

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени САДРИДИНА АЙНИ**

На правах рукописи

**УДК 547+547.9
ББК 24.2+ 24. 236
Г-94**

ГУЛОВ ТОИР ЁРОВИЧ

**МЕРКУРИРОВАНИЕ АРИЛЦИКЛОПРОПАНОВ И ВОЗМОЖНОСТИ
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АДДУКТОВ РЕАКЦИИ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И
ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВО ФТОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЕ**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени доктора химических наук по
специальности 02.00.03 - Органическая химия**

Душанбе – 2025

Диссертация выполнена на кафедре органической и биологической химии Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни.

- Научный консультант:** **Бандаев Сироджиддин Гадоевич** - член корреспондент АОТ, доктор химических наук, профессор кафедры органической и биологической химии Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни
- Официальные оппоненты:**
- Злотский Семён Соломонович** - доктор химических наук, член корреспондент АНРФ, профессор, заведующий кафедры общей и прикладная химия. Технический нефтяной государственный университет, город Уфа
- Каримзода Махмадкул Бобо** – доктор химических наук, профессор по специальности органической химии кафедры технология химических производств химический факультет, Таджикского национального университета
- Сафаров Сайфидин Шахобидинович**- доктор химических наук, заведующий лабораторией обогащение руд Институт химии НАН Таджикистан
- Ведущая организация:** ГОУ “Таджикский государственный медицинский университет им. Абуали ибни Сино, кафедры биоорганической и физикоколлоидной химии

Защита диссертации состоится 15.05.2025 г. в 13:00 часов на заседании Диссертационного совета 6D.KOA- 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. Исследование реакционной способности функционально замещенных арилциклопропанов в последнее время бурно развивается. Интерес исследователей к соединениям этого класса свидетельствует о том, что данные субстраты могут быть удобными исходными материалами для синтеза органических соединений различных классов. Это обусловлено не только поиском среди них практически важных веществ многоцелевого назначения, но и уникальным химическим поведением трехуглеродного цикла. Наиболее важными и практически ценными из найденных превращений следует признать трансформацию функционально замещенных арилциклопропанов под действием кислот непосредственно в азотсодержащие и кислородсодержащие гетероциклические соединения.

Основополагающими в превращениях орто-замещенных арилциклопропанов в отвечающие им гетероциклы является способность трехуглеродного цикла относительно легко генерировать карбениевый центр бензильного типа под действием сильных протонных кислот и способность находящейся в орто-положении функциональной группы участвовать во внутримолекулярной нуклеофильной стабилизации образовавшегося карбокатиона. Сказанное можно проиллюстрировать двумя различными типами превращений орто-замещенных фенилциклопропанов, для которых в одном случае выполняются оба требования прямого внутримолекулярного превращения в гетероциклы, в другом случае одно из требований не может быть реализовано, и гетероцикл непосредственно не образуется.

Важное место в этом ряду занимает реакция меркурирования последних (реакция Левиной), завершающаяся образованием продуктов присоединения по малому циклу. В большинстве своем, в условиях реакции меркурирования до наших исследований изучалось поведение арилзамещенных циклопропанов или циклопропенов, содержащих в ароматическом кольце и в малом цикле не только углеводородные радикалы, но и электронодонорные заместители. При этом основные вопросы были связаны с направлением раскрытия циклопропанового кольца, со стерическими результатами этого раскрытия и с выяснением механизма этой реакции. Очень мало внимания уделялось границам ее применимости в тонком органическом синтезе. Вместе с тем изучение возможностей функционализации продуктов реакции меркурирования в применении к циклопропанам могло бы значительно расширить ассортимент реакций, применяемых в решении одной из главных задач органической химии - синтезе новых веществ с потенциально полезными свойствами.

К числу функциональных групп, с участием которых, как было уже экспериментально подтверждено, может осуществляться прямая внутримолекулярная кислотнo-катализируемая трансформация орто-замещенных фенилциклопропанов в гетероциклические соединения, относятся такие группы, как нитрогруппа, ациламинная, арилазогруппа, карбоксильная, замещенная карбиминовая группа (основание Шиффа), аминокарбонильная.

