $\beta$ ]тиофен	45	47	52.3 52.2	5.1 5.1	10.8 10.8	$C_{13}H_{15}OSBr$
83	$\alpha$ -бром-5-атсетил -2.3- дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенов	64	101-102	46.8 46.7	3.7 3.6	12.5 12.5	$C_{10}H_9OSBr$
84	$\alpha$ -бром-5-атсетил-2-метил -2.3- дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенов	78	75-76	48.9 48.8	4.2 4.1	11.9 11.9	$C_{11}H_{11}OSBr$
85	$\alpha$ -бром-5-атсетил-1-тиохроман	50	85-86	48.88 48.79	4.21 4.17	11.98 11.91	$C_{11}H_{11}OSBr$

Ҷадвали 21. - Тавсифи рахҳои фурубари  $\alpha$ -броматсил- 3 дигидробензо [ $\beta$ ]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо

№ Пайваста	Спектри ИС (см <sup>-1</sup> )	Спектри РМП (х.м.)
1	1595(C=Car), 835(C <sub>Har</sub> ),900(Har),1690 (C=O), 550-570( $\alpha$ -CH-Br) 725 (C-S-C)	R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> (1,37 х.м.); R=2-CH <sub>3</sub> (1,75 х.м.); 3-H <sub>2</sub> (3,00 х.м.); 2-H(3,90 х.м.); 5-COCHBr (5,05 х.м.); 7-H(7,10 х.м.); 4-H(7,60 х.м.); 6-H(7,65 х.м.);
2	1600(C=Car), 840(CH ar),875(Har),1685 (C=O), 550-570( $\alpha$ -CH-Br) 740 (C-S-C)	R <sub>1</sub> =CH <sub>3-д</sub> (1,72 х.м.); 3-H <sub>2-м</sub> (2,03 х.м.); 2-H <sub>2-т</sub> (2,77 х.м.); 4-H <sub>2-т</sub> (2,77 х.м.); 6-COCHBr-кв (5,02 х.м.); 8-H-д,д(6,92 х.м.); 5-H-д(7,47 х.м.); 7-H-д,д(7,55 х.м.);
3	1610(C=Car), 840(CH ar),875(Har),1685 (C=O), 555 ( $\alpha$ -CH-Br) 720 (C-S-C)	R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> (1,70 х.м.); 3-H <sub>2-м</sub> (2,10 х.м.); 6-CH <sub>3</sub> (2,65 х.м.); 2-H <sub>2</sub> (2,90 х.м.); 4-H <sub>2</sub> (2,90 х.м.); 7- COCHBr- (5,00 х.м.); 8-H-д,д(6,90 х.м.); 5-H (7,00 х.м.);
4	1610(C=Car), 815(CH ar),1680( C=O), 550 ( $\alpha$ -CH-Br), 740 (C-S-C)	R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> (1,35 х.м.); 2-CH <sub>3</sub> (1,73 х.м.); 3-H <sub>2</sub> (2,98 х.м.); 5-CH <sub>3</sub> (2,62 х.м.); 2-H <sub>2</sub> (3,88 х.м.); 7- COCHBr- (5,03 х.м.); 7-H- (7,05 х.м.); 4-H- (7,54 х.м.);
5	1595(C=Car), 840(CH ar),890(Har), 1680( C=O), 640 ( $\alpha$ -CH-Br), 735(C-S-C)	3-H <sub>2</sub> (1,37 х.м.); 2-H(2,32 х.м.); 5- COCH <sub>2</sub> Br (4,40 х.м.); 6-H(7,10 х.м.); 7- H(7,37 х.м.); 4-H-(7,37 х.м.);
6	1600(C=Car), 825(CH ar),900(Har), 1690( C=O), 655 ( $\alpha$ -CH-Br), 740(C-S-C)	R=2-CH <sub>3</sub> (2,97 х.м.); 3-H <sub>2</sub> (1,37 х.м.); 2-H(2,32 х.м.); 5- COCH <sub>2</sub> Br (4,40 х.м.); 6-H(7,10 х.м.); 7-H — (7,37 х.м.);
7	1600(C=Car), 835(CH ar),910(Har), 1690( C=O), 660 ( $\alpha$ -CH-Br), 740(C-S-C)	3-H <sub>2</sub> (2,76м.д.); 2-H <sub>2</sub> (3,00м.д.); 4—H <sub>2</sub> (2,03м.д); 6-COCH <sub>2</sub> Br- (4,48 х.м.); 8-H(7,50 х.м.); 5- H-(7,08 х.м.); 7-H-(7,54 х.м.);

### 3.11. Синтез 2-(3,5-диметил-пиразол-1-ил)-6-фторо-7-метил-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а] пиримидин-5-он ва бромҳосилаҳои он

Нақши биологии асосҳои пурин дар организми зинда дар сохти нуклеотидҳо, кислотаҳои нуклеинӣ, як қатор коферментҳо ва моддаҳои фаъоли биологӣ ва синтези вобаста аст. Тиадиазолпиримидин аналоги синтетикӣ пурин буда, ҳосилаҳои дорои спектрҳои васеи фаъоли биологӣ мебошад.

Маълумотҳои ҷамъкардашуда нишон медиҳад, ки ҳосилаҳои гидразин дар сохти синфҳои гуногуни молекулаҳои органикӣ дарёфти беназир мебошанд. Онҳо синтомҳои беназир барои синтези системаҳои гетеросиклӣ мебошад.

Гидрозин ва ҳосилаҳои он дар синтези пайвастаҳои органикӣ фойданок васеъ истифода бурда мешавад. Мавҷудияти фрагменти гидразин дар молекулаи пайвастаҳои органикӣ имконият медиҳад, ки пайвастаҳои асиклии конденсиронии гуногун синтез шаванд.

Ворид кардани фрагменти гидразин ба молекулаҳои системаҳои гетеросиклӣ имконияти синтези пайвастаҳои гуногун ва ба даст овардани системаи нави гетеросиклии нитрогендорро фароҳам меорад.

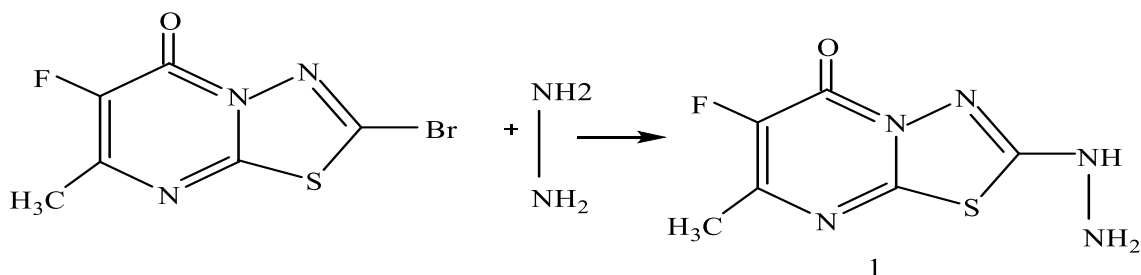
Хусусан, ворид кардани фрагменти гидразин ба мавҷеи дуоми 1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидин ба мо имконият медиҳад, ки ҳосилаҳои гуногуни ин синфро дарёфт кунем, ки дар доираи васеи моддаҳои фаъоли биологӣ омӯзиш мешаванд.

Дар адабиёти ҷаҳони умуман якчанд мақолае оид ба синтез ва тағйирёбии химиявии ҳосилаҳои гидрозин 1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидин бахшида шудааст [97].

Дар ин қор ба мо синтези фторҳосилаҳои 1,3,4-тиадиазол[3,2-а]пиримидини дар ҳолати дуомини ҳалқаи фрагменти гидразин ва дар асоси он ҳосилаҳои 2-(3,5-диметил-пиразол-1-ил)-6-фтор-7-метил-1,3,4-тиадиазоло[3,2-] пиримидин-5-он бударо ҳосил намудем.

