ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԴԵՂԱԳՈՐԾԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ
ԳԻՏԱՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԿԵՆՏՐՈՆ

ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ ՄԱՐԳԱՐԻՏԱ ՌԱՖԱՅԵԼԻ

ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ 1,4-ԴԻՈԼՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԱԼՅՈՒՄԻՆԱՑՈՒՄ-ՀԱԼՈԳԵՆԱՑՈՒՄ

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

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ-2015

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ОГАННИСЯН МАРГАРИТА РАФАЕЛОВНА

ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЕ-ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И 1,4-ДИОЛОВ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – “Органическая химия”

ЕРЕВАН–2015

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլոգիական կենտրոնի Օրգանական քիմիայի ինստիտուտում

Գիտական ղեկավար՝
քիմ.գիտ.դոկտոր Ժ.Ա.Չոբանյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝
քիմ.գիտ.դոկտոր Մ.Ս.Սարգսյան
քիմ.գիտ.դոկտոր, պրոֆեսոր Գ.Գ.Թոքմաջյան

Առաջատար կազմակերպություն՝Հայաստանի ազգային ագրարային համալսարան

Ատենախոսության պաշտպանությունը կայանալու է 2015 թ. դեկտեմբերի 25-ին, ժամը 15^{00}-ին ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլոգիական կենտրոնում գործող ՀՀ ԲՈՀ-ի Օրգանական քիմիայի 010 մասնագիտական խորհրդի նիստում (0014, ք. Երևան, Ազատության պող. 26):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ ՕԴՔ ԳՏԿ-ի գրադարանում:
Սեղմագիրն առաքված է 2015 թ. նոյեմբերի 25-ին:

Մասնագիտական խորհրդի
գիտնական քարտուղար, ք.գ.թ. Գ.Մ.Մակարյան

Тема диссертации утверждена в Институте органической химии Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН РА

Научный руководитель:
доктор хим.наук Ж.А.Чобанян
Официальные оппоненты:
доктор хим.наук М.С.Саргсян
доктор хим.наук, профессор Г.Г.Токмаджян

Ведущая организация: Национальный аграрный университет Армении

Защита диссертации состоится 25-го декабря 2015 г. в 15^{00} часов на заседании Специализированного совета ВАК 010 по органической химии, действующего в Научно-технологическом центре органической и фармацевтической химии НАН РА (0014, г. Ереван, пр.Азатутян 26).
С диссертацией можно ознакомится в библиотеке НТЦ ОФХ НАН РА.

Автореферат разослан 25-го ноября 2015 г.

Ученый секретарь специализированного совета, к.х.н. Г.М.Макарян

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Աշխատանքի արդիականությունը: Բնական միացությունների բնագավառում օրգանական սինթեզի զարգացումը վերջին տարիներին պայմանավորված է ռեգիո- և ստերեովերահսկվող ռեակցիաների տեսակարար կշռի բարձրացմամբ: Այդ փոխարկումները՝ հիմնված արդյունաբերական մատչելի նյութերի վրա, կազմում են քիմիկոսների սինթետիկ մեթոդների զինանոցը: Հետազոտողների համար մատչելի ելանյութերի խնդիրը կարևոր է հատկապես Հայաստանի համար, հաշվի առնելով այն հանգամանքը, որ հայտնի ֆիրմաների կողմից առաջարկվող ելանյութերը բավական թանկ արժեն, իսկ այլ կազմակերպությունների կողմից առաջարկվող նյութերի որակը հաճախ հեռու է բավարար լինելուց:

Հայտնի է, որ երկ- և եռտեղակալված կրկնակի կապ պարունակող բազմաթիվ ալլիլային և հոմոալլիլային սպիրտներ բնական ցածրամոլեկուլային կենսակարգավորիչներ են հանդիսանում, իսկ հալոգեն տեղակալված ալլիլային և հոմոալլիլային սպիրտներն հարմար սինտոններ են մի շարք բնական միացությունների (ֆերոմոններ, հորմոններ, տերպեններ և այլն) սինթեզների համար: Վերոհիշյալ միացությունների հնարավորությունները չեն սպառվել, հատկապես սինթեզի բնագավառում:

Հայտնի է, որ հսկայական է ֆերոմոնների դերը գյուղատնտեսական բերքը վնա-ատուներից պաշտպանելու գործում: Ֆերոմոնները հանդիսանալով միջատների ներքին արտազատման գեղձերի արտադրանք, լիովին անվնաս են մարդկանց, ինչպես նաև կենդանիների և շրջակա միջավայրի համար: Դրանց կիրառումը բնության աղտոտվածության խնդիր չի առաջանում, ինչպես թունաքիմիկատների օգտագործման դեպքում: Ոչ պակաս կարևոր է այս դեպքում էկոլոգիպես մաքուր գյուղատնտեսական արտադրանքի ստացումը: Սակայն, հայտնի է, որ ֆերոմոնները գործում են միայն այն դեպքում, երբ ունենում են խիստ որոշակի կառուցվածք (նկատի է առնվում, օրինակ, չհագեցած կապերի դիրքը և տարածական կառուցվածքը):

Հաշվի առնելով այս ամենը, մեր կողմից ուսումնասիրվել են ացետիլենային α- և β-սպիրտների, ինչպես նաև ալկին-1,4-դիոլների հիդրոալյումինացման, հիդրոալյումինացման-հալոգենացման ռեակցիաները: Ուշադրության կենտրոնում են եղել, հատկապես, մերկողմից առաջարկվող մեթոդների ռեգիո- և ստերեոսելեկտիվության հարցերը,անհրաժեշտության դեպքում աշտարակային քրոմատոգրաֆիայի օգնությամբ անջատվել են մաքուր ռեգիո- և ստերեոիզոմերները:

Հետազոտությունների համար բազային ելանյութեր են հանդիսացել արդյունաբերական տեսակետից մատչելի մի շարք սպիրտներ՝ 1,4-բուտին-դիոլը, 2-մեթիլ-3-բուտին-2-ոլը (Ֆավորսկու կարբինոլ), 2-պրոպին-1-ոլը (պրոպարգիլային սպիրտ) և այլն: Մյուս ելանյութերը սինթեզվել են այս նյութերիհիման վրա:

Աշխատանքի նպատակը: Ացետիլենային α-սպիրտների, ալկին-1,4-դիոլների և ծայրային ացետիլենային β-սպիրտների հիդրոալյումինացման, ինչպես

նաև հիդրոալյումինացման-հալոգենացման ռեակցիաների ուսումնասիրությունը, դրանց ռեգիո- և ստերեոքիմիական օրինաչափությունների պարզաբանումը՝ կախված սպիրտում տեղակալիչների թվից, ինչպես նաև վերջինների և էլեկտրոֆիլի բնույթից: Հիդրոալյումինացման-հալոգենացման ռեակցիաների կիրառումը բնական ցածրամոլեկուլային կենսակարգավորիչներ հանդիսացող մի շարք ֆերոմոնների սինթեզում:

Գիտական նորույթը: Գտնվել են ացետիլենային *α*-սպիրտների, ալկին-1,4-դիոլների և ծայրային ացետիլենային *β*-սպիրտների հիդրոալյումինացման-հալոգենացման ռեակցիաների ռեգիո- և ստերեոքիմիական որոշ օրինաչափություններ.

