

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ
ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԴԵՂԱԳՈՐԾԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ
ԳԻՏԱՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԿԵՆՏՐՈՆ

ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ ՀՈՒՓՄԻՄԵ ՍԱՐԳՍԻ

**ՍՆԴԻԿԻ (II) ԱՑԵՏԱՏԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ԽՈՒՄԲ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՏՈՒՆ ԵՎ ՆՈՒՆ ԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ**

Բ.00.03 – «Օրգանական քիմիա» մասնագիտությամբ քիմիական
գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

Ս Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Ր

ԵՐԵՎԱՆ 2021

НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ОРГАНИЧЕСКОЙ И
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

ՆԵՐՏՍԻՅԱՆ ՐԻՍԻՄԵ ՏԱՐԳԻՍՈՎՆԱ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ПРОПАРГИЛЬНОЙ ГРУППОЙ
С СН- И NH-КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА РТУТИ (II)**

Ա Վ Տ Ր Ե Փ Ե Ր Ա Տ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 - "Органическая химия"

ԵՐԵՎԱՆ 2021

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլոգիական կենտրոնում

Գիտական ղեկավար՝

քիմ.գիտ.թեկնածու, դոցենտ

Ն.Գ.Հոբոսյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

քիմ. գիտ. դոկտոր

Մ.Ս.Սարգսյան

քիմ. գիտ. թեկնածու, դոցենտ

Վ.Ս.Հովսեփյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարան:

Ատենախոսության պաշտպանությունը կայանալու է 2021 թ. ապրիլի 16-ին ժամը 15⁰⁰-ին ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլոգիական կենտրոնում գործող ՀՀ ԲՈԿ-ի Քիմիայի ՕԻՈ մասնագիտական խորհրդի նիստում (0014, ք. Երևան, Ազատության պող. 26):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ ՕԴՔ ԳՏԿ գրադարանում: Սեղմագիրն առաքված է 2021թ. մարտի 5-ին:

Մասնագիտական խորհրդի
գիտական քարտուղար, ք.գ.թ., դոցենտ

Ն.Գ.Հոբոսյան

Тема диссертации утверждена в Научно-технологическом центре органической и фармацевтической химии НАН РА

Научный руководитель:

кандидат хим. наук, доцент

Н.Г.Обосян

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук

М.С.Саргсян

кандидат хим. наук, доцент

В.С.Овсебян

Ведущая организация: Национальный политехнический университет Армении. Защита диссертации состоится 16-го апреля 2021г. в 15⁰⁰ часов на заседании специализированного совета 010 ВАК РА по химии, действующего в Научно-технологическом центре органической и фармацевтической химии НАН РА (0014, г.Ереван, пр. Азатутян 26).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НТЦ ОФХ НАН РА.

Автореферат разослан 5-го марта 2021г.

Ученый секретарь
специализированного совета, к.х.н., доцент

Н.Г.Обосян

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Աշխատանքի արդիականությունը: Անցողիկ մետաղների աղերի առկայությամբ ընթացող չհագեցած համակարգերի նպատակային բազմաֆունկցիոնալացումն օրգանական քիմիայի զարգացող ուղղություններից է: Դա պայմանավորված է նրանով, որ որոշ անցողիկ մետաղների օրգանական ածանցյալները հեռանկարային կատալիզատորներ և ռեագենտներ են օրգանական սինթեզում: Այդ փոխազդեցություններն երբեմն ընթանում են ոչ դասական մեխանիզմով, յուրօրինակ քեմո-, ռեգիո- և ստերեոընտրողականությամբ՝ հեռանկարային դարձնելով գիտական հետազոտությունները և հնարավորություններ ընձեռելով տարաբնույթ սինթեզներ իրականացնելու համար: Մետաղօրգանական միացությունների կայունությունն ու ռեակցիոնունակությունը պայմանավորված է անցողիկ մետաղի բնույթով, իսկ սինթեզը մատչելի է այն դեպքում, երբ միջանկյալ մասնիկը ստացվում է համապատասխան աղերից և փոխարկումները կարելի է նպատակաուղղել:

Այդ առումով, անկասկած, հետաքրքրություն են ներկայացնում սնդիկի (II) աղերի առկայությամբ ընթացող չհագեցած համակարգերի փոխարկումները և դրանց հիման վրա իրականացված բնական արժեքավոր միացությունների, այդ թվում ցածրամոլեկուլային կենսակարգավորիչների նպատակային սինթեզները, որոնց մշակման գործում մեծ ավանդ ունի ՀՀ ԳԱԱ ՕԴՔ ԳՏԿ ՕՔԻ չհագեցած միացությունների լաբորատորիան: Մերկուրացման ռեակցիաներն ունեն նաև տեսական նշանակություն, քանի որ մոդելային օրինակներ են նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիաների ընթացքի պարզաբանման համար: Գիտական աղբյուրների վերլուծությամբ պարզվել է, որ աշխատանքների այս շարքում բացակայում են սնդիկի (II) աղերի ներկայությամբ ընթացող որոշ տեղակալված պրոպարգիլային համակարգերի և տարաբնույթ նուկլեոֆիլների փոխազդեցությունները: Ատենախոսության արդիականությունը պայմանավորված է նաև պրոպարգիլային կառուցվածքով ամինների, ինչպես նաև ազոլների և թիոպիրիդինների մերկուրացման ռեակցիաների հիման վրա իրականացված փոխարկումների ոչ միայն տեսական, այլև գործնական նշանակությամբ՝ կապված ստացված որոշ միացությունների կենսաբանական ակտիվության և վնասատուներից մշակաբույսերի պաշտպանության էկոլոգիապես անվնաս միջոց հանդիսացող ֆերոմոնների սինթեզում կիրառելիության հետ: Ուստի ֆերոմոնների սինթեզի նոր մարտավարությունների մշակումը, դրանց ներդրումը, ինչպես նաև արտադրական և կիսաարտադրական պայմաններում իրականացված սինթեզների ռազմավարության կատարելագործումը ևս արդիական է՝ այլընտրանք հանդիսանալով վնասատուների դեմ պայքարի էկոլոգիապես խիստ վտանգավոր քիմիական մեթոդին:

Աշխատանքի նպատակը: Պրոպարգիլային կառուցվածքով ամինների և հետերոցիկլային որոշ համակարգերի տարաբնույթ նուկլեոֆիլներով

մերկուրացման-դեմերկուրացման առանձնահատկությունների ուսումնասիրությունը, ստացված արդյունքների կիրառումը չհագեցած համակարգերի ֆունկցիոնալացման գործընթացում և կենսաբանական ակտիվությամբ օժտված նյութերի սինթեզում, ինչպես նաև համաչափ մերկուրոմիացությունների առաջացման օրինաչափությունների պարզաբանումը:

Գիտական նորույթը:

• Տույց է տրվել, որ պրոպարգիլային ամինների փոխազդեցությունը CH-թթուների հետ սնդիկի(II) ացետատի ներկայությամբ ընթացել է ազոտպարունակող սուբստրատների եռակի կապի տեղակալված ածխածնային ատոմի ալկիլման ուղղությամբ: Կախված CH-թթվի բնույթից և վերականգնման պայմաններից, սինթեզվել են որոշակի կառուցվածքով մերկուրացման և դեմերկուրացման արգասիքներ:

• Պարզվել է, որ ծայրային ացետիլենային խումբ պարունակող ազոլների և թիոպիրիդինների փոխազդեցությունը ացետիլացետոնի հետ՝ սնդիկի(II) ացետատի ներկայությամբ և ստացված միջանկյալ միացությունների դեմերկուրացումը նատրիումի բորհիդրիդով, հանգեցրել է միայն ծայրային կրկնակի կապով ածանցյալների առաջացմանը:

• Պիրիդինթիոնների պրոպարգիլբոմիդով S-ալկիլացման արդյունքում ստացված համակցված թիոպիրիդինների առաջին անգամ իրականացված սովորմերկուրացման ռեակցիայի արգասիքների շարքում արձանագրվել են կենսաբանական ակտիվություն ցուցաբերող միացություններ:

Գործնական արժեքը: Սնդիկի(II) ացետատի ներկայությամբ իրականացված պրոպարգիլային համակարգերի փոխազդեցությունը C-նուկլեոֆիլների հետ ներկայացնում է գործնական արժեք, քանի որ հնարավորություն է ընձեռում ստանալ օրգանական սինթեզում կիրառվող նպատակային կառուցվածքով ամինոկետոններ, ամինոէսթերներ, քսանտեններ, դիկարբոնիլային, ենոլային, ցիկլոպենտադիենային և դիենային ածանցյալներ և քիսպրոպարգիլային մերկուրոմիացություններ:

Մշակվել է արևելյան պտղակերի սեռական ֆերոմոնի (*Grapholitha molesta*) սինտոն հանդիսացող (Z)-օկտ-4-ենիլացետատի ստացման նոր ուղի՝ մատչելի ելանյութի՝ տետրահիդրոֆուրֆուրիլսպիրտի հիման վրա: Մեթոդի էական առանձնահատկությունը նիկելի բորիդ կատալիզատորի առկայությամբ իրականացված օկտ-4-ին-1-ոլի *ghu*-հիդրումն է, (Z)-օկտ-4-են-1-ոլի ստացումը և հետագա ացիլումը:

Հրապարակումները: Ատենախոսության հիմնական բովանդակությունը ներկայացված է 12 գիտական հոդվածներում և 5 միջազգային գիտաժողովների նյութերում:

Աշխատանքի փորձարկումը: Ատենախոսության հիմնական դրույթները գեկուցվել են 5 միջազգային գիտաժողովներում. 5-th International Conference of Young Scientists «Chemistry Today-2016» Tbilisi, Georgia, VI научная

конференция Армянского химического общества (с международным участием) «Вызовы XXI века», 2019г., Ереван, V научная конференция Армянского химического общества (с международным участием) «Актуальные задачи фундаментальной и прикладной химии», 2017 г., Ереван, Международная научно-практическая конференция «Теоретические и практические аспекты развития современной науки». г.Кишинев, 2019г., Международная научно-практическая конференция, г.Пенза 2017г.

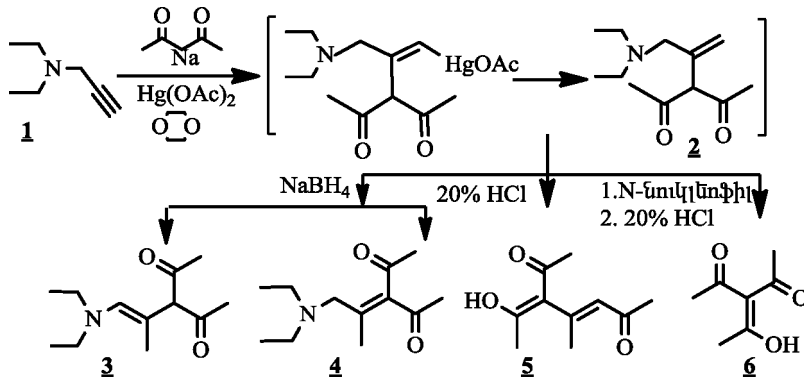
Աշխատանքի կառուցվածքը: Ատենախոսությունը կազմված է ներածությունից, երեք գլուխներից՝ գրական ակնարկ, արդյունքների քննարկում, փորձնական մաս, ինչպես նաև եզրակացություններից և 122 անուն գրականության ցանկից: Ատենախոսության ծավալը համակարգչային շարվածքի 113 էջ է, ընդգրկված են 5 նկար և 2 աղյուսակ:

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

1.СН- ԹԹՈՒՆԵՐՈՎ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԵՐԿՈՒՐԱՑՄԱՆ ԴԵՄԵՐԿՈՒՐԱՑՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

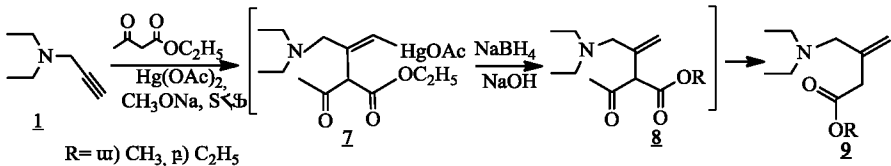
ա) *N,N*-դիէթիլպրոպարգիլամինի փոխազդեցությունը *ացետիլացետոնի*, *ացետոքացախաթթվական էսթերի* և *դիմեդոնի* հետ

Ուսումնասիրվել է *ացետիլացետոնի* և *դիէթիլպրոպարգիլ ամինի* (I) փոխազդեցությունը սնդիկի (II) *ացետատի* ներկայությամբ:



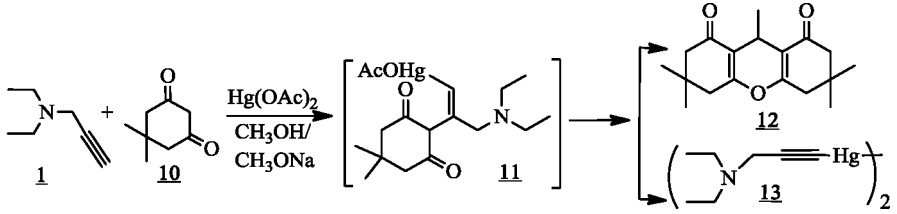
Նատրիումի *ացետիլացետոնատի* և *դիէթիլպրոպարգիլամինի* (I) փոխազդեցությունը դիօքսանում կամ ԴՄՍՕ-ում, սնդիկի (II) *ացետատի* ներկայությամբ իրականացնելը և միջանկյալ փուլում առաջացող

սնդիկորգանական միացության 2 նատրիումի բորհիդրիդով վերականգնումը, հանգեցնում է չհագեցած պենտեն-2,4-դիոնների **3** և **4** խառնուրդի առաջացմանը՝ 17/83 (%) հարաբերակցությամբ (համաձայն ՄՄՌ-¹H սպեկտրալ տվյալների): Ի տարբերություն վերը նշվածի, ռեակցիոն խառնուրդը 20%-անոց աղաթթվով մշակելիս ըստ ՄՄՌ-¹H և ¹³C տվյալների ստացվում է 5-(1-հիդրօքսիէթիլդեն)-4-մեթիլիտպո-3-են-2,6-դիոնը (**5**): Միջանկյալ սնդիկորգանական միացության մշակումը տարբեր N-նուկլեոֆիլներով և հետագա դեմերկուրացումը 20%-անոց աղաթթվով՝ անկախ ավելացվող ամինի բնույթից (դիէթիլամին, մորֆոլին, կոլամին, էթիլենդիամին), հանգեցնում է 3-(1-հիդրօքսիէթիլդեն) պենտան-2,4-դիոնի (**6**) առաջացմանը: Ենթադրվում է, որ միջանկյալ մերկուրոմիացության վերականգնման արդյունքում առաջացող **2** ածանցյալը կայունանում է՝ թերմոդինամիկորեն ավելի նախընտրելի **4** միացության առաջացմամբ: Անհրաժեշտ է նշել, որ նատրիումի ացետիլացետոնատի կրկնակի ավելցուկի կիրառումը նպաստում է 5-(1-հիդրօքսիէթիլդեն)-4-մեթիլիտպո-3-են-2,6-դիոնի (**5**) ելքի աճին: Հետաքրքիր արդյունքներ են գրանցվել ացետոքացախաթթվական էթերի նատրիումական աղի և N,N-դիէթիլպրոպ-2-ինիլ-1-ամինի փոխազդեցությունը S<S-ում սնդիկի (II) ացետատի ներկայությամբ իրականացնելիս և միջանկյալ սնդիկորգանական միացությունը **7** նատրիումի բորհիդրիդի հիմնային լուծույթով դեմերկուրացնելիս: Ռեակցիոն խառնուրդում հայտնաբերվել են միջանկյալ **8** միացության հիմնային ճեղքման արգասիքներ մեթիլ- և էթիլ- 3-(դիէթիլ-ամինոմեթիլ)բուֆ-3-ենոատները՝ **9ա** և **9բ** 50/50 հարաբերակցությամբ:



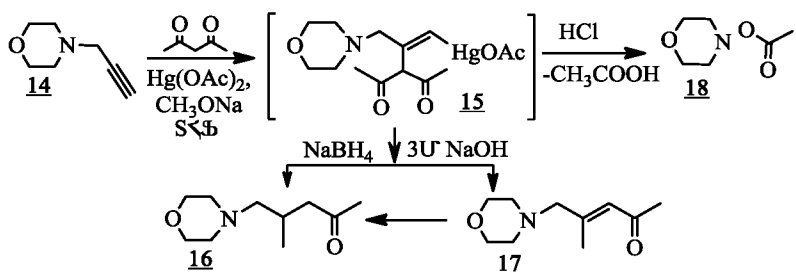
Անսպասելի արդյունքներ գրացվեցին N,N-դիէթիլպրոպ-2-ինիլ-1-ամինի (**1**) և դիմեդոնի նատրիումական աղի (**10**) փոխազդեցությունը մեթանոլում կամ ԴՄՍՕ-ում սնդիկի (II) ացետատի ներկայությամբ իրականացնելիս: Ենթադրվում է, որ միջանկյալ սնդիկորգանական միացությունը **11** աղաթթվով վերականգնելիս ստացվում է 3,3,6,6,9-պենտամեթիլ-3,4,5,6,7,9-հեքսահիդրո-1H-քսանտեն-1,8-(2H)-դիոն (**12**): Քսանտենային արգասիքի առկայությունը կարելի է բացատրել նաև հետերոցիկլային միացություններ առաջացնելու դիմեդոնի առանձնահատկություններով և CH-թթվային ակտիվությամբ: Ռեակցիայի արգասիքներից է նաև բիս(3-դիէթիլամինոպրոպ-1-ինիլ) սնդիկը