Бо мақсади синтези фторҳосилаҳои 1,3,4-тиадиазол[3,2-а]пиримидин мо реаксияи гидразинро бо 2-бromo-6-фторo-7-метил-5-оксо-5H-1,3,4-тиадиозоло [3,2-а] пиримидин дар муҳити метанол дар ҳарорати хона омӯхтем. Ҳангоми гидразинро ба муҳити реаксионӣ ворид намудан он гарм шудан мегирад. Барои ҳосил нашудани маҳсулоти иловагӣ гидразинро дар метанол омехта баъд ба муҳити реаксия қатра қатра илова карда шуд. Дар ин ҳолат баромади маҳсулоти ниҳой 70-90%-ро ташкил дод. Реаксия интихобан бо ҷойивазкунии танҳо атоми бром дар ҳолати дуҷуми ҳалқа буда гузашта ва атоми фтор ҷой иваз намекунад.

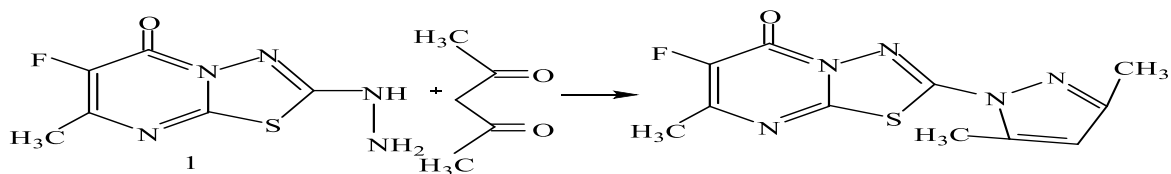
#### Нақшаи реаксияи 49



Қаблан реаксияи сиклизатсияи 2-гидразин-6-фторo-7-метил-5-оксо-5H-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а] пиримидина 1 бо ацетилатсетон дар муҳити кислотаи полифосфорӣ (КПФ) дар ҳарорати 100°C омӯхта шудааст [98]. Реаксия тавассути ҷӯшонидан дар ҳаммоми обӣ мудати се соат бо ҳосилшавии 2-(3,5-диметил-пиразол-1-ил)-6-фторo-7-метил-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а] пиримидин-5-она 2 гузаронида шуд.

Ҳосилшавии чунин пайваста 2-(3,5-диметил-пиразол-1-ил)-6-фторo-7-метил-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а] пиримидин-5-он 2 хело хуб аз муҳити оби диоксанӣ ва спирти перекристаллизатсия шуда таҳшин мешавад дар бисёр ҳалқунандаҳои органикӣ ҳалшуда амалан дар об ҳал намешавад.

#### Нақшаи реаксияи 50

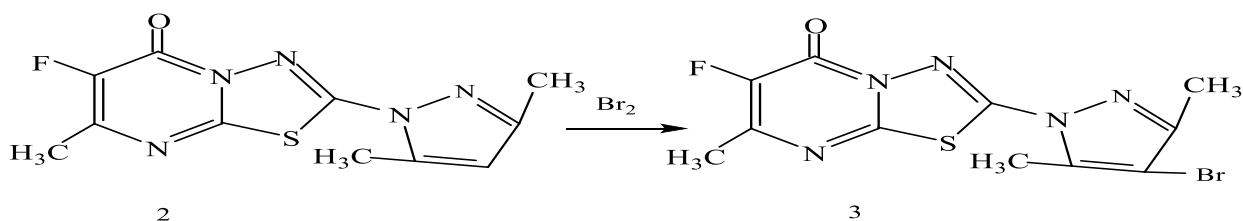


Константаҳои физикӣ-химияви пайвастаи ҳосилшуда ба сохти пешниҳодшуда мувофиқат мекунад. Тақриб ва сохти пайвастаҳои ҳосилшуда бо таҳлилҳои элементӣ РМП-, ИС-, ва спектри массавӣ тасдиқ карда шуд.

Дар спектрҳои РМП 2-(3,5-диметил-пиразол-1-ил)-6-фторо-7-метил-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а] пиримидин-5-он 2 сигналҳо дар намуди синглет дар соҳаи 2.15, 2.31 ва 2.62 ҳ.м. се метилфрагменти дахлдор мавҷуд аст. Дар спектри массавӣ қуллаҳои ионӣ дар  $m/z(\%)$  280.27(100) мавҷуд аст.

Бромирони 2-(3,5-диметил-пиразол-1-ил)-6-фторо-7-метил-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а] пиримидин-5-он бо бром дар кислотаи сирко бо ҳосилшавии 2-(4-бromo-3,5-диметил-пиразол-1-ил)-6-фторо-7-метил-1,3,4-тиадиазоло [3,2-а] пиримидин-5-она оварда мерасонад.

#### Нақшаи реаксияи 51



Сохти пайвастаҳои ҳосилшуда бо таҳлили элементӣ спектри РМП ва спектри массавӣ тасдиқ карда шудааст. Дар спектрҳои 2-(4-бromo-3,5-диметил-пиразол-1-ил)-6-фторо-7-метил-1,3,4-тиадиазоло [3,2-а] пиримидин-5-она сигналҳо барои гурӯҳи метили дар соҳаи 2.24 ҳ.м. (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.31 м.д. \*(d, 3H, CH<sub>3</sub>) и 2.64 мушоҳида мешавад [99-100-101-102-103]. Сигнал дар соҳаи 2.31 ҳ.м. робитаи спин-спинии таъсири ҳамчоя бо константаи 3.73 Ҳерс бо атоми фтор мебошад.

Ҷадвали 22. - Сохти ҳосилаҳои 2-гидразин-7-метил-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидин 5-она

№	Номи пайваста	Баром ад, %	X, гуд. °C	Ҳисоб. %	Ёфташуд,%				Брутто формула
					С	Н	С	Н	
86.	2-гидразин-6-фторо-7-метил-5-оксо-5Н- 1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидин	95	288	33.49	2.81	33.69	2.80	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> FN <sub>5</sub> OS	
87.	2-(3,5-диметил-пиразол-1-ил)-6-фторо-7- метил-1,3,4-тиадиозоло[3,2-а]пиримидин- 5-он	89	214-215	3.61	5.86 5.81	47.32	3.35	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> FN <sub>5</sub> OS	
88.	2-(4-бромо-3,5-диметил-пиразол-1-ил)-6- фторо-7-метил-1,3,4-тиадиазоло[3,2- а]пиримидин-5-он	95	216-217	2.53	6.38 6.34	36.93	2.47	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> BrFN <sub>5</sub> OS	

Ҷадвали 23. - Таъсифи спектралӣ ҳосилаҳои 2-гидразин 7-метил-1,3,4-тиадиазоло [3,2-а]пиримидин-5-он

№	Спектри-ИС (см <sup>-1</sup> )	Спектри- РМП- (х.м.)	Спектри массавӣ
1.	1685 C=O; 1570 Нг; 1400 C-S-C; 3300 NH; 3350 NH	2.24 м.д. (d, 3H, CH <sub>3</sub> ), 5,65 м.д. (s,2H,NH <sub>2</sub> ), 9,65 м.д.(s,H, NH)	ав ESI MS: m/z (%)216.07(100)
2.	1685 C=O; 1570 Нг; 1400 C-S-C;	2.24 м.д. (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2,31 м.д. (d,3H, из CH <sub>3</sub> ), 2,64 м.д.(s,3Hиз CH <sub>3</sub> );	ESI ms: m/z (%)280.27(100)
3.	1685 C=O; 1570 Нг; 1400 C-S-C;	2.24 м.д. (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2,31 м.д. (d,3H, из CH <sub>3</sub> ), 2,64 м.д.(s,3Hиз CH <sub>3</sub> );	ESI ms: m/z (%)358.13 (75). 360.13(100).