- ցույց է տրվել, որ ծայրային ացետիլենային *α*-սպիրտների հիդրոալյումինացում-յոդացումն ընթանում է ոչ ռեգիո- և ստերեոսելեկտիվ՝ բերելով ռեգիո- և ստերեոիզոմեր յոդալկենոլների խառնուրդի առաջացմանը;
- առաջին անգամ ցույց է տրվել, որ ֆենիլացետիլենային *α*-սպիրտների հիդրոալյումինացում-յոդացումն ընթանում է ռեգիո- և ստերեոսելեկտիվ, որը պայմանավորված է ֆենիլէթինիլ խմբի *β*-ածխածնի *sp*-հիբրիդացված ատոմի վրա հիդրիդ-իոնի հարձակման դյուրինությամբ;
- պարզվել է, որ ալկին 1,4-դիոլների հիդրոալյումինացման-հալոգենացման արդյունքում ստացված արգասիքների կազմը և հարաբերությունը կախված չեն օգտագործվող էլեկտրոֆիլի (յոդ կամ պիրիդինդիբրոմիդ) բնույթից և բերում է *Z*-կոնֆիգուրացիայով հալոգենալկեն-1,4-դիոլների առաջացմանը;
- ցույց է տրվել, որ ֆենիլ խումբ պարունակող ալկին-1,4-դիոլների հիդրոալյումինացում-հալոգենացումն ընթանում է ռեգիո- և ստերեոսելեկտիվ՝ առաջացնելով կրկնակի կապի *Z*-կոնֆիգուրացիայով հալոգենալկեն-1,4-դիոլներ, ընդ որում՝ հալոգենի ատոմը միանում է ֆենիլ խմբի նկատմամբ *α*-դիրքում գտնվող ածխածնի *sp*-հիբրիդացված ատոմին;
- պարզվել է, որ երկրորդային սիմետրիկ ալկին-1,4-դիոլների հիդրոալյումինացում-հալոգենացումը բերում է *Z*- և *E*-ստերեոիզոմեր հալոգենալկեն-1,4-դիոլների առաջացմանը՝ 1:1 հարաբերությամբ;
- պարզվել է, որ որքան մեծ է ելային ալկին-1,4-դիոլում հիդրօքսիլ խմբին միացած ածխածնի ատոմի մոտ տեղակալիչների թիվը, այնքան հիդրոալյումինացման-հալոգենացման արդյունքում ստացված ռեգիոիզոմերների խառնուրդում մեծ է այն ռեգիոիզոմերի մասնաբաժինը, որում հալոգենի ատոմը գտնվում է տվյալ հիդրօքսիլ խմբի նկատմամբ *β*-դիրքում գտնվող ածխածնի ատոմի մոտ;
- արձանագրվել է կտրուկ տարբերություն՝ կախված բուտ-2-ին-1,4-դիոլի հիդրոալյումինացումից ստացված միջանկյալ ալյումինօրգանական միացությունը քայքայելու նպատակով օգտագործվող պիրիդինդիբրոմիդի քանակից: Այսպես, եթե վերջինիս էկվիմոլային քանակով օգտագործման դեպքում ստացվում էր 2-բրոմբուտ-2-են-1,4-դիոլ, ապա ալյումինօրգանական կոմպլեքսի քայքայումը պիրիդինդիբրոմիդի եռակի քանակով հանգեցնում է 2,2-դիբրոմ-2-(2-օքսիրանիլ)էթանոլի առաջացմանը;

- առաջին անգամ իրականացվել է ծայրային ացետիլենային β-սպիրտների հիդրոալյումինացումը լիթիումի ալյումոհիդրիդով: Ցույց է տրվել, որ այդ ռեակցիայում նշված սպիրտների հիդրոքսիլ խումբը տետրահիդրոպիրանիլային պաշտպանիչ խմբով փոխարինելու դեպքում ՏՀՖ-ում եռացման պայմաններում եռակի կապը մնում է իներտ հիդրման նկատմամբ:

Գործնական արժեքը: Ացետիլենային *α*-սպիրտների, ալկին-1,4-դիոլների և ծայրային ացետիլենային *β*-սպիրտների հիդրոալյումինացման, ինչպես նաև հիդրոալյումինացման-հալոգենացման ռեակցիաները գործնական արժեք են ներկայացնում, քանի որ հնարավորություն են ընձեռում *E*-կոնֆիգուրացիայով կրկնակի կապով միացությունների ստացման համար: Նշված ռեակցիաների արդյունքում ստացված 2-յոդ- և 3-յոդ-2-ալկեն-1-ոլերի, հալոգեն-2-ալկեն-1,4-դիոլների, 3-հալոգեն- և 4-հալոգեն-3-ալկեն-1-ոլերի սինթեզի մշակված մեթոդները կարելի է կիրառել նուրբ օրգանական սինթեզներում, քանի որ դրանք կարող են օգտագործվել կրկնակի կապ պարունակող կենսաբանորեն ակտիվ նյութերի՝ այդ թվում բնական ցածրամոլեկուլային կենսակարգավորիչների նպատակային սինթեզներում:

Ալկին-1,4-դիոլների հիդրոալյումինացման ռեակցիան կիրառվել է *Hemiptera* ընտանիքի որոշ տեսակի բզեզների ֆերոմոնի բաղադրամաս հանդիսացող 4-օքսո-2(*E*)-դեցենալի սինթեզում:

Ալկին-1,5-դիոլների հիդրոալյումինացմամբ սինթեզվել է թեյի պլանտացիաների վնասատու *EmboascaVitis-Evarcha-albaria* գիշատիչ սարդի ֆերոմոնի բաղադրամաս (*E*)-2,6-դիմեթիլօկտա-3,7-դիեն-2,6-դիոլը:

2-Բուտին-1-ոլի հիդրոալյումինացմամբ-յոդացմամբ ստացված (*Z*)-2-յոդ-2-բուտեն-1-ոլի հիման վրա սինթեզվել են *Orictolagus Cuniculus* եվրոպական ճագարի և *Alydus Eurinus* միջատի ֆերոմոնները:

Հրատարակումները: Ատենախոսական աշխատանքի հիմնական բովանդակությունն արտացոլված է 5 գիտական հոդվածներում և 4 միջազգային գիտաժողովների թեզիսներում:

Աշխատանքի փորձարկումը: Ատենախոսական աշխատանքի հիմնական դրույթները զեկուցվել են 4 միջազգային գիտաժողովներում. III Научная конференция Армянского химического общества (с международным участием) ,Успехи в области органическойи фармацевтической химии, Ереван, 2012; International Conference of Young Scientists «ChemistryToday-2013», Tbilisi, Georgia, 2013; IV Научная конференция Армянского химического общества (с международным участием), Ереван-Ванадзор, 2014; 3-thInternational Conference of Young Scientists ,,Chemistry Today -2014”. Yerevan, Armenia, 2014.

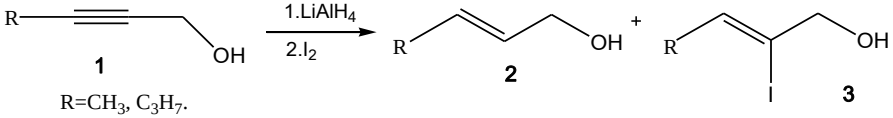
Աշխատանքի կառուցվածքը: Ատենախոսական աշխատանքը շարադրված է համակարգչային շարվածքի 112 էջի վրա և կազմված է ներածությունից, գրական ակնարկից, արդյունքների քննարկումից, փորձնական մասից, եզրակացություններից, օգտագործված գրականության ցանկից (149 հղում) պարունակում է 5 նկար և 15 աղյուսակ:

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ատենախոսական աշխատանքը ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական քիմիայի ինստիտուտի ՀՀ ԳԱԱ ակադեմիկոս Շ.Հ.Բաղանյանի կողմից ղեկավարած «Բնական չհագեցած միացությունների լաբորատորիայում» դեռևս 1980-ական թ. սկիզբ առած՝ լիթիումի ալյումոհիդրիդով եռակի կապի հիդրման ուղղությամբ իրականացվող հետազոտությունների տրամաբանական շարունակությունն է: Այդ աշխատանքները հիմք են հանդիսացել բազմաթիվ ցածրամոլեկուլային կենսակարգավորիչների այդ թվում՝յուվենիլհորմոնի և դրա նմանակների (տուրմերոն, յուվաբիոն, ատլանտոն), ինչպես նաև խաղողի ողկուզակերի, խնձորի պտղակերի, աշնանացան բվիկի, արևելյան պտղակերի ֆերոմոնների և այլնի սինթեզների համար:

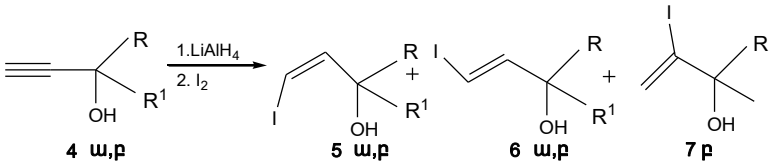
1.Ացետիլենային α-սպիրտների հիդրոալյումինացման-յոդացման ռեգիո-և ստերեոքիմիական օրինաչափությունները

Ուսումնասիրվել են ալկիլ- և ֆենիլ տեղակալված մի շարք ացետիլենային α-սպիրտների հիդրոալյումինացման-յոդացման ռեակցիաների ռեգիո- և ստերեոքիմիական օրինաչափությունները: 2-Բութին-1-ոլի (**1**) հիդրոալյումինացումը լիթիումի ալյումոհիդրիդով ՏՀՖ-ում և միջանկյալ ալյումինատի քայքայումը յոդով հանգեցրին ռեգիոիզոմեր **2** և **3** *Z*-յոդալկենոլների խառնուրդի առաջացմանը՝ 2:1 հարաբերությամբ:



R=CH_3, C_3H_7.

