

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

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 - 2025

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

Роҳбарони илмӣ: **Раҷабзода Сирочиддин Иқром** – доктори илмҳои химия, профессор
Усмонов Раҳматҷон – доктори илмҳои химия, профессор

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

Муассисаи пешбар: Донишгоҳи аграрии Тоҷикистон ба номи Шириншо Шотемур.

Ҳимояи диссертатсия санаи «22» майи соли 2025, соати 13:00 дар ҷаласаи Шурои диссертатсионӣ 6D.KOA-010 - и назди Донишгоҳи миллии Тоҷикистон баргузор мегардад. Суроға: 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17. Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, бинои асосӣ, толори Шурои диссертатсионӣ, ошёнаи 2. E-mail:nazira64@inbox.ru

Бо матни диссертатсия дар сомонаи www.tnu.tj ва дар китобхонаи марказии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон шинос шудан мумкин аст.

Суроға: 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17.

Автореферат «___» _____ соли 2025 фириастода шудааст.

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

Дарачаи 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 кори 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 дорои хосиятҳои амалан пурарзиш суҳан меравад.

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

Диссертатсия дар озмоишгоҳи илмӣ таҳқиқоти “Химияи глитсерини”-и ба номи узви вобастаи АМИТ профессор Кимсанов Б.Ҳ. 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 биологии 2,3-дигидро бензо[β]тиофен (1-тиаиндани) ва 1-тиохроманҳоро дар бар мегирад.

Вазифаҳои таҳқиқот:

- дар асоси кори дар боло қайдгардида ҳали пайвастаҳои сулфурорганикӣ (1-тиаинденҳо, 1-тиаинданҳо ва 1-тиохроманҳо) бо спиртҳои якума, кислотаҳои карбоксилӣ ва омӯзиши минбаъдаи хосиятҳои химиявии пайвастаҳои ҳосилшуда (карбоксилронӣ, аминометилронӣ, бромиронӣ, сулфуронӣ ва ғ.) ва бо мақсади таҳияи меъёрҳои умумии синтези ҳосилаҳои функционалӣ як қатор гетеросиклҳоро дар бар мегирад;

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

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

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

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

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

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

Навгони илми таҳқиқот:

1. Бори аввал реаксияҳои 1-тиаинденҳо, 1-тиаинданҳо 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 онҳо, ки бо радикалҳои дарози карбогидридӣ пайвастагиҳои сулфурорганикиро ташкили мекунанд, ҳосил карда шуд.

3. Бори аввал атсилиронии 2,5-диалкил-, 3-арил-1-тиаинданҳо ва 3-арил-1-тиаинденҳо дар миқдори изофаи моддаи атсилкунанда ва катализатор гузаронида шуд. Муайян карда шуд, ки диалкил- ва 3-арил-1-тиаинданҳо, диатсилҳосилаҳои 1-тиаинденгҳоро тавассути реаксияҳои дегидрогенонӣ ва кандашавии гурӯҳҳои арилӣ ва аз 3-арил-1-тиаинденҳо диатсилҳосилаҳои он ҳосил карда мешаванд.

4. Усулҳои синтези 3-арил-1-тиаинданҳо ва сулфонҳои онҳо ба воситаи арилиронии 1-тиаинденсулфонҳо 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 дорой ҳосиятҳои амалан пуарарзиш) пайдо карда шуд.

5. Таъсири мутақобилаи атсилҳосилаҳои 1-тиаиндан 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-1-тиаинданҳо 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 аминосиртҳои нефти синтез шудаанд.

7. Бори аввал робитаи таъсири электрони байни атоми сулфури гетеросикли бисиклии β -пиперидокетон ва қобилияти бедардкуни (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-тиаинданҳо), 1-тиохроманҳо синтезшуда ва сулфонҳои онҳо дорои захрнокии паст ва хосияти бедардкунии мавқеӣ зоҳир мекунанд;

- 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;

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

Нуктаҳои ба ҳимоя пешниҳодшаванда:

- натиҷаҳои синтез ва таҳқиқи реаксия дар асоси β -аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофен ва қатори 1-тиохроманӣ бо аминометилиронии 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 дуҷома 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 газии-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 кории 500 ва 125 МГц).

Мутобиқати диссертатсия ба шиносномаи ихтисоси илмӣ.

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

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

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

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

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

Саҳми шахсии докталаби дараҷаи 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 докталаб шахсан ё бо иштироки мустақими ӯ ба даст оварда шудаанд. Таҳияи хулосаҳо ва муқаррароти асосии диссертатсияро ба анҷом расонидааст.

Тасвиб ва амалисозии натиҷаҳои диссертатсия. Натиҷаҳои асосии диссертатсия дар конференсияҳои ҷумҳуриявӣ ва байналмилалӣ зерин муҳокима шуданд: Маводи конференсияи байналмилалӣ илмӣ-амалӣ бахшида ба 1150-солагии донишманд-энциклопедист, доктор, алхимӣ ва файласуфи форсу тоҷик Абӯбакри Муҳаммад ибни Закариёи Розӣ Душанбе

-2015 (27-28 майи соли 2015); маводи конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба ҷашни «25-солагии истиқлолияти давлатии ҷумҳурии Тоҷикистон» (23 ноябр 2016), Душанбе, 2016; маводи XIII- хониши Нумонӣ. “Дастовардҳои илми химия дар тӯли 25 соли Истиқлолияти давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон” (23 ноябри соли 2016), Душанбе -2016; маводи конференсияи дуҷуми байналмилалӣ илмӣ дар мавзӯи «Кимиёи пайвастиҳои 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 ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии 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 ҷумҳуриявии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба “Солҳои рушди деҳот, сайёҳӣ ва хунаҳои мардумӣ (солҳои 2019-2021)” ва “400-солагии Миробид Сайиди Насафӣ” (20-27 апрели соли 2019) Ҷилди 1; маводи конференсияи ҷумҳуриявии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони ИИТ ДМТ бахшида ба “30-юмин солгарди қабули Конститутсияи Ҷумҳурии Тоҷикистон” ва “Соли маърифати ҳуқуқӣ” (22-27 апрели соли 2024).

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

Сохтор ва ҳаҷми диссертатсия. Таҳқиқоти диссертатсионӣ аз 143 саҳифаи ҷопи компютерӣ иборат буда, аз 23 ҷадвал, 51 нақшаи реаксия ва 5 тасвирҳои графикӣ (расм) иборат аст. Диссертатсия дорои пешгуфтор, баррасӣ ва таҳлили адабиёт, қисми таҷрибавӣ, баррасии натиҷаҳои

эксперименталӣ, хулосаҳои асосии кор, теъдоди адабиёти истифодашуда иборат аз 103 номгӯйро дар бар мегирад.

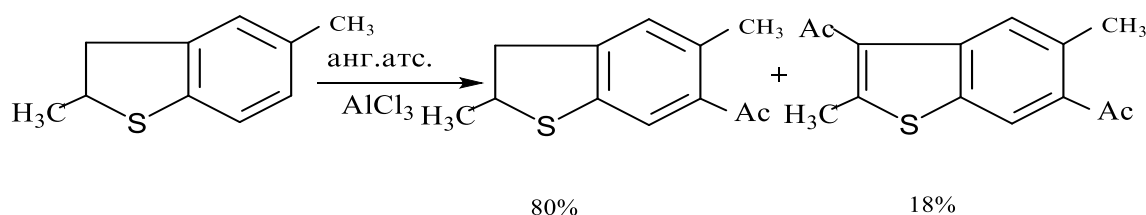
Калидвожаҳо: 2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо, 1-тиохроманҳо, карбоксилшавӣ, аминометилшавӣ, бромизатсия, 2,5-диалкил-, 3-арил-2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо, 3-арил-1-бензо[β]тиофен, α-бромокетонҳо, β-дикетонҳо, карбинолҳо.

МУҲИМТАРИН НАТИҶАҲОИ ТАҲҚИҚОТ ВА МУҲОКИМАИ ОНҲО

Атсилиронии 1-тиохроманҳо бо кислотаҳои карбонӣ ва ангидриди онҳо

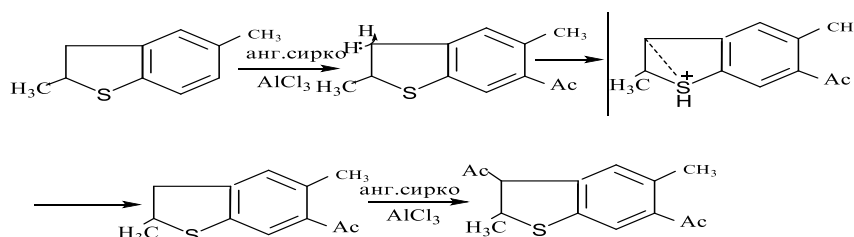
Қаблан боҳамтаъсиркунии 1-тиохроман бо моноклор-ангидридҳои кислотаи янтар ва глутанат, инчунин атселити хлор бо 6-метил ва 8-метил-1-тиохроман тавсиф карда шуда буд.

Нақшаи реаксияи 1 (28)



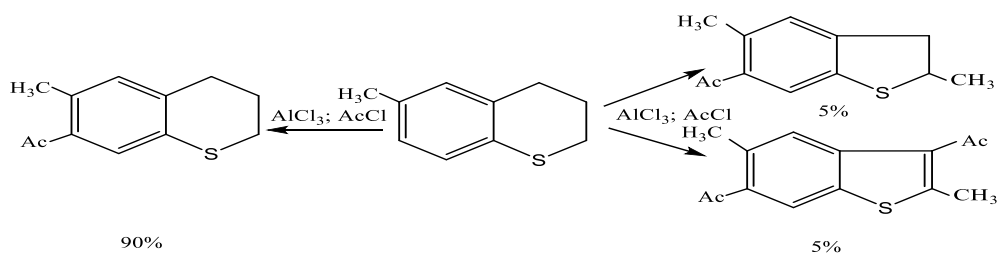
Дар натиҷаи реаксия 2,5-диметил-3,6-диатсетил-1-тиаинден (18%) ва 2,5-диметил-6-атсетил-1-тиаинден (80%) ҳосил карда шуд. Тахмин меравад, ки реаксияи диатсилиронӣ аз рӯи механизми ионӣ мегузарад.