Пайвастаҳои 1-3 моддаҳои сафеди кристалӣ буда, хангоми гармкунӣ дар спирт, хлороформ, ТГФ, диоксан, дар об, бензол ҳал намешавад, дар ДМСО ва ДМФА ва диоксани обии кристаллизатсия шаванда ҳал мешавад.



### Хулоса оид ба боби 3

Боби 3 қисми муҳокимаи натиҷаҳо буда оид ба синтез ва атсилиронии аминокетонҳои қатори 2,3-дигидробензо [β]-тиофенҳо ва 1-тиохро-манҳо, сулфоксидҳои атсетилҳосилаҳои қатори 2,3-дигидробензо[β]тиофен ва 1-тиохроманӣ, синтези β-аминокетонҳои қатори 1 тиохроманӣ, атситилиронии 1-тиохроманҳо бо кислотаҳои карбонӣ ва ангидриди онҳо, синтези β-аминокетонҳои 2,3-дигидробензо [β]тиофенӣ ва қатори 1-тиохроманӣ, β-ситизинокетонҳои 2-метил-2,3-дигидробензо [β]тиофен, синтези β-аминокетонҳои 2,3-дигидробензо [β]тиофенӣ ва қатори 1-тиохроманӣ, α-аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофенӣ ва қатори 1-тиохроманӣ, сулфоксидҳои атсетилҳосилаҳои 2,3-дигидро[β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо, сулфуронии алкил-1-тиаинденҳо (бензо-тиофенҳо) ва ҳосили 2,3-дигидроҳосилаҳои онҳо, синтези 6-фтор-2-гидразин-7-метил-1,3,4-тиадиазол [3,2-а]пиримидин-5-он, синтези α-бромҳосилаҳои 2,3-дигидро[β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо, синтез 2-(3,5-диметил-пиразол-1-ил)-6-фторо-7-метил-1,3,4-тиадиозоло[3,2-а] пиримидин-5-он ва бромҳосилаҳои он ва собитаҳои физикӣ-химиявӣ онҳо маълумот гирд оварда шудааст.

## ХУЛОСАҲО

1. Бори аввал қобилияти реаксионии пайвастаҳои бисиклии сулфурорганикӣ дар шароити реаксияи алкилиронӣ, атсилиронӣ ва арилиронӣ омӯхта шудааст. Имконияти табдилёбии алкил-, атсил-, арил-1-тиаинденҳо ва 2,3-дигидроҳосилаҳои синтезшудаи онҳо дар дигар пайвастаҳо бо доштани хосиятҳои баланди комплекси нишон дода шудааст [1-М].
2. Бори аввал муқаррар карда шуд, ки атсилиронии 2,5-диалкил- ва 3-арил-1-тиаинденҳои (2,3-дигидробензо[β]тиофен) дар изофаи агенти атсилшаванда ва катализатор ба воситаи реаксияи дегидриронӣ ва ҷудокунии гурӯҳи арилӣ ба ҳосилшавии диатсилҳосилаҳои 1-тиаинден (бензо[β]тиофен) оварда мерасонад. Дар ин шароит аз 3-арил-1-тиаинден диатсилҳосилаҳои он ҳосил карда шуд [2-М].
3. Дар асоси 1-тиаинденсулфон (бензо[β]тиофен-1,1-диоксид), усулҳои камзинагии самарабахши синтези арил-1-тиаинденҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофен) ва сулфонҳои онҳо бори аввал тартиб дода шудаанд. Исбот карда шуд, ки ҳосилшавии 3-арил-1-тиаинденҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофен-1,1-диоксид) дар иштироки катализаторҳои кислотагӣ бо пайдоиши катиони карбионӣ карбони ҳолати 3-ум 1-тиаинденсулфон (бензо[β]тиофен-1,1-диоксид) пайваст аст. Арилиронии 1-тиаинден сулфонҳои (бензо[β]тиофен-1,1-диоксида) то 3-арил-1-тиаинденсулфони (2,3-дигидробензо[β]тиофен-1,1-диоксида) дар иштироки катализатори кислотаи сулфат нисбат ба хлориди алюминий бештар баромад ба даст меоварад [3-М].
4. Муайян карда шуд, ки оксидшавӣ то сулфонҳо (1,1-диоксидҳо) 1-тиаинденҳо (бензо[β]тиофенҳо) ва 2,3-дигидроҳосилаҳои онҳое, ки

- дар структураи худ гурӯҳи атсилӣ доранд, нисбат ба алкилҳосилаҳо дар шароити вазнинтар сурат мегирад ва дар шароити реаксияи Кинжера-Волфа гурӯҳи карбонили атсил-1-тиаинданҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо) ва 1-тиохроманҳо назар ба атсил-1-тиаинденҳо (бензо[β]тиофенҳо) то н-ҳосилаҳои онҳо осонтар барқарор мешавад [4-М].
5. Муайян карда шуд, ки таъсири ҳамҷояи атсетил-1-тиаинденҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо) ва 1-тиохроманҳо бо бромиди молекулярӣ дар муҳити чорхлориди карбон пайваستшавӣ ба гетероатом ва дар ҳолати пропионилҳосилаҳо ҷойивазкунӣ дар α-ҳолати қисми ҳадноки гурӯҳи атсилӣ дар ҳалқунандаи диоксан ҷойивазкунӣ танҳо дар α-ҳолати ҳадноки қисмати гурӯҳи атсилӣ мегузарад [5-М].
  6. Муайян карда шуд, ки тавассути аминометилиронии атсилҳосилаҳои 1-тиаинданҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо), 1-тиохроманҳо ва сулфонҳои онҳо ва β-аминокетонҳои сохти гуногунро гирифтани мумкин аст. Бо барқарор шавии боргидридҳои натрийгии онҳо α- ва β-аминоспиртҳо синтез карда шуд. Бо ин роҳ бо баромади баланд, зиёда аз 50 пайвасти нави органикӣ, ки баъзе аз онҳо арзишҳои муайяни фармакологӣ ва зидди зангзаниро ифода мекунад ҳосил карда шуд [6,7-М].
  7. Шароити оптималӣ пайдо карда шуд, ва реаксияи нитронӣ алдоли ва конденсатсияи эфирҳои мураккаби атсил- ва сулфуронии алкилҳосилаҳои 1-тиаинданҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо) гузаронида шуд. Исбот карда шуд, ки реаксияҳои мувофиқ ба осонӣ бо ҳосилшавии моно-, нитро-, ва сулфоҳосилаҳо, β-ди ва α-кетонҳои носер бо баромади хело баланд, ҳосил карда шуд [8,9-М].