(13), որի կառուցվածքը հաստատվել է ^1H , ^{13}C ՄՄՌ, ԻԿ սպեկտրալ և ռենտգենկառուցվածքային հետազոտություններով:



բ) պրոպարգիլմորֆոլինի փոխազդեցությունը ացետիլացետոնի, ացետոքացախաթթվական էսթերի և դիմեդոնի հետ

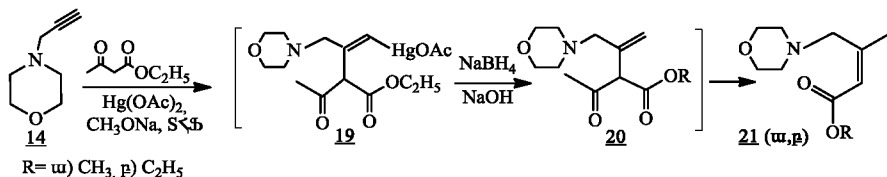
Հետազոտությունները շարունակվել են որպես ազոտ պարունակող պրոպարգիլային սուբստրատ ընտրելով 4-(պրոպ-2-ինիլ)մորֆոլինը (14) և ուսումնասիրվել են դրա փոխազդեցությունները ացետիլացետոնի և ացետոքացախաթթվական էսթերի հետ: Եթե նատրիումի ացետիլացետոնատը ստանալ նատրիումի մեթիլատից մեթանոլում քառահիդրոֆորանի միջավայրում և միջանկյալ միացությունը 15 վերականգնել 3Մ NaOH-ում լուծված նատրիումի բորիհիդրիդով, ապա կստացվի 4-մեթիլ-5-մորֆոլինոպենտան-2-ոնի (16) և 4-մեթիլ-5-մորֆոլինոպենտ-3-են-2-ոնի (17) խառնուրդ:



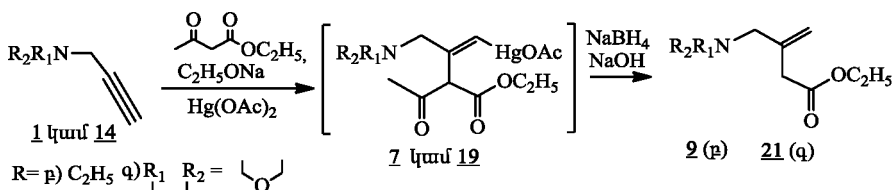
Ի տարբերություն վերը նշվածի, 15 միջանկյալ միացության 15%-անոց աղաթթվով դեմերկուրացման հետևանքով ընթանում է թթվային ճեղքում՝ մորֆոլիլացետատի (18) և քացախաթթվի առաջացմամբ: Ակտիվացված կրկնակի կապ պարունակող չհագեցած 17 ամինոկետոնը նատրիումի բորիհիդրիդի ավելցուկի պայմաններում վերականգնվում է, առաջացնելով հագեցած ամինոկետոն 16: Նշենք, որ որպես լուծիչ ԴՄՍՕ օգտագործելիս ստացվում է խեժանման զանգվածի և 14 ելանյութի խառնուրդ:

Ացետոքացախաթթվական էսթերի նատրիումական աղի և պրոպարգիլմորֆոլինի փոխազդեցությունը S2S5-ում սնդիկի (II) ացետատի ներկայությամբ իրականացնելիս և միջանկյալ սնդիկօրգանական միացությունը

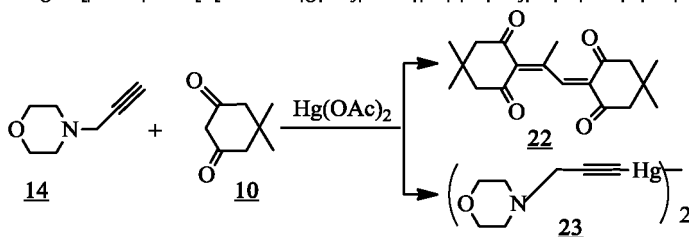
19 նատրիումի բորհիդրիդի հիմնային լուծույթով դեմերկուրացնելիս ռեակցիոն խառնուրդում հայտնաբերվել են **20** միջանկյալ միացության հիմային ճեղքման **21բ** և **21ա** արգասիքները՝ 17/83 հարաբերությամբ:



Վերաէութերացումից խուսափելու նպատակով **1** և **14** սուբստրատների մերկուրացումը իրականացվել է SCS-ում նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ: Նատրիումի բորհիդրիդի հիմնային լուծույթով դեմերկուրացումից հետո հաջողվել է առանձնացնել միայն ամինոէութերների ծայրային կրկնակի կապով ածանցյալներ՝ **9բ** և **21գ**:



Պրոպարգիլմորֆոլինի (**14**) և դիմեդոնի նատրիումական աղի (**10**) փոխազդեցությունը մեթանոլում սնդիկի (II) ացետատի ներկայությամբ իրականացնելիս նկատվել է ռեակցիայի ռեգիոքիմիայի կտրուկ փոփոխություն:

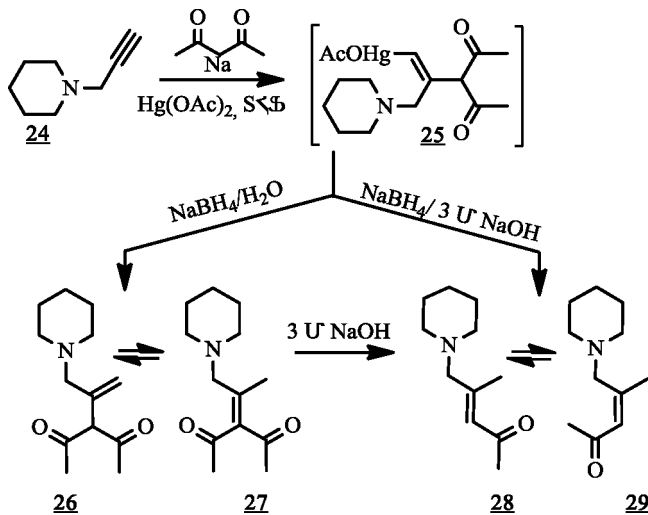


Ի տարբերություն ԴՄՍՕ-ում իրականացրած նույն փոխազդեցությանը, **23** բիս-մերկուրածանցյալի հետ մեկտեղ հաջողվեց ստանալ 2,2'-(պրոպան-1,2-դիիլիդեն)բիս (5,5-դիմեթիլցիկլոհեքսան)-1,3-դիոնը (**22**): Այդ միացությունում զուգորդված դիենային խմբավորման առկայության մասին են վկայում 1658 սմ⁻¹ և 1622սմ⁻¹ մարգերում ԻԿ սպեկտրում գրանցված կլանումները և ¹H ՄՄԴ

սպեկտրում 4.29 մ.մ. գրանցված վինիլային պրոտոնին համապատասխանող քիմիական շեղումը: Ինչպես և դիէթիլպրոպարգիլամինի (1) դեպքում ռեակցիոն խառնուրդից հաջողվել է առանձնացնել նաև բիս(3-մորֆոլինապրոպ-1-ինիլ) սնդիկ (23):

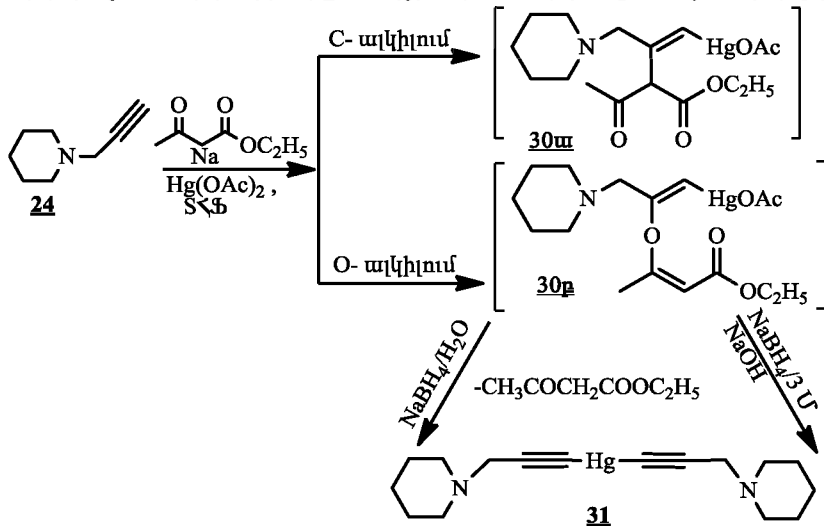
գ) 1-(պրոպ-2-ինիլ) պիպերդինի (24) փոխազդեցությունը ացետիլացետոնի և ացետոքացախաթթվական էսթերի հետ