Степень изученности темы. Важно подчеркнуть, что несмотря на большое число работ, посвященных синтетическому использованию различным образом замещенных циклопропанов, в опубликованных обзорных статьях не имеются данные, отражающие превращения циклопропилсодержащих соединений с участием орто-заместителей, расположенных в ароматических фрагментах. В тоже время опубликованные до настоящего времени данные по внутримолекулярным взаимодействиям и перегруппировкам орто-замещенных арилциклопропанов свидетельствуют о широких перспективах реакций такого типа в синтезе труднодоступных гетероциклических соединений или полифункционализированных ароматических производных на основе арилированных циклопропанов.

Принимая во внимание выше сказанное, мы в своей работе обратились к циклопропанам, содержащим в своем составе в различных сочетаниях фенильные и

бензильные группы, нитрогруппу, атомы галогена и изучили их поведение в кислотно-катализируемых реакциях. С одной стороны, наличие указанных заместителей в малом цикле давало возможность получения новых теоретических данных по реакционной способности изучаемых нами циклопропилсодержащих субстратов и выяснения перспектив их использования в органическом синтезе. С другой стороны, открывало дополнительные возможности для функционализации целевых соединений за счет заместителей, специально вводимых в ароматическое ядро исходных арилциклопропанов до реакции модификации циклопропанового фрагмента.

В поисках новых примеров непосредственной трансформации орто-функционально замещенных фенил, и бензилциклопропанов в гетероциклические соединения в настоящей работе была поставлена задача осуществить синтез 2-нитрофенил, 2-ациламинофенил, 2-аминофенилциклопропанов а так же β -замещённых пропиофенонов и изучить возможность их превращения в соответствующие гетероциклические соединения.

Следовательно, данное исследование направленно на систематическое изучение реакции меркурирования арилциклопропанов для получения новой информации о том, какие факторы и в какой степени влияют на протекание реакции, а также получение дополнительных данных о механизме этой реакции: о стереохимии присоединения солей ртути к циклопропану и о строении интермедиатов, отвечающих за конечный результат. Другим аспектом исследования в нашем случае явилось выяснение возможностей функционализации сольвоаддуктов для получения сложных функционально замещенных молекул, подход к которым иными путями представляется весьма проблематичным. Особое внимание уделялось превращениям орто-замещенных арилциклопропанов, широкие возможности, использования которых в органическом синтезе общеизвестны.

Отношение исследований к программам (проектам) или научным темам. Работа проводилась в соответствии с планом НИР кафедры органической и биологической химии Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни, проектом бюджетного распоряжения республики Таджикистан по научным темам: «Разработка способов стереоселективного превращения арилциклопропанов и аллил бензолов в полифункциональные соединения». (№ государственной регистрации № ГР 0102ТД978), «Разработка способов стереоселективного превращения гем-дигалогенциклопропанов в 5-галогенизоксазолы» (№ государственной регистрации № ГР 0117 ТД 00801), указ Президента Республики Таджикистан от 31.01.2020 года об объявлении 2020-2040 годов «Двадцатилетием изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования», и договора о научном и учебном сотрудничестве между Таджикским государственным педагогическим университетом имени Садриддина Айни и Химическим факультетом Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова от 2012 года.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

1. Цель исследования: Цель данной работы состояла в изучении и совершенствовании реакции оксимеркурирования 1-замещенных-2-арилциклопропанов с целью получения новой информации о том, какие факторы и в какой степени влияют на протекание реакции, а также получение достаточных данных о механизме этой реакции: о строении интермедиатов, отвечающих за конечный результат реакции и о стереохимии присоединения солей ртути к циклопропану. Важным аспектом исследования в этом случае явилось выяснение возможностей синтетического использования аддуктов реакции для получения сложных органических молекул, получить которых иными путями представляется весьма сложным. Особое внимание уделялось возможности функционализации аддуктов реакции меркурирования арилциклопропанов и изучению их реакционной способности в кислотно-катализируемых реакциях с использованием нитрозирующих реагентов.