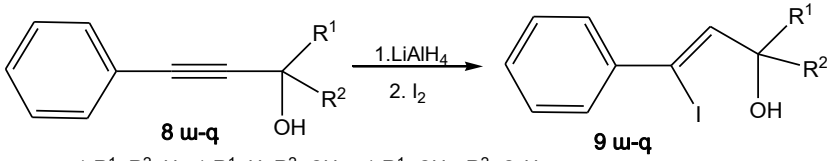
4ա սպիրտի հիդրոալյումինացում-յոդացումը բերել է ստերեոիզոմեր (**5ա, 6ա**) յոդալկենոլների խառնուրդի, իսկ **4բ** սպիրտի դեպքում առաջանում է ինչպես ստերեո- (**5բ, 6բ**), այնպես էլ ռեգիոիզոմեր (**5բ, 6բ** և **7**) յոդալկենոլների խառնուրդ-ոլի (**4**)



4 ա,բ **5 ա,բ** **6 ա,բ** **7 բ**

ա. R=R^1=H; **բ.**R=R^1=CH_3.

8ա-գ Ֆենիլացետիլենայինα-սպիրտների հիդրոալյումինացում-յոդացումը ոչ միայն ռեգիո-, այլ նաև ստերեոսելեկտիվ է և բերում է **9ա-գ** 2(*Z*)-3-յոդ-3-ֆենիլ-2-պրոպենոլների առաջացմանը:



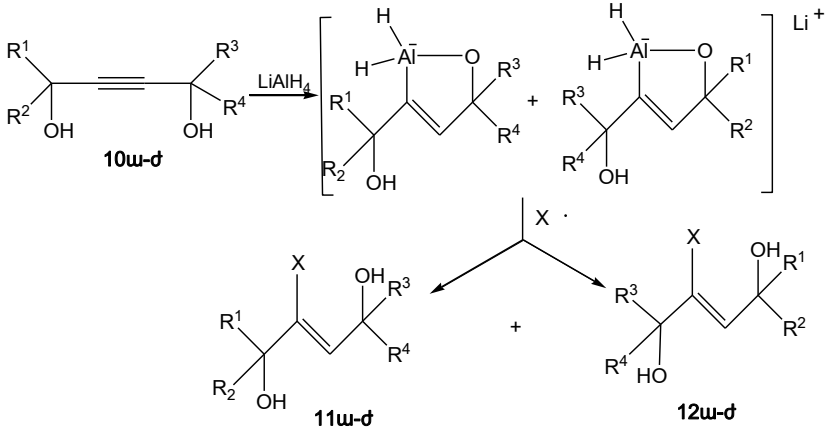
8 ա-գ **9 ա-գ**

ա) $R^1=R^2=H$; **բ**) $R^1=H$, $R^2=CH_3$; **գ**) $R^1=CH_3$, $R^2=C_2H_5$.

Անհրաժեշտ է նշել, որ **8ա** առաջնային սպիրտի դեպքում ռեակցիայի ար-գասիքներում **9ա** յոդալկենոլի հետ մեկտեղ հայտնաբերվել է նաև նշված սպիրտի *E*-իզոմերի ոչ մեծ քանակություն (~ 6.0 %):

2. Ալկին-1,4-դիոլների հիդրոալյումինացում-հալոգենացումը

Ուսումնասիրվել են ացետիլենային 1,4-դիոլների (**10ա-ժ**) հիդրոալյումինացման-հալոգենացման ռեակցիայի մի շարք ռեգիո- և ստերեոքիմիական օրինաչափությունները: Այդ նպատակով ընտրվել են եռակի կապի նկատմամբ α-դիրքում տարբեր տեղակալիչներ պարունակող **10ա-ժ** ացետիլենային դիոլները: Վերջիններիս հիդրոալյումինացումն իրականացվել է սենյակային ջերմաստիճանում եթերում կամ եթեր-ՏՀՖ լուծիչների խառնուրդում, սուբստրատ-լիթիումի ալյումոհիդրիդ 1:4 հարաբերության պայմաններում (աղյուսակ 1): էլեկտրոֆիլի դերը պարզելու համար միջանկյալ ալյումինատները քայքայվել են յոդով կամ պիրիդինդիբրոմիդով -5÷-10 °C-ում:



10ա-ժ

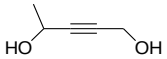
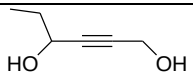
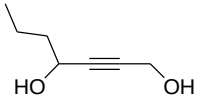
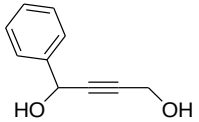
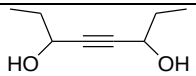
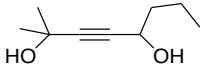
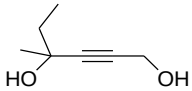
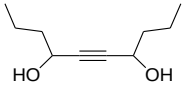
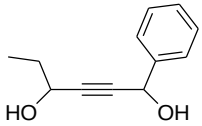
11ա-ժ **12ա-ժ**

X= I_2 կամ $Py.Br_2$

ա) $R^1=R^2=R^3=R^4=H$;**բ)** $R^1=R^3=R^4=H$, $R^2=CH_3$; **գ)** $R^1=R^3=R^4=H$, $R^2=C_2H_5$;
դ) $R^1=R^3=R^4=H$,$R^2=C_3H_7$; **ե)** $R^1=R^3=R^4=H$, $R^2=C_6H_5$; **զ)** $R^1=R^3=H$,$R^2=R^4=C_2H_5$;
է) $R^1= R^2= CH_3$, $R^3= H$, $R^4=C_3H_7$; **ը)** $R^1=CH_3$, $R^2=C_2H_5$,$R^3= R^4=H$;
թ) $R^1= R^3=H$, $R^2=R^4=C_3H_7$; **ժ)** $R^1=R^3=H$, $R^2=C_6H_5$, $R^4=C_2H_5$.

Աղյուսակ 1

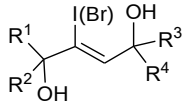
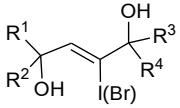
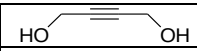
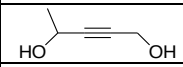
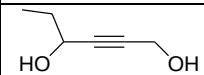
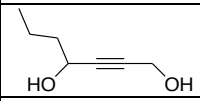
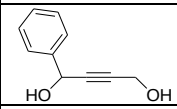
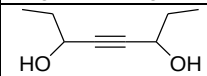
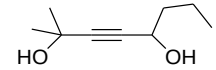
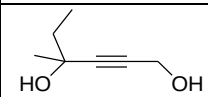
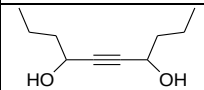
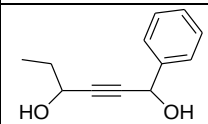
Ալկին-1,4-դիոլների հիդրոալյումինացման-հալոգենացման ռեակցիայի պայմանները

Ալկին-1,4-դիոլ		Լուծիչ	Հիդրոալյումի-նացման ջեր-մաստիճանը, ^{0}C	Հիդրոալյումի-նացման տևո-ղությունը, *ժ*
10ա		ՏՀՖ	39-40	7
10բ		եթեր-ՏՀՖ, 1:2	21-24	2
10գ		եթեր-ՏՀՖ, 1:2	22-23	2.5
10դ		եթեր	22-25	4
10ե		եթեր-ՏՀՖ, 1:2	22-25	2
10զ		եթեր-ՏՀՖ, 1:2	23-25	2
10է		եթեր-ՏՀՖ, 1:2	23-25	2
10ը		եթեր-ՏՀՖ, 1:5	33-35	2.5
10թ		եթեր-ՏՀՖ, 1:2	22-24	2
10ժ		եթեր-ՏՀՖ, 1:2	22-24	2

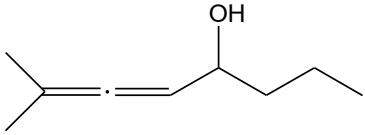
Պարզվել է, որ, անկախ էլեկտրոֆիլի բնույթից, ացետիլենային 1,4-դիոլների հիդրոալյումինացման-հալոգենացման ռեակցիայի հետևանքով հիմնականում ստացվում են **11ա-ժ** և **12ա-ժ** ռեգիոիզոմեր հալոգենալկենդիոլների խառնուրդներ, որոնցբաղադրությունը և հարաբերությունը բերված են աղյուսակ 2-ում:

Աղյուսակ 2

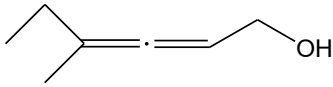
Ալկին-1,4-դիոլների հիդրոալյումինացման-հալոգենացման ռեակցիայի արգասիքների բաղադրությունը և հարաբերությունը (%)

