

ТДУ: 547-32 (575.3)
ТБК: 24.2(2Т)
С-14

Ба ҳуқуқи дастнавис

САИДОВА Шаҳноза Икромидиновна

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

АВТОРЕФЕРАТИ

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

Душанбе - 2024

Диссертатсия дар озмоишгоҳи «Химияи глитсерин»-и ба номи д.и.х., профессор, узви вобастаи АМИТ Кимсанов Б.Ҳ., назди Институти илмию таҳқиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон ба анҷом расидааст.

Роҳбарони илмӣ: **Раҷабзода Сирочиддин Икром** – доктори илмҳои химия, профессор, директори Институти илмию таҳқиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон
[Усмонов Раҳматҷон] – доктори илмҳои химия, профессор

Муқарризони расмӣ: **Раҳмонов Раҳмон Охонвич** – доктори илмҳои химия, муовини директори Институти химия ба номи В.И.Никитин Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон
Муродзода Диловар Сайфулло – номзади илмҳои химия, декани факултети илмҳои табиӣи Донишгоҳи Славиянии Россия ва Тоҷикистон.

Муассисаи пешбар: **Муассисаи давлатии таълимию илми Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айни**

Ҳимояи диссертатсия «06» **марти соли 2025**, соати **14:00** дар ҷаласаи шурои диссертатсионии 6D.KOA-010 назди Донишгоҳи миллии Тоҷикистон дар бинои асоси, ошёнаи 2, ТШД баргузор мегардад. Суроға: 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17. [E-mail: ikromovich80@mail.ru](mailto:ikromovich80@mail.ru)

Бо мухтавои диссертатсия ва фишурдаи он тавассути сомонаи www.tnu.tj ДМТ ва дар китобхонаи марказии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бо нишони 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ 17, шинос шудан мумкин аст.

Авореферат «___» _____ **соли 2025** фириастода шудааст.

Котиби илмии шурои диссертатсионӣ, номзади илмҳои химия, дотсент



Бекназарова Н.С.

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 мушкilotҳои дар вақти истехсоли 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.

Дараҷаи таҳқиқи мавзуи илмӣ. Реаксияҳои α ва β -ҳосилаҳои 2,3-дигидробензо $[\beta]$ тиофенӣ ба роҳ монда шуда хусусияти химиявӣ ва биологии онҳо омӯхта шудааст. Аз он ҷумла синтези β -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 α -броматсил 2,3-дигидробензо $[\beta]$ -тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо аз ҷумла α -бром-5-атсетил-, α -бром-2-метил-5-атсетил-, α -бром-5-пропионил - 2,3-дигидробензо $[\beta]$ тиофенҳо ва α -бром-6-атсетил-, α -бром-6-пропионил-1-тиохроманҳо бо пиперидин ва морфолин гузаронида шуд.

Ҳамин тариқ дар қатори диссертатсионии мо, коркарди методикаи синтези ҳосилаҳои гуногун алкил-, атсилҳосилаҳо, S-бромҳосилаҳо ва α -бромкетонҳо, β -дикетонҳо, карбинолҳо, α ва β -аминокетонҳо ва сулфонҳои онҳо, моддаҳои дорӣ хосиятҳои амалан пуарарзиш сухан меравад.

Робитаи таҳқиқот бо барномаҳо (лоиҳаҳо) ва ё мавзӯҳои илмӣ.

Диссертатсия дар озмоишгоҳи илмӣ таҳқиқотии “Химияи глитсерини”-и ба номи узви вобастаи АМИТ профессор Кимсанов Б.Х. ИИТ ДМТ аз рӯйи мавзуи “Синтез ва таҳқиқи аминокетонҳои 2,3-дигидробензо [β]тиофенӣ ва 1-тиохроманӣ” иҷро карда шудааст.

ТАВСИФИ УМУМИИ ТАҲҚИҚОТ

Мақсади таҳқиқот: Синтез ва омӯзиши хусусиятҳои химиявӣ ва биологияи 2,3-дигидро бензо[β]тиофен ва 1-тиохроманҳоро дар бар мегирад, аз он ҷумла табдилёбии сохти баъзе ҳосиятҳои пайвастҳои сулфурдори бициклӣ, ки дар нефтҳои сулфурдор хангоми истеҳсоли онҳо пайдо мешаванд.

Вазифаҳои таҳқиқот:

- дар асоси қори дар боло қайдгардида ҳали пайвастаҳои сулфурорганикӣ (бензо[β]тиофенҳо, 2,3-дигидробензо бензо[β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо) бо спиртҳои якума, кислотаҳои карбоксилӣ ва омӯзиши минбаъдаи ҳосиятҳои 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 бициклӣ бо истифода аз реаксияҳои комплексҳои сулфуронӣ барои ташкили равандҳои технологӣ ва интесификатсияи коркарди нефт;

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

- таҳқиқ ва муайян кардани самтҳои имконпазир барои истеҳсоли сулфурпайвастагӣҳои 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.

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

Навгони илми 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 атсилиронӣ, 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]тиофен-ҳоро 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 ҳосиятҳои 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 нафти ва намакҳои онҳо бо роҳи гидролизи минбаъдаи ҳосилаҳои сулфони концентрати пайвастаҳои сулфурароматии нафти ҳосил карда шудаанд. Дар ин асос 1,1-диоксидҳои атсетилкарбинолҳосилаҳо, аминокетон-ҳо ва аминоспиртҳои нафти синтез шудаанд.
7. Бори аввал робитаи таъсири электронии байни атоми сулфури гетеросикли бисикли β -пиперидокетон ва қобилияти бедардуни (анестезии) бофтаи бадан ва

сусткунии раванди зангзанӣ дар маҳлули кислотаҳо муайян карда шуд.

Аҳамияти назариявӣ ва илмию амалии таҳқиқот:

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

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

- пайвастаҳои сулфурорганикии бисиклии 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 каррозияи гирифта шуда, имконияти синтези пайвастаҳои бисёрфункционалии самараноктар, ки ҳамчун ингибиторҳои зангзанӣ истифода мешаванд равона карда шудааст;

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

Нуктаҳои ба химоя пешниҳодшаванда:

- натиҷаҳои синтез ва таҳқиқи реаксия дар асоси β -аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофен ва қатори 1-тиохроманӣ бо аминометилиро-нии атсил-2,3-дигидробензо[β]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.

Дарачаи эътимоднокии натиҷаҳо: маълумотҳои бадастомада бо усулҳои замонавии физикӣ-химиявӣ 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 кори 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 ҳосиятҳои 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 вобастагиҳои байни сохт, ҳосият 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 доктарабӣ дар асоси илмӣ дар таҳқиқот: муаллифи кори диссертатсионӣ 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 доктарабӣ шахсан ё бо иштироки мустақими ӯ ба даст оварда шудаанд. Таҳияи ҳулосаҳо ва муқаррароти асосии диссертатсияро ба анҷом расонидааст.

Тасвир 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 Абӯбақри Муҳаммад ибни Зақариёи 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 ноябри 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 дуҷуми байналмилалӣ илмӣ дар мавзӯи «Кимиёи пайвастаҳои алифатӣ ва сикли глитсерин ва соҳаҳои истифодабарии

он» бахшида ба 75-солагии хотираи д.и.хим. узви вобастаи АМИТ, профессор Кимсанов Бӯрӣ Ҳакимович (8- 9 декабри соли 2016), Душанбе-2016;маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-назариявӣ ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба ҷашни 26-солагии истиқлолияти давлатии ҷумҳурии Тоҷикистон, Душанбе - 2017; маводи конференсияи байналмилалӣ илмию амалии «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 деҳот, сайёҳӣ ва хунароҳи 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 рӯи 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.

Соҳтор ва ҳаҷми диссертатсия. Таҳқиқоти диссертатсионӣ аз 142 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 номгӯро 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-бромокетонҳо, β-дикетонҳо, карбинолҳо.

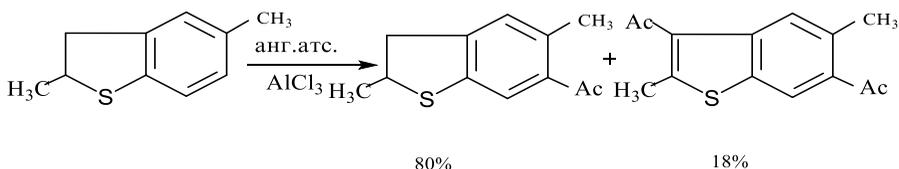
МУҲИМТАРИН НАТИҶАҶОИ ТАҲҚИҚОТ ВА МУҲОКИМАИ ОНҶО

Атситилиронии 1-тиохроманҳо бо кислотаҳои карбонӣ ва ангидриди онҳо

Қаблан боҳамтаъсиркунии 1-тиохроман бо монохлорангидридҳои кислотаи янтар ва глютанат, инчунин атселити хлор бо 6-метил ва 8-метил-1-тиохроман тавсиф карда шуда буд. Дар адабиёт

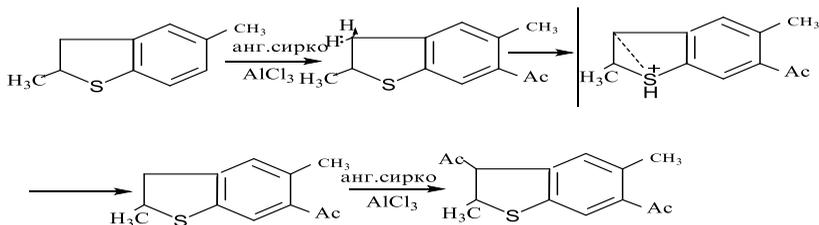
оид ба таъсири тиохроманҳо бо кислотаҳои карбонӣ ва ангидриди онҳо оварда нашудааст.

Нақшаи реаксияи 1 (28)



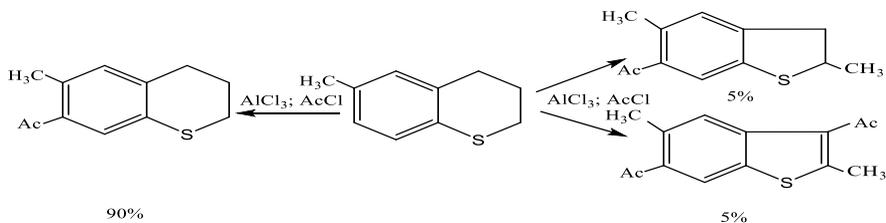
Дар натиҷаи реаксия 2,5-диметил-3,6-диатсетил-1-тиаинден (18%) ва 2,5-диметил-6-атсетил-1-тиаиндан (80%) ҳосил карда шуд. Тахмин меравад, ки реаксияи диатсилронӣ аз рӯи механизми ионӣ мегузарад.

Нақшаи реаксияи 2 (29)



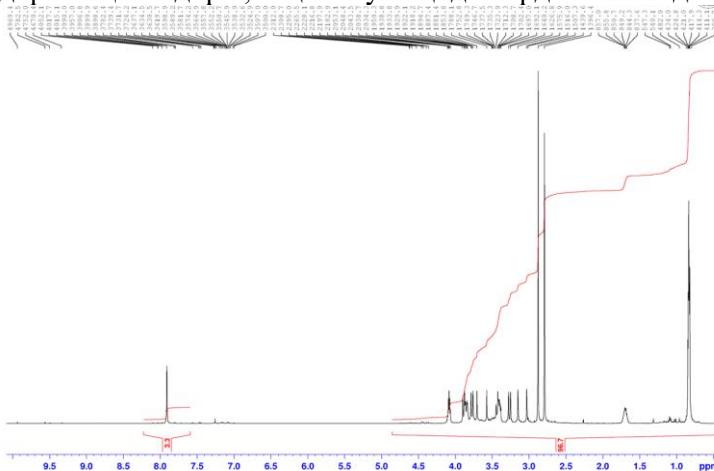
Сулфидҳои шашузувай 6-метил-1-тиохроман дар иштироки катализатори кислотагӣ (AlCl_3) ба изомеризатсияи скелетии кашиши ҳалқа дучор мешавад. Дар ин шароит 6-метил-1-тиохроман дар самт атсилрониди мешавад.

Нақшаи реаксияи 3 (30)



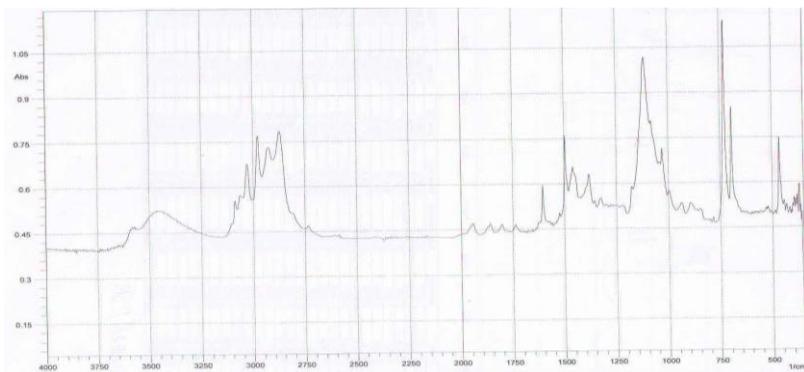
Дар натиҷаи реаксия 6-метил-7-атсетил-1-тиохроман 90%, 2,5-диметил-1-тиаиндан 5%, 2,5-диметил-3,6-диатсетил-1-тиаинден 4-5% ҳосил карда шуд.

Сигналҳои протонҳои ароматии қисмати молекулаи CH_4 дар 7,66 ҳ.м. ва CH^7 дар 8,26 ҳ.м. мушоҳида карда мешаванд. Сигналҳои протонҳои гурӯҳи метил дар мавқеи 2 дар 2,6 ҳ.м., CH_3 дар мавқеи 5 дар 2,57 ҳ.м. пайдо мешаванд ва сигналҳои протонҳои CH_3 дар қисми атсетил дар мавқеи 6 дар 2,67 ҳ.м. мушоҳида карда мешавад.



Расми 1 (5). 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 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 см^{-1} пайдо мешаванд. Рахҳои фурубарии лапишҳои ароматии CH дар соҳаҳои $1225\text{-}1175 \text{ см}^{-1}$ мушоҳида шуда, рахҳои фурубарии дар соҳаҳои 1435 см^{-1} , 1385 см^{-1} , 1365 см^{-1} , 1350 см^{-1} ба лапишҳои гурӯҳҳои CH_3 таалук дорад.