2. Задачи исследования:

- исследование реакционной способности и механизм раскрытия циклопропанового кольца при меркурировании 1-алкил-2-арилциклопропанов;

- поиск путей практического использования меркур сольвоаддуктов, образующиеся в результате реакции *орто*-нитрофенилциклопропанов с ацетатом ртути (II) в муравьиной кислоте в синтезе труднодоступных полифункционализированных металлоорганических соединений;
- изучение взаимодействий донорно - акцепторных бензилциклопропанов с азотистой кислотой и выяснение возможностей использования этой реакции в синтезе замещенных изоксазолонов и изоксазолов;
- получение новых данных о возможностях образования из меркур сольвоаддуктов металлизированных циклических ионов и об их стабильности в растворах сильных кислот, о возможностях изомерных превращений этих ионов, а также их трансформации в неметаллизированные аналоги вследствие протодемеркурирования;
- возможности функционализации аддуктов реакции меркурирования арилциклопропанов и использование их в органическом синтезе;
- аниотропные превращения 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте;
- использование 2-нитропропиофенонов в синтезе 1,4-бензодиазепинонов-2
- поиск путей практического применения новых синтезированных полифункциональных производных аддуктов сольвомеркурирования *орто*- нитрозамещенных арилциклопропанов.

3. Объектом исследования являются производные арил- или гетарилциклопропаны, в частности производные 1-алкил-2-арилциклопропаны, бензилциклопропаны, *орто*-нитроарилциклопропаны, продукты сольвомеркурирования арилциклопропанов (γ -меркурирование спирты и их эфиры), β -замещенные *орто*- нитропропиофеноны и продукты их превращения.

4. Предмет исследования. Реакция меркурирования арил- или гетарил циклопропанов (реакция Левиной), завершающаяся образованием продуктов присоединения по малому циклу. Механизм и стереохимия реакции меркурирования арилциклопропанов, синтез и циклизация γ -меркурированных эфиров под действием дезоксирующих реагентов, синтез и кислотно катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 2-нитроарилциклопропанов, синтез и аниотропные превращения 1-арил-3-бромпропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте.

5. Научная новизна исследования:

1. Систематически изучена реакция меркурирования (реакция Левиной) арилированных циклопропанов, установлены особенности и закономерности ее протекания и определены границы её использования в органическом синтезе.

2. Найдены новые эффективные системы сольвомеркурирования арилциклопропанов, содержащих заместители различной природы в ароматическом ядре или в малом цикле. Показано, что эти системы ("ацетат ртути + муравьиная кислота" или "нитрат ртути + уксусная кислота") обладают важными преимуществами перед использовавшимися до сих пор системами сольвомеркурирования: реакции с их использованием протекают значительно быстрее и с более высокими выходами, чем с участием солей ртути в применявшихся ранее растворителях (в этих условиях в реакцию вступают арилциклопропаны с электроноакцепторными заместителями в ароматическом ядре, которые не активны в традиционно применявшихся системах меркурирования).

3. Разработано новое направление в химии продуктов реакции арилциклопропанов с солями двухвалентной ртути, открывающее широкие возможности синтеза полифункциональных замещенных ароматических соединений, карбо- и гетероциклических соединений, таких как 3-винилбенз/с/изоксазолов, 1,2-дизамещенные циклобутаны с различными арильными и гетарильными заместителями, 1,4-бензодиазепин-2-оны с новыми комбинациями заместителей в диазепиновом цикле.

4. Установлено, что геометрические изомеры 1-алкил-,2-арилзамещенных циклопропанов могут реагировать с ацетатом ртути "аномально". Вопреки существующему утверждению, что цис-

изомеры дизамещенных циклопропанов должны вступать в рассматриваемую реакцию значительно легче, получены доказательства обратной последовательности реагирования, транс-изомеры реагируют легче чем цис-изомеры.