Нақшаи реаксияи 2 (29)

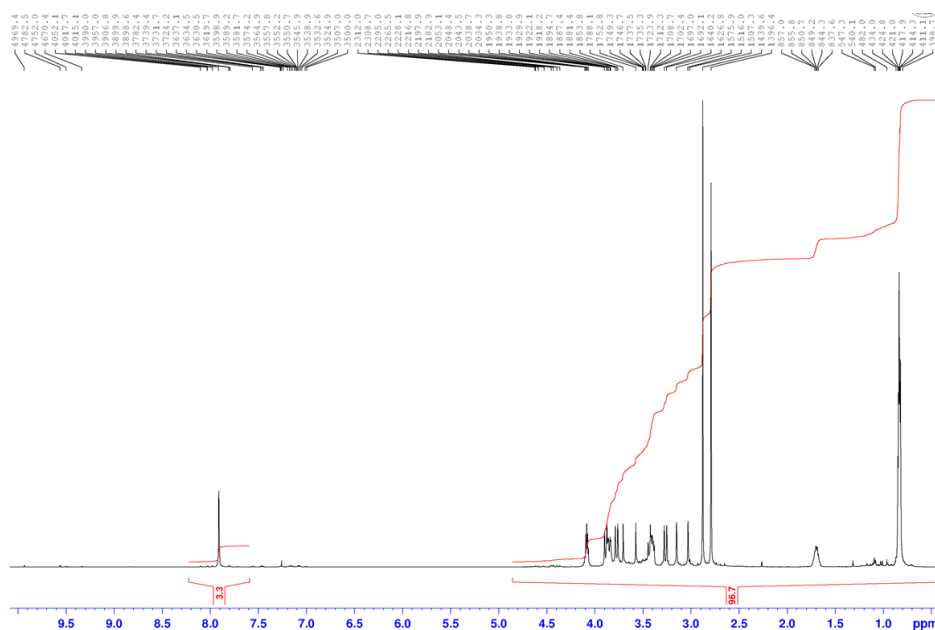


Сулфидҳои шашузваи 6-метил-1-тиохроман дар иштироки катализатори кислотагӣ (AlCl_3) ба изомеризатсияи скелетии кашиши ҳалқа дучор мешавад. Дар ин шароит 6-метил-1-тиохроман дар се самт атсилиронида мешавад.

Нақшаи реаксияи 3 (30)

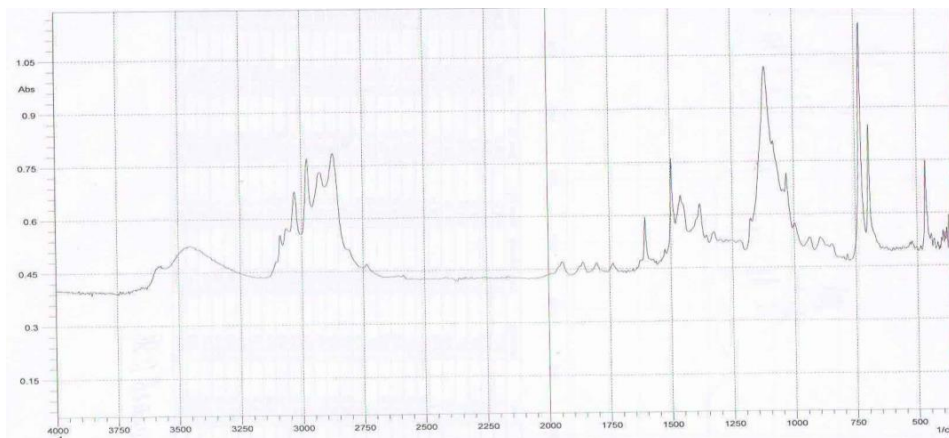


Дар натиҷаи реаксия 6-метил-7-атсетил-1-тиохроман 90%, 2,5-диметил-1-тиаиндан 5%, 2,5-диметил-3,6-диатсетил-1-тиаинден 4-5% ҳосил карда шуд.



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 cm^{-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 cm^{-1} пайдо мешаванд. Рахҳои фурубарии лапишҳои ароматии C-H дар соҳаҳои $1225\text{-}1175\text{ cm}^{-1}$ мушоҳида шуда, рахҳои фурубарии дар соҳаҳои 1435 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} ба лапишҳои гурӯҳҳои CH_3 таалуқ дорад.

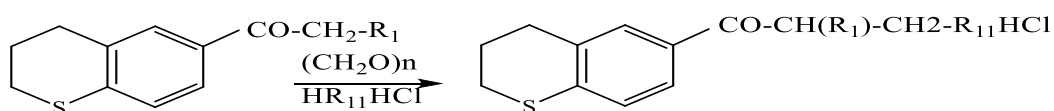


Расми 2 (б). Спектри ИС-и 3,6-диатсетил-2,5-диметил-1-тиаинден

Синтези β-аминокетонҳои қатори 1-тиохроманӣ

Аминометилиронии β-атсетил-, β-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; 5. R₁=CH₃, R₁₁=C₅H₁₀N; 6. R₁=CH₃, R₁₁=OC₅H₈N; 7. R₁=H, R₁₁=ситизин 8. R₁=CH₃, R₁₁=ситизин.

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

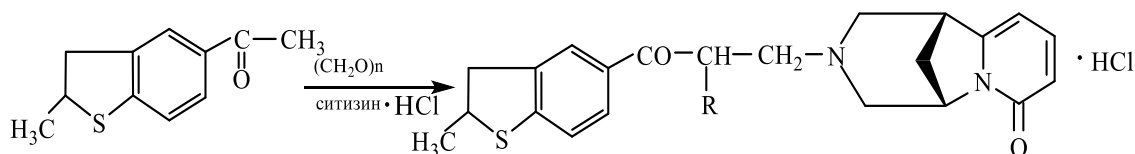
R	R ¹	Баромад	X, гуд °C	Ўфт./ Ҳисоб, %			Брутто формула
				C	H	S	
H	(C ₂ H ₅) ₂ N	42	120	61.4	7.7	9.8	C ₁₆ H ₂₄ NO ₂ SCl
				61.2	7.6	9.7	
H	C ₅ H ₁₂ N	50	171	63.0	7.4	9.8	C ₁₇ H ₂₄ NO ₂ SCl
				62.9	7.3	9.8	
H	OC ₄ H ₄ N	60	191	60.4	6.8	6.8	C ₁₆ H ₂₂ NO ₂ SCl
				60.4	10.0	9.1	
CH ₃	C ₅ H ₁₀ N	40	178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

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

Ситизин алкалоидест, ки таъсири аналептикии он дар амалияи клиникӣ татбиқи худро 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.

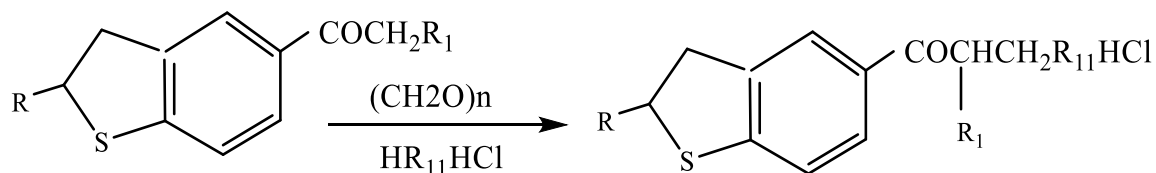
Нақшаи реаксияи 5 (32)



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

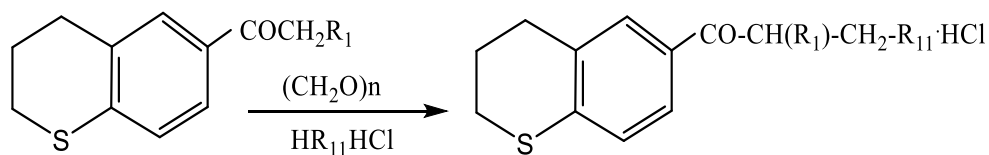
Синтези β-аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофен ва қатори 1-тиохроманӣ бо аминометилронии атсил-2,3-дигидробензо[β]тиофен ва 1-тиохроманҳо ва якқатор аз сулфонҳои дар формалдегид ва муҳити этаноли мутлақ гузаронида шуд. Ба сифати агенти аминиронишаванда гидрохлоридҳои диэтиламин, пиперидин, морфолин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

Нақшаи реаксияи 6 (33)



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

1. $R=CH_3$, $R_1=H$, $R_{11}=N(C_2H_5)_2$, $X=-$ 2. $R=H$, $R_1=H$, $R_{11}=C_5H_{10}N$, $X=-$.
 3. $R=H$, $R_1=H$, $R_{11}=NC_5H_{10}$, $X=O_2$ 4. $R=H$, $R_1=CH_3$, $R_{11}=C_5H_{10}N$, $X=-$.
 5. $R=CH_3$, $R_1=H$, $R_{11}=NC_5H_{10}$, $X=-$. 6. $R=CH_3$, $R_1=H$, $R_{11}=OC_4H_8N$, $X=-$.
 7. $R=CH_3$, $R_1=CH_3$, $R_{11}=OC_4H_8N$, $X=-$. 8. $R=CH_3$, $R_1=H$, $R_{11}=\text{ситизин}$, $X=-$.
 9. $R=CH_3$, $R_1=CH_3$, $R_{11}=\text{ситизин}$, $X=-$. 10. $R=CH_3$, $R_1=H$, $R_{11}=C_5H_{10}N$, $X=O_2$



11. $R_1=H$, $R_{11}=N(C_2H_5)_2$; 12. $R_1=H$, $R_{11}=C_5H_{10}N$; 13. $R_1=H$, $R_{11}=OC_5H_8N$;
 14. $R_1=CH_3$, $R_{11}=C_5H_{10}N$; 15. $R_1=CH_3$, $R_{11}=OC_5H_8N$; 16. $R_1=H$, $R_{11}=\text{ситизин}$
 17. $R_1=CH_3$, $R_{11}=\text{ситизин}$.