8. Сулфурони «боқимондаи пайвастаҳои сулфурорганикӣ» фраксияҳои васеи то битумие, ки аз тиосикланҳо бо роҳи экстраксияи кислотаҳои сулфати 91%-а чудо карда шудааст бо гидролизкунии минбаъдаи сулфоҳосилаҳо концентратҳои пайвастаҳои сулфурароматӣ ҳосил мешавад. Атсетилирони концентратҳои пайвастаҳои сулфурароматӣ дар чунин шароите, ки 1-тиаинданҳо (бензотиофенҳо) ва 2,3-дигидроҳосилаҳои онҳо бо ҳосилшавии атсетилҳосилаҳо ва аминометилиронӣ, ба ҳосилшавии аминокетонҳоро, оварда мерасонад [10,11-М].
9. Таҳқиқоти фаъолнокии фармокологии  $\alpha$ - ва  $\beta$ -аминокетонҳо ва аминоспиртҳо 1-тиаинданҳои (2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо) қатори 1-тиохроманҳо дар баъзе пайвастаҳои таҳқиқшуда таъсири анестетикӣ бештар дорад. Муайян карда шуд, ки ҳангоми ба гурӯҳҳои аминӣ диэтиламин (ТХ-1) пиперидин (ТХ-2) ва зиёдкунии зичии электронӣ (нуклеофилӣ) ҳалқаи гетеросиклии ҳаднокӣ бисиклӣ ядроӣ  $\beta$ -аминокетонҳо ба вусъатёбии фаъолияти анестезӣ оварда мерасонад [12-М].
10. Хусусиятҳои ингибитории пайвастаҳои синтезшуда ва пайвастаҳои сулфурдори таркиби нефт дар маҳлулҳои кислотаҳо омӯхта шуданд. Муайян карда шуд, ки тиосикланҳои синтез карда шуда (ҳаднок) алкил-1-тиаинданҳо (2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенҳо) (бисёрароматӣ) ва ҳосилаҳои моно- ва гетерополифункционалӣ ба таври самаранок раванди суръати карозиониро паст мекунад, пайвастаҳои сулфурорганикии бисиклӣ (бензо[ $\beta$ ]тиофен) кам таъсир мерасонад. Пайвастаҳои сулфурдори таркиби нефт ва оксидҳои онҳо (сулфоксидҳо) ҳосиятҳои ингибитории баланд ва диоксидҳо (сулфон) нисбатан суст доранд [13-М].

## Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаҳои таҳқиқот

1. Усули синтези карбинолҳои дуҷомаи 1-тиаинданҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо) ва 1-тиохроманҳои барқароркунии ҳосилаҳои атсилии онҳо бо боргидриди натрий ва истифодабарии пайвастаҳои магниорганикии бо спиртҳои сеюма ҳосил шуда коркард шудааст.
2. Пайвастаҳои β-пиперидинкетон 1-тиохроман (ТХ-2) аз рӯи хусусияти бедардкунии маҳали аз новокаин 3-5 маротиба зиёдтар ва дар маҳлули 2% ба мисли дикаин бедардкунии рӯякиро ба вучуд меорад. Аммо ТХ-2 6 маротиба захинокиаш кам аст ва онро барои таҷрибаҳои клиникӣ тавсиф додан мумкин аст.
3. Дар натиҷаи таҳқиқотҳои гузаронида шуда роҳҳои нави ғайри анъанавии навъҳои ингибиторҳо ва реагентҳо пешниҳод карда шудаанд, ки равандҳои технологияи коркарди нефт бо роҳи таъсири ҳамҷояи кислотаи сулфат ба фраксияҳои васеи нефт мебошад, ки озмудани он дар миқёси саноат самаранокии баланди онҳоро нишон додааст ва барои эҳтиёҷоти саноати нефт ҳамчун захираҳои потенциали хизмат карда метавонад.

## РҶҲАТИ АДАБИЁТ

### Рӯйхати сарчашмаҳои истифодашуда:

1. Саидова, Ш.И. Синтез  $\alpha$ -бромацилпроизводных 2,3-дигидро[ $\beta$ ]бензотиофенов и 1-тиохроманов / Саидова Ш.И., У.Р.Усманов, Э.Х. Каримов, Р.Усманов //Сборник материалов международной научно-практической конференции «Образование и наука в XXI веке: современные тенденции и перспективы развития», «70-ой годовщине со дня образования Таджикского национального университета», (01ноября 2018), Душанбе, ТНУ- 2018 – С 42-44.
2. Саидова, Ш.И. Синтез  $\alpha$ -бромацилпроизводных-2.3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенов и I- тioxроманов. [Текст] / Саидова Ш.И., Усманов У.Р., Усманов Р. // В сб.: Матер. II-Международной научной конференции «Химия алифатических и циклических производных глицерина и аспекты их применения», посвященной 75- летию памяти д.х.н., профессор, член-корр. АН РТ Кимсанова Б.Х, (8- 9 декабря 2016), Душанбе, 2016 –С.37-40.
3. Саидова, Ш.И.  $\alpha$ - Аминокетоны -2.3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенового и 1-тиохроманового рядов. [Текст] / Ш.И.Саидова, У.Р.Усманов, Р.Усманов, П.Н. Абдухоликова //Матер. XIII- Нумановский чтений '«Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан», (23 ноября 2016), Душанбе, ИХ АН РТ-2016 –С.33-36.
4. Саидова, Ш.И. 3-цитизинокетоны 2-метил-2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофеца [Текст] / Саидова Ш.И., Усманов Р.У., Усманов Р. // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной 25-летию государственной независимости республики

- Таджикистан, Душанбе, 2016, с. 102.
5. Саидова, Ш.И., Уникальный способ получения сульфоксидов ацетилпроизводных 2,3-дигидробензо[β]тиофенового рядов [Текст] / Усманов У.Р., Саидова Ш.И., Усманов Р. // Материалы научно – теоретической конференции профессорско- преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной 26-летию государственной независимости республики Таджикистан, Душанбе, 2017, с.79.
  6. Саидова, Ш.И. (3-аминокетоны 2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов. Текст/ К.Х.Хайдаров, Р.Усманов, У .Р. Усманов, М.Д.Муллочаева, Ш.И.Саидова // Известия АНРТ, 2014, №2 (146), с.46-53.
  7. Саидова, Ш.И., Синтез 2-(3,5-диметил-пиразол-1-ил)-6-фторо-7-метил-1,3,4-тиадиозоло[3,2-а]пиримидин-5-он и его бромопроизводных./Ходжибаев Ю., Усманов Р., Саидова Ш.И. //Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию персидского-таджикского учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. Душанбе. ИХ АН РТ-27-28 мая 2015 г.ст.34-36
  8. Саидова, Ш.И., Саидов С.С., Раджабзода С.И., Камиллов Х.Ч. /Синтез 6-фторо-2-гидразин-7-метил-1,3,4-тиадиазоло [3,2-А]Пиримидин-5-ОН/Вестик. Филиала московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе/ Серия естественных наук/Том1.№4 (27)2022 с. 55
  9. Нуманов, И.У. Вромирование I-тиаинданов / И.У. Нумаков, С.С. Джалолов, И.М. Насыров //Докл. АН Тадж. ССР, т. X: :. - !970. –Я°4. – С.3!-34.
  10. Нуманов, М.У. Строение продуктов взаимодействия брома с моно-, ли-, три алкил-1 –тиаинданами / И.У I (уманов, И.М. Насыров. С.С. Джалолов /У Докл. АН Тадж. ССР, т. XV. – 1972. N°! 1. –С.30-32.

11. Курбанов, М.Ж. Премирование ацилпроизводных 1-тиаиндгнового и тиохромалбзого ряда / М.Ж. Курбанов, Р. Усманов, М.Д, Исабаев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1994. -№1. –С.38-41.
12. Шукуров, С.Ш., Синтез и реакции N-фенил-N-(7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидин-2-ил) гидразина с бромом/ Д.А. Артыкова, И.М. Насыров, К.С. Захаров, Р.А. Караханов //Изв. АН РТ. Сер. Хим., 1993, -№1.-С219-220.
13. Шукуров, С.Ш., Синтез и превращения дитиокарбазатов, содержащих фрагмент 7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидин-2-ила/ Д.А. Артыкова и др. // Химия гетероциклических соединений,1994.-№ 4. –С.560.
14. Шукуров, С.Ш., Синтез 2-гидразино 7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидин и его гидразонов/ Д.А. Артыкова и др. //Известия высших учебных заведений, химия и химическая технологии, 1993,-№36,-С29.
15. Ляпина, Н.К. Современное состояние проблемы исследования сероорганических соединений нефтей /Успех химии, 1982, 1, вып.2, 332.
16. Гальпери, Г.Д. Гетероатомные компоненты нефти. // Успех химии. 1976, Т 45, вып 10, с 1395.
17. Караулова, Б.Н. Химия сульфидов нефти. М., наука, 1970, с 202.
18. Черков Я.Б., Сернистые и кислородные соединения нефтяных дисстилятов.Спиркин В.Г. М., Химия, 1973, с 307.
19. Сафаров, С.Ш. Синтез, превращения и свойства 2-бром-5-метил-7-оксо-7Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]-пиримидина / С.Ш. Сафаров // Дисс. На соиск. Канд. Химич. Наук. Душанбе. -2006. -116 С.
20. Ходжибаев, Ю.Х. Исследования реакции бромирования сульфидных производных имидазо[2,1-б]-1,3,4-тиадиазола / Ю.Х. Ходжибаев, М.А. Куканиев, С.Ш. Шукуров // Материалы междунароод. Научно-