5. Показано, что взаимодействие о-нитрофенилциклопропанов с меркурацетатом в муравьиной кислоте протекает по двум направлениям: основное направление - это сопряженное меркурирование, в котором гомомеркуриниевый ион атакуется нуклеофилом среды (муравьиной кислотой) и минорное направление, в котором тот же гомомеркуриниевый ион способен стабилизироваться с участием внутреннего нуклеофила-нитрогруппы. Образовавшийся в результате этого циклический ион и является предшественником соединений, образующихся в результате модификации последних под действием кислот.

6. Найдена новая реакция в ряду сольвоаддуктов арилциклопропанов одностадийная трансформация 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропан-1-олов и их формиатов под действием серной кислоты (или олеума) в неизвестные ранее β -меркурзамещенные 2-нитропропиофеноны. На основе указанных нитрозоацилбензолов разработан способ синтеза β -хлормеркурэтилбенз/с/изоксазолов.

7. Впервые из соответствующих сольвоаддуктов 2-нитрофенилциклопропанов под действием сильных кислот (H_2SO_4 , $HFSO_3$) синтезированы соли N-оксо-2,1-бензизоксазолиния, содержащие ртутный остаток в своем составе. Установлено, что гетероциклические ионы этих солей устойчивы в сильноокислых средах настолько, что их строение можно изучать непосредственно методами ЯМР. Указанные ионы N-оксо-2,1-бензизоксазолиния, как оказалось, ответственны за формирование β -хлормеркур-2-нитропропиофенонов и процессе превращения соответствующих меркур сольвоаддуктов под действием кислот.

6. **Теоретическая значимость исследования** заключается в разработке новых условий меркурирования арилциклопропанов, содержащих электрооакцепторных заместителей в ароматическом ядре, в изучении механизма меркурирования 1-алкил-2-арилциклопропанов и установлении стереохимического результата превращения циклопропанов, в определении строения интермедиатов которые в свою очередь зависят от природы растворителя и от влияния заместителей, находящихся как в ароматическом ядре, так и в малом цикле исходных субстратов, в изучении механизма одностадийной трансформации орто-нитрозамещенных хлормеркурпропанолов и их формиатов в 3-меркурированные орто-нитропропиофеноны, являющиеся представителями неизвестного ранее класса металлизированных нитрозоацилбензолов, в кислотно-катализируемой циклизации β -хлормеркур-2-нитропропиофенонов, которые могут служить методом синтеза полизамещенных бенз[с]изоксазолов, содержащих металлоорганическую функцию в боковой цепи. Найдено, что при взаимодействии 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров с $HFSO_3$ наблюдается аниотропные превращения последних и, как следствие, возникновение новых циклических фторсульфонатов.

7. **Практическая значимость диссертации.** Разработаны новые условия сольво меркурирования арилциклопропанов, позволяющих синтезировать меркур сольвоаддукты из субстратов, содержащих электрооакцепторные заместители в ароматическом ядре и в малом цикле. Впервые систематически изучена реакция исходных функционализированных фенил- и бензилциклопропанов с солями ртути, предложен общий и эффективный метод синтеза широкого ассортимента γ -меркурированных спиртов и эфиров с различными функциональными заместителями, выявлены новые варианты и схемы их синтетического использования.

Экспериментально установлено, что цис-1,2-дизамещенные циклопропаны вступают в реакцию Левиной с меньшей скоростью, чем соответствующие им транс - изомеры. Последнее может быть использовано как метод получения чистых цис-1,2-дизамещенных циклопропанов. Установлены закономерности хода реакции, определена ее стереохимия и показана зависимость стереохимии от строения субстрата и от природы имеющихся в нем заместителей.

Проведено систематическое изучение строения циклических ионов 2,1-бензизоксазолиния и 2,1-бензоксазиния, возникающих из сольвоаддуктов ортонитрофенилциклопропанов в растворах сильных протонных кислот и определены ЯМР - критерии отнесения ионов к тому или иному типу.