Баромад, ҳарорати обшавӣ ва маълумоти таҳлили элементарии пайвастаҳои ҳосилшуда дар қадвали 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 гурӯҳи CH_2 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-ро-мад	Ҳ.гуд .°C	Ёфт./ҳисоб.%			Брутто-формула
							C	H	S	
21 (Т-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 NO ₂ SCl
22 (Т-3)	H	C ₅ H ₁₀ N	-	H	55	176	62.0 61.1	6.9 7.1	10.8 10.3	C ₁₆ H ₂₄ NO ₂ SCl
23 (Т-6)	H	C ₅ 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 (Т-7)	CH ₃	C ₅ H ₁₀ N	-	H	45	183	62.8 62.7	7.5 7.4	10,0 9.8	C ₁₇ H ₂₄ NO ₂ SCl
25 (Т-2)	H	C ₅ H ₁₀ N	-	CH ₃	65	161	63,0 62.7	7.1 7.4	10.0 9.8	C ₁₇ H ₂₄ NO ₂ SCl
26 (Т-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 (Т-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 (Т-7)	H	Сити-зин	-	CH ₃	70	166	63.8 64.0	6.3 6.3	7.7 7.9	C ₂₃ H ₂₇ N ₂ O ₂ S Cl
29 (Т-8)	CH ₃	Сити-зин	-	CH ₃	50	192	64.3 64.9	7,0 6.5	7.9 7.2	C ₂₄ H ₂₉ N ₂ O ₂ S Cl
30 (Т-9)	H	C ₅ 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

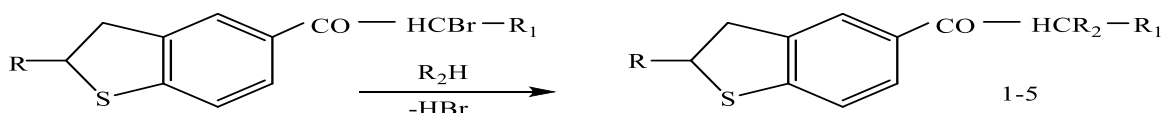
№ Пайваста	R ¹	R ¹¹	R	Баромад	X, гуд. °C	Ёфт./ҳисоб., %			Брутто-формула
						C	H	S	
31 (Т-1)	H	(C ₂ H ₅) ₂ N	-	42	120-121	61.39 61.96	7.68 7.70	9.79 9.82	C ₁₆ H ₂₄ NO ₂ SCl
32 (Т-3)	H	C ₅ H ₁₀ N	-	50	170-172	63.01 63.06	7.36 7.41	9.85 9.90	C ₁₇ H ₂₄ NO ₂ SCl
33 (Т-6)	H	OC ₄ H ₈ N	-	60	191-192	60.44 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 NO ₂ SCl
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 NO ₂ SCl
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 ҳамҷояи 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 рӯи ҳосияти бедаркунии мавқеӣ аз новокаин 5,0 маротиба ва аз рӯи таъсири васеи фармокологӣ 2,5 маротиба бартарӣ дорад. Ғайр аз ин онҳо металлҳоро аз зангзанӣ дар ҳама муҳити гуногун хеле хуб муҳофизат мекунад.

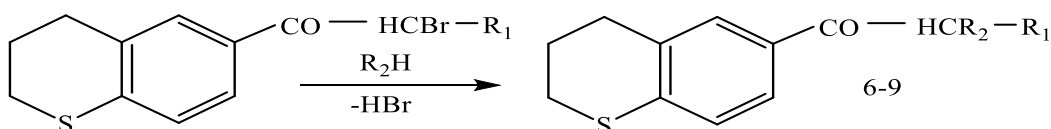
Реаксияро дар чунин ҳолат метавон тасвир кард:

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;

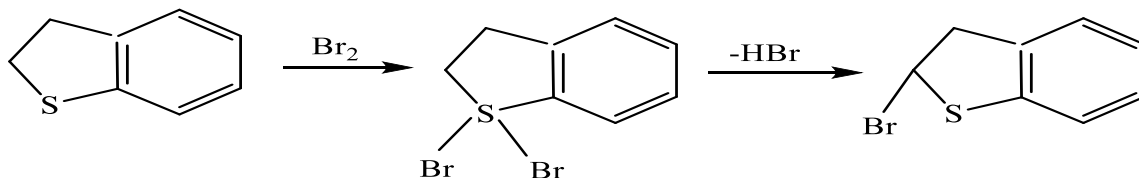
Тозагӣ рафти реаксия бо хроматографияи маҳинқабат пласти «Sulifol» дар системаи бензол:гексан (1:9) назорат карда шуданд.

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 ҳалқаи сулфурдори ҳаднок ба амал меояд ба ҳосилаҳои

монобромҳосилаҳо оварда мерасонад. Дар ин ҳолат реаксияи бромиронии пайвастшавии аниони бром ба ҷуфти электронии гетеросикли сулфурдор бо ҳосилшавии бромсулфонии бром мегузарад. Ҳангоми кандашавии бромгидрогени охири он 2-бromo-2,3-дигидробензо[β]тиофен ҳосил мешавад.

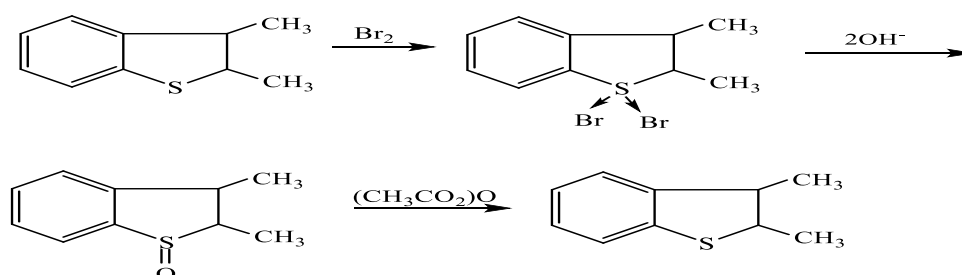
Нақшаи реаксия 9 (36)



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.

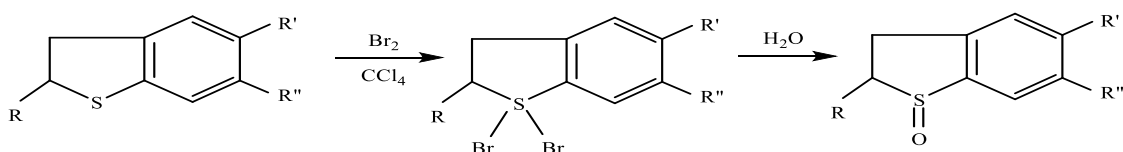
Барои тасдиқи чунин хулоса гидролизи бромиди бромсулфонии 2,3-диметил-2,3-дигидробензо[β]тиофен гузаронида шуд, зеро маълум аст, ки S-дибромҳосилаҳо дар ин ҳолат ба осони ба сулфоксидҳои мувофиқ табдил меёбад.

Нақшаи реаксия 10 (37)



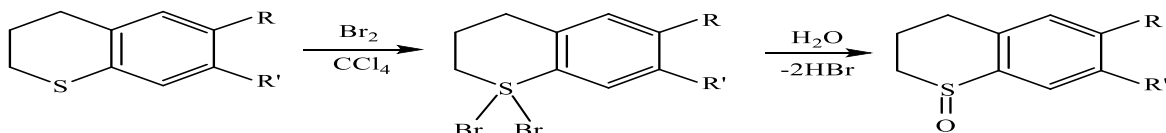
Дар чунин шароит чунин хусусияти хоси пайваستاҳои органикӣ боиси ҳосилшавии пайваستاҳои устувори сулфонии 2,3-диалкил ҷойивазшавандаи 2,3-дигидробензо [β]тиофенҳо мегардад.

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;

Қадвали 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-Н (7,62 х.м); 7-Н (7,58 х.м); 8-Н(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-Н (7,25 х.м); 8-Н(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-Н ₂ (2,56 х.м); 5-Н (7,25 х.м); 8-Н(8,09 х.м).

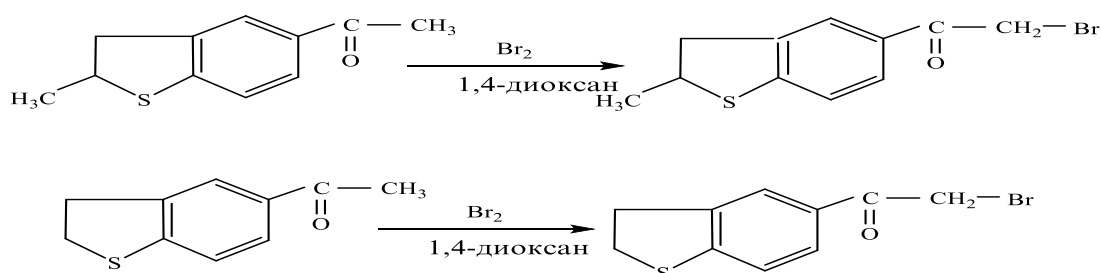
Синтези α-бромҳосолаҳои 2,3-дигидро[β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо

Дар байни корҳои химияи пайвастаҳои сулфур органикӣ таҳқиқот дар соҳаи химияи галоидҳосолаҳои пайвастаҳои гетеросиклии сулфурдор мавқеи калонро ишғол мекунанд, 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.

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

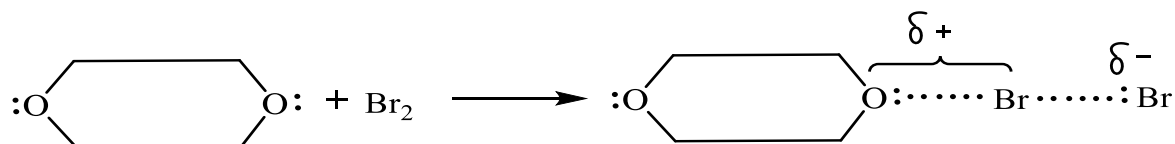
Нақшаи реаксия 13 (46)



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

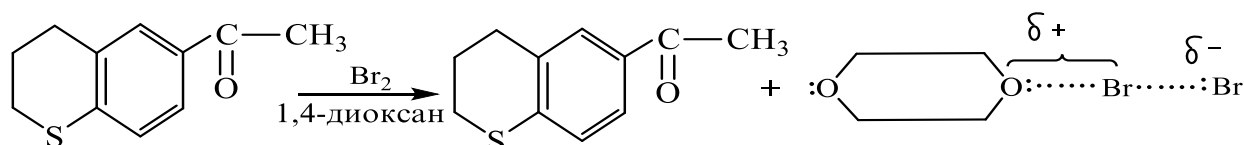
Поляризацияи 1,4-диоксан аз рӯи расм чуни наст:

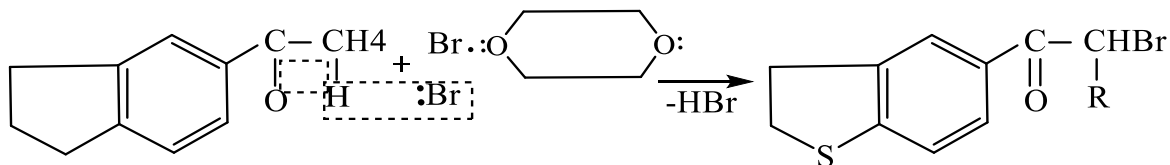
Нақшаи реаксия 14 (47)