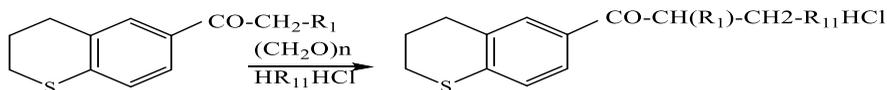


Расми 2 (6). Спектри ИС-и 3,6-диатсетил-2,5-диметил-1-тиаинден

Синтези β-аминокетонҳои қатори 1-тиохроманӣ

Аминометилронии 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 4 (31)



1. R₁=H, R₁₁=N(C₂H₅)₂; 2. R₁=H, R₁₁=C₅H₁₀N; 3. R₁=H, R₁₁=OC₅H₈N; 4. R₁=CH₃, R₁₁=C₅H₁₀N; 5. R₁=CH₃, R₁₁=OC₅H₈N; 6. R₁=H, R₁₁=ситизин; 7. R₁=CH₃, R₁₁=ситизин.

Баромади моддаҳо ва собитҳои физикӣ-химиявӣ ва таҳлили элементии пайвастаҳои синтезшуда дар ҷадвали 1 (6) оварда шудааст.

Ҷадвали 1 (6). - Гидрохлоридҳои β-аминокетонҳои 1-тиохроманҳо

R	R ¹	Баромад	Ҳ.гуд. °C	Ёфт./ Ҳисоб, %			Брутто формула
				C	H	S	
H	(C ₂ H ₅) ₂ N	42	120	61.4 61.2	7.7 7.6	9.8 9.7	C ₁₆ H ₂₄ NOSCl

Давоми ҷадвали 1 (6).

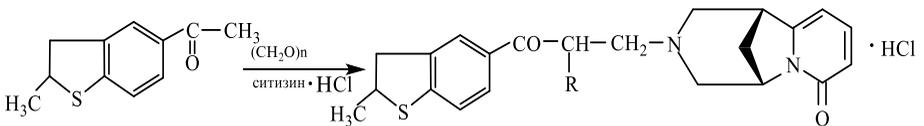
H	C ₅ H ₁₂ N	50	171	63.0 62.9	7.4 7.3	9.8 9.8	C ₁₇ H ₂₄ NO ₂ SCl
H	OC ₄ H ₄ N	60	191	60.4 60.4	6.8 10.0	6.8 9.1	C ₁₆ H ₂₂ NO ₂ SCl
CH ₃	C ₅ H ₁₀ N	40	178	63.6 63.5	7.6 7.5	9.4 9.3	C ₁₈ H ₂₆ NOSCl
H	OC ₄ H ₈ N	45	200	59.7 59.5	7.00 6.9	9.3 9.2	C ₁₆ H ₂₂ NO ₂ SCl
H	Ситизин	85	184	63.6 64.0	6.9 6.3	8.1 7.9	C ₂₂ H ₂₇ N ₂ O ₂ SCl
CH ₃	Ситизин	63	187	64.4 64.9	7.0 6.5	7.3 7.2	C ₂₄ H ₂₉ N ₂ O ₂ SCl

β-ситизинокетонҳои 2-метил-2,3-дигидробензо [β]тиофен

Ситизин алкалоидест, ки таъсири аналептикии он дар амалияи клиникӣ татбиқи хурд пайдо кардааст.

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

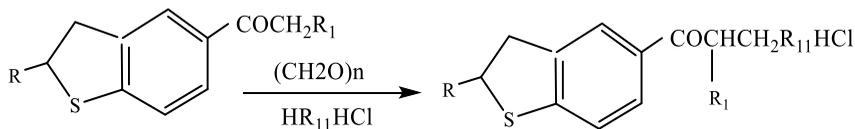
Нақшаи реаксияи 5 (32)



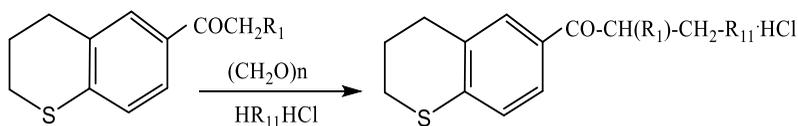
Синтези β-аминокетонҳои 2,3-дигидробензо [β]тиофенӣ ва қатори 1-тиохроманӣ

Синтези β-аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофен ва қатори 1-тиохроманӣ бо аминометилронии 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 6 (33)



1. R=CH₃, R₁=H, R₁₁=N(C₂H₅)₂, X=-. 2. R=H, R₁=H, R₁₁=C₅H₁₀N, X=-.
 1. R=CH₃, R₁=H, R₁₁=N(C₂H₅)₂, X=-. 2. R=H, R₁=H, R₁₁=C₅H₁₀N, X=-.
 3. R=H, R₁=H, R₁₁=NC₅H₁₀, X=O₂. 4. R=H, R₁=CH₃, R₁₁=C₅H₁₀N, X=-.
 5. R=CH₃, R₁=H, R₁₁=NC₅H₁₀, X=-. 6. R=CH₃, R₁=H, R₁₁=OC₄H₈N, X=-.
 7. R=CH₃, R₁=CH₃, R₁₁=OC₄H₈N, X=-. 8. R=CH₃, R₁=H, R₁₁=ситизин, X=-.
 9. R=CH₃, R₁=CH₃, R₁₁=ситизин, X=-. 10. R=CH₃, R₁=H, R₁₁=C₅H₁₀N, X=O₂



11. R₁=H, R₁₁=N(C₂H₅)₂; 12. R₁=H, R₁₁=C₅H₁₀N; 13. R₁=H, R₁₁=OC₅H₈N;
 14. R₁=CH₃, R₁₁=C₅H₁₀N; 15. R₁=CH₃, R₁₁=OC₅H₈N; 16. R₁=H, R₁₁=ситизин
 17. R₁=CH₃, R₁₁=ситизин.

Баромад, ҳарорати обшавӣ ва маълумоти таҳлили элементарии пайвастаҳои ҳосилшуда дар чадвали 2 (8) ва 3 (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 гуруҳи СН₂ дар радикали карбогидрогенӣ кам мешавад.

Ҷадвали 2 (8). - β-амитнокетонҳои 2,3-дигидробензо [β]тиофенҳо ва сулфонҳои онҳо

Пай-васта	R ¹	R ¹¹	X	R	Баро-мад	X, гуд. °C	Ёфг./хисоб.%			Брутто-формула
							C	H	S	
21 (T-1)	H	(C ₂ H ₅) ₂ N	-	CH ₃	85	172	61.4 61.3	7.7 7.6	10.4 10.2	C ₁₆ H ₂₄ NOSCl
22 (T-3)	H	C ₃ H ₁₀ N	-	H	55	176	62.0 61.1	6.9 7.1	10.8 10.3	C ₁₆ H ₂₄ NOSCl
23 (T-6)	H	C ₃ H ₁₀ N	O ₂	H	20	202	56.3 56.0	6.1 6.4	9.0 9.3	C ₁₆ H ₂₂ NO ₃ SCl
24 (T-7)	CH ₃	C ₃ H ₁₀ N	-	H	45	183	62.8 62.7	7.5 7.4	10.0 9.8	C ₁₇ H ₂₄ NOSCl
25 (T-2)	H	C ₃ H ₁₀ N	-	CH ₃	65	161	63.0 62.7	7.1 7.4	10.0 9.8	C ₁₇ H ₂₄ NOSCl
26 (T-4)	H	OC ₄ H ₈ N	-	CH ₃	70	168	58.9 58.9	6.7 6.7	9.8 9.8	C ₁₆ H ₂₂ NO ₂ SCl
27 (T-5)	CH ₃	OC ₄ H ₈ N	-	CH ₃	65	162	59.7 59.7	7.0 7.0	9.3 9.4	C ₁₇ H ₂₄ NO ₂ SCl
28 (T-7)	H	Ситизин	-	CH ₃	70	166	63.8 64.0	6.3 6.3	7.7 7.9	C ₂₃ H ₂₇ N ₂ O ₂ SCl
29 (T-8)	CH ₃	Ситизин	-	CH ₃	50	192	64.3 64.9	7.0 6.5	7.9 7.2	C ₂₄ H ₂₉ N ₂ O ₂ SCl
30 (T-9)	H	C ₃ H ₁₀ N	O ₂	CH ₃	35	179	56.8 57.1	7.0 6.7	8.2 8.7	C ₁₇ H ₂₄ NO ₃ SCl

Ҷадвали 3 (9). - β-аминокетонҳои 1-тиохромани

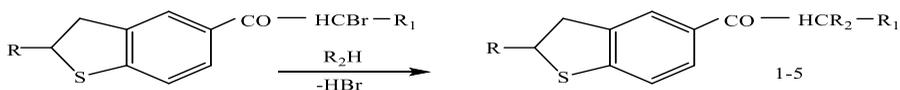
№ Пайваста	R ¹	R ¹¹	R	Баромад	Ҳ.гуд. °C	Ёфт./ҳисоб.,%			Брутто-формула
						C	H	S	
31 (Т-1)	H	(C ₂ H ₅) ₂ N	-	42	120-121	61.39 61.96	7.68 7.70	9.79 9.82	C ₁₆ H ₂₄ NOSCl
32 (Т-3)	H	C ₅ H ₁₀ N	-	50	170-172	63.01 63.06	7.36 7.41	9.85 9.90	C ₁₇ H ₂₄ NOSCl
33 (Т-6)	H	OC ₄ H ₈ N	-	60	191-192	60.44 60.48	6.85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

α -Аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофенӣ ва қатори 1-тиохроманӣ

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

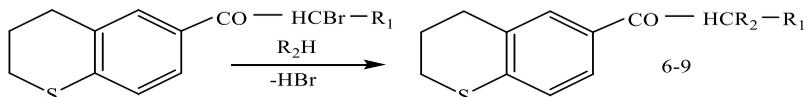
Реаксияро дар чунин ҳолат метавон тасвир кард:

Нақшаи реаксия 7 (34)



1. R=H; R₁=H; R₂= пиперидин; 2. R=CH₃; R₁=H; R₂= пиперидин;
 3. R=CH₃; R₁=H; R₂= морфолин; 4. R=CH₃; R₁=CH₃; R₂= пиперидин;
 5. R=CH₃; R₁=CH₃; R₂= морфолин;

Нақшаи реаксия 8 (35)



6. R₁=H; R₂= пиперидин; 7. R₁=H; R₂= морфолин;
 8. R₁=CH₃; R₂= пиперидин; 9. R₁=CH₃; R₂= морфолин;

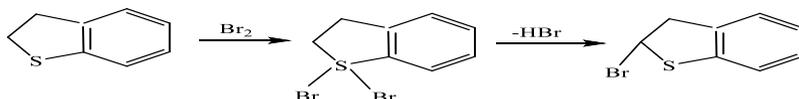
Тозагӣ рафти реаксия бо хроматографияи маҳинқабат пласти «Sulifol» дар системаи бензол:гексан (1:9) назорат карда шуданд.

Сулфоксидҳои атсетилҳосилаҳои 2,3-дигидро[β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо

Маълум аст, ки реаксияи бромиронии бевосита 2,3-дигидро[β]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 бромсулфони бром мегузарад. Ҳангоми кандашавии бромгидрогени охири 2-бromo-2,3-дигидробензо[β]тиофен ҳосил мешавад.

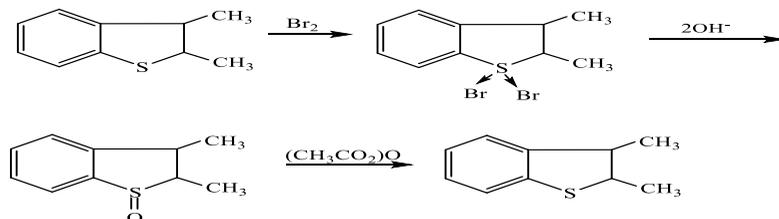
Нақшаи реаксия 9 (36)



Дар муқоиса бо гомолоғҳои моноалкил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо, 2,3-диалкил-ҷойивазшудаи - 2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо, 2,3-диметил- ва 2,3-диметил-5-этил бо бром дар таносуби молярӣ дар шароити сабуктар (10-15°C) ба реаксия рафта ҳосилшавии дибромҳосилаҳо миқдори назарраси монобром ҳосилаҳоро имконнопазир аст.

Барои тасдиқи чунин хулоса гидролизи бромиди бромсулфони 2,3-диметил-2,3-дигидробензо[β]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[β]тиофен гарм карда шуд, дар ҳақиқат дар ин ҳолат пайвастаҳои лозимӣ ҷудо шуданд, ки ҳам хусусияти физикӣ-химиявӣ ва ҳам сулфонҳои ҳосилшуда муаян карда шуданд.

Нақшаи реаксия 10 (37)



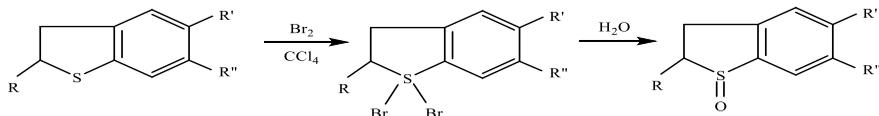
Дар чунин ҳолат, ҳангоми норасоии таъсири индуктивии атоми

сулфури мусбат заряднок ба атоми карбони ба α -холат буда манфӣ заряднок шуда наметавонад, ки қобилияти ҷудокунии протонро надорад. Дар чунин шароит чунин хусусияти хоси пайваستاҳои органикӣ боиси ҳосилшавии пайваستاҳои устувори сулфони 2,3-диалкил ҷойивазшавандаи 2,3-дигидробензо [β]тиофенҳо мегардад.

Ғайр аз ин дар қор таъсири мутақобилаи 5-атсетил-, 5-атсетил-2-метил-, 2,5-диметил-6-атсетил-2,3-дигидробензо[β]тиофен ва 6-атсетил - 6-метил-7-атсетил-1 -тиохроманҳо бо бромиди молекулавӣ дар муҳити қорхлориди карбон тасвир карда шудааст.

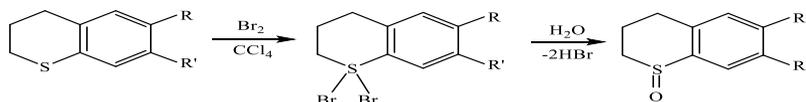
Таҷрибаҳо дар ҳарорати 20°C давоми 2 соат дар таносуби молярии пайвастаҳо гузаронида шуданд. Таҳқиқотҳои ин реаксияҳо нишон доданд, ки дар ҳолати бромиронии атсетил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва атсетил-1-тиохроманҳо, моддаҳои кристалии қабут ҳосил шуданд, ки ҳангоми таъсир кардан бо об таҷзия мешаванд. Аз рӯйи назар дар чунин ҳолат S-дибромҳосилаҳои атсетил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва атсетил-1-тиохроманҳо, ки ҳангоми таъсир бо об ба осонӣ ба сулфоксидҳои мувофиқ мегузарад.