Ացետիլացետոնի նատրիումական աղի մերկուրացումը պրոպարգիլ պիպերդինիով S<S-ում և մերկուրինտերմեդիատի 25 հետագա դեմերկուրացումը նատրիումի բորիդիդի ջրային լուծույթով իրականացնելիս առաջանում է գծային ռեգիոիզոմերների՝ 3-(3-(պիպերդին-1-իլ)պրոպ-1-են-2-իլ)պենտան-2,4-դիոնի (26) և 3-(1-(պիպերդին-1-իլ)պրոպան-2-իլիդեն)պենտան-2,4-դիոնի (27) խառնուրդ: Միջանկյալ սնդիկորգանական միացությունը NaBH₄/3U NaOH համակարգի կիրառմամբ վերականգնելիս ռեակցիայի ընթանալու ուղղությունը փոխվում է և դեմերկուրացմանը զուգընթաց տեղի է ունենում 25 ինտերմեդիատի հիմնային ճեղքում, որի արդյունքում ստացվում է 28 և 29 (E) և (Z)-4-մեթիլ-5-(պիպերդին-1-իլ)պենտ-3-են-2-ոնների խառնուրդ: 3-(3-(Պիպերդին-1-իլ)պրոպ-1-են-2-իլ)պենտան-2,4-դիոնի (26) և 3-(1-(պիպերդին-1-իլ)պրոպան-2-իլիդեն) պենտան-2,4-դիոնի (27) NaOH 3U լուծույթով հիմնային ճեղքումը իրականացնելիս 50:50 հարաբերությամբ ստացվում է 28 և 29 (E) և (Z)-4-մեթիլ-5-(պիպերդին-1-իլ)պենտ-3-են-2-ոնների խառնուրդ:



Իրականացվել է նաև 1-(պրոպ-2-ինիլ) պիպերդինի (24) փոխազդեցությունը ացետոքացախաթթվային էսթերի նատրիումական աղի հետ

ՏՀՖ-ում՝ սնդիկի ացետատի առկայությամբ: Նշենք, որ **30ա** իներմեդիատի դեմերկուրացման արգասիքները ռեակցիոն խառնուրդում չեն հայտնաբերվել:



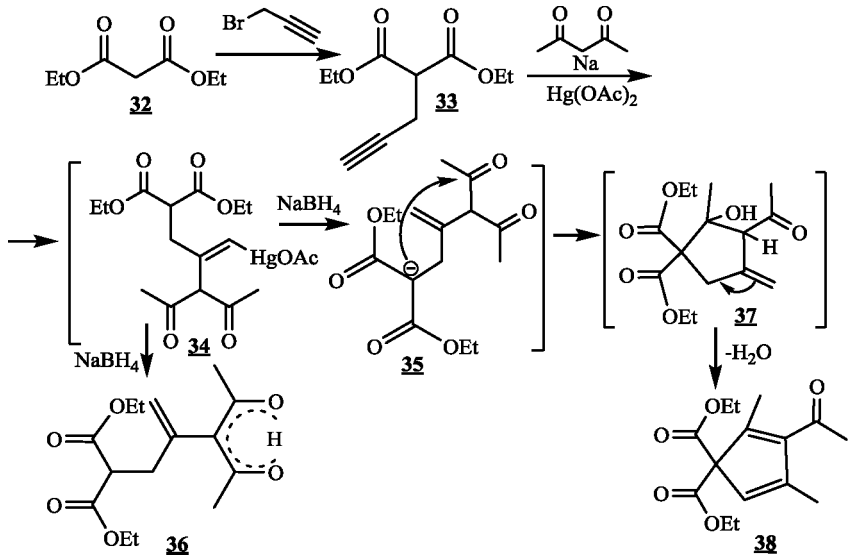
Միջանկյալ սնդիկօրգանական միացության **30բ** դեմերկուրացումն ինչպես նատրիումի բորհիդրիդ/ջուր, այնպես էլ նատրիումի բորհիդրիդ/3U NaOH համակարգերով իրականացնելիս՝ O-ալկիլման արդյունքում առաջանում է բիս(3-(պիպերիդին-1-իլ)պրոպ-1-ինիլ) սնդիկ (**31**):

Հետազոտվել է նաև լուծիչի բնույթի ազդեցությունը փոխարկումների ռեգիոսելեկտիվության վրա: Ացետիլացետոնով 1-(պրոպ-2-ինիլ)պիպերիդինի սոլվոմերկուրացումը ՏՀՖ-ում, 1,4-դիօքսանում և ԴՄՍՕ-ում իրականացնելիս պարզվել է, որ միայն ՏՀՖ-ում է ռեակցիան ընթանում 52% ելքով, իսկ 1,4-դիօքսանում և ԴՄՍՕ-ում դիտվում է չպարզաբանված խառնուրդների զգալի քանակների առաջացում: Որպես CH-թթու ացետոքացախաթթվական էսթերը կիրառելիս լուծիչի բնույթից անկախ ստացվում է **31** բիս-մերկուրածանցյալը: Ինչպես և ացետիլացետոնի օգտագործման օրինակում, վերջնանյութի առավելագույն ելքը՝ 73%, արձանագրվել է փոխազդեցությունը ՏՀՖ-ում իրականացնելիս:

2. C- ԵՎ N-ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼՆԵՐՈՎ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼՄԱԼՈՆԱՏԻ ՄԵՐԿՈՒՐԱՑՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

ա) գծային և ցիկլոպենտադիենիլային ածանցյալների ստացում՝ դիէթիլ 2-(պրոպ-2-ինիլ) մալոնատի և ացեթիլացետոնի փոխազդեցությամբ

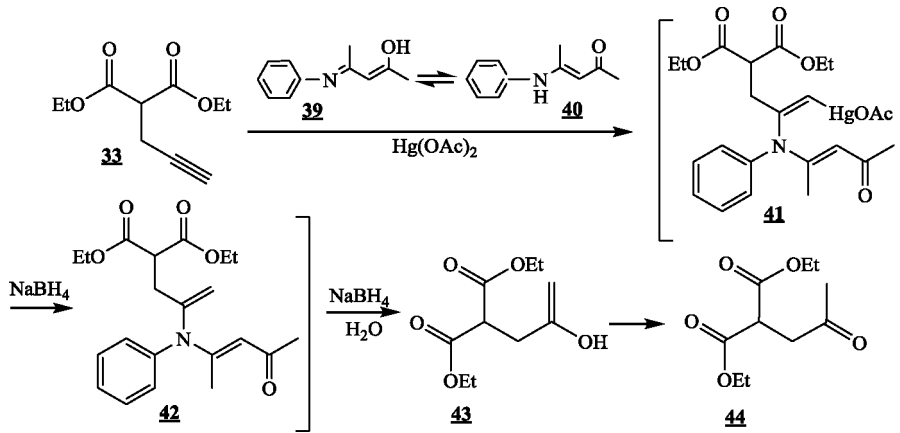
Մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի (32) պրոպարգիլբրոմիդով ակիլման արդյունքում առաջացած դիէթիլ 2-(պրոպ-2-ինիլ)մալոնատի (33) փոխազդեցությունը նատրիումի ացետիլացետոնատի հետ սնդիկի (II) ացետատի առկայությամբ դիօքսանում՝ հանգեցնում է միջանկյալ 34 և 35 միացությունների ստացմանը: Դրանց դեմերկուրացումից առաջանում է դիէթիլ-3-ացետիլ-2,4-դիմեթիլցիկլոպենտա-2,4-դիեն-1,1-դիկարբոքսիլատի (38) և դիէթիլ 2-(3-ացետիլ-4-հիդրօքսի-2-մեթիլպենտ-3-ենիլ) մալոնատի (36) խառնուրդ: Ցիկլոպենտադիենիլային ածանցյալի 38 առաջացումը կարելի է բացատրել մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի նուկլեոֆիլային կենտրոնի և ացետիլացետոնային բաղադրիչի կարբոնիլային ածխածնի ատոմի փոխազդեցությամբ: Արդյունքում ընթանում է ցիկլացում, որն ուղեկցվում է դեհիդրատացմամբ, կրկնակի կապի պրոտոտրոպ տեղաշարժով և թերմոդինամիկորեն կայուն դիմեթիլցիկլոպենտադիենային ածանցյալի առաջացմամբ:



Ռեակցիոն խառնուրդն ենթարկվել է աշտարակային քրոմատագրման, բաժանվել և նույնականացվել են զծային 36 և ցիկլոպենտադիենիլային 38 ածանցյալները: 36 միացության ենդային կառուցվածքի ապացույցն է ¹H ՄՄՌ սպեկտրում 16.59 մ.մ. արձանագրված հիդրօքսիլային խմբի պրոտոնների քիմիական տեղաշարժը:

բ) ացեդիլացետոնի և անիլինի հիման վրա սրացված Շիֆի հիմքի փոխազդեցությունը 2-(պրոպ-2-ինիլ) մալոնատի հետ

Հետազոտվել է 2-(պրոպ-2-ինիլ)մալոնատի փոխազդեցության հնարավորությունը ագետիլացետոնի և անիլինի հիման վրա ստացված Շիֆի հիմքի **39** և դրա տաուտոմերի **40** ներկայությամբ: Ներկայացված իմին/ենամին համակարգում բաղադրիչների հարաբերությունը ըստ ¹H ՄՄՌ սպեկտրի տվյալների կազմում է 50:50: Հավանաբար ընթանում է **41** և **42** ինտերմեդիատների առաջացում, ապա հիդրոլիզի արդյունքում ստացվում է ենոլ **43**, որը ռեակցիայի պայմաններում կայունանում է՝ **44** կետոն առաջացնելով: Ներկայացված սխեմայի անուղղակի ապացույցն այն է, որ սնդիկի (II) ագետատի առկայությամբ իրականացված անմիջական հիդրատացման (առանց ամինի մասնակցության) ընթացքում խառնուրդում հայտնաբերվել էր միայն ելանյութը:

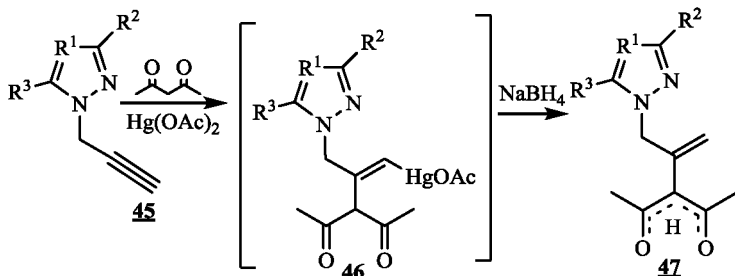


3. ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՄԵՐԿՈՒՐԱՑՄԱՆ ԱՌԱՆՁԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

ա) *N*-տեղակալված պիրազոլինների և փրիազոլինների սրացում՝ մերկուրացման հիման վրա

Ուսումնասիրվել է նաև հետերոցիկլային համակարգերի մերկուրացումը, որպես պրոպարգիլային կառուցվածքի ամինային սուբստրատներ կիրառելով պիրազոլինների **45ա** և **բ** և տրիազոլինների **45գ** ածանցյալները, որոնք ցուցաբերում են վառ արտահայտված կենսաբանական ակտիվություն և կիրառվում պոլիզուգորդված բարձրամոլեկուլային միացությունների ստացման համար: Պարզվել է, որ *N*-տեղակալված հետերոցիկլային միացությունների **45** փոխազդեցությունը դիօքսանում ագետիլացետոնի նատրիումական աղի հետ սնդիկի (II) ագետատի ներկայությամբ և **46** մերկուրոինտերմեդիատները

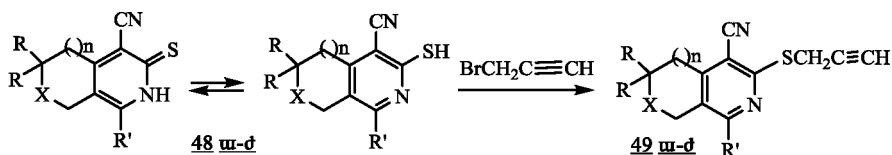
Նատրիումի բորհիդրիդով դեմերկուրացնելիս ստացվում են միայն ենուլային հետերոցիկլային միացություններ **47**, որոնց կառուցվածքի ապացույցն են ¹H ՄՄՌ սպեկտրում արձանագրված 16.59 մ.մ. երևակված հիդրոքսիլային խմբի պրոտոնների քիմիական շեղումները:



ա) R¹=C, R²=R³=Me, բ) R¹=C, R²=R³=H, գ) R¹=N, R²=H, R³=NO₂

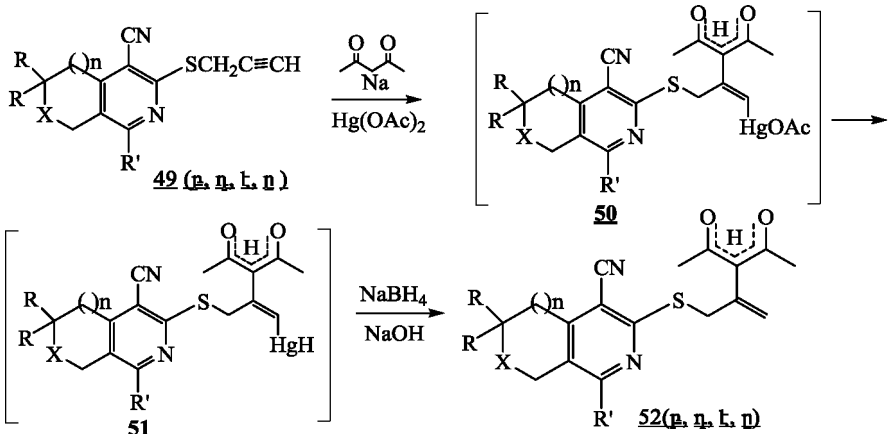
բ) համակցված թիուպիրիդինների սինթեզը և փոխազդեցությունը ացետիլացետոնի հետ սնդիկի (II) ացետատի առկայությամբ

Հետերոցիկլային համակարգերի մերկուրացման շրջանակները ընդլայնվեցին պիրիդին/թիուպիրիդին/թիուպիրիդին **48ա-զ** ածանցյալների հիման վրա ստացված տերմինալային թիուացետիլենային միացությունների **49ա-զ** և CH-թթուների փոխազդեցությունը սնդիկի (II) ացետատի ներկայությամբ ուսումնասիրելիս: Մոդելային **49ա-զ** արգասիքները սինթեզվել են **48ա-զ** միացություններից պրոպարգիլբրոմիդով S-ակիլման արդյունքում:



(ա) X=O, R=CH₃, n=1, R'=մորֆոլին; (բ) X=O, R=CH₃, n=1, R'=պիպերիդին; (գ) X=O, R=CH₃, n=1, R'=պիպերազին; (դ) X=O, R=CH₃, n=1, R'=պիրոլիդին; (ե) X=CH₂, R=H, n=1, R'=մորֆոլին; (զ) X=CH₂, R=H, n=1, R'=պիպերիդին; (է) X=CH₂, R=H, n=1, R'=պիրոլիդին; (զ) X=CH₂, R=H, n=0, R'=մորֆոլին; (թ) X=CH₂, R=H, n=0, R'=պիպերիդին; (ծ) X=CH₂, R=H, n=0, R'=պիրոլիդին

Ացետիլացետոնի նատրիումական աղի փոխազդեցությունը **49 բ,գ,է,ը** թիուպիրիդինների հետ SCF_3-ում սնդիկի (II) ացետատի ներկայությամբ անցկացնելիս և **50**, **51** միջանկյալ մերկուրաածանցյալները նատրիումի բորհիդրիդի հիմնային լուծույթով վերականգնելիս ստացվում են միայն ենուլային **52 բ,գ,է,ը** միացությունները, որոնց շարքում առկա են կենսաբանական ակտիվություն ցուցաբերող նյութեր:



(p) X=O, R=CH₃, n=1, R'=պիպերիլին, (q) X=O, R=CH₃, n=1, R'=պիրոլիլին,
 (t) X=CH₂, R=H, n=1, R'=պիրոլիլին, (n) X=CH₂, R=H, n=0, R'=մորֆոլին:

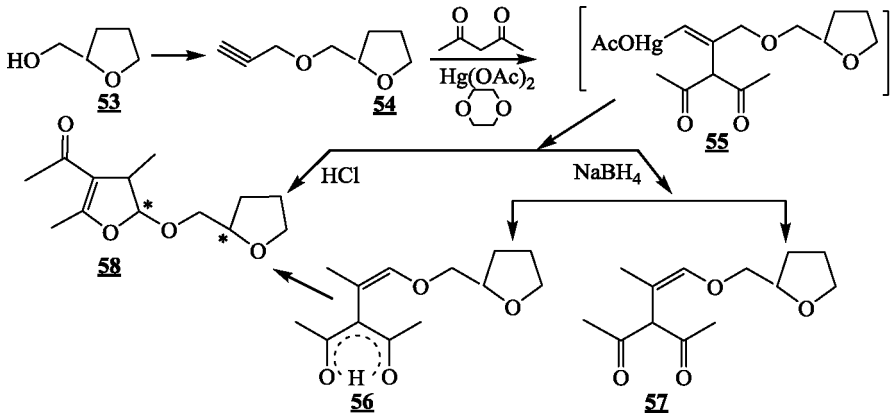
4. ՓՈՒՍԱՐԿՈՒՄՆԵՐ ՏԵՏՐԱՀԻՐՈՖՈՐՖՈՐԻԼ ՍՊԻՐՏԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

ա) փոխարահիդրիֆորֆորիլպրոպարգիլային եթերի փոխազդեցությունը ացետիլացետոնի հետ՝ սնդիկի (II) ացետալի առկայությամբ

Շարունակելով հետազոտությունները պրոպարգիլային համակարգերի մերկուրացման-դեմերկուրացման ռեակցիաների բնագավառում, փորձարկել ենք տետրահիդրոֆորֆորիլ սպիրտից (53) ստացված պրոպարգիլային եթերը (54): Պարզվել է, որ տետրահիդրոֆորֆորիլպրոպարգիլային եթերի (54) և ացետիլացետոնի նատրիումական աղի փոխազդեցությունը սնդիկի (II) ացետալի ներկայությամբ դիօքսանում իրականացնելիս և նատրիումի բորհիդրիդով 55 միջանկյալ միացությունը դեմերկուրացնելիս ստացվում է (1-((տետրահիդրոֆորան-2-իլ)մետօքսի)պրոպ-1-են-2-իլ)-4-հիդրօքսիպենտ-3-են-2-ոնի (56) և 3-(1-((տետրահիդրո-ֆորան-2-իլ)մետօքսի)պրոպ-1-են-2-իլ)-պենտան-2,4-դիոնի (57) տաուտոմերների խառնուրդ: Այդ խառնուրդի տաքացման ժամանակ դիտվում է հավասարակշռության տեղաշարժ դեպի դիկարբոնիլային իզոմերի կողմը, ինչը ապացուցված է ԳՀՔ տվյալներով: 56 և 57 նյութերի խառնուրդը 20% աղաթթվով դեմերկուրացնելիս պարզվել է, որ փոխազդեցության արդյունքում ստացվում է 4,5-դիհիդրոֆորֆորիլային ածանցյալի դիաստերեոմերների զույգ ներառող խառնուրդ 58:

Հավանաբար, աղաթթվով վերականգնման ժամանակ առաջանում է ենոլային կառուցվածքով 56 ածանցյալը, որը կայունանում է՝ առաջացնելով 1-(5-

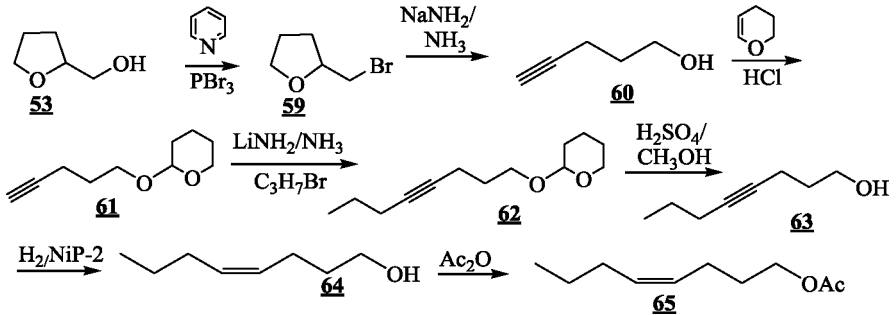
((տետրահիդրոֆուրան-2-իլ)մեթօքսի)-4,5-դիհիդրո-2,4-դիմեթիլ ֆուրան-3-իլ էթանոնի **58** զույգ դիաստերեոմերների խառնուրդ 1/1 հարաբերությամբ:



բ) տետրահիդրոֆուրոֆուրիլսպիրոլը որպես ելանյութ արևելյան պտղակերի ֆերոմոնի C8 բաղադրիչի սինթեզն իրականացնելիս

ՀՀ տարածքում լայն տարածում ունեցող և պտղատու այգիներին զգալի վնաս հասցնող արևելյան պտղակերի (*Grapholita molesta*) սեռական ֆերոմոնի հիմնական ակտիվ բաղադրամասերն են *ghu-* և *տրանս-դողեց-8-* ենիլացետատները, որոնց սինթեզում լայնորեն կիրառվում է C8+C4 ուրվագրով մարտավարությունը: Հաշվի առնելով էկոլոգիական անբարենպաստ իրավիճակը, նպատակահարմար գտանք առաջարկել C8-բաղադրամաս հանդիսացող (*Z*)-օկտ-4-ենիլացետատի ստացման նոր ճանապարհ՝ տետրահիդրոֆուրոֆուրիլսպիրոլի (**53**) հիման վրա: Ֆոսֆորի (III) բրոմիդի ներկայությամբ տետրահիդրոֆուրոֆուրիլսպիրոլից (**53**) ստացված տետրահիդրոֆուրոֆուրիլ բրոմիդը (**59**) փոխազդել է նատրիումի ամիդի հետ և ստացվել է պենտ-4-ին-1-ոլը (**60**), որի սպիրտային խումբը պաշտպանվել է տետրահիդրոպիրանիլային խմբով **61**: Վերջինս լիթիումի ամիդի ներկայությամբ փոխազդեցության մեջ է դրվել պրոպիլբրոմիդի հետ և ստացվել է տետրահիդրոպիրանիլային եթերը՝ 2-(օկտ-4-ինիլօքսի)տետրահիդրո-2H-պիրանը (**62**): Պաշտպանիչ խումբը հեռացվել է՝ հանգեցնելով օկտ-4-ին-1-ոլի (**63**) ստացմանը, որի կառուցվածքը հաստատվել է ԻԿ-, ՄՄՌ-¹H և ¹³C սպեկտրալ տվյալների հիման վրա: ԻԿ-սպեկտրում գրանցվել են երկտեղակալված եռակի կապի 2220 սմ⁻¹ և հիդրօքսիլ խմբի 3300-3500 սմ⁻¹ բնութագրական կլանումները: ՄՄՌ-¹H սպեկտրում առկա են եռակի կապի հարևանությամբ գտնվող մեթիլենային խմբերին համապատասխանող ազդանշանները, որոնք երևակվում են մուլտիպլետի տեսքով՝ 2.10-2.19 մ.մ.:

Հաջորդ փուլում իրականացվել է օկտ-4-ին-1-ոլի հիդրում մուլեկուլային ջրածնով, որպես կատալիզատոր կիրառելով «P-2 նիկելը»: Արդյունքում հաջողվել է ստանալ (Z)-օկտ-4-են-1-ոլ (**63**, 79%), որը ենթարկվել է աշտարակային քրոմատագրման և վերջին փուլում 82% ելքով ացիլացվել մինչև նպատակային (Z)-դոդեց-8-ենիլացետատ:



Այսպիսով, իրականացվել է արևելյան պտղակերի (*Grapholita molesta*) սեռական ֆերոմոնի ակտիվ բաղադրիչի՝ (Z)-դոդեց-8-ենիլացետատի C8 կոմպոնենտի սինթեզ՝ նոր և մատչելի ճանապարհով:

ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Պարզաբանվել է սնդիկի(II) ացետատի ներկայությամբ ընթացող պրոպարգիլային ամինների և C-նուկլեոֆիլների փոխազդեցության ռեգիոքրմիան.