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

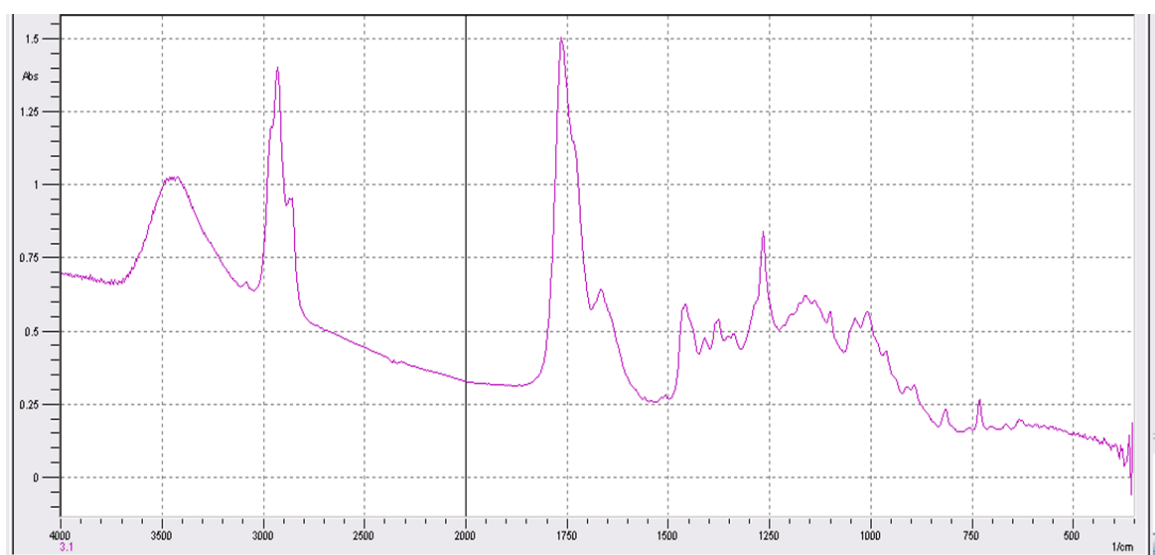
Нақшаи реаксия 15 (48)





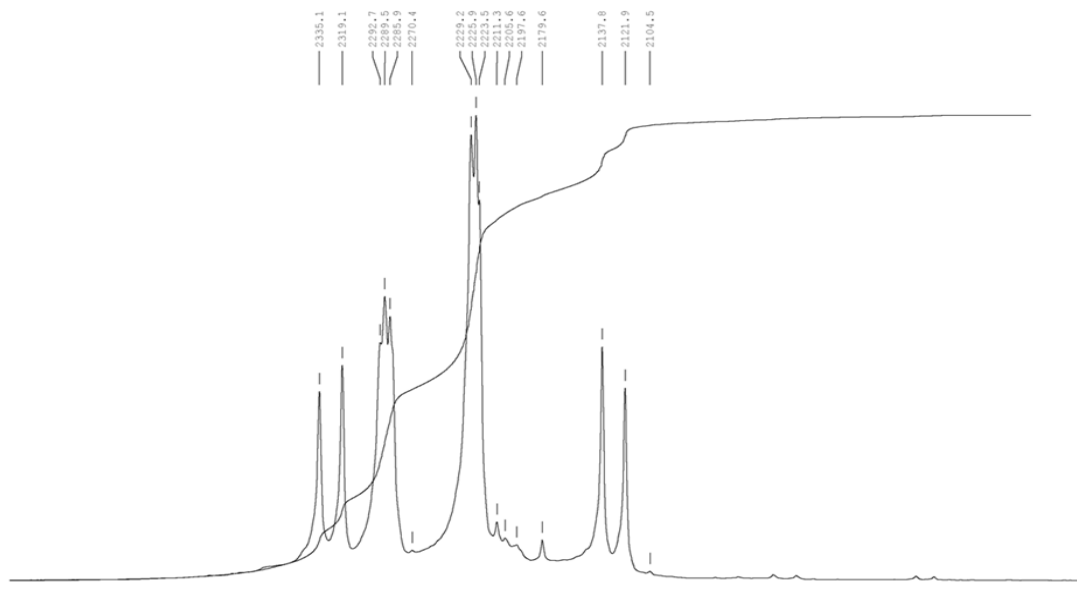
Диоксандибромиди ҳосилшуда ба атоми α -карбони қисми алифатии гурӯҳи атсилӣ ҳамла мекунад, ки дар натиҷаи реаксия α -бромҳосилаҳо ва аини замон ҷудошавии протон, ки ба аниони бром пайваст мешавад, ҳосил мешавад. Дар чунин ҳолат реаксияи бромиронӣ дар муҳити диоксан аз рӯи ҷойивазкунии электрофилӣ мегузарад.

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 $\text{C}=\text{O}$ мансуб бошанд дар α -ҳолатҳо қисми атсилӣ молекула раҳҳои фурубарии нав дар соҳаҳои $655\text{--}640\text{ cm}^{-1}$, ки ба лапишҳои валентии мувофиқи гурӯҳҳои $\text{C}=\text{C}$ буда мушоҳида карда намешавад.



Расми 3 Спектри ИС броматсилҳосилаҳои қатори 1-тиаиндани

Аз ҷумла дар спектрҳои α -броматсил-1 триплет дар 2,03 ҳ.м., 2,76 ҳ.м. ва 3,00 ҳ.м. мебошад. Константаи спин-спинӣ таъсири ҳамҷоя дар ҳама $\text{C}=\text{C}$ -гурӯҳҳо ба 3Ҳс баробар мебошад. Сигнали протонҳои $\text{C}=\text{C}$ - Br дар 4,28 ҳ.м. дар форми синглети мушоҳида мешавад. Сигналҳои протонҳои ароматӣ дар 7,12 ҳ.м. ва 7,56 ҳ.м. пайдо мешавад. Константаи спин-спинии таъсири ҳамҷояи $1\text{H}6\text{H}7 = \text{O}^{\text{H}}\text{C}$, $1\text{H}7\text{H}8 = 13\text{H}^{\text{C}}$ баробар аст.



Расми 4. Спектри ПМР броматсетилҳосилаҳои қатори 1-тиаиндани Баромад ва константаи физикӣ-химиявӣ ва таҳлили элементии пайвастаи ҳосилшудаи α -бромҳосилаҳои 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

№ Пай-васта	Номи пайваста	Баромад, %	X, гу д. °C	Ўфташуд/ 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
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
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

Ҷадвали 6 (21). - Тавсифи рахҳои фурубарии α -броматсил- 3 дигидробензо [β]тиофенҳо ва 1-тиохроманҳо

№ Пай-васта	Спектри ИС (см ⁻¹)	Спектри РМП (х.м.)
1	1595(C=Car), 835(Снар),900(Нар),1690 (C=O), 550-570(α -CH-Br) 725 (C-S-C)	R=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(Нар),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-Н-дд(6,92 х.м.); 5-Н-д(7,47 х.м.); 7-Н-дд(7,55 х.м.);
3	1610(C=Car), 840(CH ar),875(Нар),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-Н-дд(6,90 х.м.); 5-Н (7,00 х.м.);
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-Н-(7,05 х.м.); 4-Н- (7,54 х.м.);
5	1595(C=Car), 840(CH ar),890(Нар), 1680(C=O), 640 (α -CH-Br), 735(C-S-C)	3-H ₂ (1,37 х.м.); 2-Н(2,32 х.м.); 5- COCH ₂ Br (4,40 х.м.); 6-Н(7,10 х.м.); 7- Н(7,37 х.м.); 4-Н-(7,37 х.м.);
6	1600(C=Car), 825(CH ar),900(Нар), 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-Н(2,32 х.м.); 5- COCH ₂ Br (4,40 х.м.); 6-Н(7,10 х.м.); 7-Н — (7,37 х.м.);
7	1600(C=Car), 835(CH ar),910(Нар), 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-Н(7,50 х.м.); 5- Н-(7,08 х.м.); 7-Н-(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-дигидроҳосилаҳои синтезшудаи онҳо дар дигар пайвастаҳо бо доштани хосиятҳои баланди комплекси нишон дода шудааст [1-М, 2-М].

2. Бори аввал муқаррар карда шуд, ки атсилронии 2,5-диалкил- ва 3-арил-1-тиаинденҳои (2,3-дигидробензо[β]тиофен) дар изофаи агенти атсилшаванда ва катализатор ба воситаи реаксияи дегидриронӣ ва ҷудокунии гурӯҳи арилӣ ба ҳосилшавии диатсилҳосилаҳои 1-тиаинден (бензо[β]тиофен) оварда мерасонад. Дар ин шароит аз 3-арил-1-тиаинден диатсилҳосилаҳои он ҳосил карда шуд [3-М, 4-М, 5-М].

3. Муайян карда шуд, ки оксидшавӣ то сулфонҳо (1,1-диоксидҳо) 1-тиаинденҳо (бензо[β]тиофенҳо) ва 1-тиакинданҳосилаҳое, ки дар структураи худ гурӯҳи атсилӣ доранд, нисбат ба алкилҳосилаҳои сохти

аналогӣ дошта дар шароити вазнинтар сурат мегирад. Усулисинтези карбинолҳои дуюмаи 1-тиаинданҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо) ва 1-тиохроманҳо бо роҳи барқароркунии атсилҳосилаҳои онҳо бо истифодаи боргидриди натрийба роҳ монда шуд. Инчунин спиртҳои сеюма бо истифода аз пайвастиҳои магнийорганикӣ ба даст оварда шудаанд [6-М, 7-М, 8-М].

4. Муайян карда шуд, ки таъсири ҳамҷояи атсетил-1-тиаинданҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо) ва 1-тиохроманҳо бо бромиди молекулярӣ дар муҳити чорхлориди карбон раванди пайвастишавӣ ба гетероатом мегузарад. Дар ҳолати ҷойивазкунии пропионилҳосилаҳо дар α -ҳолати қисми ҳадноки гурӯҳи атсилӣ гузашта дар ҳалқунандаи диоксан ҷойивазкунӣ танҳо дар α -ҳолати ҳадноки қисмати гурӯҳи атсилӣ мегузарад [9-М, 10-М].

5. Муайян карда шуд, ки тавассути аминометилиронии атсилҳосилаҳои 1-тиаинданҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо), 1-тиохроманҳо ва сулфонҳои онҳо ва β -аминокетонҳои сохташон гуногунро ҳосил кардан мумкин аст. Ба воситаи реаксияи α -бромҳосилаҳои атсил-1-тиаинданҳо ва 1-тиохроманҳо бо аминҳои дуюма β -аминокетонҳои сохташон гуногунро ҳосил мекунад [11-М, 12-М, 13-М].

6. Хусусиятҳои ингибитории пайвастиҳои синтезшуда ва пайвастиҳои 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) (бисерароматӣ) ва ҳосилаҳои моно- ва гетерополифункционалӣ ба таври самаранок раванди суръати карозииро паст мекунад, пайвастиҳои сулфурорганикии бисиклӣ (бензо[β]тиофен) кам таъсир мерасонад. Пайвастиҳои 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 дуомаи 1-тиаинданҳо (2,3-дигидробензо[β]тиофенҳо) ва 1-тиохроманҳои барқароркунии ҳосилаҳои атсилии онҳо бо боргидриди натрий ва истифодабарии пайвастаҳои магниорганикии бо спиртҳои сеюма ҳосил шуда коркард шудааст.

Пайвастаҳои β-пиперидинкетон 1-тиохроман (ТХ-2) аз рӯи хусусияти бедардкунии маҳали аз новокаин 3-5 маротиба зиёдтар ва дар маҳлули 2% ба мисли дикаин бедардкунии ружкиро ба вучуд меорад. Аммо ТХ-2 6 маротиба захрнокиаш 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 нефт бо роҳи таъсири ҳамҷояи кислотаи сулфат ба фраксияҳои васеи нефт мебошад, ки озмудани он дар миқёси саноат самаранокии баланди онҳоро нишон додааст ва барои эҳтиёҷоти саноати нефт ҳамчун захираҳои потенциалӣ хизмат карда метавонад.