- практич. Конфер., посвященной 80–летию, со дня рождения одного из основателей Таджикского Технического Университета, Сулеймонова А. С. // Тез. Докл. Душанбе. -1998. –С.32.
21. Усманов, У.Р. Сульфирование алкил бензо[β]тиофенов и их дигидропроизводных содержащих длинные углеводородные радикалы/ У.Р. Усманов, Р. Усманов, член корреспондент АН Республики Таджикистан М.А.//Доклады Академии наук Республики Таджикистан. Том 5 стр
22. Усманов, Р. Влияние солей нефтяных сероароматических сульфокислот на процесс деэмульсации нефтяных эмульсий/ Р.Усманов, У.Р.Усманов\* , М.А.Аминов\* , академик АН Республики Таджикистан И.Н.Ганиев// Доклады академии наук Республики Таджикистан 2015, том 58, №12 стр. 1128-1133.
23. Усманов, Р. Некоторые аспекты практического применения сернокислотных растворов сульфониевых комплексов в процессах нефтедобычи/ Р.Усманов, У.Р.Усманов\* , Ю.Ходжибаев, академик АН Республики Таджикистан И.Н.Ганиев// Доклады академии наук Республики Таджикистан 2015, том 58, №7 стр. 628-633.
24. Усманов\*, У.Р. Продукты взаимодействия серной кислоты с сернистыми соединениями широкой фракции высокосернистой нефти и их структурные особенности/ У.Р.Усманов\* , Р.Усманов, М.А.Аминов\* , член-корреспондент АН Республики Таджикистан М.А.Куканиев// Доклады академии наук Республики Таджикистан 2014, том 57, №2 стр.127-133.
25. Ляпина, Н. К. Идентификация сераорганических соединений, выделенных диметилформамидом из архангельской нефти/ Н. К. Ляпина, Г. Н. Марченко, М. А. Парфенова, Е. Г. Галкин, Р. Е. Гришина, Р. М. Нугуманов// Институт органической химии УНЦ РАН стр.55-61

26. Усманов, У.Р. Получение нефтяных сероароматических соединений и их производных из добитумной широкой фракции высокосернистой нефти/ У.Р.Усманов, Р.Усманов, М.Б.Каримов//Вестник Таджикского национального Университета (научный журнал)№1,Том 65, 2011ст.73-75
27. Курбонов, М.Ч. Синтез и свойства ацилпроизводных 1-тиаинданов и 1-тиохроманов/Диссертация/ 1995
28. Курбонов, М.Ч. Синтез и изучение скорости реакции ацилирования 1-тиаинданов и 1-тиахроманов/ Курбонов М.Ч., Рахматова Г. Б., Рузибоев М. Т.// керер
29. Курбонов, М.Ч. Реакция электрофильного замещения 5-гидрокси 1,3-дигидробензо/в/тиофен-2,2-диоксида/ Курбонов М.Ч., Г.А Тошбоев//Материалы научной конференции, посвященной памяти академика нуманова И. У. Душанбе — 1994 стр.28
30. Курбонов, М.Ч. Синтез на основе ацил 1-тиаинданов и 1-тиохроманов/ Курбонов М.Ч. Усманов Р.// Материалы научной конференции, посвященной памяти академика нуманова И. У. Душанбе — 1994 стр.78
31. Насыров, И.М. Электрофильное замещение в 1-тиаинданах и их сульфонах. Изучение и использование гетероатомных компонентов сернистых нефтей/ Насыров И.М., Нуманов И.У. // Изд. «Зинатне», Рига, 1976, С. 40-47.
32. Раджабов, Н.Р. Синтез сульфохлоридов 1-тиаинденсульфонов/ Раджабов Н.Р. Нуманов И.У. Насыров И. М. // Докл. АН Тадж. ССР, 1972, т. 15, № 12, С. 3033.
33. Джалолов, С.С., Бромирование 2,3-дигидробензо /в/ тиофен 1,1-диоксидов/ Джалолов С.С., Насыров И.М., Нуманов И.У. // Докл. АН. Тадж. ССР, 1971, т. 14, №9, С. 45-47.

34. Насыров, И.М. Изучение и использование гетероатомных компонентов сернистых нефтей/ Насыров И.М., Нуманов И.У. // Изд. «Зинатне», Рига, 1976. С. 43.
35. Бакаев, А.А. Масс-спектрометрическое исследование ацил-1-тиаинданов/ Бакаев А.А., Нуманов И.У., Усманов Р., Насыров И.М. // Докл. АН Тадж. ССР, 1976, т. 19, № 11, С. 34-36.
36. Кахорова, У. Реакции нуклеофильного присоединения к карбонильной группе тиахроманового ряда /Кахорова У. Курбанов М.Ж., Сулаймонова Г.Б.//Международный научный журнал. Республики Узбекистан стр. 131.
37. Рахматова, Г.Б., Бромирования ацилпроизводных 1-тиаинданового ряда. / Рахматова.Г.Б., Курбанов. М.Ж., Атакулова.Д.Д.,// Europe, science and we. International scientific and practical conference, July 2020 Praha, Czech republic. – С. 27-28
38. Рахматова, Г.Б., Синтез и изучение скорости реакции ацилирования 1-тианданов и 1-тиохроманов. / Рахматова.Г.Б., Курбанов. М.Ж., Рузибоев М.Т.// Universum: Химия и биология. -2019. Выпуск: 12(66). – С. 82-86.
39. Рахматова, Г.Б. Синтез и изучение реакции диацилирования 1-тиаинданов, 1-тиохроманов и их производных / Рахматова Г.Б., Курбанов М.Ж., Рузибоев М.Т. // ФарДУ илмий хабарлар. -2020 №4. 11-14-б.
40. Вячеслав, Я. Синтез и химические свойства тioxромана и его 3-замещенных производных. Химия гетероциклических соединений. 2016, 52(7). 427-440.
41. Sharaf Demirayak, New chroman-4-one/thiochroman-4-one derivatives as potential anticancer agents/ Sharaf Demirayak, Leyla Yurttas, Nalan Gundogdu-Karaburun, Ahmet Cagri Karaburun, Ismail Kayagil.// Saudi

- Pharmaceutical Journal. Volume 25, Issue 7, November 2017, pages 1063-1072.
42. Ya-Li Song, Ionic liquid synthesis of 2-(indole-3-yl)-thiochroman-4-ones and their novel antifungal activities/ Ya-Li Song, Fan Vu, Chao-Chao Chjan, Guo-Chao Liang, Guan Chjou, Jiao-Jiao Yu//Bioorganic & medicinal Chemistry letters. Volume 25, Issue 2, 15 January 2015, pages 259-261.
43. Henok, H. Preparation and antimalarial activity of a novel class of carbohydrate-derived, fused thiochromans /Henok H. Kurfe, Paseka T. Moshapo, Felix L. Makolo, David W. Gammon, Martin Ehlers, Carsten Schmuck// European Journal of Medicinal Chemistry. Volume 87, 24 November 2014, pages 197-202.
44. Yoshitake Kanbe, Bioorganic & Medicinal Chemistry/ Yoshitake Kanbe, Myon Xva Kim, Masahiro Nishimoto, Yoshihito Ohtake, Nobuaki Kato, Toshiaki Tsunenari, Kenji Taniguchi, Iwao Ohizumi, Shin-jixatidan Kaiho, Kazumi Morikawa, Je Chon Jo, Хyun-Suk Lim, Hak-Yeop Kim// Volume 14, Issue 14, 15 July 2006, pages 4803-4819.
45. Оболенцев, Р.Д., Сераорганические соединения нефтей Урало-Полволжья и Сибири/ Оболенцев Р.Д., Байкова А.Я. // М.: Наука, 1973, с.181.
46. Кулиев, А.М. «Серосодержащие соединения как стабилизаторы смазочных масел» химия и технология присадок к маслам и топливам/ Кулиев А.М. // М., химия, 1972, с 29-35.
47. Саблина, З.А., «Присадки к моторным топливам»/ Саблина З.А., Гуреев А.А. // М., химия 1977, с 256.
48. Puller, L.S., Lachemil duthiopene.Utilisatione non pharmaceut igues/ Puller, L.S., Pratt J.W.,Jates F.S.//1979,N 194, p 177-181.