Впервые показано, что ионы 2,1-бензизоксазолиния, содержащие ртутный остаток, в условиях реакции легко превращаются в соответствующие неметаллированные ионы 2,1-бензизоксазолиния и 2,1-бензоксазиния.

При взаимодействии 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров с HFSO_3 на кинетически контролируемой стадии в преобладающем количестве образуются фторсульфонаты. По мере выдерживания этих ионов в HFSO_3 при 20°C наблюдается аниотропные превращения последних и, как следствие, превращение циклических фторсульфонатов. Полное аниотропное превращение фторсульфонатов осуществляется за 84 часа с момента растворения 1-(2-нитрофенил)- и 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанолов, или их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте.

На основе аддуктов сольвомеркурирования орто-нитрофенилциклопропанов в муравьиной кислоте, разработаны новые методы синтеза труднодоступных бенз[с]изоксазолов, орто-ациланлинов, 1,4-бензодиазепинонов - важных полупродуктов для тонкого органического синтеза и для получения биологически активных соединений.

Разработан общий универсальный подход к получению, очистке, определению стереохимических параметров большого ряда винилбенз[с]изоксазолов и бенз[с]изоксазолилциклобутанов, которые могут найти практическое применение.

8. На защиту выносятся следующие положения:

- результаты систематического исследования реакции оксимеркурирования замещенных арил и бензилциклопропанов солями ртути в муравьиной кислоте. Реакционная способность и стереохимия реакции;
- данные о получении гетероциклических ионов из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов;
- кислотно-катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 2-нитро-бензилциклопропана. Первые стабильные металлированные ионы 3,4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазиния;
- возможности функционализации аддуктов реакции меркурирования арилциклопропанов;
- синтез арилированных производных 3-бромпропанолов реакцией галогендемеркурированием меркур сольвоаддуктов, которых весьма сложно синтезировать другими методами;
- аниотропные превращения 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте и как следствие, возникновение смеси пяти и шестизвенных циклических фторсульфонатов, соотношение которых определяет термодинамика изомерных переходов указанных ионов.
- использование 2-нитропропиофенонов в синтезе 1,4-бензодиазепинонов-2
- кислотно-катализируемая циклизация β -хлормеркур-2-нитропропиофенонов как метод синтеза полизамещенных бенз[с]изоксазолов, содержащих металлоорганическую функцию в боковой цепи.
- восстановительное дезоксидирование и кислотно-катализируемая циклизация β -замещенных 2-нитропропиофенонов как эффективный метод синтеза бенз[с]изоксазолов, представляющих интерес как в качестве объектов для биологических исследований, так и в качестве полупродуктов для тонкого органического синтеза.
- высокая стереоселективность [2+2]-циклоприсоединения в ряду 3-винилбенз[с]изоксазолов в синтезе 1,2-бисгетероциклилциклобутанов
- синтез 1,4-бензодиазепинонов-2 на основе 1,2-бисгетероциклилциклобутанов.

Результаты этой части исследования показывают, что меркур сольвоаддукты 2-нитрофенил-циклопропанов, легко получаемые, по реакции Левиной, являются удобными

синтонами для получения весьма труднодоступных арил и гетарилциклобутанов, химические и биологические свойства которых, без сомнения, могут представлять большой интерес.

9. Степень достоверности результатов:

- получение воспроизводимых и точных экспериментальных результатов на основе исследований;
- окончательные исследования на основе математической и современной статистики;
- сравнение результатов с данными приведенной в литературе, и их соответствие;
- достоверность установленных теоретических закономерностей и основных выводов диссертационной работы с основами органической химии.

Полученные данные были предоставлены и обоснованы современными физико-химическими методами исследования, статистической обработкой результатов.