ИНТИШОРОТ АЗ РҶҲИ МАВЗУИ ДИССЕРТАТСИЯ:

Рӯйхати мақолаҳои, ки дар маҷаллаҳои илмӣ ба тавсияи Комиссияи Олии

Аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон нашр шудаанд:

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

[2-М]. Саидова, Ш.И. 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-карбонилхлорида 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.

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:

1) Маводи конференсияҳои байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ

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

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

[8-М]. Саидова Ш.И., α-Аминокетони 2,3-дигидробензо[β]тиофенового и 1-тиохроманового рядов/Маводи XIII-

хониши Нумони. “Дастовардҳои илми химия дар тӯли 25 соли Истиқлолияти давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон” (23 ноябри 2016), Душанбе, ИХ АИ ҶТ-2016. -С.33-36.

[9-М]. Саидова Ш.И., Синтез α -бромацилпроизводных-2.3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов/ Саидова Ш.И., Усманов У.Р., Усманов Р. // Маводи конференсияи дуҷуми байналмилалӣ илмӣ дар мавзӯи «Кимиёи пайвастиҳои алифатӣ ва сикли глитсерин ва соҳаҳои истифодабарии он» бахшида ба 75-солагии хотираи д.и.х. узви вобастаи АИ ҶТ, профессор Кимсанов Бӯрӣ Ҳакимович (8- 9 декабри 2016), Душанбе, 2016 -С.37-40.;

[10-М]. Саидова Ш.И., Уникальный способ получения сульфоксидов ацетилпроизводных 2,3-дигидробензо[β]тиофенового ряда/ Усманов У.Р., Саидова Ш.И., Усманов Р.//Маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-назариявӣ ҳайати 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 конференсияи байналмилалӣ 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 ҷумҳуриявӣ илмию назариявӣ ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба “Солҳои рушди деҳот, сайёҳӣ ва ҳунарҳои мардумӣ (солҳои 2019-2021)” ва “400-солагии Миробид Сайидои Насафӣ” (20-27-уми апрели соли 2019) Ҷилди 1;- С.79.

[13-М]. Саидова Ш.И., Бромирование ацилпроизводных 1-тиаинданого и 1-тиохроманного рядов в среде четырехлористого углерода/Саидова Ш.И., Раджабзода С.И.//Маводи конференсияи

ҷумҳуриявӣ илмию назариявӣ ҳайати устодону кормандони ИИТ ДМТ
бахшида ба “30-юмин солгарди қабули Конститутсияи Ҷумҳурии
Тоҷикистон” ва “Соли маърифати ҳуқуқӣ” -С. 83.

На правах рукописи

УДК: 547-32 (575.3)

ББК: 24.2(2Т)

С-14

САИДОВА ШАХНОЗА ИКРОМИДИНОВНА

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

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук по
специальности 02.00.03 - Органическая химия**

Душанбе - 2025

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

Научные руководители: **Раджабзода Сироджиддин Икром** – доктор химических наук, профессор
Усмонов Раъматъон - доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Рахмонов Рахмон Охонович** – доктор химических наук, зам. директор Института химии им. В.И.Никитина Национальной академии наук Таджикистана;
Муродзода Диловар Сайфулло – кандидат химических наук, декан факультета естественных наук Российско–Таджикского Славянского университета.

Ведущая организация: Таджикский аграрный университет им. Шириншо Шотемура.

Защита диссертации состоится «22» мая 2025 года в 13:00 часов на заседании диссертационного совета 6D.КOA-010 при Таджикском национальном университете, по адресу 734025, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17. Таджикский национальный университет, главный корпус, зал диссертационного совета, 2 - этаж. E-mail:nazira64@inbox.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 процессе добычи нефти основную часть извлекаемого сырья составляют сернистые и высокосернистые виды нефти, которые представляют собой важные природные источники серо органических соединений (СОС).

В этой связи необходимо подчеркнуть значимость изучения и использования СОС нефти в процессе нефтедобычи. Это имеет большое значение как для экологии, так и для эффективного использования доступных ресурсов в нефтяной отрасли.

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 аминотетилловым 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 уни-

верситета по теме «синтез, исследование 2,3-дигидробензо[β]тиофеновых и 1-тиохромановых аминокетонов»

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель исследования: Изучение и создание химических и биологических веществ, таких как 1-тиаинданы и 1-тиохроманы.

Задачи исследования:

-изучение реакций между бициклическими соединениями, такими как 1-тиаиндены, 1-тиаинданы и 1-тиохроманы, с первичными спиртами и карбоновыми кислотами. Изучение химических и физических свойств полученных соединений с целью выявления общих принципов синтеза функциональных производных в ряду гетероциклов.

-разработка способов синтеза нефтяных бициклических соединений с использованием реакций комплексообразования и сульфирования. Создание на основе этих методов технологических процессов, которые способствуют повышению эффективности добычи нефти.

-исследование структуры и физико-химических свойств исходных веществ, продуктов реакции и альтернативных химических реакций (синтез обратным путём).

-изучение и поиск потенциальных сфер использования синтетических и нефтяных СОС с целью определения зависимости между их строением и свойствами.

-разработка эффективных способов добычи и их внедрение в производственный процесс;

Объектом исследования являются сернистые соединения состава нефти: бензо[β]тиофены(1-тиаиндены) и 2,3-дигидробензо[β]тиофены(1-тиоинданы) 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. В процессе исследования были рассмотрены химические процессы, в которых задействованы бензотиофены, 1-тиаинданы и 1-тиохроманы в сочетании с первичными спиртами и карбоновыми кислотами.

2. Определены наилучшие условия для проведения реакций алкилирования и ацилирования. Кроме того, были установлены факторы, которые влияют на направление замещения. В результате были синтезированы алкилбензо[β]тиофены и их производные, имеющие в своей структуре длинные углеводородные фрагменты.

3. В рамках исследования впервые было проведено ацилирование 2,5-диалкил-, 3-арил-1-тиаинданы и 3-арил-1-тиаинден с использованием избыточного количества ацилирующего агента и катализатора. В результате реакции дегидрирования и отщепления арильной группы были получены диацилпроизводные 1-тиаиндены из диалкил- и 3-арил-1-тиаинденов. А из 3-арилтиаиндена было получено его диацилпроизводное.

4. Были созданы методы получения 3-арил-1-тиаинданы и его сульфонов путём арилирования 1-тиаинден сульфона. Были созданы технологии для целенаправленного синтеза различных производных, таких как алкил-, ацилпроизводные, S-дибромиды и α-бромкетоны, β-дикетоны, карбинолы, α- и β-аминокетоны. Кроме того, были разработаны методы получения их сульфонов. Эти вещества демонстрируют полезные характеристики.

5. В процессе исследования было проведено, как ацилпроизводные бицикла 1-тиаинданы и 1-тиохромана реагируют с бромом. Выяснилось, что направление реакции зависит от того, какой растворитель используется, а также от длины углеводородной цепи в ацильной группе. С помощью синтезированных S-бромпроизводных ацетил-1-тиаинданы и 1-тиохроманов были получены труднодоступные сульфоксиды.

6. В ходе исследования были обнаружены сульфокислоты, которые присутствуют в составе нефти, а также их соли. Затем были проведены реакции, в результате которых сульфопроизводные ароматических соединений

серы, содержащихся в нефти, были подвергнуты гидролизу. В результате были синтезированы соединения, представляющие собой производные 1,1-диоксидов нефти, ацетила, карбинола, а также аминокетоны и аминоспирты, полученные из сульфопроизводных.

7. В процессе исследования была обнаружена корреляция между характеристиками электронной оболочки атома серы в гетероцикле бициклического фрагмента β -пиперидино кетона и его способностью вызывать онемение тканей и предотвращать коррозию в кислой среде.

Теоретическая и практическая значимость исследования:

- синтезированные β -аминокетоны 2,3-дигидробензо[β]тиофенов(1-тиаинданов) 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:

- исследование и анализ реакции между β -аминокетонами, полученными из 2,3-дигидробензо[β]тиофена(1-тиаиндана) и 1-тиохромана, и аминметилжелезом привели к образованию ацил-2,3-дигидробензо[β]тиофена и 1-тиохроманов;

-информация о создании новых химических веществ, представляющих собой производные β -аминокетонов и включающих в свою структуру 2,3-дигидробензо[β]тиофеновую и 1-тиохромовую группы.

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

-реакция вторичных аминов с α-бромацил-2,3-дигидробензо[β]тиофенами (1-тиаинданами) и I-тиохроманами.

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. ИХ 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, ИХ 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 конферен-

ции 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 143 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.

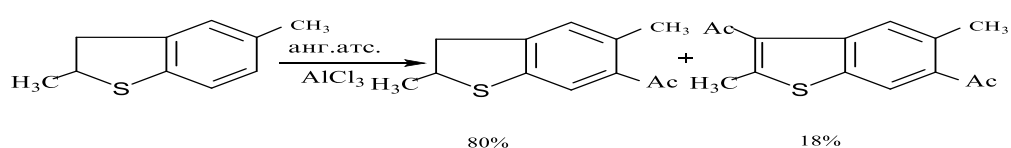
Ключевые слова: 2,3-дигидробензо[β]тиофенов, 1-тиохроманов, карбоксилирование, аминометилирование, бромирование, 2,5-диалкил-, 3-арил-2,3-дигидробензо[β]тиофенов, 3-арил-1-бензо[β]тио-фен, α-бромо-кетонов, β-дикетоны, карбинолы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИСЛЕДОВАНИЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ацилирование 1-тиохроманов карбоновыми кислотами и их ангидридами

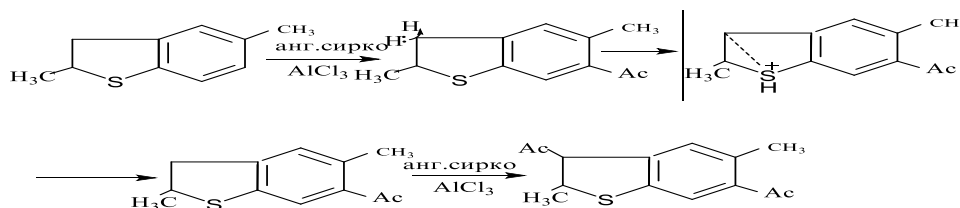
В рамках предыдущих работ было изучено, как 1-тиохроман реагирует с монохлорангидридами бутандикарбоновой (янтарной) и пентандикарбоновой (глутаровой) кислот, а также с хлористым ацетилом. Исследования проводились в присутствии 6-метил- и 8-метил-1-тиохромана.