49. Шварц, Г.Я. «Успехи в изучении механизмов действия и создания нестероидных противовоспалительных препаратов». Хим.фарм.ш., 1980, Т14, №9, с 22-41.
50. Германе, С.К. «Влияние некоторых производных бензо/в/тиофенсульфон на центральную нервную систему». IX международный симпозиум по химии органических соединений серы. Тезисы докладов. Рига. 1980.с.303.
51. Бондаренко, М.Ф., Доклады нефтехимической секции/ Бондаренко М.Ф., Ляпина Н.К., Понькина А.С. // Материалы к научно-производственной конференции по экстракции и адсорбции.Уфа, 1972, №6, с.62.
52. Нуманов, И.У., В сб.: Химия в Таджикистане/ Нуманов И.У., Скобелина А.И., Гизатова Б. И.//Душанбе: Дониш, 1974, с.121.
53. Кондаков, Д.И., В сб.: Химия и физика нефти, и нефтехимический синтез/ Кондаков Д.И., Ляпина Н.К., Никитина В.С., Смаркалов А.А., Никитин Ю.Е., Парафенова М.А. // Уфа: Изд. БФАН СССР, 1976.с. 224.
54. Езова, Л.К., Нефтепереработка и нефтехимия/ Езова Л.К., Иванова Н.М., Спиркин В.Г., Идиатуллин Г.З., Лотарева Н.М., Гкрмаш В.М., Гресев В.Ф., Баширов А.Ш., Архипов Ф.И. //1966, №10, с.3.
55. Никитин, Ю.Е., В сб.: Химия и физика нефти и нефтехимический синтез/ Никитин Ю.Е., Муринов Ю.И., Егуткин Н.Л., Розен А.М., Минеева Н.З., Куватов Ю.Г., Картавцева А.Г. // Уфа: Изд. БФАН СССР: 1976, с.37.
56. Кузмичев, Г.В., В сб.: Нефтехимический синтез и технический прогресс (тезисы докладов)/Кузмичев Г.В., Ляпина Н.К., Никитин Ю.Е., Булганина Л.П., Муринов Ю.И., Колосницы В.С., Макарова Т.С., Кузмичев Е.Г. // Уфа, 1976, с. 104.

57. Парфенова, М.А., Всб.: Нефтехимический синтез и технический прогресс (тезисы докладов)/Парфенова М.А., Ляпина Н.К., Бродский Е.С., Никитина В.С., Смаркалов А.А.// Уфа, 1976, с.51.
58. Шостаковский, М.Ф., В сб.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах / Шостаковский М.Ф., Прилежаева Е.Н., Уварова Н.И., Караваева В.М.//М.: Изд. АН СССР, 1959, т. 337.
59. Ляпина, Н.К. В сб.: IX Междунар. Симп. По химии органических соединений серы/ Ляпина Н.К. Мельникова Л. А., Парфенова М.А., Улендеева А.Д.// Рига: Зинатие, 1980, с. 328.
60. Dooley, J. E., USA Bureau of Mines, Bartes Ville Report of Investigation/ Dooley J. E., Hirsch D.J., Coleman H.J., Thompson C. J. //№ 7821, p 30; С.А., 1974, v. 81, 122976.
61. Оболенцев, Р.Д., Гидрогенолиз сераорганических соединений нефти/Оболенцев Р.Д., Машкина А.В. // Л.: Гостоптехиздат, 1961, с.131.
62. Оболенцев, Р.Д., В сб.: Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах/ Оболенцев Р.Д., Криволапов С.С., Алилуева Т.И., Галеева Г.В., Никитина В.С., Канева Р.Л., Люшина Н.Н.// М.: Высшая школа, 1968, т.8, с. 341.
63. Харлампида, Х. Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации/ Х. Э. Харлампида//Соросовский образовательный журнал, том 6, №7, 2000 стр.42-47.
64. Сираева, И. Н.Сернистые соединения нефтей различного типа Башкирский химический журнал/ И. Н. Сираева, Н. К. Ляпина// 2011. Том 18. № 1стр.135-139.
65. Мельникова, Л.А. Автореф. Дисс. /На соискание уч. Ст. канд. Хим. Наук. Уфа: Институт химии БФАН СССР, 1980.

66. Толстикова, Г.А., В сб.: Каталитический синтез органических соединений серы/ Толстикова Г.А., Джемилев У.М., Кунакова Р.В., Шарипов Ф.В., Канзафаров Ф. Я., Гайсин Р.Д., Сангалов Ю.А. // Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1979, с. 15.
67. Варнакова, Г.В., В сб.: Каталитический синтез органических соединений серы/ Варнакова Г.В., Загряцкая Л.М., Сулейманова З.А., Масагутов Р.М., Шарипов А.Х., Яковлева В.Н., Валасова Л.А., Крик Н.П., Машкина А.В. // Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1979, с. 66.
68. Курбанов, М.Ж. Бромирование ацилпроизводных 1-тиаинданового и тиохроманового ряда / М.Ж. Курбанов, Р. Усманов, М.Д. Исабаев// Доклады АН Республики Таджикистан. – 1994.-№1.С.38
69. Оболенцев, Р.Д. Выделение сероорганических соединений из нефтяных дистиллятов на пилотной установке / Оболенцев Р.Д., Ляпина Н.К., Парфенова М.А., Улендеева А.Д. и др. // Химия и технология топлив и масел. 1971. -№2.- С.5-8.
70. Ляпина, Н.К., Регенерация нефтяных сульфидов из сернокислотных растворов комбинированным способом/Ляпина Н.К., Кондаков Д.И., Никитин Ю.Е., Никитина В.С. // Химия и технология топлив и масел.- 1974. №10. - С.27-29.
71. Шарипов, А.Х., Промышленная схема получения концентрата сульфоксидов из нефтяного сырья (кислотный вариант) / Шарипов А.Х., Масагутов Р.М., Никитин Ю.Е., Бондаренко М.Ф., Ляпина Н.К.// Нефтепереработка и нефтехимия. 1991. - №8. - С. 36.
72. Кузнецов, В.П., Получение концентратов сульфида натрия и соды из отработанных растворов щелочной очистки технологических и отходящих газов от H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> / Кузнецов В.П., Фаворская Т.Г. // Нефтепереработка и нефтехимия- 1996, №6. -С.38-40.
73. Нанобашвили, Е.М., Сб. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. / Нанобашвили Е.М.,