- N,N-դիէթիլպրոպ-2-ինիլ-1-ամինի և 4-(պրոպ-2-ինիլ)մորֆոլինի սուլֆոնեթիլացման-դեմեթիլացման ընթացքի ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ որպես C-նուկլեոֆիլ ացետիլացետոնի և ացետոքացախաթթվական էսթերի նատրիումական աղերը օգտագործելիս ստացվում են չհագեցած ամինոդիկետոններ, օքսիդիկետոններ և ամինուէսթերներ, ինչը բացատրվում է C-ակլիմամբ և վերականգնման բնույթով: Ի տարբերություն վերոնշյալ C-նուկլեոֆիլների, դիմեդոնի նատրիումական աղի փոխազդեցությունը դիէթիլպրոպարգիլամինի և պրոպարգիլմորֆոլինի հետ հանգեցնում է համապատասխանաբար քսանտենային և դիենային կառուցվածքով բիս-դիմեդոնային ածանցյալների, ինչպես նաև սնգիկօրգանական միացությունների ստացմանը, ինչը բացատրվում է դիմեդոնի կառուցվածքային առանձնահատկություններով:

- 1-(պրոպ-2-ինիլ) պիպերդինի CH-թթունեթով (ացետիլացետոնի և ացետոքացախաթթվային էսթերի նատրիումական աղեր) S<F-ում մեթիլացման և նատրիումի բորհիդրիդի ջրային և հիմնային լուծույթներում

իրականացված դեմերկուրացման ուսումնասիրությունից պարզվել է, որ փոխազդեցությունը հանգեցնում է տառտոմերային ամինոդիկետոնների և ամինոկետոնների խառնուրդների, ինչպես նաև բխ(3-(պիպերիդին-1-իլ)պրոպ-1-ինիլ) սնդիկի առաջացմանը:

2. C- և N-նուկլեոֆիլներով պրոպարգիլմալոնատի մերկուրացման-դեմերկուրացման առանձնահատկությունները ուսումնասիրելիս ապացուցվել է, որ

- ացետիլացետոնի նատրիումական աղի հետ փոխազդեցության արդյունքում ստացվում են դիէթիլ-2-(3-ացետիլ-4-հիդրօքսի-2-մեթիլպենտ-3-ենիլ)մալոնատ և դիէթիլ-3-ացետիլ-2,4-դիմեթիլցիկլոպենտա-2,4-դիեն-1,1-դիկարբօքսիլատ, որի գոյացումը բացատրվում է մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի նուկլեոֆիլային կենտրոնի և ացետիլացետոնային բաղադրիչի կարբոնիլային ածխածնի ատոմի փոխազդեցությամբ և թերմոդինամիկորեն կայուն օղակի առաջացմամբ

- ացետիլացետոնի և անիլինի հիման վրա ստացված ամին/ենամինային խառնուրդի հետ SCS-ում ընթացող ռեակցիան հանգեցնում է անուղղակի հիդրատացման արգասիքների առաջացմանը:

3. Առաջին անգամ իրականացվել է ծայրային ացետիլենային խումբ պարունակող որոշ ազոլների և համակցված թիոպիրիդինների փոխազդեցությունը ացետիլացետոնի հետ սնդիկի (II) ացետատի առկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ ստացվում են միայն ծայրային կրկնակի կապով ենոլներ, որոնց շարքում հայտնաբերվել են կենսաբանական ակտիվությամբ օժտված միացություններ:

4. Պարզվել է, որ տետրահիդրոֆոսֆորիլպրոպարգիլային էթերի փոխազդեցությունը ացետիլացետոնի հետ՝ սնդիկի (II) ացետատի առկայությամբ հանգեցնում է 4,5-դիհիդրոֆոսֆորիլային և տետրահիդրոֆուրանային ածանցյալների տառտոմերների խառնուրդի առաջացմանը:

5. Իրականացվել է արևելյան պտղակերի (*Grapholita molesta*) սեռական ֆերոմոնի ակտիվ բաղադրիչի՝ (Z)-դոդեց-8-ենիլացետատի C8 կոմպոնենտի սինթեզ՝ նոր և մատչելի ճանապարհով:

ԱՏԵՆԱԽՈՍՈՒԹՅԱՆ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆՆ ԱՐՏԱՑՈՒՎԱԾ Է ՀԵՏԵՎՅԱԼ ՀՐԱՊԱՐԱԿՈՒՄՆԵՐՈՒՄ

1. Обосян Н.Г., Баян К.В., Нерсиян Р.С., Галечян Л.М., Саргсян А.Б., Тамазян Р.А., Айвазян А.Г. Особенности взаимодействия димедона с аминами в присутствии ацетата ртути(II). *ЖОХ*, **2020**, т.90, вып.12, с. 1953–1957.

2. Мкртчян Д.А., Макарян Г.М., Гарибян О.А., Азизян М.Г., Нерсиян Р.С., Саргсян А.Б. Новый путь получения (Z)-окт-4-енилацетата–С8-компонента в синтезе (Z)-додец-8-енилацетата–полового феромона восточной плодовой орды (*Grapholita molesta*). *Хим.ж.Армении*, **2019**, т.72, №3, с. 356-361.

3. Обосян Н. Г., Бальян К. В., Нерсисян Р. С., Саргсян А. Б., Кобальян В. М., Дашян Ш.Ш., Назарян И.М., Пароникян Е. Г. Синтез новых конденсированных тиопиридинов и их взаимодействие с ацетилацетоном в присутствии ацетата ртути (II). *ЖОХ*, **2019**, т.89, вып.8, с.1195–1200.

4. Hobosyan N.G., Hovakimyan S.A., Balyan K.V., Nersisyan H.S, Sargsyan H.B., Chobanyan Zh.A. The use of tetrahydrofuran derivatives in the synthesis of components of sex pheromone of the Oriental fruit moth. *Proceedings of the YSU*, **2018**, v.52, №3, p.174-179.

5. Обосян Н.Г., Бальян К.В., Петросян А.Л., Саргсян А.Б., Чобанян Ж.А., Нерсисян Р.С. О меркурировании терминальной тройной связи замещенных азолов. *ЖОрХ*, **2018**, т.54, вып. 8, с.1253.

6. Hobosyan N.G., Balyan K.V., Nersisyan H.S., Chalechyan L.M., Hovakimyan S.A., Sargsyan H.B., Chobanyan Zh.A. On the interaction of propargyl malonate with nucleophiles in the presence of mercury (II) acetate. *Хим.ж.Армении*, **2018**, т.71, №4, с.609-613.

7. Обосян Н.Г., Бальян К.В., Петросян А.Л., Овакимян С.А., Чобанян Ж.А., Нерсисян Р.С. Алкилирование 1-(проп-2-инил)пиперидина СН-кислотами в присутствии ацетата ртути(II). *ЖОХ*, **2017**, т. 87, вып. 1, с. 33-36.

8. Ներսիսյան Հ.Ս. N-պրոպարգիլպիպերիդինի և C-նուկլեոֆիլների փոխազդեցության ռեգիոսելեկտիվությունը սնդիկի (II) ացետատի ներկայությամբ: Խ.Արժվյանի անվան ՀՊՄՀ-ի Գիտական տեղեկագիր. բնական գիտություններ: **2017**, № 1 (30), էջ 17-21:

9. Обосян Н.Г., Бальян К.В., Петросян А.Л., Нерсисян Р.С., Саргсян А.Б., Чобанян Ж.А. Реакции аминов в присутствии ацетата ртути (II). Некоторые успехи органической и фармацевтической химии. Сборник трудов. Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН РА, **2017**, вып. 3, с.177-185.

10. Обосян Н.Г., Бальян К.В., Нерсисян Р.С., Саркисян А.Б., Чобанян Ж.А. Взаимодействие азотсодержащих пропаргильных соединений с СН-кислотами в присутствии ацетата ртути(II). *ЖОХ*, **2016**, т.86, вып. 5, с. 746-751.

11. Բալյան Բ.Վ., Հակոբյան Վ.Վ., Մկրտչյան Դ.Ա., Ներսիսյան Հ.Ս., Սարգսյան Հ.Բ. Արևելյան պտղակերի ֆերոմոնի ստացման նոր ուղի: Խ.Արժվյանի անվան ՀՊՄՀ-ի Գիտական տեղեկագիր. բնական գիտություններ: **2015**, №2-3 (24-25), էջ 11-19:

12. Обосян Н.Г., Генджоян Л.М., Нерсисян Р.С., Акобян В.В., Бальян К.В., Чобанян Ж.А. Синтез диалкинилпроизводных ртути и непредельных замещенных дикетонов на основе пропаргильных соединений. Ученые записки Армянского государственного педагогического университета им. Х.Абовяна: естественные науки. **2014**, №1 (20), с.14-20.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ПРОПАРГИЛЬНОЙ ГРУППОЙ
С СН- И NH-КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА РТУТИ (II)**

Резюме

Исследованы особенности меркурирования-демеркурирования аминов пропаргильного строения и некоторых гетероциклических систем различными нуклеофилами. Обоснована региохимия реакции и выявлено, что взаимодействие замещенных пропаргиламинов с СН-кислотами в присутствии ацетата ртути (II) приводит к алкилированию замещенного углеродного атома тройной связи азотсодержащих субстратов.