Реакционная схема 1 (28)



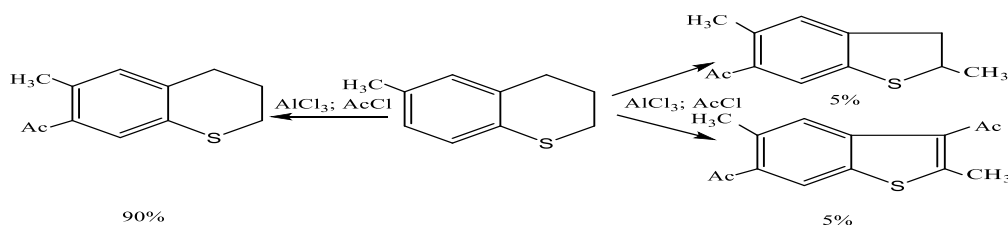
В процессе химической реакции были синтезированы 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаинден (17%) и 2,5-диметил-6-ацетил-1-тиаиндан (79%).

Реакционная схема 2 (29)



Шестичленные сульфиды 6-метил-1-тиохромана подвергаются скелетной изомеризации сжатия цикла в присутствии кислотного катализатора (AlCl_3). 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.

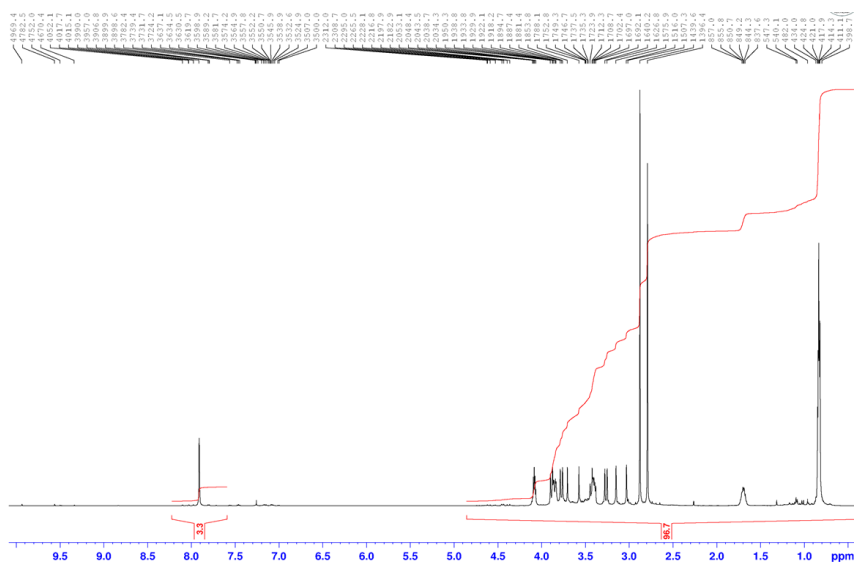


Рисунок 1 (5). Спектр РМП 3,6-диацетил-2,5-диметил-1-тиаиндена

В инфракрасных спектрах 2,5-диметил-3,6-диацетил-1-тиаиндена можно увидеть характерные особенности. В частности, в области 1690 см^{-1} наблюда-

ется дублет, который указывает на наличие двух групп $-C=O$. Также в этом спектре присутствуют ароматические колебания $C=C$, которые можно увидеть в районе 1225 см^{-1} . В спектре также можно заметить полосы поглощения ароматических соединений $C-H$ в областях $1225-1175\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения в областях 1435 см^{-1} , 1385 см^{-1} , 1365 см^{-1} и 1350 см^{-1} указывают на наличие соединений групп CH_3 .

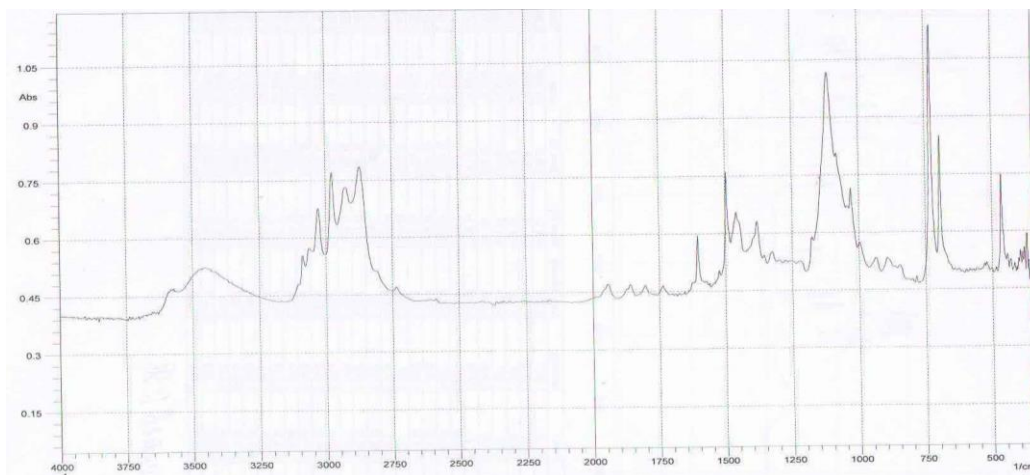
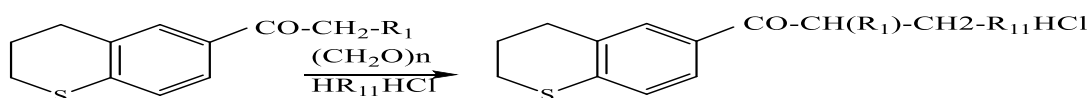


Рисунок 2 (б). ИК-спектр 3,6-диацетил-2,5-диметил-1-тиаиндена

Синтез β -аминокетонов 1-тиохроманового ряда

В ходе реакции с этиловым спиртом в присутствии формальдегида и некоторых вторичных аминов (диэтиламина, пиперидина, морфолина и цитизина) были синтезированы β -аминокетоны из 6-ацетил-, 6-пропионил- и 7-ацетил-6-метилтиохроманов.

Реакционная схема 4 (31)



1. $R_1=H$, $R_{11}=N(C_2H_5)_2$; 2. $R_1=H$, $R_{11}=C_5H_{10}N$; 3. $R_1=H$, $R_{11}=OC_5H_8N$; 5. $R_1=CH_3$, $R_{11}=C_5H_{10}N$; 6. $R_1=CH_3$, $R_{11}=OC_5H_8N$; 7. $R_1=H$, $R_{11}=\text{цитизин}$ 8. $R_1=CH_3$, $R_{11}=\text{цитизин}$.

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	7.7	9.8	C ₁₆ H ₂₄ NO ₂ SCl
				61.2	7.6	9.7	
H	C ₅ H ₁₂ N	50	171	63.0	7.4	9.8	C ₁₇ H ₂₄ NO ₂ SCl
				62.9	7.3	9.8	

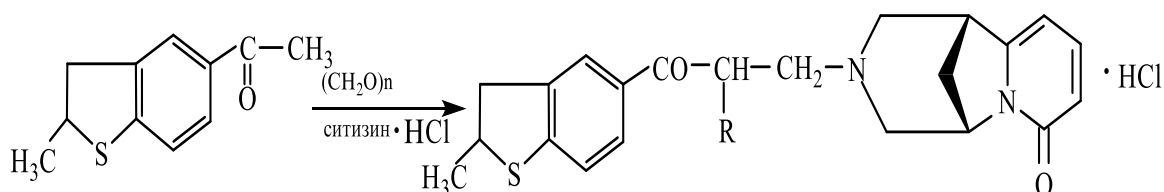
H	OC ₄ H ₄ N	60	191	60.4 60.4	6.8 10.0	6.8 9.1	C ₁₆ H ₂₂ NO ₂ SCl
CH ₃	C ₅ H ₁₀ N	40	178	63.6 63.5	7.6 7.5	9.4 9.3	C ₁₈ H ₂₆ NO ₂ SCl
H	OC ₄ H ₈ N	45	200	59.7 59.5	7.00 6.9	9.3 9.2	C ₁₆ H ₂₂ NO ₂ SCl
H	Ситизин	85	184	63.6 64.0	6.9 6.3	8.1 7.9	C ₂₂ H ₂₇ N ₂ O ₂ SCl
CH ₃	Ситизин	63	187	64.4 64.9	7.0 6.5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

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

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

Получение β-цитизинокетонов 2-метил-2,3-дигидробензо[β]тиофена было проведено путём аминотетилирования ацетил- и пропионил-2-метил-2,3-дигидробензо[β]тиофенов с использованием цитизина в присутствии параформа в изопропиловом спирте.

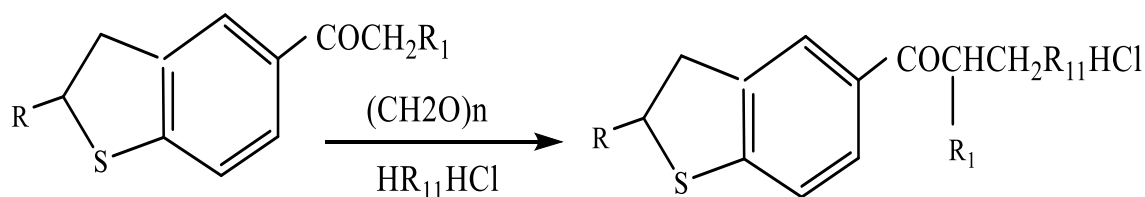
Реакционная схема 5 (32)



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

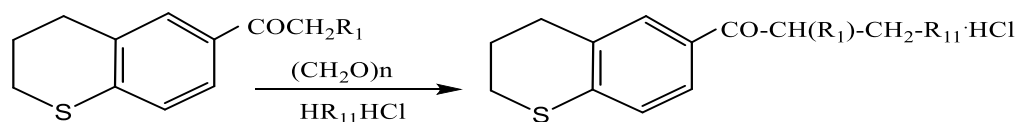
Синтез β-аминокетонов в рядах 2,3-дигидробензотиофенов и 1-тиохроманов осуществлялся путём аминотетилирования ацил-2,3-дигидробензотиофенов и тioxроманов, а также некоторых их сульфонов с использованием формальдегида в среде абсолютного этанола. В качестве аминирующих агентов применялись гидрохлориды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

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=OC₃H₈N; 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	Найде- но/вычислено, %			Брутто-формула
							C	H	S	
21 (Т-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 (Т-3)	H	C ₅ H ₁₀ N	-	H	55	176	62.0 61.1	6.9 7.1	10.8 10.3	C ₁₆ H ₂₄ NOSCl
23 (Т-6)	H	C ₅ 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 (Т-7)	CH ₃	C ₅ H ₁₀ N	-	H	45	183	62.8 62.7	7.5 7.4	10,0 9.8	C ₁₇ H ₂₄ NOSCl
25 (Т-2)	H	C ₅ 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 (Т-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 (Т-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 (Т-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 (Т-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 (Т-9)	H	C ₅ 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	С	
31 (Т-1)	Н	(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)	Н	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)	Н	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)	Н	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)	Н	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

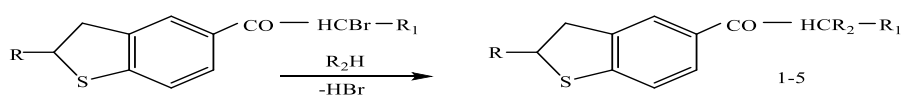
α -аминокетоны -2,3-дигидробензо[β]тиофенового и 1-тиохроманового рядов

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

Некоторые гидрохлориды аминокетонс, 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 .