Нақшаи реаксия 11 (38)



R=H; R'=CH₃CO; R''=H"; 2,7; R=CH₃; R'=CH₃CO; R''=H";
3,8; R=CH₃; R'=CH₃; R''=CH₃CO;

Нақшаи реаксия 12 (39)



4,9; R=CH₃CO; R'=H; 5,10; R=CH₃; R'=CH₃CO;

Дар спектрҳои ИС натиҷаҳои гидролизи S-дибромҳосила 2,3-дигидробензо[β]тиофен 1-тиохроманҳо раҳҳои фурубарӣ дар соҳаи 1055-1010 см⁻¹, мавҷуд мебошад, ки мавҷудияти гурӯҳҳои сулфоксидиро тавсиф мекунад. Раҳҳои фурубарии интенсивӣ дар соҳаи 1685-1690 см⁻¹ гурӯҳҳои карбонили мавриди баррасӣ қарор доранд. Раҳҳои фурубарӣ дар соҳаи 838-830 см⁻¹ метавонад ба лапишҳои деформатсионии ду атоми гидрогени ҳамсоя ва раҳҳои лапишии 925-900 см⁻¹ лапишҳои атоми ҷудогонаи гидроген мансуб

бошанд.

Ҷадвали 4 (18).-Тавсифи рахҳои фурубарии атсетил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва 1-тиохромансулфоксидҳо

№	Спектри ИС (см ⁻¹)	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 ₃ (2,55х.м.); 2-H ₂ (3,11 х.м.); 3-H ₂ (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 ₃ (2,55х.м); 2-CH ₃ (1,30 х.м.); 2-H (3,10 х.м);3-H ₂ (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 ₃ (2,54х.м); 2-H ₂ (2,77 х.м.); 3-H ₂ (1,98 х.м);4-H ₂ (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 ₃ (2,35х.м); 7-CO-CH ₃ (2,54 х.м.); 2-H ₂ (2,78 х.м);3-H ₂ (2,00х.м); 4-H ₂ (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 ₃ (2,35 х.м); 7-CO-CH ₃ (2,54 х.м); 2-H ₂ (2,78 х.м);3-H ₂ (2,00 х.м); 4-H ₂ (2,56 х.м); 5-H (7,25 х.м); 8-H(8,09 х.м).

Синтези α-бромҳосилаҳои 2,3-дигидро[β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо

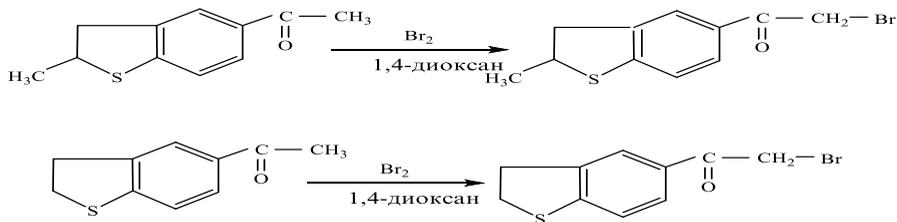
Дар байни корҳои химияи пайвастаҳои сулфур органикӣ таҳқиқот дар соҳаи химияи галоидҳосилаҳои пайвастаҳои гетеросиклии сулфурдор мавқеи калонро ишғол мекунад, ки онҳо алақай барои истифода бурдани ин пайвастаҳои маҳсули синтезшуда дар бисёр соҳаҳои тиб, илм ва техникӣ аҳамияти калони амалӣ дорад. Дар 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 α-броматсил-2,3-

дигидробензо[β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо.

Ҳангоми таъсири ҳамҷояи таносуби эквимолекулярии бром ва атсил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо боиси ҳосилшавии α-бромҳосилаҳои мувофиқ гардид.

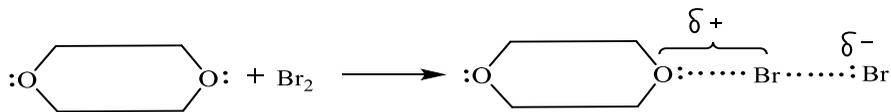
Нақшаи реаксия 13 (46)



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

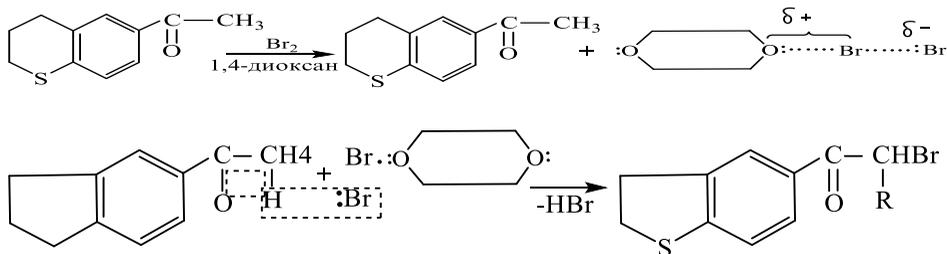
Поляризацияи 1,4-диоксан аз рӯйи расм чуни наст:

Нақшаи реаксия 14 (47)



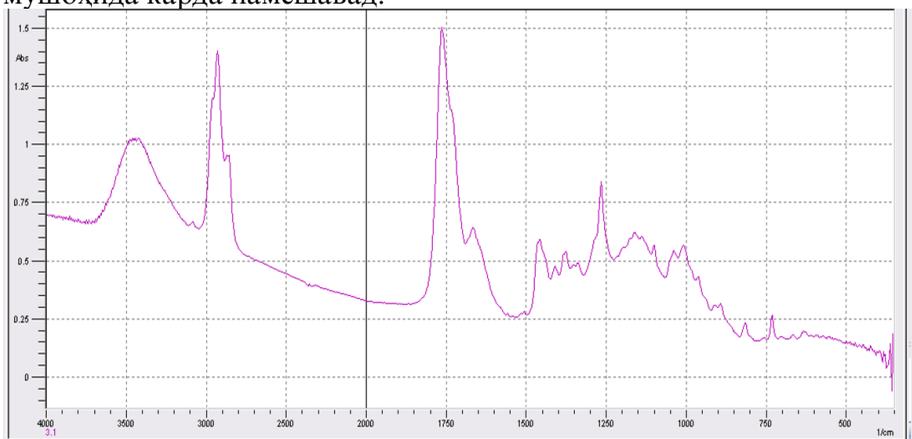
Дибромиди диоксан воситаи галогенишавандаи равоно мебошад. Тахмин карда мешавад, ки механизми реаксияи бромиронии атсил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва атсил-1-тиохроманҳо аз рӯйи чунин механизм мегузарад:

Нақшаи реаксия 15 (48)



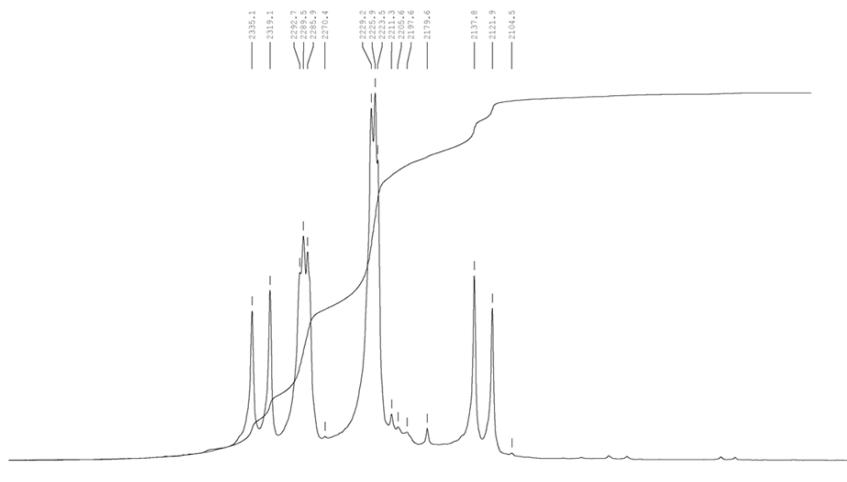
Диоксандибромиди ҳосилшуда ба атоми α -карбони қисми алифатии гурӯҳи атсилӣ ҳамла мекунад, ки дар натиҷаи реаксия α -бромҳосилаҳо ва айни замон чудошавии протон, ки ба аниони бром пайваст мешавад, ҳосил мешавад.

Сохти пайвастаҳои синтезшуда бо таҳлилҳои спектрии ИС ва РМП тасдиқ карда шуд. Дар спектрҳои ИС маҳсули реаксия дар фарқият аз атсетилҳосилаҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва атсил-1-тиохроманҳои ибтидоӣ раҳҳои фурубарӣ дар соҳаи 1358cm^{-1} вучуд надорад, ки барои гурӯҳҳои- CH_3 мансуб бошанд дар α -ҳолатҳо қисми атсилии молекула раҳҳои фурубарии нав дар соҳаҳои $655\text{-}640\text{cm}^{-1}$, ки ба лапишҳои валентии мувофиқи гурӯҳҳои CH_2Br буда мушоҳида карда намешавад.



Расми 3 Спектри ИС броматсилҳосилаҳои қатори 1-тиаиндани

Сигналҳои протонҳои CH_3 -гурӯҳ дар α -ҳолат ба гурӯҳи атселии ҳангоми 2.54х.м. нопадид мешавад, сигналҳои протонии гурӯҳи- CH_2Br дар $4.25\text{-}4.4\text{ х.м.}$ пайдо мешавад. Аз ҷумла дар спектрҳои α -броматсил-1 триплет дар 2.03 х.м. , 2.76 х.м. ва 3.00 х.м. мебошад. Константаи спин-спинӣ таъсири ҳамчоя дар ҳама CH_2 -гурӯҳҳо ба 3Херс баробар мебошад. Сигнали протонҳои CH_2 - Br дар 4.28х.м. дар форми синглети мушоҳида мешавад. Сигналҳои протонҳои ароматӣ дар 7.12 х.м. ва 7.56 х.м. пайдо мешавад. Константаи спин-спинии таъсири ҳамчояи $1\text{н}6\text{н}7 = \text{OХс}$, $1\text{н}7\text{н}8 = 13\text{Хс}$ баробар аст.



Расми 4. Спектри ПМР броматсетилхосилаҳои қатори 1-тиаиндани

Баромад ва константаи физикӣ-химиявӣ ва таҳлили элементии пайвастаи ҳосилшудаи α -бромхосилаҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо и 1-тиохроманҳо дар чадвали 5 (20) ва рахҳои фурубари дар чадвали 6 (21) оварда шудааст.

Чадвали 5 (20). - Маълумотҳои физикӣ-химиявӣ α -бромасил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо

№ Пайваста	Номи пайваста	Баромад, %	X, гуд °C	Ёфташуд/ Ҳисобкарда шуд %			Брутто формула
				C	H	S	
79	α -бром-5-пропионил-2-метил-2,3-дигидробензо[β]тиофен	50	77	50.7 50.6	4.7 4.6	11.4 11.3	$C_{12}H_{13}OSBr$
80	α -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	α -бром-7-пропионил-6-метил-1-тиохроман	45	46	52.2 52.3	5.1 5.2	10.8 10.8	$C_{13}H_{15}OSBr$

Давоми чадвали 5 (20).

82	α -бром-6-пропионил-2,5-диметил-2.3-дигидробензо[β]тиофен	45	47	52.3 52.2	5.1 5.1	10.8 10.8	C ₁₃ H ₁₅ OSBr
83	α -бром-5-атсетил -2.3-дигидробензо[β]тиофенов	64	101-102	46.8 46.7	3.7 3.6	12.5 12.5	C ₁₀ H ₉ OSBr
84	α -бром-5-атсетил-2-метил -2.3-дигидробензо[β]тиофенов	78	75-76	48.9 48.8	4.2 4.1	11.9 11.9	C ₁₁ H ₁₁ OSBr
85	α -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

Чадвали 6 (21). - Тавсифи раҳҳои фурубари α -броматсил-3 дигидробензо [β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо

№ Пай-васта	Спектри ИС (см ⁻¹)	Спектри РМП (х.м.)
1	1595(C=Car), 835(Cnar),900(Har),1690 (C=O), 550-570(α -CH-Br) 725 (C-S-C)	R ₁ =CH ₃ (1,37 х.м.); R=2-CH ₃ (1,75 х.м.); 3-H ₂ (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(α -CH-Br) 740 (C-S-C)	R ₁ =CH ₃ -д(1,72 х.м.); 3-H ₂ -м(2,03 х.м.); 2-H ₂ -т(2,77 х.м.); 4-H ₂ -т(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 (α -CH-Br) 720 (C-S-C)	R ₁ =CH ₃ (1,70 х.м.); 3-H ₂ -м(2,10 х.м.); 6-CH ₃ (2,65 х.м.); 2-H ₂ (2,90 х.м.); 4-H ₂ (2,90 х.м.); 7-COCHBr- (5,00 х.м.); 8-H-д-д(6,90 х.м.); 5-H (7,00 х.м.);

Давоми ҷадвали 6 (21).

4	1610(C=Car), 815(CH ar), 1680(C=O), 550 (α -CH-Br), 740 (C-S-C)	R ₁ =CH ₃ (1,35 х.м.); 2-CH ₃ (1,73 х.м.); 3-H ₂ -(2,98 х.м.); 5-CH ₃ (2,62 х.м.); 2-H ₂ -(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 (α -CH-Br), 735(C-S-C)	3-H ₂ -(1,37 х.м.); 2-H(2,32 х.м.); 5-COCH ₂ 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 (α -CH-Br), 740(C-S-C)	R=2-CH ₃ (2,97 х.м.); 3-H ₂ (1,37 х.м.); 2-H(2,32 х.м.); 5- COCH ₂ 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 (α -CH-Br), 740(C-S-C)	3-H ₂ -(2,76м.д.); 2-H ₂ -(3,00м.д.); 4— H ₂ (2,03м.д.); 6-COCH ₂ Br- (4,48 х.м.); 8-H(7,50 х.м.); 5- H-(7,08 х.м.); 7-H- (7,54 х.м.);

Х У Л О С А Ҷ О

1. Бори аввал қобилияти реаксионии пайвастаҳои бисиклии сулфурорганикӣ дар шароити реаксияи алкилиронӣ, атсилронӣ ва арилиронӣ омӯхта шудааст. Имконияти табдилёбии алкил-, атсил-, арил-1-тиаинденҳо ва 2,3-дигидроҳосоилаҳои синтезшудаи онҳо дар дигар пайвастаҳо бо доштани ҳосиятҳои баланди комплекси нишон дода шудааст [1-М].