Ալկին-1,4-դիոլ		Յոդ(բրոմ)ալկենդիոլների հարաբերությունը, %	
			
10ա		100 (100)	- (-)
10բ		33 (34)	67 (66)
10գ		28 (27)	72 (73)
10դ		35 (31)	65 (69)
10ե		100 (100)	- (-)
10զ		100 (100)	-(-)
10է		31 (30)	69 (70)
10ը		30 (30)	70 (70)
10թ		100 (100)	- (-)
10ժ		100 (100)	- (-)

Եթե ացետիլենային 1,4-դիոլում եռակի կապի հարևանությամբ գտնվում է երրորդային հիդրոքսիլ խումբ (**10է,ը**), ապա հիդրոալյումինացման-հալոգենացման ռեակցիան, բացի համապատասխան **11է,ը** և **12է,ը** հալոգենալկեն-դիոլների, բերում է նաև **13է** և **13ը** ալենային սպիրտների առաջացմանը:



13է



13ը

Երկրորդային սիմետրիկ ալկին-1,4-ոլերի (**10զ,թ**) դեպքում կարելի էր սպասել միայն մեկ միացության՝ կրկնակի կապի *Z*-կոնֆիգուրացիայով **11զ,թ** դիոլների առաջացմանը: Սակայն, այս դեպքում նույնպես առաջանում է արգասիքների խառնուրդ: Ինչպես վկայում են ԻԿ և ՄՄՌ ^{1}Հսպեկտրների տվյալները, *Z*-ալկեն-1,4-դիոլների հետ միաժամանակ առաջանում են նաև կրկնակի կապի *E*-կոնֆիգուրացիայով դիոլներ (*E*-**11զ,թ**) 1:1 հարաբերությամբ:

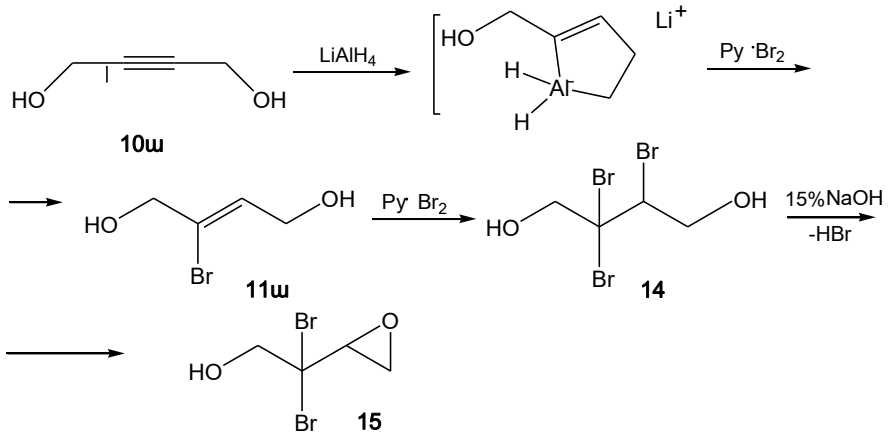
Ֆենիլ խումբ պարունակող ալկին-1,4-դիոլների (**10ե,ժ**) հիդրոալյումինացում-յոդացումն ընթանում է ռեգիո- և ստերեոսելեկտիվ՝ **11ե,ժ** *Z*-յոդալկենդիոլների առաջացմամբ, այսինքն՝ յոդի ատոմը միանում է ֆենիլ խմբի նկատմամբ α-դիրքում գտնվող ածխածնի *sp*-հիբրիդիզացված ատոմին:

Ելնելով տարբեր կառուցվածք ունեցող ալկին-1,4-դիոլների հիդրոալյումինացման-հալոգենացման ռեակցիաների արդյունքներից ձևակերպվել է հետևյալ էմպիրիկ կանոնը. որքան մեծ է ելային ալկին-1,4-դիոլում հիդրոքսիլ խմբին միացած ածխածնի ատոմի մոտ տեղակալիչների թիվը, այնքան հիդրոալյումինացման-հալոգենացման արդյունքում ստացված ռեգիոիզոմերների խառնուրդում մեծ է այն ռեգիոիզոմերի մասնաբաժինը, որում հալոգենի ատոմը գտնվում է տվյալ հիդրոքսիլ խմբի նկատմամբ β-դիրքում գտնվող ածխածնի ատոմի մոտ;

Անհրաժեշտ է նշել, որ ուսումնասիրված բոլոր օրինակներում ալկին-1,4-դիոլ- պիրիդինդիբրոմիդ հարաբերությունը կազմում է 1:1: Սակայն,մենք արձանագրել ենք կտրուկ տարբերություն միջանկյալ ալյումինօրգանական միացությունը քայքայելու նպատակով պիրիդինդիբրոմիդի եռակի ավելցուկի օգտագործման դեպքում: Այս փաստն առավել մանրամասն ուսումնասիրված է բուտ-2-ին-1,4-դիոլի օրինակի վրա (**10ա**): Հետաքրքիր է, որ վերջինիս հիդրոալյումինացումը և առաջացած միջանկյալ ալյումինօրգանական կոմպլեքսի քայքայումը պիրիդինդիբրոմիդի եռակի քանակով, սպասված 2-բրոմբուտ-2-են-1,4-դիոլի (**11ա**) փոխարեն, հանգեցրել է բյուրեղական նյութի առաջացմանը, որի ֆիզիկո-քիմիական և սպեկտրալ տվյալները կտրուկ տարբերվում են սպասվող վերջանյութի տվյալներից: Այսպես, ԻԿ սպեկտրում բացակայում էին Z-կառուցվածքով CBr=CH խմբի կրկնակի կապի կլանումները և ի հայտ են գալիս կլանումներ 3400 և 3050 սմ$^{-1}$ մարզերում, որոնք վկայում են համապատասխանաբար հիդրոքսիլ և ծայրային էպոքսի խմբերի ներկայության մասին: ՄՄՌ ^{1}H սպեկտրում նույնպես բացակայում է վինիլային խմբի պրոտոնի ազդանշանը:

Մասս-սպեկտրում լիովին բացակայում են մոլեկուլային պիկերը 166 և 168 մարզերում, որոնք պետք է բնութագրեին 2-բրոմբուտ-2-են-1,4-դիոլը (**11ա**): Գոյացած միացության մեջ բրոմի ատոմների քանակը ապացուցվել է ըստ մասս-սպեկտրի տվյալների: Մոլեկուլային պիկերի առկայությունը 248(5), 246(10) և 244(5) մարզերում, ինչպես նաև պիկերը 169(9) և 167(9) մարզերում ցույց են տալիս մոլեկուլում բրոմի երկու ատոմի ներկայությունը: Այս բոլոր տվյալները միանշանակ վկայում են 2,2-դիբրոմ-2-(2-օքսիրանիլ)էթանոլի (**15**) առաջացման մասին:

Կատարված ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ վերջինիս առաջացումը տեղի է ունենում մի քանի փուլերով:



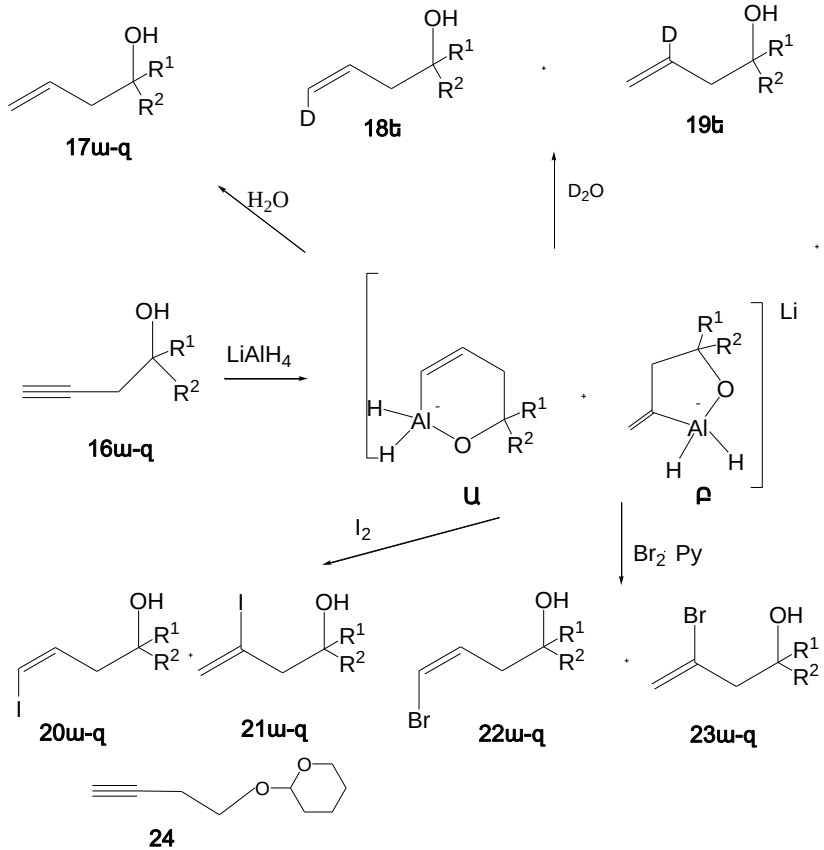
Ռեակցիայի իրական մեխանիզմը պարզելու համար միջանկյալ ալյումինօրգանական կոմպլեքսը քայքայվել է պիրիդինդիբրոմիդի էկվիմոլային քանակով, որի հետևանքով ստացվել է *Z*-2-բրոմբուտ-2-են-1,4-դիոլը (**11ա**): Առանձին փորձով ցույց է տրվել, որ վերջինիս փոխազդեցությունը պիրիդինդիբրոմիդի հետ բերում է կրկնակի կապին բրոմի միացման արգասիք հանդիսացող 2,2,3-տրիբրոմբուտան-1,4-դիոլին (**14**): Այնուհետև սենյակային ջերմաստիճանում իրականացվել է նշված դիոլի և նատրիումի հիդրօքսիդի 15 %-ոց ջրային լուծույթի փոխազդեցությունը, որի հետևանքով պոկվում է մեկ մոլեկուլ բրոմաջրածին: Տեղի է ունենում էպօքսիդային օղակի փակում, որի հետևանքով էլ առաջանում է 2,2-դիբրոմ-2-(2-օքսիրանիլ)էթանոլը (**15**):