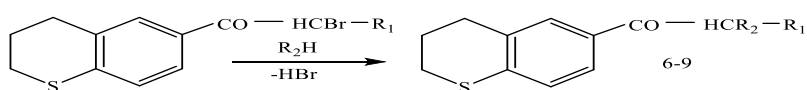
Реакцию можно описать следующей схемой:

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 тонкослойной хроматографии на пластинке «Sufol» в системе бензол-гексан (1:9).

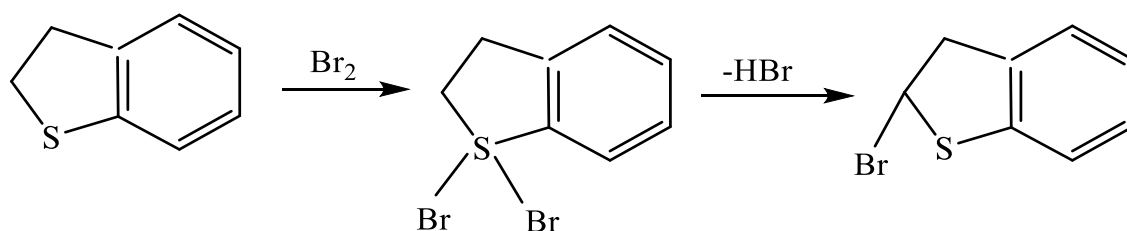
Сульфоксиды ацетилпроизводных 2,3-дигидробензо [β]тиофенов и 1-тиохроманов

В ходе реакции прямого бромирования 2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов в среде четырёххлористого углерода в присутствии насыщенного серосодержащего кольца образуются монобромпроизводные.

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[β]тиофен

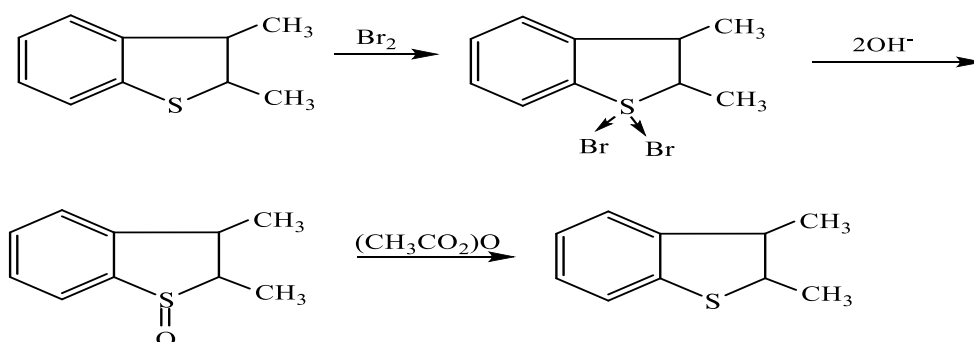
Реакционная схема 9 (36)



В отличие от гомологов, моноалкил-2,3-дигидробензо[β]тиофенов, 2,3-диалкил-замещённые 2,3-дигидробензо[β]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.

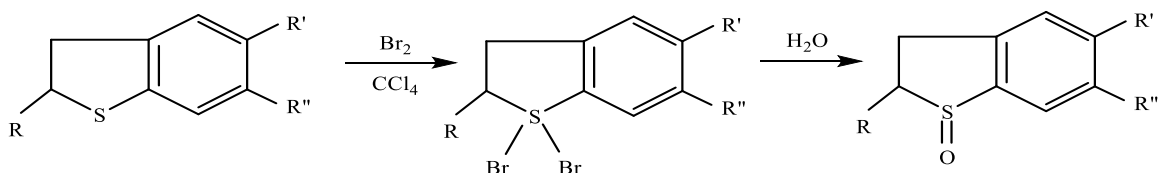
Для подтверждения этого вывода был проведён гидролиз бромистого бромсульфона-2,3-диметил-2,3-дигидробензо[β]тиофена. Известно, что S-дибромпроизводные легко превращаются в соответствующие сульфоксиды в процессе гидролиза.

Реакционная схема 10 (37)



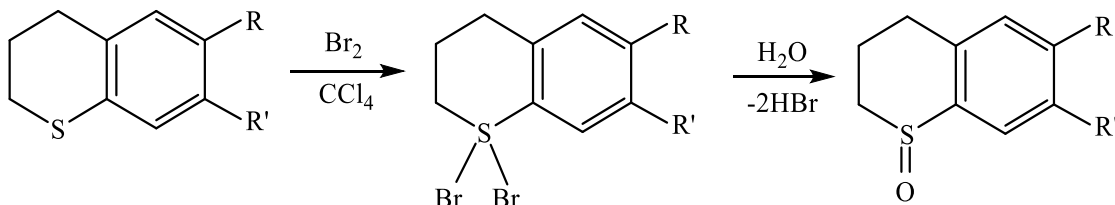
При этих условиях такая специфическая особенность сераорганических соединений приводит к образованию устойчивых сульфониевых соединений 2,3-диалкил-замещённые 2,3-дигидробензо[β]тиофенов.

Реакционная схема 11 (38)



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

Реакционная схема 12 (39)



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

Таблица 4.

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

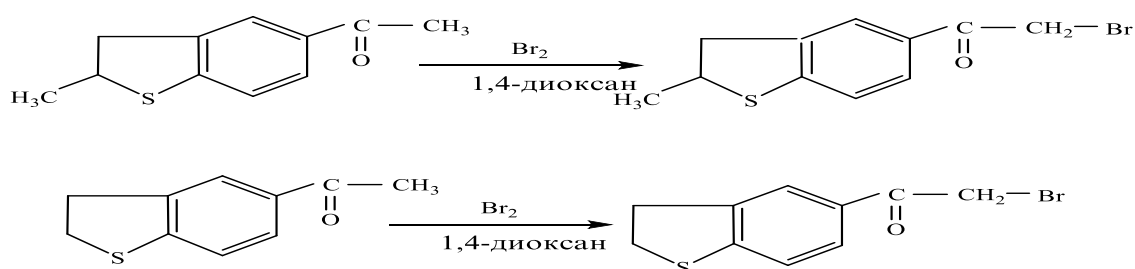
№	ИК-спектр (см-1)	ПМР-спектр (δ.м.д.)
67.	1600 (C=Car); 838(CH ar); 900(H ar); 1690 (C=O); 1060 (S=O); 740 (C-S-C).	5-CO-CH ₃ (2,55м.д.); 2-H ₂ (3,11 м.д.); 3-H ₂ (2,89 м.д);4-H (7,94 м.д); 6-H (7,90 м.д); 7-H (7,71 м.д).
68.	1600 (C=Car); 835(CH ar); 900-925 (H ar); 1690 (C=O); 1060 (S=O); 720 (C-S-C).	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 галогенсодержащих 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.

При соединении равных объёмов брома с ацетил-2,3-дигидробензотиофена и 1-тиохромана получают α -бром ацетильные производные.

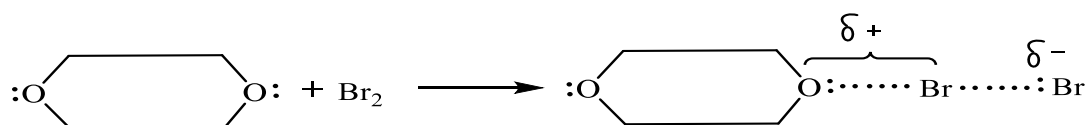
Реакционная схема 13 (46)



Как мы знаем, 1,4-диоксан содержит неподелённые пары электронов и представляет собой апротонный растворитель, проявляющий нуклеофильные свойства.

Взаимодействие брома с 1,4-диоксаном происходит по следующей схеме:

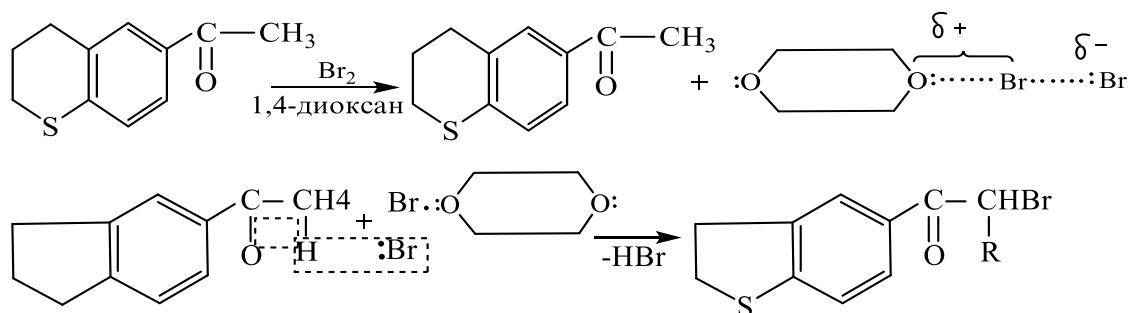
Реакционная схема 14 (47)



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)



В результате взаимодействия образовавшегося дибром дибромидом с α -углеродным атомом алифатической части ацильной группы происходит реакция, в ходе которой образуется α -бромпроизводное и одновременно происходит отщепление протона, который присоединяется к аниону брома. Таким образом, реакция бромирования в среде диоксана происходит по механизму электрофильного замещения.

Строение полученных соединений было подтверждено с помощью методов инфракрасной спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса. В инфракрасных спектрах продуктов реакции, в отличие от исходных ацетилпроизводных 1-тиаинданов(2,3-дигидробензо[β]тиофенов) и 1-тиохроманов, отсутствует полоса поглощения в области 1358 см^{-1} , которая характерна для метильной группы в α -положении ацильной части молекулы. Вместо неё появляется новая полоса поглощения в области $655\text{--}640 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям CH_2Br группы.