2. Бори аввал муқаррар карда шуд, ки атсилронии 2,5-диалкил- ва 3-арил-1-тиаинданҳои (2,3-дигидробензо[β]тиофен) дар изофаи агенти атсилшаванда ва катализатор ба воситаи реаксияи дегидриронӣ ва ҷудокунии гурӯҳи арилӣ ба ҳосилшавии диатсилҳосоилаҳои 1-тиаинден (бензо[β]тиофен) оварда мерасонад. Дар ин шароит аз 3-арил-1-тиаинден диатсилҳосоилаҳои он ҳосил карда шуд [2-М].

3. Дар асоси 1-тиаинденсулфон (бензо[β]тиофен-1,1-диоксид), усулҳои камзинагии самарабахши синтези арил-1-тиаинданҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофен) ва сулфонҳои онҳо бори аввал тартиб дода шудаанд. Исбот карда шуд, ки ҳосилшавии 3-арил-1-тиаинданҳо (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-тиоинден сулфонҳои (бензо[β]тиофен-1,1-диоксида) то 3-арил-1-тиаиндансулфони (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 ҳамчояи атсетил-1-тиаинденҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо) ва 1-тиохроманҳо бо бромиди молекулярӣ дар муҳити чорхлориди карбон пайвастшавӣ 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 натрийгӣ онҳо α- ва β-аминосиртҳо синтез карда шуд. Бо ин роҳ бо баромади баланд, зиёда аз 50 пайвастаи 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. Иҷбот 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. Сулфуронии «боқимондаи пайвастаҳои сулфурорганикӣ» фраксияҳои васеи то битумие, ки аз тиосикланҳо бо роҳи экстраксияи кислотаҳои сулфати 91%-а ҷудо карда шудааст бо гидролизкунии минбаъдаи сулфоҳосилаҳо концентратҳои пайвастаҳои сулфурароматӣ ҳосил мешавад. Атсетилиронии 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 фармакологии α - ва β -аминокетонҳо ва аминоспиртҳо 1-тиаинданҳои (2,3-дигидробензо[β]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 ядрои β -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[β]тиофенҳо) (бисёрароматӣ) ва ҳосилаҳои моно- ва гетерополифункционалӣ ба таври самаранок раванди суръати карозииро паст мекунад, пайвастаҳои сулфурорганикӣ бисиклӣ (бензо[β]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

Усули синтези карбинолҳои дуҷомаи 1-тиаинданҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо) ва 1-тиохроманҳои барқароркунии ҳосилаҳои атсилии онҳо бо боргидриди натрий ва истифодабарии пайвастаҳои магниорганикӣ бо спиртҳои сеҷома ҳосил шуда коркард шудааст.

Пайвастаҳои β -пиперидинкетон 1-тиохроман (ТХ-2) аз рӯйи 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 захрокиаш кам аст ва онро барои таҷрибаҳои клиникӣ тавсиф додан мумкин аст.

Дар натиҷаи таҳқиқотҳои гузаронида шуда роҳҳои нави ғайри анъанавии навъҳои ингибиторҳо ва реагентҳо пешниҳод карда шудаанд, ки равандҳои технологияи коркарди нафт бо роҳи таъсири ҳамҷояи кислотаи сулфат ба фраксияҳои васеи нафт мебошад, ки озмудани он дар миқёси саноат самаранокии баланди онҳоро нишон додааст ва барои эҳтиёҷоти саноати нафт ҳамчун захираҳои потенциали хизмат карда метавонад.

ИНТИШОРОТ АЗ РҶҲИ МАВЗУИ ДИССЕРТАТСИЯ:

1) РҶҲИ МАҚОЛАҲОЕ, КИ ДАР МАҚАЛЛАҲОИ ИЛМӢ БА ТАВСИЯИ КОМИССИЯИ ОЛИИ АТТЕСТАТСИОНИИ НАЗДИ ПРЕЗИДЕНТИ ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН НАШР ШУДААНД:

[1-М]. Саидова, Ш.И. β-Аминокетоны 2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов./К.Х.Хайдаров, Р.Усманов, У.Р.Усманов, М.Д.Муллочоева, Ш.И.Саидова// Известия Академии наук Республики Таджикистан.№2(155) Душанбе - 2014. - С. 46-52.

[2-М]. Саидова, Ш.И. Сульфоксиды ацетилпроизводных 2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов./ 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. Синтез 6-фторо-2-гидразин-7-метил-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а] пиримидин-5-он/ Саидова Ш.И., Саидов С.С.², Раджабзода С.И.¹, Камиллов Х.Ч.³. // 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-карбомоилхлорида с 2-амино-4,6-динитрофенола и их биологическая активность/ Саидова, Ш.И., Мухторов Л.Г., Власова Ю.Н., Иванова Е.В., Раджабзода С.И., Переломов Л.В., Никишина М.Б., Шахельдян 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-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. //Маводҳои конференсияи байналмилалӣ илмӣ-амалӣ бахшида ба 1150-солагии донишманд-энциклопедист, доктор, алқимий ва файласуфи форсу тоҷик Абубакри Муҳаммад ибни Зақарийи Розӣ Душанбе. ИХ АИ ҚТ-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 ҳаёти 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 ҚТ-2016. -С.33-36.

[9-М]. Саидова Ш.И., Синтез α-бромацилпроизводных-2,3-дигидробензо[β]тиофенов и I-тиохроманов/ Саидова Ш.И., Усманов У.Р., Усманов Р. // Маводи конференсияи дуҷуми байналмилалӣ илмӣ дар мавзӯи «Кимиёи пайвастҳои алифатӣ ва сикли глитсерин 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[β]тиофенового рядов/ Усманов У.Р., Саидова Ш.И., Усманов Р.//Маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-назариявӣ ҳаёти устодону

кормандони ДМТ бахшида ба ҷашни 26-солагии истиқлолияти давлатии ҷумҳурии Тоҷикистон, Душанбе, 2017.- С.79.;

[11-М]. Саидова Ш.И., Синтез α -бромацилпроизводных 2,3-дигидро[β]бензотиофенов и 1-тиохроманов/ Саидова Ш.И., У.Р.Усманов, Э.Х. Каримов, Р.Усманов //Маводи конференсия 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 β -аминокетонів 1-тиохроманного ряда / Усманов У.Р., Саидова Ш.И.,Усманов Р.//Маводи конференсияи ҷумҳуриявии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба “Солҳои рушди деҳот, сайёҳӣ ва хунаркои 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-тиохроманного рядов в среде четырехлористого углерода/Саидова Ш.И, Раджабзода С.И.//Маводи конференсияи ҷумҳуриявии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони ИИТ ДМТ бахшида ба “30-юмин солгарди қабули Конститутсияи Ҷумҳурии Тоҷикистон” ва “Соли маърифати ҳуқуқӣ” -С. 83.

УДК: 547-32 (575.3)
ББК: 24.2(2Т)
С-14

На правах рукописи

САИДОВА Шаҳноза Икромидиновна

**СИНТЕЗ, ИСЛЕДОВАНИЕ 2,3-
ДИГИДРОБЕНЗО[β]ТИОФЕНОВЫХ И 1-
ТИОХРОМАНОВЫХ АМИНОКЕТОНОВ**

Специальность 02.00.03 - Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

Душанбе - 2024 г.

Диссертация выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Химии глицерина» им. д.х.н., профессора, члена Академии наук РТ Кимсанова Б.Х., при Научно-исследовательском Институте Таджикского национального университета

Научный руководитель: **Раджабзода Сироджиддин Икром** – доктор химических наук, и.о.профессор, директор Научно-исследовательского института Таджикского национального университета
[Усмонов Раҳматҷон] - доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Рахмонов Раҳмон Охунович** – доктор химических наук, зам. директор Институт химии им. В.И.Никитина Национальной академии наук Таджикистана

Муродзода Диловар Сайфулло – кандидат химических наук, декан факультета естественных наук

Ведущая организация: Российско – Таджикского Славянского университета Таджикиский государственный педагогический университет им. С. Айни

Защита диссертации состоится **«06» марта 2024 г. в 14:00** на заседании диссертационного совета, главный корпус, зал методического совета 6D.KOA-010 при Таджикском национальном университете по адресу 734025, г. Душанбе, пр. Рудаки,17. E-mail: ikromovich80@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться на сайте www.tnu.tj и в библиотеке Таджикского национального университета по адресу 734025, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17.

Автореферат разослан «_____» _____ 2025 г.

**Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических
наук, доцент**



Бекназарова Н.С.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

В сфере нефтедобычи основной объём извлекаемого сырья составляют сернистые и высокосернистые нефти, которые являются важными природными источниками сероорганических соединений (СОС). Поэтому изучение этих соединений имеет большое значение не только как эталонные образцы для идентификации, но и для детального исследования их физико-химических, химических, физиологических, антикоррозионных и других специфических свойств. Это позволит значительно упростить поиск новых областей применения СОС нефти.

В настоящее время становится всё более актуальным не только эффективное применение значительных объёмов сернистой нефти, но и повышение коэффициента извлечения нефти из пласта и решение проблем, возникающих при её добыче.

В этом контексте стоит обратить внимание на изучение и использование СОС нефти для нужд нефтедобычи. Это имеет большое значение как с точки зрения экологии, так и с точки зрения рационального использования доступного сырья в нефтяной промышленности.

Степень изученности темы. В процессе исследования были проведены реакции α и β -производных 2,3-дигидробензо [β]тиофена и изучены их химические и биологические свойства. Осуществлено синтез β -аминокетонов ряда 2,3-дигидробензо [β]тиофена и 1-тиохромана с аминометилловым ацетил-2,3-дигидробензо [β]тиофена и 1-тиохроманов и ряда сульфонов в среде формальдегида и абсолютного этанола. В качестве аминирующих агентов использовались диэтиламина гидрохлорид, пиперидин, морфолин и цитизин.

Взаимодействие α -бромацил-2,3-дигидро-бензо [β]тиофенов и 1-тиохроменов, включая α -бром-5-ацетил-, α -бром-2-метил-5-ацетил-, α -бром-5-пропионил- 2,3 дигидробензо [β] тиофены и α -бром-6-ацетил-, α -бром-6-пропионил-1-тиохроманы, проводились с использованием пиперидина и морфолина.

Таким образом, в рамках данной диссертационной работы обсуждается разработка методика синтеза различных алкилпроизводных, ацилпроизводных, S-бромпроизводных и α -бромкетонов, β -дикетонов, карбинолов, α - и β -аминокетонов и их сульфонов.

Отношение исследований к программам (проектам) или научным темам.

Диссертация выполнена в Научно-исследовательской лаборатории «Химии глицерина» им. д.х.н., профессора, член-корр. Академии наук РТ Кимсанова Б.Х., при Научно-исследовательском институте Таджикского национального университета

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель исследования: Синтезе и изучении химических и биологических 2,3-дигидробензо[β]тиофенов 1-тиохроманов в том числе превращений, строения некоторых специфических свойств бициклических СОС, встречающихся в высокосернистой нефти и использование полученных результатов при нефтедобыче.

Задачи исследования:

- решение бициклических СОС (бензо[β]тиофенов, 2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов) первичными спиртами, карбоновыми кислотами и последующее изучение химических свойств полученных соединений с целью выработки общих критериев синтеза функциональных производных в этом ряду гетероциклов.

- разработка методов выделения нефтяных бициклических СОС реакцией комплексообразования и сульфирования, создание на этой базе технологических процессов интенсификации добычи нефти.

- изучение структурных и физико-химических характеристик исходных соединений, продуктов реакции и их альтернативных химических превращений (встречный синтез).

- исследование и выявление возможных областей применения синтетических и нефтяных СОС для установления корреляции «структура - свойства».

- разработка эффективных технологических процессов добычи и внедрения их в промышленность.

Объектом исследования являются сернистые соединения состава нефти: бензо[β]тиофены и 2,3-дигидробензо[β]тиофены и 1-тиохроманов.

Предмет исследования. Разработка производных 2,3-дигидробензо[β]тиофена, исследование их физико-химических характеристик и поиск биологически активных соединений.

Научная новизна исследования:

1. Впервые исследованы реакции взаимодействия бензо[β]тиофенов, 2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов с первичными спиртами и карбоновыми кислотами.

2. Найдены оптимальные условия алкилирования, ацилирования и выявлены факторы, определяющие влияние на ориентацию замещения. Получен алкилбензо[β]тиофен и его 2,3-дигидропроизводные с длинными углеводородными радикалами моделирующие сераорганические соединения нефти.
3. Впервые проведено ацилирование 2,5-диалкил-, 3-арил-2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 3-арил-1-бензо[β]тиофена в избытке ацилирующего агента и катализатора. Установлено, что диалкил- и 3-арил-2,3-дигидробензо [β]тиофены образуют диацилпроизводные бензо[β]тиофена через реакции дегидрирования и отщепления арильной группы, а из 3-арилбензо[β]тиофена был получен его диацилпроизводный.
4. Разработаны методы синтеза 3-арил-2,3-дигидробензо[β]тиофена и их сульфонов арилированием бензо[β]тиофенсульфона. Найдены пути и способы направленного синтеза на основе различных производных (алкил-, ацилпроизводные, S-диброми и α -бромкетоны, β -дикетоны, карбинолы, α - и β -аминокетоны и их сульфонов, веществ, обладающих практически ценными свойствами.)
5. Изучено взаимодействие ацилпроизводных бицикла 2,3-дигидробензо[β]тиофена и 1-тиохромана с бромом и показана зависимость направления реакции от растворителя и длины углеводородной части ацильной группы. С использованием синтезированных S-бромпроизводных ацетил-2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов получены их труднодоступные сульфоксиды.
6. Впервые получены нефтяные сульфокислоты и их соли и с последующим гидролизом сульфопроизводных концентратов сероароматических соединений нефти. На основе последних синтезированы их нефтяные 1,1-диоксиды, ацетил-, карбинолпроизводные, аминокетоны и аминоспирты.
7. Впервые выявлена связь между электронными эффектами атома серы гетероцикла бициклического фрагмента β -пиперидинокетона с его способностью вызывать анестезию ткани тела и ингибирование коррозионного процесса в кислотах.