3. Ծայրային եռակի կապ պարունակող β-սպիրտների հիդրոալյումինացումը

Առաջին անգամ իրականացվել է ծայրային ացետիլենային β-սպիրտների հիդրոալյումինացումը լիթիումի ալյումոհիդրիդով: Ռեակցիան տարվել է եռացման պայմաններում և սպիրտ: լիթիումի ալյումոհիդրիդ - 1:4 հարաբերության

դեպքում:**16ա-զ** Ացետիլենային β-սպիրտների հիդրոալյումինացման ժամանակ տեղի է ունենում եռակի կապի հիդրում և բարձր ելքերով **17ա-զ** հոմոալլիլային սպիրտների առաջացում:

Միջանկյալ մետաղօրգանական կոմպլեքսում ալյումինի ատոմի տեղը պարզելու համար վերջինս քայքայվել է դեյտերացված ջրով, յոդով և պիրիդին-դիբրոմիդով: Բոլոր դեպքերում ստացվել են ռեգիոիզոմեր ալկենոլների խառնուրդներ:



$R^1=R^2=H$ (**ա**); $R^1=H$, $R^2=C_2H_5$ (**բ**); $R^1=H$, $R^2=C_6H_5$(**գ**); $R^1=H$, $R^2=(CH_3)_2CHCH_2$ (**դ**); $R=CH_3$, $R^2=C_2H_5$ (**ե**) ; $R^1+R^2=(-CH_2-)_5$ (**զ**).

Հետաքրքիր է, որ առաջնային սպիրտից **(16ա)** երկրորդային (**16բ-դ**), այնուհետև երրորդային սպիրտներին (**16ե,զ**) անցման ժամանակ արգասիքների խառնուրդում կտրուկ փոխվում է ռեգիոիզոմերների հարաբերությունը: Այսպես, եթե առաջնային սպիրտի **(16ա)** դեպքում հալոգենի ատոմը հալոգենալկենոլ-ներում հիմնականում գտնվում է հիդրոքսիլ խմբի նկատմամբ β-դիրքում, ապա երկրորդային սպիրտների **(16բ-դ)** դեպքում **20բ-դ : 21 բ-դ** և **22 բ-դ : 23բ-**

դհարաբերությունը կազմում է 5:1: Ինչ վերաբերվում էերրորդային սպիրտներին (**16ե,զ**), ապա այս դեպքում **20 ե,զ: 21 ե,զ** և **22 ե,զ** : **23 ե,զ** հարաբերությունն արդեն կտրուկ փոխվում է և կազմում է արդեն 1 : 2: ԸստՄՄՌ^{1}Հ սպեկտրների տվյալների, **20 ա-զ** և **22 ա-զ** միացություններում կրկնակի կապն ունի *ցիս*-կառուցվածք (^{3}*J* 7.2-7.5 *Հց*).

Լիթիումի ալյումոհիդրիդով ծայրային եռակի կապ պարունակող β-սպիրտների հիդրոալյումինացման ռեակցիայում հիդրօքսիլ խմբի դերը պարզաբանելու նպատակով նշված ռեակցիայում ներգրավվել է 2-(ալլիլօքսի)տետրահիդրո-2Հ-պիրանը (**24**), այսինքն՝ նշված խմբի ջրածնի ատոմը փոխարինվել է տետրահիդրոպիրանիլային խմբով: Պետք է նշել, որ **16 ա-զ** β-սպիրտների հիդրման պայմաններում (ՏՀՖ, 12-14 *o* եռացում) 2-(ալլիլօքսի)տետրահիդրո-2Հ-պիրանի (**24**) եռակի կապի հիդրման փորձերը հաջողությամբ չպսակվեցին, այսինքն, ի տարբերություն ծայրային եռակի կապ պարունակող պրոպարգիլային սպիրտների, եռակի կապն այս դեպքում բացարձակ իներտ էր հիդրման նկատմամբ:

Տետրահիդրոպիրանիլային խմբով պաշտպանված ծայրային եռակի կապ պարունակող β-սպիրտների իներտությունը հիդրման նկատմամբ, ռեակցիայի արգասիքներում դեյտերիումի, բրոմի և յոդի ատոմների գտնվելը հիդրօքսիլ խմբի նկատմամբ β- և γ- դիրքերում, ինչպես նաև կրկնակի կապի *ցիս*-կառուցվածքը, հիմք են տալիս պնդելու, որ հիդրիդ-իոնի հարձակումը տեղի է ունենում միաժամանակ երկու ուղղություններով: Մեր կողմից ստացված արդյունքներն, ինչպես նաև ացետիլենային α-սպիրտների վերականգնմանը վերաբերվող գրական տվյալները, թույլ են տալիս պնդել, որ ծայրային ացետիլենային β-սպիրտների վերականգնումն ընթանում է **Ա** և **Բ** ցիկլիկ մետաղօրգանական կոմպլեքսների վրայով:

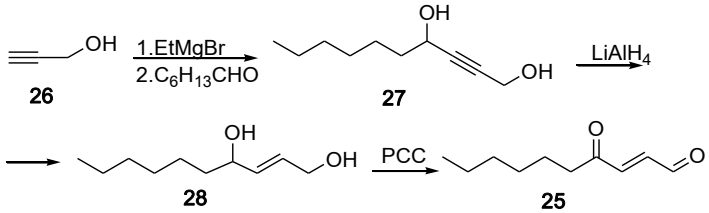
4.Եռակի կապի հիդրոալյումինացման ռեակցիայի կիրառությունը բնական միացությունների սինթեզում

Եռակի կապի հիդրոալյումինացման-հալոգենացման ռեակցիաների մերկողմիցմշակված մեթոդները հնարավորություն են ընձեռում կառուցելու երկ- և եռտեղակալված կրկնակի կապեր և տարբեր հալոգենների ատոմներ պարունակող α- և β-սպիրտներու գլիկոլներ: Երկտեղակալված կրկնակի կապ պարունակող ալլիլային և հոմոալլիլային սպիրտներից մի քանիսը բնական ցածրամոլեկուլային կենսակարգավորիչներ են, իսկ հալոգենտեղակալված ալլիլային և հոմոալլիլային սպիրտները հարմար սինտոններ են հանդիսանում մի շարք բնական միացությունների սինթեզների համար:

4.1.Hemiptera ընտանիքի որոշ տեսակի բզեզների ֆերոմոնի բաղադրամաս 4-օքսո-2(*E*)-դեցենալի սինթեզը

4-Օքսո-2(E)-դեցենալը (**25**) *Hemiptera* ընտանիքի մի քանի տեսակի բզեզների ֆերոմոնի բաղադրամասն է և ալլոմոնը: Բացի այդ, իսպանացի գիտնականները արդյունաբերական ֆրիտյուրնիցայում մի քանի անգամ տաքաց-

ռած բուսական յուղի մեջ հայտնաբերել են մի շարք թունավոր ալդեհիդներ, այդ թվում նաև 4-օքսո-2(*E*)-դեցենալը **(25)**: Կասկածներ կան, որ այդ միացությունը կարող է քաղցկեղի մի քանի տեսակների և նեյրոդեգեներատիվ այնպիսի հիվանդությունների պատճառ հանդիսանալ, ինչպիսիք են Ալցհեյմերի և Պարկինսոնի հիվանդությունները:

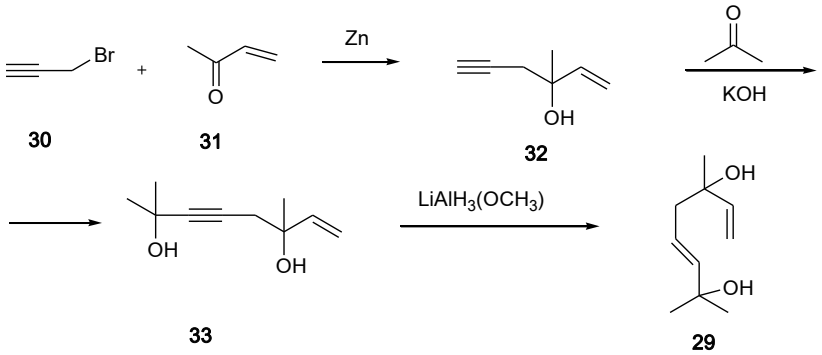


էթիլմագնեզիումբրոմիդից և 2-պրոպին-1-ոլից (**26**) ստացված Իոցիչի ռեակտիվի և հեքսանալի փոխազդեցությունից 48.2 % ելքով սինթեզվել է 2-դեցին-1,4-դիոլը (**27**): Սինթեզի երկրորդ փուլը ներառում է **27** դիոլի եռակի կապի *տրանս*-վերականգնումը, որն իրականացվել է լիթիումիալյումոհիդրիդով բացարձակ ՏՀՖ-ում: Ստացված 2*E*-դեցեն-1,4-դիոլն (**40**) [110] այնուհետև օքսիդացվել է պիրիդինքլորքրոմատով: Մաքուր 4-օքսո-2(*E*)-դեցենալն **(25)** անջատվել է ռեակցիոն խառնուրդից սիլիկագելի վրա աշտարակային քրոմատոգրաֆիայի միջոցով մաքրելուց հետո: 4-Օքսո-2(*E*)-դեցենալի **(25)** ընդհանուր ելքը կազմել է 21.8%:

4.2. *Emboasca Vitis-Evarcha-albaria* գիշատիչ սարդի ֆերոմոնի բաղադրամաս (E)-2,6-դիմեթիլօկտա-3,7-դիեն-2,6-դիոլի սինթեզը

Emboasca vitis-evarcha albaria գիշատիչ սարդը թեյի պլանտացիաների ամենավտանգավոր վնասատուներից մեկն է: 2002 Թ. չինացի գիտնականներն հայտնաբերել են այդ վնասատուի ֆերոմոնը, որի բաղադրիչներից մեկը (*E*)-2,6-դիմեթիլօկտա-3,7-դիեն-2,6-դիոլն է (**29**): Այդ մոնոտերպենային սպիրտը լայն տարածում ունի բուսական աշխարհում և հանդես է գալիս որպես ագլիկոն դեղին պտղամիս ունեցող մրգերի մեջ:

3-Բրոմպրոպ-1-ինից (**30**) ստացված ցինկօրգանական միացության և բուտ-3-են-2-ոնի (**31**) փոխազդեցությամբ մեր կողմից իրականացվել է 3-մեթիլհեքս-1-են-5-ին-3-ոլի (**32**) սինթեզը 52 % ելքով: Այնուհետև վերջինիս ռեակցիայով ացետոնի հետ փոշի կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ Ֆավորսկու ռեակցիայի պայմաններում ստացվել է 2,6-դիմեթիլօկտ-7-են-3-ին-2,6-դիոլը (**33**): Վերջինս մաքուր վիճակով անջատվել է աշտարակային քրոմատոգրաֆիայի միջոցով: Մաքուր (*E*)-2,6-դիմեթիլօկտա-3,7-դիեն-2,6-դիոլ (**41**) մեզ հաջողվեց ստանալ որպես եռակի կապի հիդրող ագենտ օգտագործելով լիթիումի մեթօքսիալյումոհիդրիդը:



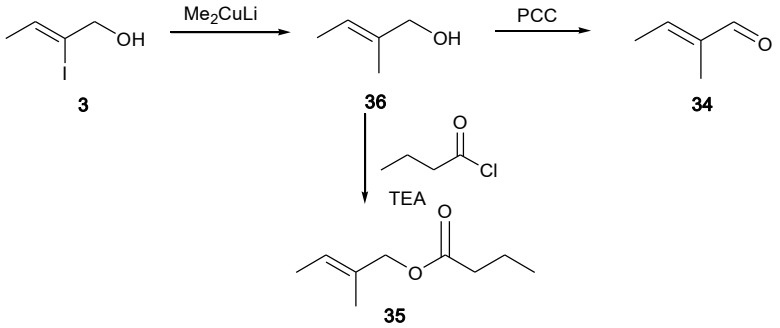
Emboasca Vitis-Evarcha-albaria գիշատիչ սարդի ֆերոմոնի՝ (*E*)-2,6-դիմեթիլօկտա-3,7-դիեն-2,6-դիոլի (**29**) ընդհանուր ելքը կազմել է 26.3 %:

4.3. *Oryctolagus cuniculus* եվրոպական ճագարի և Alydus eurinus միջատի ֆերոմոնների սինթեզը

Ինչպես արդեն նշվել էր, 2-բութին-1-ոլի (**1**) հիդրոալյումինացման-յոդացման ռեակցիայի արդյունքում ստացվում է ռեգիոիզոմեր **2** և **3** *Z*-յոդալկենոլների խառնուրդ 2:1 հարաբերությամբ: Ռեգիոիզոմերները բաժանվել են աշտարակային քրոմատոգրաֆիայի եղանակով: (2Z)-2-Յոդ-2-բութեն-1-ոլը (**3**) մեր կողմից կիրառվել է երկու ֆերոմոնների սինթեզում:

Դրանցից առաջինը 2-մեթիլ-2-բուտենալն է (**34**), որը *Oryctolagus cuniculus* եվրոպական ճագարները օգտագործում են որպես ֆերոմոն: 2-Մեթիլ-2-բութենալն արտազատվում է մայր ճագարի կրծքագեղձերից ձագերին դեպի սնունդը կողմնորոշելու համար: Մյուս միացությունը 2-մեթիլ-2-բութենիլբութիրատն է (**35**), որն *Alydus eurinus* միջատի ֆերոմոնն է հանդիսանում:

Վերոհիշյալ ֆերոմոնների սինթեզներն իրականացվել են հետևյալ փոխարկումների վրա.



Նախ 2-յոդ-2(Z)-բուտեն-1-ոլն (**3**) ալկիլացվել է լիթիումի դիմեթիլկուպ-ռատով, որի արդյունքում բարձր ստերեոսելեկտիվությամբ ստացվել է 2(*E*)-2-մեթիլ-2-բութեն-1-ոլը (**36**):

2(*E*)-2-Մեթիլ-2-բութեն-1-ոլը (**36**) մեթիլեն քլորիդում սենյակային ջերմաստիճանում պիրիդինքլորքրոմատով օքսիդացվել է (2E)-2-մեթիլ-2-բութենալի (**34**): *Oryctolagus cuniculus* եվրոպական ճագարի ֆերոմոնի ընդհանուր ելքը կազմել է 30.4 % հաշված (2Z)-2-յոդ-2-բութեն-1-ոլի (**3**) վրա:

Այնուհետև *Alydus eurinus* միջատի ֆերոմոնի սինթեզի համար իրականացվել է 2(*E*)-2-մեթիլ-2-բութեն-1-ոլի (**36**) ացիլացումը կարագաթթվի քլորանհիդրիդով տրիէթիլամինի ներկայությամբ, որն էլ ի վերջո հանգեցրեց նպատակային (2*E*)-2-մեթիլ-2-բութեն-1-իլ բութիրատի (**35**) ստացմանը: Այս ֆերոմոնի ընդհանուր ելքը կազմել է 33.8 % հաշված (2Z)-2-յոդ-2-բութեն-1-ոլի (**3**) վրա:

ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Ացետիլենային *α*-սպիրտների հիդրոալյումինացման-յոդացման ռեակցիայի ուսումնասիրություններից պարզվել է, որ ռեակցիայի ռեգիո- և ստերեոքիմիան կախված են ացետիլենային խմբի տեղակալիչների բնույթից.