- Чиракадзе Г.Г. Сб. //Изд-во Башкирск. Филиала АН СССР, 1964. Т.7.  
- С.100.
74. Улендеева, А.Д.,Получение кетосульфонон окислением кетосульфидов пероксидом водорода / Улендеева А.Д., Никитина Т.С., Баева Л.А., Самигуллин И.И., Яковлева А.А., Ляпина Н.К. // Нефтехимия.- 2000.- Т.40, №4.- С.307-310.
75. Лендеева, А.Д., Получение кетосульфидов/ Лендеева А.Д., Настека В.И., Латюк В.И., Самигуллин И.И., Латыпова Ф.М., Ляпина Н.К.// Нефтехимия.- 1993.-Т.33, №6.- С.547.
76. Ляпина, Н.К.,Демеркаптанизация нефтей и газоконденсатов с одновременным решением проблем экологии/ Ляпина Н.К., Улендеева А.Д.// Тез.докл. Все-росс.научн.конф. «Фундаментальные проблемы нефти и газа». Москва, 1996.-С.187.
77. Фахриев, Р.А., Каталитическая активность органических оснований в реакциях меркаптанов с элементарной серой / Фахриев Р.А., Мамедов Э.М., Харлампыди Х.Э.// Сб. «Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов». Казань, 1998. - С.56-59.
78. Дигуров, Н.Г.Кинетика окисления меркаптанов молекулярной серой в среде углеводородов/ Дигуров Н.Г., Юмашев А.Б., Мазгаров А.М., Бухаркина Т.В., Фахриев А.М., Фахриев Р.А.// Нефтехимия 1996-Т.36, №5. - С.469-473.
79. Улендеева, А.Д. Демеркаптанизация карачаганакского и оренбургского газоконденсатов путем алкилтиометилирования и алкилтиилирования винилкетонон/ Улендеева А.Д., Валиуллин О.Р., Баева Л.А., Латюк В.И., Ляпина Н.К. // Нефтехимия. 2002. - Т.42, №5. - С.74-77.



80. Амиров, Я.С. Вопросы рационального использования отходов нефтепереработки и нефтехимии/ Амиров Я.С., Абызгильдин Ю.М., Русанович Д.А., Тищенко В.Е. // Уфа: Башк.книжн.изд., 1976. - 144с.
81. Иноятова, Н.О. Сложноэфирная конденсация ацетил-1-тиаинданов и ацетил-1-тиохроманов/ Н.О.Иноятова\*Р.Усманов, член-корреспондент АН Республики Таджикистан М.А.Куканиев// Доклады академии наук Республики Таджикистан 2008, том 51, №9 стр.677-679.
82. Питерский, Л.Н. Производство низших олефинов/ Питерский Л.Н., Зеленцова Н.И., Малышева Л.Н., Смирнов И.Н.// М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1978. - 104с.
83. Малышева, Л.Н.,Использование щелочных стоков этиленовых установок в производстве сульфатной целлюлозы/ Малышева Л.Н., Бобров А.И. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1977. - №7. - С.21.
84. Либин, Ю.З. Экономическая целесообразность производства сульфида натрия из сернисто-щелочных отходов нефтепереработки // М.: Обзорная информация НИИТЭХим. Серия: Экономика и научная организация труда в хим. промышленности. 1974. - Вып. 11. — 60с.
85. Рудин, М.Г., Общезаводское хозяйство нефтеперерабатывающего завода/ Рудин М.Г., Арсеньев Г.А., Васильев А.В. // 1978. - 312с.
86. Амосов, В.В., Опыт локальной очистки сточных вод нефтехимических производств/Амосов В.В., Зильберман А.Г., Кучерявых Е.И., Сорокин Э.И.// Химия и технология топлив и масел. 1976. -№11.- С.26-28.
87. Пат. 118598 ГДР. Verfahren zur Aufarbeitung sulfid-artiger Abwässer / Roland Klans, Günter Rainer, Pusch Hans-Jürgen. РЖХ. - 1977. - 8 И 449П.
88. Widmaer O. Aufarbeitung der Werkabwasser der Erdöl und Kohle // Erdgas Petrochem. 1970. - V.23, №7. - P.432-434.

89. Асылова, К.Г., Обезвреживание сернисто-щелочных стоков с утилизацией продуктов карбонизации / Асылова К.Г., Назаров В.И., Колесник Т.А., Цалик И.Л. // Химия и технология топлив и масел. 1983- №5. - С. 12-13.
90. Дубин, А.Г., Методы электрохимического окисления и восстановления для очистки сточных вод/ Дубин А.Г., Вишняков В.Г. // 7/ М.: Обзорная информация НИИТЭХим. Серия: Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. 1976. - Вып. 1. - С. 17.
91. Эндюскин, П.Н., Электрохимическая очистка сточных вод от органических соединений / Эндюскин П.Н., Селезенкин С.В., Шлома Э.Н. // М.: Обзорная информация НИИТЭХим. Серия: Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. 1983. - Вып.1. - С.24.
92. Заявка 55114386 Япония. Электрохимическая очистка серосодержащих сточных вод / Химукаи Хирохиса, Такада Си. РЖХим. - 1981. - 22 И 389 П.
93. Яковлев, С.В., Очистка производственных сточных вод/ Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.Н., Воронов Ю.В. // М.: Стройиздат, 1979. - 320с.
94. Карелин, Я.А. Очистка сточных вод нефтяных промыслов и заводов. -М.: Гос.науч.-техн.изд-во нефтяной и горнотопливной литературы, 1959.-344с.
95. Butler L., Nandan S. Destructive oxidation of phenolies and sulfides using hydrogen peroxide. РЖХим. - 1982. - 16 И 398.
96. Бурсова, С.Н., Применение озона для очистки промышленных сточных вод/ Бурсова С.Н., Кандзас П.Ф., Тринко А.И. // М. : Обзорная информация НИИТЭХим. Серия: Охрана окружающей

- среды и рациональное использование природных ресурсов. - 1977. - Вып.4. - С.39.
97. Прохоров, Г.М., Биссульфиды из меркаптанов нефтяного происхождения / Прохоров Г.М., Зайнуллина Р.В., Лукманова А.С., Заев Е.Е., Любопыто-ва Н.С., Хвостенко В.И., Аминев И.Х., Галкин Е.Г. // Химия и физика нефти и нефтехимический синтез. Уфа, 1976. - С.54-69.
98. Леплянин, Г.В., Влияние алифатических биссульфидов на термоокислительную деструкцию полиметилметакрилата/ Леплянин Г.В., Рафиков С.Р., Егоров Ю.И., Прохоров Г.М., Зайнуллина Р.В., Корчев О.И. // Высокомолекул. соединения. 1976. - Т. 17, №1. - С.22-25.
99. Прочухан, А.С., Синтез алкилсульфо-хлоридов окислительным хлорированием меркаптанов / Прочухан А.С., Барановская Э.М., Лукманова А.С. // Органические соединения серы: В 2т. Рига: Знание, 1980. - Т.2. - С.204-206.
100. Дронов, В.И., Получение поверхностно-активных веществ окислительным хлорированием концентратов сероорганических соединений / Дронов В.И., Еникеев Р.С. // Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. 1964. - Т.7. - С.43-46.
101. Улендеева, А.Д., Окисление концентратов насыщенных кето-сульфидов пероксидом водорода / Улендеева А.Д., Никитина Т.С., Баева Л.А., Самигуллин И.И., Мавро-диева Л.Б., Ляпина Н.К. // Нефтехимия. 2000. - Т.40, №5-С.389-402.
102. Улендеева, А.Д., Синтез тиопроизводных ацетофенона/ Улендеева А.Д., Валиуллин О.Р., Баева Л.А., Хисамутдинов Р.А., Потапов В.В., Ляпина Н.К. // Тез. докл. Всерос. симпозиума «Химия органических соединений кремния и серы».- Иркутск. 2001. - С. 163.

103. Пат. 2048923 РФ. Собиратель для флотации сульфидных медно-содержащих руд / Елисеев Н.И., Кирбитова Н.В., Нужина В.Н., Черка-ттин А.Ю., Борисков Ф.Ф., Ляпина Н.К., Улендеева А.Д., Самигуллин И.И., Глазырина Л.Н. // Открытия. Изобретения. 1995. - №33.