Теоретическая и практическая значимость исследования:

- синтезированные β -аминокетоны 2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов, а также их сульфоны обладают низкой токсичностью и проявляют местноанестезирующее действие.

- результаты, полученные в ходе исследования взаимосвязи между химическим строением и фармакологической активностью, могут быть использованы для целенаправленного синтеза более активных и менее токсичных препаратов.

-синтетические и нефтяные бициклические сероорганические соединения и их производные обладают эффективными антикоррозионными свойствами.

- в результате исследований были разработаны новые перспективные реагенты для улучшения технологических процессов добычи нефти. Эти реагенты могут быть получены из высокосернистой нефти Таджикистана.

На защиту выносятся следующие положения:

-результаты синтеза и исследования реакции с участием β-аминокетонов ряда 2,3-дигидробензо[β]тиофена и 1-тиохромана в сочетании аминометилжелезом ацил-2,3-дигидробензо[β]тиофена и 1-тиохроманов;

- сведения о синтезе новых производных β-аминокетонов 2,3-дигидробензо [β]-тиофенового и 1-тиохроманового ряда;

- методы изучения процесса синтеза 2,3-дигидробензо[β]тиофеновых α-аминокетонов и 1-тиохроманового ряда;

-результаты реакции вторичных аминов с α-бромацил-2,3-дигидробензо-[β]тиофенами и I-тиохроменами;

Степень достоверности результатов: полученные данные основаны на современных физико-химических исследованиях, а также на основе статистической обработке результатов. Для определения качественного и количественного состава использовали следующие методы анализа: масс-спектроскопия (прибор «Хроматэк-Кристалл 5000М с информацией NIST 2012»), ЯМР-спектроскопия (прибор «Bruker AM-500» с рабочей частотой 500 и 125 МГц).

Соответствие диссертации паспорту научной специальности:

Диссертация соответствует нескольким пунктам паспорта специальности 02.00.03 – «Органическая химия»:

В соответствии с пунктом 1. Изучение строения и свойств органических соединений с помощью химических, физико-химических, физических исследований и теоретических расчетов. - глава 2.3;

В соответствии с пунктом 2. Изучение реакционной способности и механизмов реакций органических соединений. Теоретическое описание взаимосвязей между строением, свойствами и

реакционной способностью органических соединений - главы 1.2. и 2,3;

В соответствии с пунктом 3. Открытие новых реакций органических соединений и методы их изучения - глава 2.3;

В соответствии с пунктом. 6. Промышленная органическая химия и научные основы технологии органического синтеза - гл. 1.2 и 2.3.

Личный вклад соискателя, научной степени исследования:

В своей работе автор диссертации ставит цель и задачи исследования, а также описывает методы, которые были использованы для решения этих задач и разработки новых методов синтеза веществ. Все экспериментальные данные, представленные в диссертации, были получены самим автором или при его активном участии. В диссертации также представлены результаты анализа и обобщения научных данных о синтезе новых производных 2,3-дигидробензо[β]тиофена и 1-тиохроменов.

В работе также представлены выводы и основные положения, которые были получены в результате исследования.

Утверждение и внедрение результатов диссертации (Апробация работы). Основные результаты диссертации обсуждались на следующих республиканских и международных конференциях: Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию персидского-таджикского учёного- энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. Душанбе. IX АН РТ-27-28 мая 2015 г.ст.34-36. 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. Матер. XIII- Нумановский чтений '«Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан», (23 ноября 2016), Душанбе, IX АН РТ-2016 -С.33-36. Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной 25-летию государственной независимости республики Таджикистан, Душанбе, 2016, с. 102. Материалы научно -теоретической конференции профессорско- преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной 26-летию государственной независимости республики Таджикистан, Душанбе, 2017, с.79. 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. Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ДМТ, посвященной «Годам развития села, туризма и народных ремесёл (2019-2021)» и «400-летию Мирабида Сайдо Насафи» (20-27 апреля 2019 г.) Том 1; Материалы республиканской научно-теоретической конференции преподавателей сотрудников НИИ ТНУ «30-летию принятия Конституции Республики Таджикистан» и «Годом правового просвещения» (22-27 апреля 2024 г.)

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и 8 статьи в материалах международных конференций а также 1 малый патент

Структура и объем диссертации. Текст диссертации состоит из 142 страниц компьютерного набора, 23 таблиц, 51 схема реакций, 5 рисунков. Диссертация содержит предисловие, обзор и анализ литературы, экспериментальную часть, обзор результатов эксперимента, основные выводы работы, количество использованной литературы, включающее 103 списка.

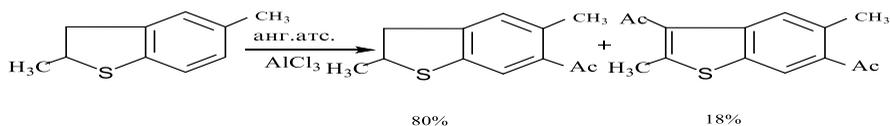
Ключевые слова: 2,3-дигидробензо[β]тиофенов, 1-тиохроманов, карбоксилирование, аминотетилирование, бромирование, 2,5-диалкил-, 3-арил-2,3-дигидробензо[β]тиофенов, 3-арил-1-бензо[β]тио-фен, α-бромо-кетон, β-дикетоны, карбинолы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ацилирование 1-тиохроманов карбоновыми кислотами и их ангидридами

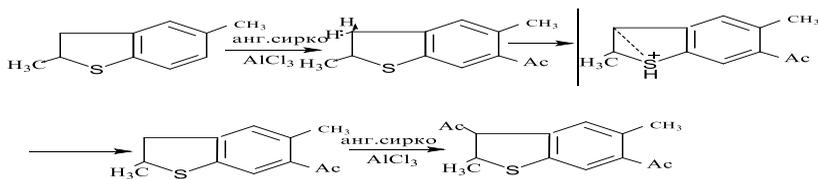
В предыдущих работах рассматривалось взаимодействие 1-тиохромана с монохлорангидридами бутандиат(янтарь) и пентандиатовой (глутанат) кислот, а также с хлористым ацетилом в присутствии 6-метил- и 8-метил-1-тиохромана. В литературных источниках нет информации о том, как тиохроманы реагируют с карбоновыми кислотами и их ангидридами.

Реакционная схема 1 (28)



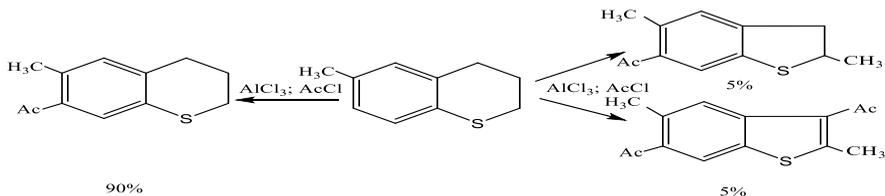
В результате реакции были получены 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаинден (18%) и 2,5-диметил-6-ацетил-1-тиаинден (80%). Предполагается, что реакция диацилирования протекает по ионному механизму.

Реакционная схема 2 (29)



Шестичленные сульфиды 6-метил-1-тиохромана подвергаются скелетной изомеризации сжатия цикла в присутствии кислотного катализатора (AlCl₃). В этих условиях 6-метил-1-тиохроман ацилируется в трех направлениях.

Реакционная схема 3 (30)



В результате реакции получено 90% 6-метил-7-ацетил-1-тиохромана, 5% 2,5-диметил-1-тиаиндена, 4-5% 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаиндена.

Сигналы ароматических протонов части молекулы CH₄ при 7,66 м.д. и CH₇ при 8,26 м.д. наблюдаются. Сигналы протонов метильной группы в положении 2 при 2,6 м.д., CH₃ в положении 5 при 2,57 м.д. появляются и сигналы протонов CH₃ в ацетильной части в положении 6 при 2,67 м.д. наблюдается.

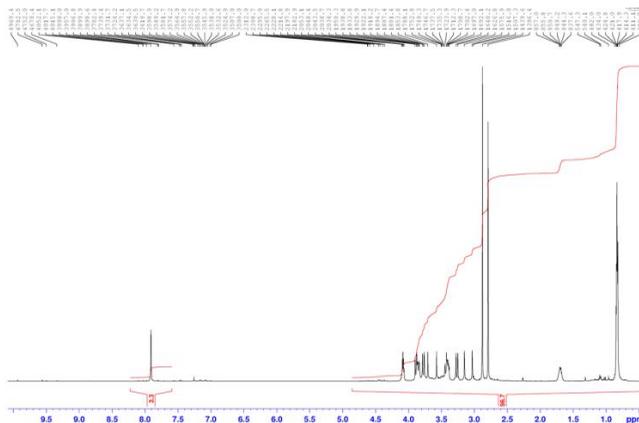


Рисунок 1 (5). Спектр РМП 3,6-диацетил-2,5-диметил-1-тиаиндена

В ИК-спектрах 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаиндена полосы поглощения в области 1690 см^{-1} в виде дублета, характерного для двух групп $\text{C}=\text{O}$, и полосы поглощения наблюдаются ароматические колебания $\text{C}=\text{C}$ находятся в районе 1225 см^{-1} . Полосы поглощения ароматических соединений C-H наблюдаются в областях $1225\text{--}1175\text{ см}^{-1}$, а полосы поглощения в областях 1435 см^{-1} , 1385 см^{-1} , 1365 см^{-1} , 1350 см^{-1} принадлежат соединениям групп CH_3 .

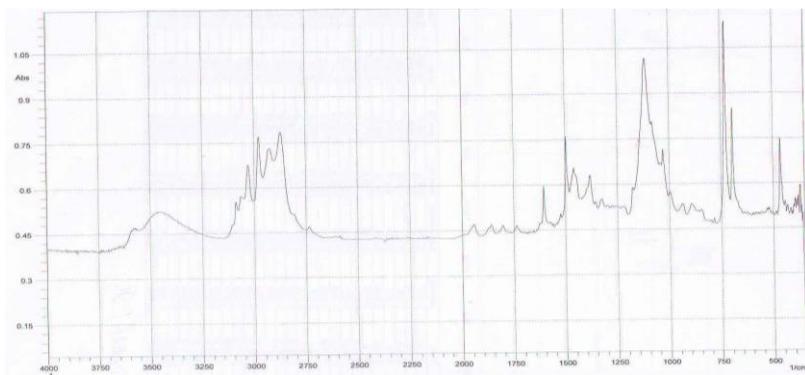
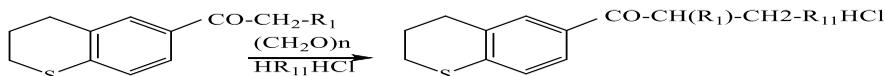


Рисунок 2 (6). ИК-спектр 3,6-диацетил-2,5-диметил-1-тиаиндена

Синтез β-аминокетонов 1-тиохроманового ряда

В этиловом спирте в присутствии формальдегида и вторичных аминов (диэтиламин, пиперидин, морфолин, цитизин) были синтезированы β-аминокетоны из 6-ацетил-, 6-пропионил- и 7-ацетил-6-метилтиохроманов.

Реакционная схема 4 (31)



1. R1=H, R11=N(C2H5)2; 2. R1=H, R11=C5H10N; 3. R1=H, R11=OC5H8N; 4. R1=CH3, R11=C5H10N; 5. R1=CH3, R11=OC5H8N; 6. R1=H, R11=цитизин; 7. R1=H, R11=цитизин; 8. R1=CH3, R11=цитизин.

Результаты, физико-химические свойства и данные элементного анализа синтезированных соединений представлены в таблице 1.

Таблица 1 (б). - Гидрохлориды β-аминокетонов и 1-тиохроманов

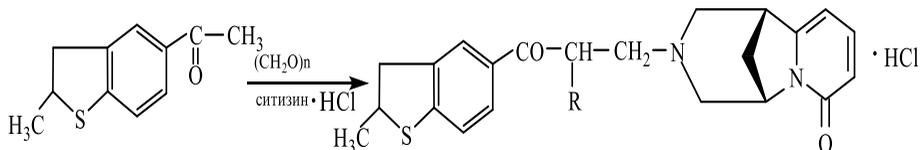
R	R ¹	Выход	Тпл. °C	Найдено/ Вычислено, %			Брутто формула
				C	H	S	
H	(C ₂ H ₅) ₂ N	42	120	61.4 61.2	7.7 7.6	9.8 9.7	C ₁₆ H ₂₄ NOSC1
H	C ₅ H ₁₂ N	50	171	63.0 62.9	7.4 7.3	9.8 9.8	C ₁₇ H ₂₄ NO ₂ SC1
H	OC ₄ H ₄ N	60	191	60.4 60.4	6.8 10.0	6.8 9.1	C ₁₆ H ₂₂ NO ₂ SC1
CH ₃	C ₅ H ₁₀ N	40	178	63.6 63.5	7.6 7.5	9.4 9.3	C ₁₈ H ₂₆ NOSC1
H	OC ₄ H ₈ N	45	200	59.7 59.5	7.00 6.9	9.3 9.2	C ₁₆ H ₂₂ NO ₂ SC1
H	Ситизин	85	184	63.6 64.0	6.9 6.3	8.1 7.9	C ₂₂ H ₂₇ N ₂ O ₂ SC1
CH ₃	Ситизин	63	187	64.4 64.9	7.0 6.5	7.3 7.2	C ₂₄ H ₂₉ N ₂ O ₂ SC1

β-цитизинокетоны 2-метилен-2,3-дигидробензо[β]тиофена

Цитизин — это алкалоид, который используется в клинической практике благодаря своему analeптическому эффекту.

Синтез β-цитизино кетонов 2-метил-2,3-дигидробензо[β]тиофена был осуществлён путём аминотетилирования ацетил- и пропионил-2-метил-2,3-дигидробензо[β]тиофенов с помощью цитизина в присутствии параформа в изопропиловом спирте.