Показано, что меркурирование-демеркурирование N,N-диэтилпроп-2-инил-1-амин и 4-(проп-2-инил)морфолина с применением в качестве С-нуклеофилов натриевых солей ацетилацетона и ацетоуксусного эфира приводит к образованию непредельных аминокетонов, оксидикетонов и аминоэфиров, что объясняется С-алкилированием и природой восстановителей. Выявлено, что при взаимодействии натриевой соли димедона с 4-(проп-2-инил)морфолином образуются бис-димедоновые диеновые производные и ртутьорганические соединения, а N,N-диэтилпроп-2-инил-1-амин реагирует с образованием ксантена и ртутьорганического соединения. Кристаллографические параметры полученных симметричных ртутьорганических соединений депонированы в формате CIF в Кембриджском центре кристаллографических данных.

При взаимодействии 1-(проп-2-инил)пиперидина с натриевой солью ацетилацетона в ТГФ в присутствии ацетата ртути (II) и восстановлении промежуточных ртутьорганических соединений водными раствором боргидрида натрия образуется смесь дикарбонильных региоизомеров линейного строения. Если же промежуточное ртутьсодержащее производное восстанавливать щелочным раствором боргидрида натрия, то наряду с демеркурированием протекает щелочное расщепление с получением смеси непредельных аминокетонов.

При меркурировании 1-(проп-2-инил)пиперидина натриевой солью ацетоуксусного эфира О-алкилирование превалирует над С-алкилированием и ртутьсодержащий интермедиат трансформируется в бис(3-(пиперидин-1-ил)проп-1-инил)ртуть. В пользу образования бис(3-(пиперидин-1-ил)проп-1-инил)ртути и отсутствия комплексообразования между ацетиленовым фрагментом и атомом ртути свидетельствуют также данные спектральных исследований в УФ и видимой области, в которой в хлороформе отсутствуют характерные максимумы поглощений.

Показано, что при взаимодействии диэтил 2-(проп-2-инил)малоната с ацетилацетонатом натрия в присутствии ацетата ртути(II) в диоксане с последующим демеркурированием промежуточных соединений боргидридом натрия образуется смесь диэтил-3-ацетил-2,4-диметилциклопента-2,4-диен-1,1-дикарбоксилата и диэтил 2-(3-ацетил-4-гидрокси-2-метилпент-3-енил)малоната. Образование циклопентаденильного производного можно объяснить взаимодействием нуклеофильного центра малонового эфира с карбонильным углеродным атомом ацетилацетонового фрагмента. В результате имеет место циклизация, сопровождающаяся дегидратацией и прототропной миграцией двойной связи с образованием циклопентаденильного производного. Смесь линейного и циклопентаденильного производных разделена на отдельные составляющие с помощью колоночной хроматографии.

При алкилировании диэтилового эфира 2-проп-2-инил малоновой кислоты равновесной системой, полученной конденсацией ацетилацетона и анилина, содержащей основание Шиффа и его таутомерную форму, не удалось выделить продукты N-алкилирования терминальной тройной связи. Показано, что реакция протекает через промежуточное образование непредельных аминов, которые в условиях демеркурирования гидролизуются до енола, стабилизирующегося в диэтил 2-(2-оксопропил)малонат.

Выявлены особенности меркурирования-демеркурирования некоторых гетероциклических систем. Оказалось, что при взаимодействии пропаргилзамещенных азолов с натриевой солью ацетилацетона в присутствии ацетата (II) ртути в диоксане образуются гетероциклические соединения енольного строения. Та же картина наблюдалась и при меркурировании конденсированных тиопиридинов с терминальной тройной связью, полученных S-алкилированием соответствующих пиридинтионовых субстратов. Среди пиридинтионов и тиопиридинов с терминальной тройной связью обнаружены соединения с выраженной биологической активностью.

Предложен новый путь получения (Z)-окт-4-ен-илацетата – C8-компонента в синтезе (Z)- додец-8-енилацетата – полового феромона восточной плодовой моли (*Grapholitha molesta*), осуществленный на основе тетрагидрофурфурилхлорида.

INTERACTION OF COMPOUNDS WITH THE PROPARGYL GROUP
WITH CH- AND NH-ACIDS IN THE PRESENCE OF MERCURY (II) ACETATE

Summary

The features of mercuration-demercuration of amines of propargyl structure and some heterocyclic systems by various nucleophiles have been investigated. The regiochemistry of the reaction was established and it was revealed that the interaction of substituted propargylamines with CH-acids in the presence of mercury (II) acetate leads to alkylation of the substituted carbon atom of triple bond of nitrogen-containing substrates.

It was shown that the mercuration- demercuration of N,N-diethylprop-2-ynyl-1-amine and 4-(prop-2-ynyl)morpholine using as C-nucleophiles of sodium salts of acetylacetone and acetoacetic ether leads to the formation of unsaturated aminodiketones, oxidiketones and aminoesters, which is explained by C-alkylation and the nature of reducing agents. It was revealed that bis-dimedone diene derivatives and organomercury compounds are formed during the interaction of sodium salt dimedone with 4-(prop-2-ynyl)morpholine, and N,N-diethylprop-2-ynyl-1-amine reacts with formation of xanthene and organic mercury compounds. Crystallographic parameters of the obtained symmetric organomercury compounds were saved in CIF format at Cambridge crystallographic data center.

During the interaction of 1-(prop-2-ynyl)piperidine with sodium salt of acetylacetone in THF in the presence of mercury (II) acetate and reduction of intermediate organomercury compounds with aqueous solutions of sodium borohydride, a mixture of dicarbonyl regioisomers linear structure is formed. If the intermediate mercury-containing derivative is reduced with an alkaline solution of sodium borohydride, then along with demercuration, alkaline cleavage proceeds, resulting in a mixture of unsaturated amino ketones. When 1-(prop-2-ynyl)piperidine is mercurized with sodium salt of acetoacetic ester, O-alkylation prevails over C-alkylation and mercury-containing intermediate transforms into bis (3-(piperidin-1-yl) prop-1-ynyl)mercury. In favor of formation of bis (3-(piperidin-1-yl)prop-1-ynyl) mercury and the absence of complexation between the acetylene fragment and the mercury atom, is also evidenced by the data of spectral studies in UV and visible region, in which in chloroform there are no characteristic maxima acquisitions.

It was shown that during the interaction of diethyl 2-(prop-2-ynyl)malonate with sodium acetylacetonate in the presence of mercury (II) acetate in dioxane with subsequent demercuration of intermediate compounds with borohydride sodium, a mixture of diethyl-3-acetyl-2,4-dimethylcyclopenta-2,4-dien-1,1-dicarboxylate and

diethyl 2-(3-acetyl-4-hydroxy-2-methylenepent-3-enyl)malonate is formed. The formation of the cyclopentadienyl derivative can be explained by the interaction of the nucleophilic center of malonic ether with the carbonyl carbon atom of the acetylacetone fragment. As a result, cyclization occurs, which is accompanied by dehydration and prototropic migration of the double bond with the formation of cyclopentadienyl derivative. A mixture of linear and cyclopentadienyl derivatives are divided into separate constituents using column chromatography.

During the alkylation of diethyl ether of 2-prop-2-ynyl malonic acid with an equilibrium system obtained by condensation of acetylacetone and aniline, containing Schiff's base and its tautomeric form, isolation the products of the N-alkylation of the terminal triple bond was not managed. It was shown that the reaction proceeds through an intermediate formation of unsaturated amines, which were hydrolyzed under demercuration conditions to enol, which is stabilized into diethyl 2-(2-oxopropyl)malonate.

The features of mercury-demercuration of some heterocyclic systems were revealed. It turned out that during the interaction of propargyl-substituted azoles with sodium salt of acetylacetone in the presence of mercury (II) acetate, heterocyclic compounds of enol structure are formed in dioxane. The same picture was observed at mercuration of condensed thiopyridines with a terminal triple bond, obtained by S-alkylation of the corresponding pyridinethione substrates. Compounds with pronounced biological activity were revealed among pyridinethiones and thiopyridines with a terminal triple connection.

A new way of obtaining (*Z*)-oct-4-en-yl acetate – C8-component in the synthesis of (*Z*)-dodec-8-enyl acetate – sex pheromone of the oriental fruit moth (*Grapholitha molesta*), was suggested, carried out on the basis of tetrahydrofurfuryl chloride.