ա) ալկիլտեղակալված ացետիլենային α-սպիրտների հիդրոալյումինացման-յոդացման ռեակցիան ռեգիոսելեկտիվ է, ընդ որում ռեակցիոն խառնուրդում գերակշռում է հիդրօքսիլ խմբի նկատմամբ β-դիրքում բրոմի ատոմ պարունակող ռեգիոիզոմերը:

բ) չտեղակալված ացետիլենային α-սպիրտների դեպքում հիդրոալյումինացման-յոդացման ռեակցիան ոչ ռեգիո- և ոչ էլ ստերեոսելեկտիվ է: Արդյունքում ստացվում են ռեգիո- և ստերեոիզոմերների խառնուրդներ:

գ) ֆենիլացետիլենային α-սպիրտների հիդրոալյումինացման-յոդացման ռեակցիան ռեգիոսպեցիֆիկ է, որի հետևանքով առաջանում է բացառապես մեկ ռեգիոիզոմեր՝ 3-յոդ-3-ֆենիլ-2-ալկեն-1-ոլ՝ կրկնակի կապի *Z*- կոնֆիգուրացիայով ստերեոիզոմերի գերակշռությամբ:

2. Առաջին անգամ իրականացվել է ծայրային ացետիլենային *β*-սպիրտների հիդրո-ալյումինացումը լիթիումի ալյումոհիդրիդով ՏՀՖ-ում եռացման պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ նշված սպիրտների հիդրոալյումինացման-հալոգենացման ռեակցիայի հետևանքով ստացված ռեգիոիզոմերների խառնուրդում վերջիններիս հարաբերությունը կախված է հիդրօքսիլ խմբի հարևանությամբ գտնվող ածխածնի ատոմի տեղակալվածության աստիճանից:

3. Ալկին 1,4-դիոլների հիդրոալյումինացման հալոգենացման ռեակցիայի ուսումնասիրությունից պարզվել է, որ առաջանում է ռեգիոիզոմեր հալոգենալկեն դիոլների խառնուրդ, որոնց հարաբերությունը կախված է

հիդրոքսիլ խմբին հարևան ածխածնի ատոմների տեղակալվածության աստիճանից:

4. Սիմետրիկ երկրորդային ալկին-1,4-դիոլների հիդրոալյումինացում-հալոգենացումն ընթանում է ոչ ստերեոսելեկտիվ՝ առաջացնելով կրկնակի կապի *Z*- և *E*-կոնֆիգուրացիայով հալոգենալկեն-1,4-դիոլների խառնուրդ՝ ստերեոիզոմերների 1:1 հարաբերությամբ:
5. Պարզվել է, որ 2-բուտին-1,4-դիոլի հիդրոալյումինացման արդյունքում ստացված միջանկյալ ալյումինօրգանական կոմպլեքսի և եռակի քանակով պիրիդինդին- բրոմիդի փոխազդեցության արդյունքում, ի տարբերություն էկվիմոլային քանակով պիրիդինդիբրոմիդի օգտագործման, ստացվում է ոչ թե 2*Z*-2-բրոմբուտ-2-են-1,4-դիոլ, այլ 2,2-դիբրոմ-2-(2-օքսիրանիլ)էթանոլ: Առանձին փորձերով պարզվել է, որ այն ընթանում է մի քանի փուլերով:
6. Հետազոտությունների արդյունքների հիման վրա սինթեզվել են *Hemiptera* ընտանիքի որոշ տեսակի բզեզների, *Emboasca Vitis-Evarcha-albaria* գիշատիչ սարդի, *Oryctolagus cuniculus* եվրոպական ճագարի և Alydus eurinus միջատի ֆերոմոնները:

Ատենախոսության հիմնական բովանդակությունը արտացոլված է հետևյալ հրապարակումներում.

1. ГарибянО.А., МакарянГ.М., МарандянА.А., СаркисоваО.В., Казарян Н.С., Оганнисян М.Р., Чобанян Ж.А. //Новыерегио-и стерео химические аспекты гидроалюминирования-йодирования ацетиленовых α-спиртов. *Хим. ж. Армении*, 2011, т. 64, №1, с. 91-96.
2. Оганнисян М.Р., Макарян Г.М., Киноян Ф.С., Гарибян О.А. // Гидроалюминирование-йодирование ацетиленовых γ-гликолей. III Научная конференция Армянскогохими-ческого общества (с международным участием) «Успехи в области органической и фармацевтической химии». Тез.докл., Ереван, 2012, с. 77.
3. Hovhannisyan M.R.,Makaryan G.M., Kynoyan F.S., Garibyan H.A. Hydroalumination-bromination of acetylenic γ–glycols. International Conference of Young Scientists ,,Chemistry Today -2013”. Georgia, Tbilisi, 2013, p. 26.
4. Гарибян О.А., Макарян Г.М., Оганнисян М.Р., Киноян Ф.С., Чобанян Ж.А. // Некоторые особенности гидроалюминирования-йодирования алкин 1,4-диолов. ЖОХ, 2014, т. 84, вып. 3, с. 457-464.
5. Гарибян О.А.,Макарян Г.М., Оганнисян М.Р., Киноян Ф.С., Мкртчян Д.А.,ЧобанянЖ. А. // Некоторые особенности гидроалюминирования-бромированияалкин 1,4-диолов. Хим. ж. Армении, 2014, т. 67, № 2-3, с. 252-261.
6. H.A.Garibyan, G.M.Makaryan, M.R.Hovhannisyan, Zh.A.Chobanian. Hydrogenation of homo-propargy lalcohol 3-methylhex-5-yn-3-ol bylitiumaluminiumhydride. 3-th International Conference of Young Scientists ,,Chemistry Today -2014”. Armenia, Yerevan, 2014, p.134.
7. О.А.Гарибян, М.Р.Оганнисян, Г.М.Макарян, Ж.А.Чобанян. Гидроалюминирование-галогенирование терминальных вторичных гомопропаргиловых спиртов.

Материалы IV Научной конференции Армянского химического общества (с международным участием). Ереван-Ванадзор, 2014, с.148.
8. Hovhannisyan M. R. // Synthesis of 4-oxo-2(e)-decenal: pheromone component and allomone of some true bugs ***hemiptera.*** Уч. Записки ЕГУ (химия и биология), 2014, № 2, с. 58-60.
9. Гарибян О.А., Макарян Г.М., Оганнисян М.Р., Чобанян Ж.А. Синтез компонента феромона хищного паука *Emboasca Vitis-Evarcha Albaria* – (E)-2,6-диметилокта-3,7-диен-2,6-диола. *Хим.ж.Армении,* 2015, т. 58, N 3 , стр.413-417,

ОГАННИСЯН МАРГАРИТА РАФАЕЛОВНА

ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЕ-ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И 1,4-ДИОЛОВ

РЕЗЮМЕ

Целью диссертационной работы является изучение стерео- и региохимических закономерностей реакций гидроалюминирования, а также гидроалюминирования-галогенирования ацетиленовых α-спиртов, алкин-1,4-диолов и терминальных ацетиленовых β-спиртов в зависимости от характера заместителей и электрофила, а также синтез некоторых природных низкомолекулярных биорегуляторов –феромонов,содержащих двойные связи.

Найдены некоторые стерео- и региохимические закономерности реакций гидроалюминирования-галогенирования ацетиленовых α-спиртов, алкин-1,4-диолов и терминальных ацетиленовых β-спиртов.

Показано, что гидроалюминирование-иодирование терминальных ацетиленовых α-спиртов протекает не регио- и не стереоселективно с образованием смеси регио- и стереоизомерных иодалкенолов.

Впервые показано, что реакция гидроалюминирования фенилацетиленовых α-спиртов стерео- и региоселективна, что обусловлено легкостью атаки гидрид-иона на β- *sp*-гибридизированный атом углерода фенилэтинильной группы.

Показано, что гидроалюминирование алкин-1,4-диолов алюмогидридом лития в абсолютном эфире или ТГФ и дальнейшее разложение промежуточного алюминийорганического циклического комплекса иодом приводит к образованию смеси регио- и стереизомерных иодалкенолов.

Впервые показано, что реакция гидроалюминирования-иодирования алкин-1,4-диолов, содержащих фенильный заместитель, не только регио-, но и стереоселективна.Она приводит к образованию иодалкен-1,4-диолов с *Z*-конфигурацией двой-ной связи. Нужно отметить, что в случае первичных диолов реакция региоспецифич-на, а в случае вторичных фенилзамещенных алкин-1,4-диолов–региоселективна. Нужно отметить, что в этом случае атом иода присоединяется к тому *sp*-гибридизированному атому углерода, который находится в α-положении по отношению к фенильной группе.

Показано, что в случае симметричных вторичных алкин-1,4-диолов, гидроалюминирование-иодирование, вместо ожидаемого одного региоизомерногоиодалкендиола, приводит к смеси стереоизомерных*E*– и *Z*-иодалкендиолов в соотноше-нии 1:1.