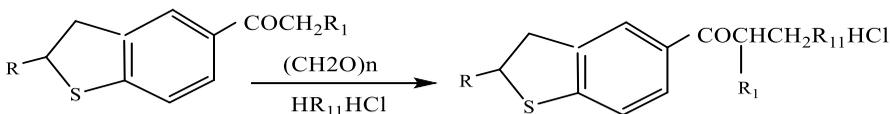
Реакционная схема 5 (32)



Синтез β-аминокетоны -2.3-дигидробензо[β]тиофенового и 1-тиохроманового рядов

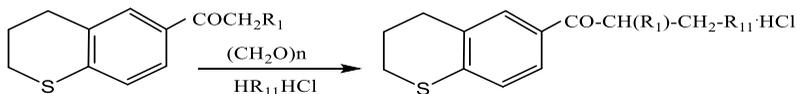
Синтез β-аминокетонов в рядах 2,3-дигидробензотиофенов и 1-тиохроманов осуществлялся путём аминотетилирования ацил-2,3-дигидробензотиофенов и тioxроманов, а также некоторых их сульфонов с использованием формальдегида в среде абсолютного этанола. В качестве аминирующих агентов применялись гидрохлориды диэтиламина, пиперидина, морфолина и цитизина.

Реакционная схема 6 (33)



1. R=CH₃, R₁=H, R₁₁=N(C₂H₅)₂, X=-2. R=H, R₁=H, R₁₁=C₅H₁₀N, X=-

1. R=CH₃, R₁=H, R₁₁=N(C₂H₅)₂, X=- 2. R=H, R₁=H, R₁₁=C₅H₁₀N, X=-.
 3. R=H, R₁=H, R₁₁=NC₅H₁₀, X=O₂ 4. R=H, R₁=CH₃, R₁₁=C₅H₁₀N, X=-.
 5. R=CH₃, R₁=H, R₁₁=NC₅H₁₀, X=-. 6. R=CH₃, R₁=H, R₁₁=OC₄H₈N, X=-.
 7. R=CH₃, R₁=CH₃, R₁₁=OC₄H₈N, X=-. 8. R=CH₃, R₁=H, R₁₁=ситизин, X=-.
 9. R=CH₃, R₁=CH₃, R₁₁=ситизин, X=-. 10. R=CH₃, R₁=H, R₁₁=C₅H₁₀N, X=O₂



11. R₁=H, R₁₁=N(C₂H₅)₂; 12. R₁=H, R₁₁=C₅H₁₀N; 13. R₁=H, R₁₁=OC₅H₈N;
 14. R₁=CH₃, R₁₁=C₅H₁₀N; 15. R₁=CH₃, R₁₁=OC₅H₈N; 16. R₁=H, R₁₁=ситизин
 17. R₁=CH₃, R₁₁=ситизин.

Результаты, полученные в ходе синтеза соединений, представлены в таблицах 2(8) и (9). Из этих таблиц можно сделать вывод, что при переходе от 2,3-дигидробензо[β]тиофенов к их сульфонам выход соли основания Манниха снижается. Также можно заметить, что с увеличением числа групп CH₂ в углеводородном радикале выход соли уменьшается.

Таблица 2. β -аминокетоны 2,3-дигидробензо[β]тиофенов и их сульфонов

№ Соед	R ^I	R ^{II}	X	R	Вы- ход	T _{пл} °C	Найдено/вычислено, %			Брутто-формула
							C	H	S	
21 (T-1)	H	(C ₂ H ₅) ₂ N	-	CH ₃	85	172	61.4 61.3	7.7 7.6	10.4 10.2	C ₁₆ H ₂₄ NOSCl
22 (T-3)	H	C ₃ H ₁₀ N	-	H	55	176	62.0 61.1	6.9 7.1	10.8 10.3	C ₁₆ H ₂₄ NOSCl
23 (T-6)	H	C ₃ H ₁₀ N	O ₂	H	20	202	56.3 56.0	6.1 6.4	9.0 9.3	C ₁₆ H ₂₂ NO ₃ SCl
24 (T-7)	CH ₃	C ₃ H ₁₀ N	-	H	45	183	62.8 62.7	7.5 7.4	10.0 9.8	C ₁₇ H ₂₄ NOSCl
25 (T-2)	H	C ₃ H ₁₀ N	-	CH ₃	65	161	63.0 62.7	7.1 7.4	10.0 9.8	C ₁₇ H ₂₄ NOSCl
26 (T-4)	H	OC ₄ H ₈ N	-	CH ₃	70	168	58.9 58.9	6.7 6.7	9.8 9.8	C ₁₆ H ₂₂ NO ₂ SCl
27 (T-5)	CH ₃	OC ₄ H ₈ N	-	CH ₃	65	162	59.7 59.7	7.0 7.0	9.3 9.4	C ₁₇ H ₂₄ NO ₂ SCl
28 (T-7)	H	Цитизин	-	CH ₃	70	166	63.8 64.0	6.3 6.3	7.7 7.9	C ₂₃ H ₂₇ N ₂ O ₂ SCl
29 (T-8)	CH ₃	Цитизин	-	CH ₃	50	192	64.3 64.9	7.0 6.5	7.9 7.2	C ₂₄ H ₂₉ N ₂ O ₂ SCl
30 (T-9)	H	C ₃ H ₁₀ N	O ₂	CH ₃	35	179	56.8 57.1	7.0 6.7	8.2 8.7	C ₁₇ H ₂₄ NO ₃ SCl

Таблица 3. β -аминокетоны I-тиохроманов

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

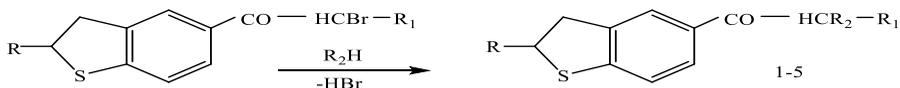
α -аминокетоны -2,3-дигидробензо[β]тиофенового и 1-тиохроманового рядов

В литературных источниках сообщается, что взаимодействие α -галогенкетонов с аминами приводит к образованию α -аминокетонов. Эти соединения, в свою очередь, являются биологически активными веществами и ингибиторами коррозии металлов.

Некоторые гидрохлориды аминокетонов, содержащие 2,3-дигидробензо[β]тиофеновый и 1-тиохромановый фрагменты, проявляют выраженные местноанестезирующие свойства. Например, 1-пиперидино-3-[6-(1-тиохроман-ил)-3-пропан]гидрохлориды превосходят новокаин по местноанестезирующей активности в 5,0 раз, а по широте фармакологического действия — в 2,5 раза. Кроме того, они эффективно защищают металлы от коррозии в агрессивных средах.

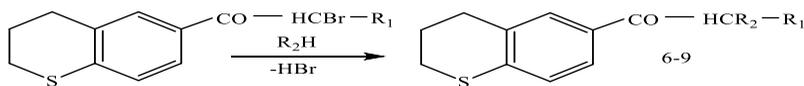
Реакцию можно описать следующей схемой:

Реакционная схема 7 (34)



1. R=H; R₁=H; R₂= пиперидин; 2. R=CH₃; R₁=H; R₂= пиперидин;
 3. R=CH₃; R₁=H; R₂= морфолин; 4. R=CH₃; R₁=CH₃; R₂= пиперидин;
 5. R=CH₃; R₁=CH₃; R₂= морфолин;

Реакционная схема 8 (35)



6. R₁=H; R₂= пиперидин; 7. R₁=H; R₂= морфолин;
 8. R₁=CH₃; R₂= пиперидин; 9. R₁=CH₃; R₂= морфолин;

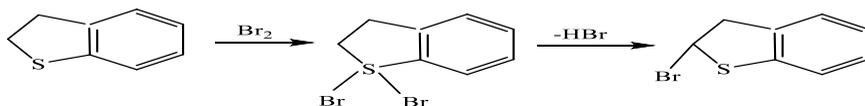
Контроль чистоты и хода реакций осуществлялся с помощью тонко-слойной хроматографии на пластинке «Sufol» в системе бензол-гексан (1:9).

Сульфоксиды ацетилпроизводных 2,3-дигидробензо [β]тиофенов и 1-тиохрованов

В ходе реакции прямого бромирования 2,3-дигидробензо[b]тиофенов в среде четырёххлористого углерода в присутствии насыщенного серо-содержащего кольца образуются монобромпроизводные 1-3.

Процесс бромирования представляет собой присоединение иона брома к электронной паре серы в гетероцикле, в результате чего образуется бромистый бромсульфоний. При отщеплении от него бромистого водорода образуется 2-бром-2,3-дигидробензо[b]тиофен

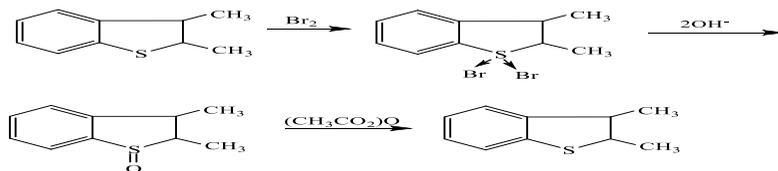
Реакционная схема 9 (36)



В отличие от гомологов, моноалкил-2,3-дигидробензо[b]тиофенов, 2,3-диалкил-замещённые 2,3-дигидробензо[b]тиофены, такие как 2,3-диметил- и 2,3'-диметил-5-этил, реагируют с бромом в более мягких условиях (при температуре 10–15 °С) в молярных соотношениях. В результате образуются дибромпроизводные, при этом не удаётся выделить значительные количества продуктов монобромирования.

Для подтверждения этого вывода был проведён гидролиз бромистого бромсульфона-2,3-диметил-2,3-дигидробензо[b]тиофена. Известно, что S-дибромпроизводные легко превращаются в соответствующие сульфоксиды в процессе гидролиза.

Реакционная схема 10 (37)



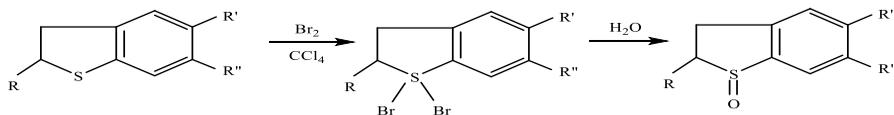
Таким образом, при недостаточном влиянии индукции положительно заряженного атома серы к атому углерода, стоящему в α-положении, он не сможет приобретать отрицательный заряд, что не способствует отщеплению протона. При этих условиях такая специфич-

ческая особенность сераорганических соединений приводит к образованию устойчивых сульфониевых соединений 2,3-диалкил-замещенные 2,3-дигидробензо[β]тиофенов.

Кроме того, в работе излагается взаимодействия 5-ацетил-, 5-ацетил-2-метил-, 2,5- диметил-6-ацетил-2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 6-ацетил-, 6-метил-7-ацетил-! -тиохроманов с молекулярным бромом в среде четыреххлористого углерода.

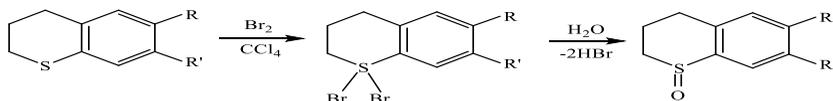
Опыты проводились при температуре 20°C в течение 2 часов при молярном соотношении реагирующих веществ. Исследования этой реакции показали, что в случае бромирования ацетил-2,3-дигидробензо[β]тиофенов и ацетил-1-тиохроманов были получены синие кристаллические вещества, которые разлагаются при взаимодействии с водой. По-видимому, в данном случае образуется S-дибром производные ацетил-2,3-дигидробензо[β]тиофенов и ацетил-1-тиохроманов, которые при взаимодействии с водой легко проходят в соответствующие сульфоксиды.

Нақшаи реаксия 11 (38)



R=H; R'=CH₃CO; R''=H"; 2,7; R=CH₃; R'=CH₃CO; R''=H";
3,8; R=CH₃; R'=CH₃; R''=CH₃CO;

Нақшаи реаксия 12 (39)



4,9; R=CH₃CO; R'=H; 5,10; R=CH₃; R'=CH₃CO;

В ИК-спектрах продукта гидролиза S-дибромпроизводных 2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов имеются полосы поглощения в области 1055-1010 см⁻¹, характеризуют присутствие в молекулах сульфоксидной группы. Интенсивные полосы поглощения в облас 1685-1690 см⁻¹ характеризуются наличием в рассматриваемых молекулах карбонильных групп. Интенсивные полосы в области 838-830 см⁻¹ могут быть отнесены к в не плоскости деформационным ко-

лебаниям двух соседних атомов водорода, а полоса 925- 900 см⁻¹ колебаниям изолированного атома водорода.

Таблица 4.

Характерные полосы поглощения ацетил-2,3- дигидробензо[β]тиофевсульфокеидов и ацетил-1-тиохромансульфоксидов

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

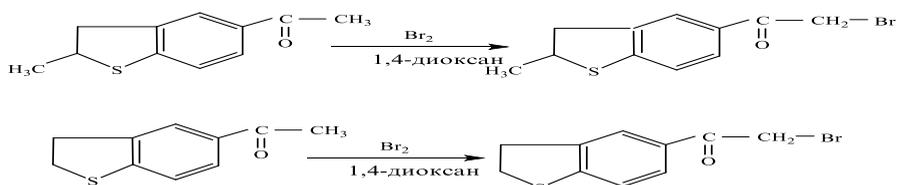
Синтез α-бромацилпроизводных-2,3-дигидробензо[β] тиофенов и 1-тиохроманов

В сфере изучения химии сероорганических соединений значительное внимание уделяется исследованиям в области химии галогенсо-

держащих гетероциклических соединений серы. Эти исследования открывают широкие возможности для применения данных соединений в синтезе веществ, которые имеют большое практическое значение в различных областях медицины, науки и техники. В органическом синтезе галогенсодержащие соединения серы используются для получения практически всех известных классов сероорганических соединений.

В результате взаимодействия эквимольных количеств брома и ацетил-2,3-дигидробензотиофенов и 1-тиохроманов образуются соответствующие α -бромацетильные производные.

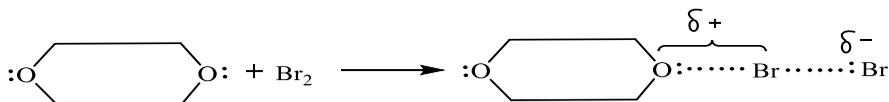
Реакционная схема 13 (46)



Как мы знаем, диоксан содержит неподелённые пары электронов и представляет собой апротонный растворитель, проявляющий нуклеофильные свойства.