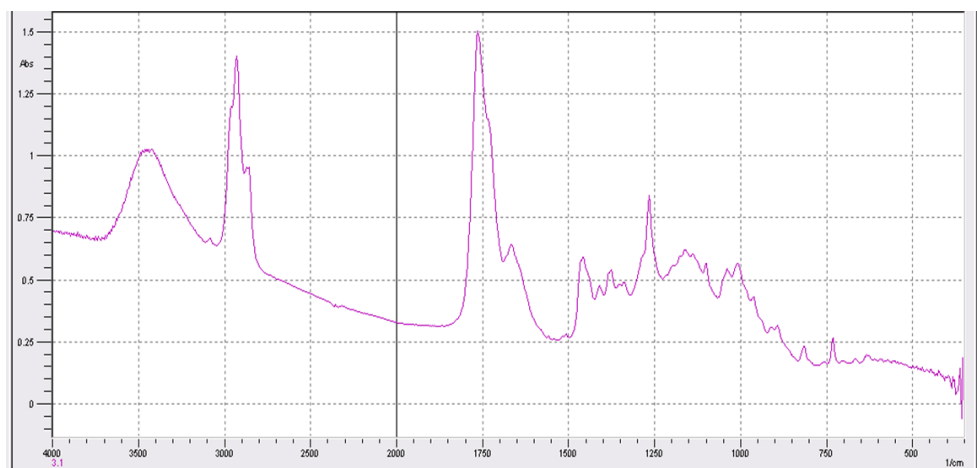


Рисунок 3. ИК спектр бромацетилпроизводные ряда 1-тиаиндана

В частности, в спектре α -бромацетил-1-искажённого триплета при 2,03 м.д., 2,76 м.д. и 3,00 м.д. константа спин-спинового взаимодействия во всех CH_2 -группах составляет 3 Гц. Протоны CH_2 -Br наблюдаются в виде синглета при 4,28 м.д. Ароматические протоны проявляются при 7,12 м.д. и 7,56 м.д. Константа спин-спинового взаимодействия 1H-H7 равна 0 Гц, 1H-H8 — 13 Гц.

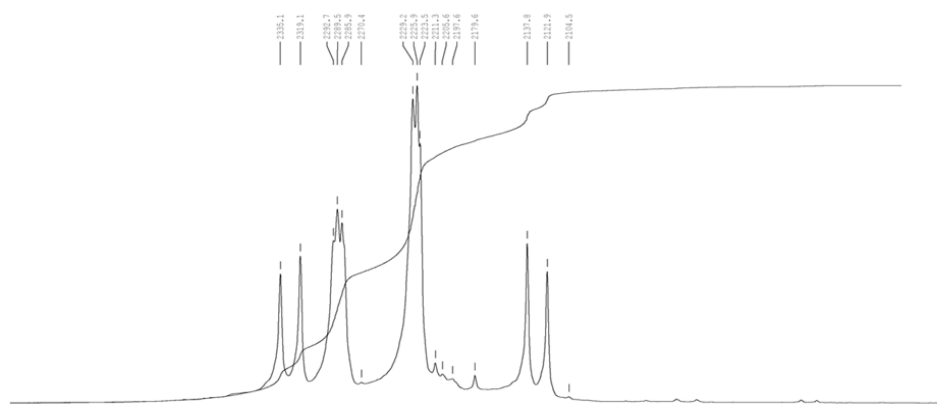


Рисунок 4. ПМР спектр бромацетилпроизводные ряда 1-тиаиндана

В таблице 5(20) представлены сведения о свойствах, включая физико-химические константы и результаты элементного анализа, полученных α -бромпроизводных 2,3-дигидробензо[β]тиофенов и 1-тиохроманов. В таблице 6(21) указаны характерные полосы поглощения.

Таблица 5(20) Физико-химические данные α -бромацил-2,3-дигидробензо [β]тиофенов и 1-тиохроманов

№ Соед	Название соединений	Выход, %	Тпл, °С	Найдено/Вычислено, %			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 O SBr
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 O SBr
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 O SBr
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 O SBr
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 OS Br

Таблица 6(21) 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,д(6,92м.д.); 5-H-д(7,47м.д.); 7-H-д,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,д(6,90м.д.); 5-H (7,00м.д.);
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- COCHBr- (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	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.);

	(α -CH-Br), 735(C-S-C)	
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 были изучены характеристики органических соединений серы, содержащих два цикла, в реакциях алкилирования, ацилирования и арилирования. В ходе исследования было обнаружено, что синтезированные высшие алкил-, ацил- и арил-1-тиаиндены и их 2,3-дигидробензо[β]тиофенпроизводные могут претерпевать изменения, в результате которых образуются новые соединения с ценными свойствами [1-А, 2-А].

2. В процессе исследования было выявлено, что при реакции 2,5-диалкил- и 3-арил-1-тиаинданов (2,3-дигидробензо[β]тиофенов) с избыточным количеством ацилирующего реагента в присутствии катализатора образуется диацил производное 1-тиаиндена (бензо[β]тиофена). В схожих условиях из 3-арил-1-тиаиндена также было получено его диацил производное. [3-А, 4-М, 5-М].

3. В процессе исследования было обнаружено, что окисление 1-тиаинденов и их производных, содержащих ацильную группу, до сульфонов (1,1-диоксидов) происходит в более жёстких условиях, чем у алкилпроизводных с аналогичной структурой. Был разработан метод получения вторичных карбинолов 1-тиаинданов и 1-тиохроманов путём восстановления их ацилпроизводных с использованием боргидрида натрия. Также были синтезированы третичные спирты с применением магнийорганических соединений. [6-А, 7-М, 8-М].

4. В результате реакции между ацетил-1-тианданами (2,3-дигидробензо[β]тиофенами) и 1-тиохромонами в присутствии молекулярного брома в среде четырёххлористого углерода происходит процесс присоединения к гетероатому. В случае пропионил-производных замещение происходит в

альфа-положении насыщенной части ацильной группы. В диоксане же замещение происходит только в альфа-положении насыщенной части ацильной группы [9-А, 10-М].

5. В ходе аминометилирования ацилпроизводных 1-тиаинданов (2,3-дигидробензо[β]тиофенами) , 1-тиохроманов и их сульфонов были получены β -аминокетоны с различной структурой. Это стало возможным благодаря реакции α -бромпроизводных ацил-1-тиаинданов и 1-тиохроманов со вторичными аминами. реакции образуются β -аминокетоны с различной структурой [11-А, 12-М, 13-М].

6. В процессе исследования были рассмотрены характеристики ингибирования, которые демонстрируют синтезированные и нефтяные сероорганические соединения (СОС) в кислотных растворах. Было обнаружено, что синтетические тиоцикланы (насыщенные) и алкил-1-тиаинданы (2,3-дигидробензо[β]тиофены) (полу ароматические), а также их моно- и гетерополифункциональные производные, эффективно замедляют скорость коррозии. В то же время, бициклические серо ароматические 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.

Рекомендации по практическому применению

результатов исследования

Создан метод производства вторичных карбинолов 1-тиаинданов (2,3-дигидробензо[β]тиофенов) и 1-тиохроманов. Для этого используются ацильные производные, которые восстанавливаются с помощью боргидрида натрия и 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 дика-

ином. 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, Камилов 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

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-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 бромпроизводных/ 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-М]. 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-М]. 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-М]. 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 алифатических и циклических производных глицерина и аспекты их применения». - 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.// Мат. Рес. Н.Т.К. профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной празднованию 26-летия государственной независимости Республики Таджикистан, 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 // 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-М]. 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-М]. Саидова Ш.И., Бромирование ацилпроизводных 1-тиаинданого и 1-тиохроманного 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 мавзуи «Синтез, таҳқиқи аминокетонҳои 2,3-дигидробензо[β]тиофенӣ ва 1-тиохроманӣ», барои дарёфти дараҷаи илмӣ номзади илмҳои химия аз рӯи ихтисоси 02.00.03 – Химияи органикӣ

Мубрами мавзу таҳқиқот: Дар саноати нафт миқдори зиёди нафтҳои сулфурнок ва баландсулфур(НБ) мавҷуд аст, ки яке аз ашёи хоми табиӣ 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 нафт мусоидат мекунад.

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

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

Мақсади таҳқиқот: Синтез ва омӯзиши хусусиятҳои химиявӣ ва биологии 2,3-дигидробензо[β]тиофен ва 1-тиохроманҳо дар бар мегирад.

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

Навгонии 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 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-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 сулфо кислотаҳои нафти ва намакҳои онҳо бо роҳи гидролизи минбаъдаи ҳосилаҳои сулфонии концентрати пайвастаҳои сулфурароматии нафти ҳосил карда шудаанд. Дар ин асос 1,1-диоксидҳои атсетилкарбинолҳосилаҳо, аминокетонҳо ва аминоспиртҳои нафти синтез шудаанд.

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

Каливожаҳо: 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]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 аминокетонов» 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 дигидробензоβтиофенов 1-тиохроманов.

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

Научная новизна исследование:

1. В процессе исследования были рассмотрены химические процессы, в которых задействованы бензотиофены, 1-тиаинданы и 1-тиохроманы в сочетании с первичными спиртами и карбоновыми кислотами.

2. Определены наилучшие условия для проведения реакций алкилирования и ацилирования. Кроме того, были установлены факторы, которые влияют на направление замещения. В результате были синтезированы алкилбензо[β]тиофены и их производные, имеющие в своей структуре длинные углеводородные фрагменты.

3. В рамках исследования впервые было проведено ацилирование 2,5-диалкил-, 3-арил-1-тиаинданы и 3-арил-1-тиаинден с использованием избыточного количества ацилирующего агента и катализатора. В результате реакции дегидрирования и отщепления арильной группы были получены диацилпроизводные 1-тиаиндены из диалкил- и 3-арил-1-тиаинденов. А из 3-арилтиаиндена было получено его диацилпроизводное.

4. Были созданы методы получения 3-арил-1-тиаинданы и его сульфонов путём арилирования 1-тиаинден сульфона. Были созданы технологии для целенаправленного синтеза различных производных, таких как алкил-, ацилпроизводные, S-дибромиды и α-бромкетоны, β-дикетоны, карбинолы, α- и β-аминокетоны. Кроме того, были разработаны методы получения их сульфонов. Эти вещества демонстрируют полезные характеристики.

5. В процессе исследования было проведено, как ацилпроизводные бицикла 1-тиаинданы и 1-тиохромана реагируют с бромом. Выяснилось, что направление реакции зависит от того, какой растворитель используется, а также от длины углеводородной цепи в ацильной группе. С помощью синтезированных S-бромпроизводных ацетил-1-тиаинданы и 1-тиохроманов были получены труднодоступные сульфоксиды.

6. В ходе исследования были обнаружены сульфокислоты, которые присутствуют в составе нефти, а также их соли. Затем были проведены реакции, в результате которых сульфопроизводные ароматических соединений серы, содержащихся в нефти, были подвергнуты гидролизу. В результате были синтезированы соединения, представляющие собой производные 1,1-диоксидов нефти, ацетила, карбинола, а также аминокетоны и аминоспирты, полученные из сульфопроизводных.

7. В процессе исследования была обнаружена корреляция между характеристиками электронной оболочки атома серы в гетероцикле бициклического фрагмента β-пиперидино кетона и его способностью вызывать онемение тканей и предотвращать коррозию в кислой среде.

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 dihydrobenzo[β]thiophenes 1-thiochromanes.

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 organo-sulfur 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 reaction 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.