### **ИНТИШОРОТ АЗ РҶӢИ МАВЗУИ ДИССЕРТАТСИЯ:**

1) **Мақолаҳои илмие, ки дар маҷаллаҳои тақризшавандаи тавсиянамудаи Комиссияи Олии Аттестатсионии назди**

**Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ҷопшудаанд:**

[1-М]. **Саидова, Ш.И.** β-Аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофенонӣ ва 1-тиохроманонӣ./К.Х.Хайдаров, Р.Усманов, У.Р.Усманов, М.Д.Муллоҷоева, **Ш.И.Саидова**// Известия Академии наук Республики Таджикистан.№2(155) Душанбе - 2014. -С. 46-52.

[2-М]. **Саидова, Ш.И.** Сульфоксидҳои ацетилпроизводҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофенонӣ ва 1-тиохроманонӣ./ **Саидова Ш.И.**, Усманов У.Р., Усманов Р.// Вестник Таджикского национального университета Серия естественных наук №2. Душанбе - 2019. -С. 236-339.

[3-М]. **Саидова, Ш.И.** Синтези 6-фторо-2-гидразин-7-метил-1,3,4-тиадиазол[3,2-а] пиримидин-5-онӣ/ **Саидова Ш.И.**, **Саидов С.С.**<sup>2</sup>, **Раджабзода С.И.**<sup>1</sup>, Камиллов Х.Ч<sup>3</sup>. // Вестник Филиала Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе. Том 1, №4(27) 2022. Душанбе – 2022. -С. 55-60.

[4-М]. **Саидова, Ш.И.** Взаимодействие тиофен-2-карбонилхлорида с 2-амино-4,6-динитрофенолом ва их биологическая активность/ **Саидова, Ш.И.**, Мухторов Л.Г., Власова Ю.Н., Иванова Е.В., Раджабзода С.И., Переломов Л.В., Никишина М.Б., Шахкельдян И.В., Атрощенко

Ю.М.//Вестник Таджикского национального университета  
Серия естественных наук 2023 №1. -С.263-275.

### Нахустпатент

[5-М]. Саидова Ш.И., Раджабзода С.И., Исмоилзода С.С., Шарипов Ф.Н., Аловиддинзода Р.А. 1,5-дифенил-3,7-диметиленпергидрооксини дорои фаъолияти зиддибактериявӣ. Ариза №2301782, ба ихтироъ нахустпатенти 1380ТJ. СБП (2023): С07D203/02; А61Р 1/04, дар феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон 5-майи с 2023 ба қайд гирифта шуд -Душанбе, 2023.

### Мақолаҳои дар дигар маҷмӯаҳои илмӣ нашршуда:

#### 2) Маводи конференсияҳои байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ

[6-М]. Саидова Ш.И., Синтез 2-(3,5-диметил-пирозол-1-ил)-6-фторо-7-метил-1,3,4-тиадиозоло[3,2-а]пиримидин-5-он и его бромопроизводных/ Ходжибаев Ю., Усманов Р., Саидова Ш.И. //Маводҳои конференсияи байналмилалӣ илмӣ-амалӣ бахшида ба 1150-солагии донишманд-энциклопедист, доктор, алқимӣ ва файласуфи форсу тоҷик Абӯбакри Муҳаммад ибни Закариёи Розӣ Душанбе. ИХ АИ ҶТ-27-28 майи 2015. - С.34-36.

[7-М]. Саидова Ш.И., β-цитизинокетони 2-метил-2,3-дигидробензо[β]тиофеца / Саидова Ш.И., Усманов Р.У., Усманов Р. // Маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-назариявӣ ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба ҷашни «25-солагии истиқлолияти давлатии ҷумҳурии Тоҷикистон» (23 ноябр 2016), Душанбе, 2016, -С. 102.

[8-М]. Саидова Ш.И., α-Аминокетони-2.3-дигидробензо[β]тиофенового и 1-тиохроманового рядов/Маводи XIII- хониши Нумони. “Дастовардҳои илми химия дар тӯли 25 соли Истиқлолияти давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон” (23 ноябр 2016), Душанбе, ИХ АИ ҶТ-

2016. -С.33-36.

[9-М]. Саидова Ш.И., Синтез  $\alpha$ -бромацилпроизводных-2.3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенов и 1-тиохроманов/ Саидова Ш.И., Усманов У.Р., Усманов Р. // Маводи конференсияи дуҷуми байналмилалии илмӣ дар мавзӯи «Кимиёи пайвастиҳои алифатӣ ва сиклики глицерин ва соҳаҳои истифодабарии он» бахшида ба 75-солагии хотираи д.и.х. узви вобастаи АИ ҚТ, профессор Кимсанов Бӯрӣ Ҳақимович (8- 9 декабр 2016), Душанбе, 2016 -С.37-40.;

[10-М]. Саидова Ш.И., Уникальный способ получения сульфоксидов ацетилпроизводных 2,3-дигидробензо[ $\beta$ ]тиофенового ряда/ Усманов У.Р., Саидова Ш.И., Усманов Р.//Маводи конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба ҷашни 26-солагии истиқлолияти давлатии ҷумҳурии Тоҷикистон, Душанбе, 2017.- С.79.;

[11-М]. Саидова Ш.И., Синтез  $\alpha$ -бромацилпроизводных 2,3-дигидро[ $\beta$ ]бензотиофенов и 1-тиохроманов/ Саидова Ш.И., У.Р.Усманов, Э.Х. Каримов, Р.Усманов //Маводи конференсияи байналмилалии илмию амалии «Таҳсилот ва илм дар асри XXI: тамоюли муосир ва дурнамои рушд» бахшида ба «70-солагии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон» (01ноябри 2018), Душанбе, ДМТ- 2018. -С.42-44;

[12-М]. Саидова Ш.И., Синтез  $\beta$ -аминокетонҳои 1-тиохроманӣ / Усманов У.Р., Саидова Ш.И.,Усманов Р.//Маводи конференсияи ҷумҳуриявии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба “Солҳои рушди деҳот, сайёҳӣ ва ҳунарҳои мардумӣ (солҳои 2019-2021)” ва “400-солагии Миробид Сайидои Насафӣ” (20-27-уми апрели соли 2019) Ҷилди 1;- С.79.

[13-М]. Саидова Ш.И., Бромирование ацилпроизводных 1-тиаинданого и 1-тиохроманого рядов в среде четырехлористого

углерода/Саидова Ш.И, Раджабзода С.И.//Маводи конференсияи ҷумхуриявӣ илмию назариявӣ ҳайати устодону кормандони ИИТ ДМТ бахшида ба “30-юмин солгарди қабули Конституцияи Ҷумҳурии Тоҷикистон” ва “Соли маърифати ҳуқуқӣ” -С. 83.

# ЗАМИМАҲО

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТИ

## ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Саидова Ш.И.

муаллифи ихтирои *1,5-дифенил-3,7-диметиленипергидрооксини  
дорои фаъолияти зиддибактериявӣ*

Ба ихтироъ  
нахустпатенти № ТҶ 1380 дода шудааст.

Дорандаи Раҷабзода С.И., Шарипов Ф.Н., Исмоилзода С.С.,  
нахустпатент Аловиддинзода Р.А., Саидова Ш.И.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Раҷабзода С.И., Шарипов Ф.Н., Исмоилзода С.С.,  
Аловиддинзода Р.А.

Аввалияти ихтироъ 17.01.2023

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 17.01.2023

Аризаи № 2301782

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

5 май с. 2023 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент

эътибор дорад аз 17 январи с. 2023 то 17 январи с.2033

Ин шаҳодатнома хангоми амали гардонидани ҳукуку  
имтиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории  
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Исмоилзода М.