Взаимодействие брома с диоксаном происходит по следующей схеме:

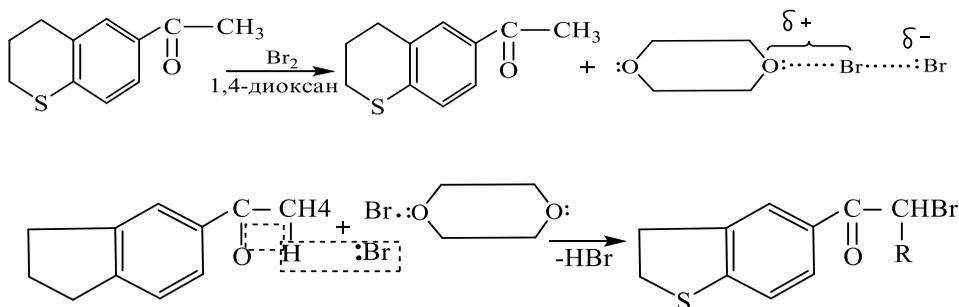
Реакционная схема 14 (47)



Диоксан дибромид — это вещество, которое обладает мягким действием и способно галогенировать.

Считается, что процесс бромирования ацетил-2,3-дигидробензотиофенов и ацетил-1-тиохроманов происходит по следующему сценарию:

Реакционная схема 15 (48)



Образовавшийся диоксандибромид атакует α -углеродный атом алифатической части ацильной группы, в результате реакции образуется α -бромпродукт и одновременно отщепляется протон, который присоединяется к аниону брома. Таким образом, реакция бромирования в среде диоксана идет по электрофильному замещению.

Строение синтезированных, нами, соединений подтверждено ИК- и ПМР — спектральными анализами. В ИК — спектрах продуктов реакции в отличие от исходных ацетилпроизводных 2.3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов отсутствует полоса поглощения в области 1358 см^{-1} характерная для CH_3 - группы в α -положении ацильной части молекулы, вместо нее наблюдается новая полоса поглощения в области $655\text{-}640 \text{ см}^{-1}$ соответствующая валентным колебаниям CH_2Br - группы.

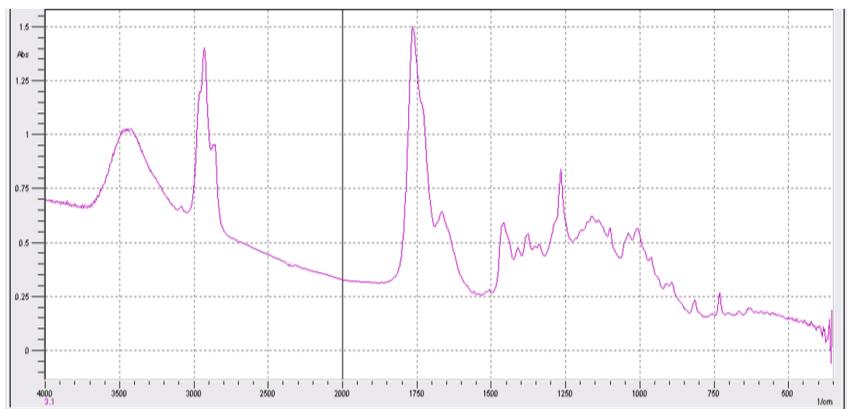


Рисунок 3. ИК спектр бромацетилпроизводные ряда 1-тиаиндана

Продолжение таблица 5(20)

80	α -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	α -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	α -бром-6-пропионил-2,5-диметил-2,3-дигидробензо[β]тиофен	45	47	52.3 52.2	5.1 5.1	10.8 10.8	C ₁₃ H ₁₅ OSBr
83	α -бром-5-атсетил-2,3-дигидробензо[β]тиофенов	64	101-102	46.8 46.7	3.7 3.6	12.5 12.5	C ₁₀ H ₉ OSBr
84	α -бром-5-атсетил-2-метил-2,3-дигидробензо[β]тиофенов	78	75-76	48.9 48.8	4.2 4.1	11.9 11.9	C ₁₁ H ₁₁ OSBr
85	α -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

Таблица 15. Характерные полосы поглощения α -бромацил-3 дигидробензо [β]тиофенов и 1-тиохроманов

№	ИК-спектр (см ⁻¹)	ПМР-спектр (δ м.д.)
1	1595(C=Car), 835(Cnar), 900(Har), 1690 (C=O), 550-570(α -CH-Br) 725 (C-S-C)	R ₁ =CH ₃ (1,37м.д.); R=2-CH ₃ (1,75м.д.); 3-H ₂ (3,00м.д.); 2-H(3,90м.д.); 5-COCHBr (5,05м.д.); 7-H(7,10м.д.); 4-H(7,60м.д.); 6-H(7,65м.д.);
2	1600(C=Car), 840(CH ar), 875(Har), 1685 (C=O), 550-570(α -CH-Br) 740 (C-S-C)	R ₁ =CH _{3-д} (1,72м.д.); 3-H _{2-м} (2,03м.д.); 2-H _{2-т} (2,77м.д.); 4-H _{2-т} (2,77м.д.); 6-COCHBr-кв (5,02м.д.); 8-H _д (6,92м.д.); 5-H-д(7,47м.д.); 7-H-д(7,55м.д.);
3	1610(C=Car), 840(CH ar), 875(Har), 1685 (C=O), 555 (α -CH-Br) 720 (C-S-C)	R ₁ =CH ₃ (1,70м.д.); 3-H _{2-м} (2,10м.д.); 6-CH ₃ (2,65м.д.); 2-H ₂ (2,90м.д.); 4-H ₂ (2,90м.д.); 7- COCHBr- (5,00м.д.); 8-H-д(6,90м.д.); 5-H (7,00м.д.);

Продолжение таблица 5(20)

4	1610(C=Car), 815(CH ar), 1680(C=O), 550 (α -CH-Br), 740 (C-S-C)	R ₁ =CH ₃ (1,35м.д.); 2-CH ₃ (1,73м.д); 3-H ₂ -(2,98м.д.); 5-CH ₃ (2,62м.д.); 2-H ₂ -(3,88м.д.); 7- COCH ₂ Br- (5,03м.д.); 7-H-(7,05м.д.); 4-H- (7,54м.д.);
5	1595(C=Car), 840(CH ar), 890(Har), 1680(C=O), 640 (α -CH-Br), 735(C-S-C)	3-H ₂ -(1,37м.д.); 2-H(2,32м.д.); 5-COCH ₂ Br (4,40м.д); 6-H(7,10м.д.); 7-H(7,37м.д.); 4-H-(7,37м.д.);
6	1600(C=Car), 825(CH ar), 900(Har), 1690(C=O), 655 (α -CH-Br), 740(C-S-C)	R=2-CH ₃ (2.97м.д.); 3-H ₂ (1,37м.д); 2-H(2,32м.д.); 5- COCH ₂ Br (4,40м.д.); 6-H(7,10м.д.); 7-H — (7,37м.д.);
7	1600(C=Car), 835(CH ar), 910(Har), 1690(C=O), 660 (α -CH-Br), 740(C-S-C)	3-H ₂ -(2,76м.д.); 2-H ₂ -(3,00м.д.); 4—H ₂ (2,03м.д); 6-COCH ₂ Br- (4,48м.д); 8-H (7,50м.д.); 5- H-(7,08м.д.); 7-H(7,54м.д.);

ВЫВОДЫ

1. В процессе исследования была проанализирована реакционная способность сероорганических соединений, содержащих два цикла, в условиях реакций алкилирования, ацилирования и арилирования. Было установлено, что синтезированные высшие алкил-, ацил- и арил-1-тиаиндены (бензо[*b*]тиофены) и их 2,3-дигидропроизводные могут претерпевать превращения, в результате которых образуются новые соединения, обладающие ценными свойствами [1-А].

2. Впервые было установлено, что при ацилировании 2,5-диалкил- и 3-арил-1-тиаинданов (2,3-дигидробензо[*b*]тиофенов) в присутствии избытка ацилирующего реагента и катализатора происходит образование диацилпроизводного 1-тиаиндена (бензо[*b*]тиофена). В таких же условиях из 3-арил-1-тиаиндена было получено его диацилпроизводное [2-А].

3. На основе 1-тиаинденсульфона впервые (бензо[β]тиофен-1,1-диоксида) разработаны эффективные малостадийные методы синтеза арил-1-тиаинданов (2,3-дигидробензо[β]тиофена) и их сульфонов. Было установлено, что образование 3-арил-1-тиаиндансульфона (2,3-дигидробензо[β]тиофен-1,1-диоксида) в присутствии кислотных катализаторов связано с образованием карбониевого катиона на углероде в положении три 1-тиаинденсульфона (бензо[β]тиофен-1,1-диоксида).

Арилирование 1-тиаинденсульфона (бензо[β]тиофен-1,1-диоксида) до 3-арил-1-тиаиндансульфона (2,3-дигидробензо[β]тиофен-1,1-диоксида) в присутствии серной кислоты даёт более высокие выходы продукта, чем использование хлористого алюминия [3-А].

4. Было установлено, что окисление до сульфонов (1,1-диоксидов) 1-тиаинденов (бензо[b]тиофенов) и их 2,3-дигидропроизводных, содержащих ацильную группу, происходит в более жёстких условиях, чем у алкилпроизводных с аналогичной структурой. В то же время, в условиях реакции Кижнера-Вольфа карбонильная группа ацил-1-тиаинданов (2,3-дигидробензо[b]тиофенов) и 1-тиохроманов восстанавливается легче, чем ацил-1-тиаинданы (бензо[b]тиофены) до их n-алкилпроизводных [4-А].

5. Стало известно, что при взаимодействии ацетил-1-тиаинданов (2,3-дигидробензо[b]тиофенов) и 1-тиохроманов с молекулярным бромом в среде четырёххлористого углерода происходит присоединение по гетероатому. В случае пропионилпроизводных замещение происходит в α-положении насыщенной части ацильной группы. В среде диоксиана замещение происходит только в α-положении насыщенной части ацильной группы [5-А].

6. Доказано, что при аминотетилировании ацилпроизводных 1-тиаинданов (2,3-дигидробензо[β]тиофенов), 1-тиохроманов и их сульфонов можно получить β-аминокетоны с различной структурой. Это происходит в результате реакции α-бромпроизводных ацил-1-тиаинданов (2,3-дигидробензо[β]тиофенов) и 1-тиохроманов со вторичными аминами. С помощью восстановления боргидридом натрия из полученных β-аминокетонов были синтезированы α- и β-аминоспирты. Таким образом, было получено более 50 новых органических соединений с высокими выходами. Эти соединения представляют интерес с точки зрения фармакологии и защиты от коррозии [6,7-А].

7. Были определены наилучшие условия для проведения реакций нитрования, альдольной и сложноэфирной конденсации, ацилирования и сульфирования алкилпроизводных 1-тиаинданов (2,3-дигидробензо[β]тиофенов). В результате были получены моно-, нитро- и сульфопроизводные, а также β-ди и α-ненасыщенных кетонов с достаточно высокими выходами [8,9-А].

8. В ходе обработки «остаточных сероорганических соединений», содержащихся в широкой фракции высокосернистых нефтей, из которых были удалены тиоцикланы, с использованием 91%-ной серной кислоты,

а затем гидролиза сульфопроизводных, были получены концентраты сероароматических соединений эти концентраты были подвергнуты ацелированию в тех же условиях, что и 1-тиаинданы (бензо[*b*]тиофены) и их 2,3-дигидропроизводные. В результате реакции были получены ацетилпроизводные, которые затем были аминотилированы, что привело к образованию аминокетонов [10,11-А].

9. Исследованы фармакологические активности синтезированных α - и β -аминокетонов и аминоспиртов 1-тиаинданового (2,3-дигидробензо[β]тиофенового) 1-тиохроманового рядов и у некоторых изученных соединений наиболее выраженным являются местноанестезирующие действия. Обнаружено, что введение в аминогруппу вместо диэтиламино (ТХ-1) пиперидин (ТХ-2) и увеличение электронной плотности (нуклофильность) насыщенного гетероциклического кольца бициклического ядра β -аминокетонов приводит к усилению анестезирующей активности. Соединение β -пиперидинкетон 1-тиохроман (ТХ-2) по местноанестезирующим свойствам превосходит новокаина в 3-5 раз, а в 2%-ном растворе вызывает поверхностную анестезию как дикаин. Однако ТХ-2 в 6-р менее токсичен и его можно рекомендовать для клинического испытания [12-А].

10. В ходе исследования были изучены ингибирующие характеристики синтезированных и нефтяных сероорганических соединений (СОС) в растворах кислот. Было установлено, что синтетические тиоцикланы (насыщенные) и алкил-1-тиаинданы (2,3-дигидробензо[β]тиофены) (полуароматические), а также их моно- и гетерополифункциональные производные, эффективно замедляют скорость коррозии. В то же время, бициклические сероароматические соединения (бензо[β]тиофены) проявляют лишь незначительное ингибирующее действие. Нефтяные сероорганические соединения и их оксиды (сульфоксиды) демонстрируют высокие ингибирующие свойства, в то время как диоксиды (сульфоны) проявляют сравнительно более слабое ингибирующее действие [13-А].

Рекомендации по практическому применению результатов исследования

Разработан способ получения вторичных карбинолов 1-тиаинданов (2,3-дигидробензо[β]тиофенов) и 1-тиохроменов путём восстановления их ацильных производных с помощью боргидрида натрия и применения магнийорганических соединений, полученных из третичных спиртов.

Производные β-пиперидинкетона и 1-тиохромана (ТХ-2) представляют собой местные анестетики, которые в 3-5 раз превосходят по эффективности новокаин. В 2% растворе они обеспечивают обезболивание, сравнимое с дикаином. При этом ТХ-2 в 6 раз менее токсичен, что делает его пригодным для клинических исследований.

В ходе исследования были разработаны инновационные методы получения альтернативных ингибиторов и реагентов, которые могут улучшить технологические процессы добычи нефти. Эти методы основаны на использовании серной кислоты для обработки широкой фракции, которая не содержит битума. Предварительные испытания показали, что эти методы имеют большой потенциал и могут стать ценным ресурсом для нефтяной промышленности.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1) Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан:

[1-А]. Саидова, Ш.И. β-Аминокетоны 2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов./К.Х.Хайдаров, Р.Усманов, У.Р.Усманов, М.Д.Муллочоева, Ш.И.Саидова// Известия Академии наук Республики Таджикистан.№2(155) Душанбе - 2014. - С. 46-52.

[2-А]. Саидова, Ш.И. Сульфоксиды ацетилпроизводных 2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов./ Саидова Ш.И., Усманов У.Р., Усманов Р.// Вестник Таджикского национального университета Серия естественных наук №2. Душанбе - 2019. -С. 236-339.

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

[4-А]. Саидова, Ш.И. Взаимодействие тиофен-2-карбомойлхлорида с 2-амино-4,6-динитрофенола и 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.