Исследование влияния характера электрофила на стерео- и региохимию гидроалюминиривания-галогенирования алкин-1,4-диолов, показало, что использование в этой реакции вместо иода другого электрофила, а именно пиридинийдибромида в

качестве бромирующего агента, привело к аналогичным результатам, полученным при гидроалюминировании-иодировании.

Результаты исследований влияния характера заместителей и электрофила на стерео- и регио химию гидроалюминирования-галогениования алкин-1,4-диолов позволили вывести эмпирическое правило: чем больше в исходном алкин-1,4-диоле количество алкильных заместителей у соседнего с гидроксильной группой атома углерода, тем больше в образовавшейся смеси региоизомеров доля того изомера, в котором атом галогена находится у β-углеродного атома по отношению к указанной гидроксильной группе.

При гидроалюминировании-бромировании алкин-1,4-диолов соотношение диол:пиридинийдибромид составляло 1:1. Интересно, что если в случае 1,4-бутин-диола применение эквимолярного количества бромирующего агента приводит к получению 2-бромбут-2-ен-1,4-диола, то картина резко меняется при использовании трехкратного избытка комплекса пиридинийдибромида. В этом случае реакция приводит к образованию 2,2-дибром-2-(2-оксиранил)этанола, что однозначно доказано и химическим путем и с помощью данных ИК, ЯМР ^{1}Н и ^{13}С, а также масс-спектра.

Впервые исследовано гидроалюминирование терминальных ацетиленовых β-спиртов. Показано, что в этой реакции при замене гидроксильной группы в указанных спиртах на защитную тетрагидропиранильную группу, при кипячении в ТГФ тройная связь остается абсолютно инертной к восстановлению.

Результаты исследований стерео- и региохимических закономерностей реакций гидроалюминирования, гидроалюминирования-галогенирования ацетиленовых*α*-спиртов, алкин-1,4-диолов и терминальных ацетиленовых β-спиртов можно использовать в практических целях. Разработанные нами в результате исследования указанных реакций методы синтеза 2- и 3-иод-2-алкен-олов, галоген-2-алкен-1,4-диолов, 3- и 4-галоген-3-алкен-1-олов можно использовать в тонком органическом синтезе, а именно при получении природных низкомолекулярных биорегуляторов содержащих двойные связи.

Реакция гидроалюминирования алкин-1,4-диолов применена для синтеза 4-оксо-2(*E*)-деценаля– компонента феромона некоторых видов жуков семейства *Hemiptera.*

Гидроалюминированием 2,6-диметилокт-7-ен-3-ин-2,6-диола синтезирован (*E*)-2,6-диметил-окта-3,7-диен-2,6-диол – компонент феромона хищного паука *Emboasca Vitis-Evarcha-albaria*, злостного вредителя чайных плантаций. Этот монотерпеновый диол широко распространен в растительном мире и выступает как агликонв фруктах с желтой мякотью, таких как нектарин, абрикос, персик, желтая слива и т.д., душистое вещество в китайском жасминовом зеленом чае, австралийском меде.

На основе (*Z*)-2-иод-2-бутен-1-ола, полученного при гидроалюминировании-иодировании 2-бутин-1-ола синтезированы два феромона. Первый из них феромон европейского кролика *Orictolagus Cuniculus*с – 2-метил-2-бутеналь и второй – 2-метил-2-бутенилбутират – феромон насекомого *Alydus Eurinus,* который обнаружен также в некоторых видах орхидей.

HOVHANISSYAN MARGARITA RAFAEL

HYDROALUMINATION-HALOGENATION OF ACETYLENIC ALCOHOLS AND 1,4-DIOLS

SUMMARY

The aim of the thesis is to study the stereo and regiochemical regularities of hydroalumination and hydroalumination-halogenation reactions of α-acetylenicalcohols, alkyne-1,4-diols and terminal β-acetylenic alcohols depending on the nature of substituents and electrophile, as well as synthesis of some natural low-molecular bioregulators–the pheromones containing double bonds.

It has been found out some stereo- and regiochemical regularities of hydroalumination-halogenation reactions of α-acetylenic alcohols, alkyne-1,4-diols and terminal β-acetylenic alcohols.

It has been shown that hydroalumination-iodination reaction of terminal acetylenicα-alcohols proceeds neitherregio- nor stereoselectively formingthe regio- and stereoisomeric iodoalkenols mixture.

For the first time it was shown that hydroaluminationof phenylacetylenicα-alcohols is a stereo- and regioselective reaction, due to ease of hydride ion attack the β- sp-hybridized carbon atom of phenylethynyl group.

It has been shown that hydroaluminationof alkyne-1,4-diols with lithium aluminum hydride in absolute diethyl ether or THF and further decomposition of the intermediate aluminum organic cyclic complex with iodine leads to the formation of a mixture of regio- and stereoisomeric iodoalkenes.

For the first time it was shown that the reaction of hydroalumination-iodination of alkyne 1,4-diols containing phenyl substituent is not only regio- but also stereoselective. It leads to the formation iodoalken-1,4-diols with a Z-configuration of the double-bond. It should be noted that in the case of primary diolsthe reaction is regiospecific, and in the case of secondary phenyl substituted alkyne1,4-diols itis regioselective. It should be noted that in this case iodine atom attaches to the *sp*-hybridized carbon atom which is in α-position with respect to the phenyl group.

It has been shown that in the case of symmetrical secondary alkyne-1,4-diols, hydroalumination-iodination reaction, instead of the expected single regioisomeric iodoalkenediol, leads to the mixture of stereoisomeric E - and Z-iodoalkenediols in 1: 1 ratio.

Investigation of the effect of the electrophile nature on stereo- and regiochemistry of hydroalumination-halogenation of alkyne-1,4-diols, showed that the use of other electrophile instead of iodine in this reaction, namely pyridiniumdibromideas a brominationagent, led to the similar results which were obtained in the case ofhydroalumination-iodination.

The results of studies of the effect of the substituents and electrophile nature on the stereo- and regiochemistryof hydroalumination- halogenations of alkyne-1,4-diols

allowed to getan empiric rule: the more the number of alkyl substituents in the initial alkyne-1,4-diol at the hydroxyl group adjacent to the carbon atom, the more in the resulting mixture of regioisomersis the fraction of an isomer in which halogen atom is located at the β-carbon atom with respect to the hydroxyl group.

At hydroalumination-brominationof alkyne-1,4-diolsthe ratio of diol: pyridiniumdibromide was 1: 1. It is interestingto note that while in the case of 1,4-butynediol use of an equimolar amount of a brominating agent results in the formation of 2-bromobut-2-ene-1,4-diol, the picture changes dramatically when using a threefold excess of pyridiniumdibromide complex. In this case, the reaction leads to the formation of 2,2-dibromo-2- (2-oxiranyl)ethanol, which clearly was proven both by chemical means and by IR, ^{1}H and ^{13}C NMR and mass spectra data.

For the first time hydroaluminationof terminal β-acetylenic alcohols was studied. It was shown that in this reaction by replacing the hydroxyl group in these alcohols by tetrahydropyranyl protecting group,when refluxing in THF solution,the triple bond remains completely inert to the reduction.

The research results of stereo- and regiochemical regularities of hydroalumination and hydroalumination-halogenation reaction of acetylenic α-alcohols, alkyne-1,4-diols and terminal β-acetylenic alcohols can be used for practical purposes. The methods, which were developed for synthesis of 2- and 3-iodo-2-alkenols, halogen-2- alkene-1,4-diols, 3- and 4-halogen-3-alkene-1-ols as a result of studies of the mentioned reactions can be used in fine organic synthesis, namely when preparing natural low-molecular bioregulators containing double bonds.

Hydroalumination reaction of alkyne-1,4-diols was applied for synthesis of 4-oxo-2- (E) – decenal the component of pheromone of some beetles species of *Hemiptera* family.

By hydroalumination of 2,6-dimethylocta-7-ene-3-yne-2,6-diol the (E) -2,6-dimethylocta-3,7-dien-2,6-diol was synthesized – the component of predatory spider pheromone *Emboasca Vitis-Evarcha-albaria* the malicious pest of tea plantations. This monoterpenediol is widely spread in the plant world and serves as an aglycone in fruits with yellow pulp, such as nectarine, apricot, peach, yellow plum, etc., as well as fragrance in Chinese jasmine green tea and Australian honey.

On the basis of (Z) -2-iodo-2-buten-1-ol obtained byhydroalumination-iodination of 2-butyn-1-ol two pheromones were synthesized. The first of these pheromones is a pheromone of European rabbit *Orictolagus Cuniculuss* - 2-methyl-2-butenal and the second one is 2-methyl-2-butenylbutyrate – *Alydus Eurinus* insect pheromone, which also was found in some types of orchids.