Малый патент:

[5-А]. Саидова Ш.И., Раджабзода С.И., Исмоилзода С.С., Шарипов Ф.Н., Аловиддинзода Р.А. 1,5-дифенил-3,7-диметиленпергидроокцини обладающий антибактериальной активностью. Заявление №2301782, На изобретение выдан малый патент 1380ТJ. СБП (2023): С07D203/02; А61Р 1/04, зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 5 мая - Душанбе, 2023.

Публикация в других изданиях:

2) Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

[6-А]. 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. // Мат. Межд. НПК, посвященной 1150-летию персидского-таджикского учёного- энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. Душанбе. ИХ АН РТ- 2015 -С.34-36

[7-А]. Саидова Ш.И., β-цитизинокетоны 2-метил-2,3-дигидробензо[β]тиофеца / Саидова Ш.И., Усманов Р.У., Усманов Р. // Мат. Респуб. НТК профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной празднованию «25-летия независимости Республики Таджикистан» (23 ноября 2016 г.), Душанбе, 2016, -С. 102.

[8-А]. Саидова Ш.И., α-Аминокетоны 2,3-дигидробензо[β]тиофенового и 1-тиохроманового рядов/ Матер. XIII-Нумановский чтений '«Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан», Душанбе: Изд-во ИХ НАН Таджикистана. -2016. -С.33-36.

[9-А]. Саидова Ш.И., Синтез α-бромацилпроизводных-2,3-дигидробензо[β]тиофенов и I-тиохроманов/ Саидова Ш.И., Усманов У.Р., Усманов Р. // Матер. II-Межд. научной конф. «Химия алифатиче-

ских и циклических производных глицерина и аспекты их применения». - Душанбе, 2016. -С.37-40.

[10-А]. **Саидова Ш.И.**, Уникальный способ получения сульфоксидов ацетилпроизводных 2,3-дигидробензо[β]тиофенового рядов/ Усманов У.Р., Саидова Ш.И., Усманов Р.// Мат. Рес. Н.Т.К. профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной празднованию 26-летия государственной независимости Республики Таджикистан, Душанбе, 2017.- С.79.;

[11-А]. **Саидова Ш.И.**, Синтез α-бромацилпроизводных 2,3-дигидро[β]бензотиофенов и 1- тиохроманов/ Саидова Ш.И., У.Р.Усманов, Э.Х. Каримов, Р.Усманов // Мат. Меж. Н.П.К. «Образование и наука в 21 веке: современные тенденции и перспективы развития», посвященной «70-летию Национального университета Таджикистана» (1 ноября 2018 г.), Душанбе, ТГУ- 2018. -С.42-44;

[12-А]. **Саидова Ш.И.**, Синтез β-аминокетонов 1-тиохроманного ряда / Усманов У.Р., Саидова Ш.И.,Усманов Р.// Мат. Рес. Н.Т.К. профессорско-преподавательского состава и сотрудников ДМТ, посвященной «Годам развития села, туризма и народного творчества (2019-2021 гг.)» и «400-летию Мирабида Сайдо Насафи» (20-27 апреля 2019 г.) Том 1. С.79.

[13-А]. **Саидова Ш.И.**, Бромирование ацилпроизводных 1-тиаинданого и 1-тиохроманого рядов в среде четыреххлористого углерода/Саидова Ш.И, Раджабзода С.И.// Мат. Рес.Н.Т.К. профессорско-преподавательского состава и сотрудников ИИТ ДМТ, посвященной «30-летию принятия Конституции Республики Таджикистан» и «Году юридического образования» -С.83.

Шарҳи мухтасар

ба диссертатсияи Саидова Ш.И. дар мавзӯи «Синтез, таҳқиқи аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофенӣ ва 1-тиохроманӣ», барои дарёфти дараҷаи илмӣ номзади илмҳои химия аз рӯйи ихтисоси 02.00.03 – Химияи органикӣ

Мубрамии мавзӯи таҳқиқот: Дар саноати нафт микдори зиёди нафтҳои сулфурнок ва баландсулфур(НБ) мавҷуд аст, ки яке аз ашёи хоми табиӣ пайвастаҳои сулфурорганикӣ ба ҳисоб меравад. Аз ин рӯ, таҳияи чунин пайвастагӣ хеле муҳим мебошад, на танҳо ҳамчун моддаҳои референтӣ барои идентификатсия истифода мешавад, балки барои таҳқиқоти ҳамҷонибаи физикӣ-химиявӣ, химиявӣ, физиологӣ, зидди зангзанӣ ва дигар хусусиятҳои хоси онҳо аҳамияти калон дорад ва дар рушди соҳаи истифодаи пайвастагӣҳои сулфурдор дар таркиби нафт мусоидат мекунад.

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

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

Мақсади таҳқиқот: Синтез ва омӯзиши хусусиятҳои химиявӣ ва биологӣ 2,3-дигидробензо[β]тиофен ва 1-тиохроманҳоро дар бар мегирад, аз он ҷумла табилёбии сохти баъзе хосиятҳои пайвастагӣҳои сулфурдори бициклӣ, ки дар нафтҳои сулфурдор ҳангоми истеҳсоли онҳо пайдо мешаванд.

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

Навгониҳои 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 атсилиронӣ, инчунин омилҳои таъсиркунанда ба самти ҷойгиршавӣ муайян карда шуданд. Алкилбензо[β]тиофен ва ҳосилаҳои 2,3-дигидроҳосилаҳои он, ки бо радикалҳои дарози карбогидридӣ пайвастагӣҳои сулфурорганикоро ташкил мекунад, 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 микдори изофаи моддаи атсилкунанда ва катализатор гузаронида шуд. Муайян карда шуд, ки диалкил- ва 3-арил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо, диатсилҳосилаҳои бензо[β]тиофен-хоро 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 сулфони концентрати пайвастаҳои сулфурароматии нефти ҳосил карда шудаанд. Дар ин асос 1,1-диоксидҳои атсетилкарбинолҳосилаҳо, аминокетон-ҳо ва аминспиртҳои нефти синтез шудаанд.

7. Бори аввал робитаи таъсири электронии байни атоми сулфури гетеросикли бисиклии β-пиперидокетон ва қобилияти бедардқуни (анестезии) бофтаи бадан ва сустқунии раванди зангзанӣ дар маҳлули кислотаҳо муайян карда шуд.

Каливожаҳо: 2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо, 1-тиохроманҳо, карбоксилшавӣ, аминметилшавӣ, бромизатсия, 2,5-диалкил-, 3-арил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо, 3-арил-1-бензо[β]тио-фен, α-бромо-кетонҳо, β-дикетонҳо, карбинолҳо.

Аннотация

диссертации Саидова Ш.И. на тему: «**Синтез, исследование 2,3-дигидробензо[β]тиофеновых и 1-тиохромановых аминокетон**ов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия

Актуальность работы. В нефтедобывающей промышленности подавляющее количество добываемой нефти сернистая и высокосернистая, которые являются одними из основных природных сырьевых источников сероорганических соединений (СОС). В связи с этим необходимость синтеза подобных соединений очень важны не только как эталонные препараты для целей идентификации, но и для всестороннего изучения их физико-химических, химических, физиологических, антикоррозионных и других специфических свойств, что в значительной мере облегчит поиск новых областей применения СОС нефти.

В то же время всё актуальным становится вопрос не только рационального использования громадных запасов сернистых нефти, но и существенного увеличения их извлекаемых ресурсов (нефтеотдача пласта) и устранения осложнений, возникающих при их добыче.

С этой точки зрения заслуживает внимания исследование и использование СОС нефти для нужд нефтедобычи. Это чрезвычайно актуально как в экологическом, так и в рациональном плане использования дешёвого сырья в нефтяном хозяйстве.

Целью исследования Синтезе и изучении химических и биологических 2,3 дигидробензо[β]тиофенов 1-тиохроманов в том числе превращений, строения некоторых специфических свойств бициклических СОС, встречающихся в высокосернистой нефти и использование полученных результатов при нефтедобыче.

Объектом исследования являются сернистые соединения состава нефти: бензо[β]тиофены и 2,3-дигидробензо[β]тиофены и 1-тиохроманов.

Научная новизна исследование:.

1. Впервые исследованы реакции взаимодействия бензо[β]тиофенов, 2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов с первичными спиртами и карбоновыми кислотами.

2. Найден оптимальные условия алкилирования, ацилирования и выявлены факторы, определяющие влияние на ориентацию замещения. Получен алкилбензо[β]тиофен и его 2,3-дигидропроизводные с длинными углеводородными радикалами моделирующие сераорганические соединения нефти.

3. Впервые проведено ацилирование 2,5-диалкил-, 3-арил-2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 3-арил-1-бензо[β]тиофена в избытке ацилирующего агента и катализатора. Установлено, что диалкил- и 3-арил-2,3-дигидробензо [β]тиофены образуют диацилпроизводные бензо[β]тиофена через реакции дегидрирования и отщепления арильной группы, а из 3-арилбензо[β]тиофена был получен его диацилпроизводный.

4. Разработаны методы синтеза 3-арил-2,3-дигидробензо[β]тиофена и их сульфонов арилированием бензо[β]тиофенсульфона. Найден пути и способы направленного синтеза на основе различных производных (алкил-, ацилпроизводные, S-диброми и α-бромкетоны, β-дикетоны, карбинолы, α- и β-аминокетоны и их сульфонов, веществ, обладающих практически ценными свойствами.)

5. Изучено взаимодействие ацилпроизводных бицикла 2,3-дигидробензо[β]тиофена и 1-тиохромана с бромом и показана зависимость направления реакции от растворителя и длины углеводородной части ацильной группы. С использованием синтезированных S-бромпроизводных ацетил-2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов получены их труднодоступные сульфоксиды.

6. Впервые получены нефтяные сульфокислоты и их соли и с последующим гидролизом сульфопроизводных концентратов сероароматических соединений нефти. На основе последних синтезированы их нефтяные 1,1-диоксиды, ацетил-, карбинолпроизводные, аминокетоны и аминоспирты.

7. Впервые выявлена связь между электронными эффектами атома серы гетероцикла бициклического фрагмента β-пиперидинокетона с его способностью вызывать анестезию ткани тела и ингибирование коррозионного процесса в кислотах.

Ключевые слова: 2,3-дигидробензо[β]тиофенов, 1-тиохроманов, карбоксилирование, аминометилирование, бромирование, 2,5-диалкил-, 3-арил-2,3-дигидробензо[β]тиофенов, 3-арил-1-бензо[β]тио-фен, α-бромо-кетонов, β-дикетоны, карбинолы.

Annotation

dissertation of Saidova Sh.I. on the topic: “**Synthesis and research of 2,3-dihydrobenzo [β]thiophene and 1-thiochroman amino ketones**” for the degree of candidate of chemical sciences in specialty 02.00.03 - Organic chemistry

Relevance of the work. In the oil industry, there is a large amount of sulfurous and high-sulfur (HSO) oils, which are considered one of the natural raw materials of organic sulfur compounds.

Therefore, the development of such compounds is very important, they are used not only as reference substances for identification, but also for comprehensive physico-chemical, chemical, physiological, anti-corrosion and other specific characteristics of them, and are of great importance in the development of the field of use of sulfur-containing compounds. contributes to the composition of oil.

Now the problem is not only the rational use of oil resources, but also the increase of oil reserves and the elimination of problems during its production.

From this point of view, research and use of sulfur-containing compounds in petroleum (PSN), aminoketones and thiochromenes have attracted special attention. These studies are of great importance not only from an environmental point of view, but also from the point of view of the rational use of industrial oil raw materials.

Purpose of research Synthesis and study of chemical and biological 2,3 dihydrobenzoβthiophenes 1-thiochromanes, including transformations, the structure of some specific properties of bicyclic SOCs found in high-sulfur oil and the use of the results obtained in oil production.

Object of research sulphurous compounds of petroleum: benzo[β]thiophenes and 2,3-dihydrobenzo [β]thiophenes and 1-thiochromenes.

The object of study is mono-, di- and multi-substituted acetals, including gem-dichlorocyclopropanes of glycerol, diglycerol and their nitrogenous derivatives.

Scientific research:

1. For the first time, the reactions of benzo[β]thiophenes, 2,3-dihydrobenzo[β]thiophenes and 1-thiochromenes with primary alcohols and carboxylic acids were studied.

2. Optimum conditions for alkylation and acylation, as well as factors affecting the direction of placement, were determined. Alkylbenzo[β]thiophene and its 2,3-dihydro derivatives, which form organosulfur compounds with long hydrocarbon radicals, were produced.

3. For the first time, the acylation of 2,5-dialkyl-, 3-aryl-2,3-dihydrobenzo[β]thiophenes and 3-aryl-1-benzo [β]thiophene was carried out in an excess amount of acylating agent and catalyst. It was determined that dialkyl- and 3-aryl-2,3-dihydrobenzo[β]thiophenes, diacyl derivatives of benzo[β]thiophenes were produced by dehydrogenation reactions and removal of aryl groups, and its diacyl derivatives were obtained from 3-arylbenzo[β]thiophene. will be

4. Methods of synthesis of 3-aryl-2,3-dihydrobenzo[β]thiophene and their sulfones have been determined. The way and methods of purposeful synthesis based on various derivatives (alkyl-, acyl-derivatives, S-dibromides and α-bromoketones, α and β-aminoketones and their sulfones, substances with practically valuable properties) were found.

5. The interaction of acyl derivatives of 2,3-dihydrobenzo[β]thiophene and 1-thiochroman with bromine was studied, and the dependence of the direction of the reac-

tion on the solvent and the length of the hydrocarbon part of the acyl group was shown. Unique sulfoxides were produced using synthesized S-bromoderivatives of acetyl-2,3-dihydrobenzo[β]thiophenes and 1-thiochromans.

6. For the first time, petroleum sulfonic acids and their salts were produced by further hydrolysis of sulfonic derivatives of concentrated sulfur aromatic compounds of petroleum. On this basis, 1,1-dioxides of acetylcarbinol derivatives, aminoketones and amino alcohols of petroleum were synthesized.

7. For the first time, the connection between the electronic interaction between the sulfur atom of the heterocyclic bicyclic β -piperidoketone and the ability to anesthetize (anesthetic) body tissue and slow down the corrosion process in acid solutions was determined.

Key words: 2,3-dihydrobenzo[β]thiophenes, 1-thiochromanes, carboxylation, aminomethylation, bromination, 2,5-dialkyl-, 3-aryl-2,3-dihydrobenzo[β]thiophenes, 3-aryl-1-benzo [β]thiophene, α -bromoketones, β -diketones, carbinols.