Контроль за чистотой исходных соединений и индивидуальностью выделенных продуктов реакций проводился методом ГЖХ, а также хроматографированием на пластинках с незакрепленным тонким слоем окиси алюминия (Шст. активности) и на пластинках Silufol-254. ГЖХ-анализ (кроме ртуторганических соединений) проводился на приборе "Цвет-104" и "ЛХМ-8МД", длина колонки 3 м, диаметр 4 мм неподвижная фаза 5% силоксановый эластомер 8Е-30, на хроматоне М-АW-DMCS, газ-носитель- гелий. Скорость подачи газа и температура анализа варьировались в зависимости от природы анализируемых соединений.

Спектры ПМР полученных в работе соединений сняты на приборах Varian N-60", "Brikeг AM-360", Varian XL-400" с рабочими частотами 60,360 и 400 МГц, соответственно, стандарт (внутренний или внешний)- ГМДС и ТМС. Спектры ЯМР ¹³C получены на приборе " Varian FT-80А" с рабочей частотой 20 МГц. Спектры ИК измеряли на приборах UR -20 и ИЛС-22 в вазелиновом масле или в пленке. Разделение смесей ртуторганических соединений и очистку последних проводили с использованием водной кремневой кислоты. Элюенты: хлористый метилен, хлороформ или четыреххлористый углерод.

10. Соответствие диссертации паспорту научной специальности: Диссертация соответствует нескольким пунктам паспорта специальности 02.00.03 – «Органическая химия»: По п.1. Изучение строения и свойств органических соединений с помощью химических, физико-химических, физических методов исследования и теоретических расчетов. - глава 2.3.; По п.2. Изучение реакционной способности и механизмов реакций органических соединений. Теоретическое описание взаимосвязей между строением, свойствами и реакционной способностью органических соединений - главы 1.2.; По п. 3. Открытие новых реакций органических соединений и методы их исследования - глава 2.3.; По п. 6. Промышленная органическая химия и научные основы технологии органического синтеза - гл. 2.3.

11. Личный вклад соискателя, научной степени исследования: включает в себя поиск, анализ и обобщение научных данных по возможности функционализации аддуктов реакции меркурирования арилциклопропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте, формулировка цели и задач исследования, разработка подходов к их решению, проведение интерпретации и обобщения полученных результатов, формулировании выводов. Все включенные в диссертацию результаты, получены автором либо самостоятельно, либо при его непосредственном участии на всех этапах исследования: проведении синтезов, обработке результатов, доказательстве структуры соединений, написание и оформлении публикаций, апробации результатов работы на международных, республиканских и вузовских конференциях.

12. Утверждение и внедрение результатов диссертации (Апробация работы).

Результаты работы доложены и обсуждены на ежегодных научно-теоретических конференциях профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни, Душанбе, 2000-2023г.;

2nd International Conference on Chemistry and Application-Doha– Qatar.-2003; материалы международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты» (Душанбе -2006); материалы республиканской конференции «Новые теоритические исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан» (Душанбе. -2010); материалы международной конференции «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений» (Душанбе. -2011); материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе. -2011); материалы международной конференции «Химия производных глицерина: синтез, свойства и аспекты их применения» (Душанбе. -2012); материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе. -2012); маводҳои конференсияи илмӣ-амалии Ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи «Об барои ҳаёт», (Душанбе. -2013); European Conference on innovations in Technical and Natural Sciences -Avstria, (Vienna -2014); материалы республиканской конференции «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан» (Душанбе. -2015); Научная конференция, посвященная 70-летию проф. Юсупова З.Ю. Вестник национального университета Таджикистана (Душанбе 2017); сборник материалов международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» (Душанбе. -2018); маводҳои конференсияи ҷумҳуриявӣ «Таҳқиқи таълими тафриқа» (Душанбе. -2019); материалы республиканской конференции «Исследования дифференцированного образования» (Душанбе.-2019); материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в средне общеобразовательных школах и высших учебных заведениях» (Душанбе.-2019); материалы республиканской научно-практической конференции «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан» (Душанбе.-2020); международная научно-практическая конференция «Современные проблемы металлургической промышленности». Посвящается провозглашению четвертой национальной цели, индустриализации страны и 25-летию создания кафедры Металлургия» (Душанбе.-2021); материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа» (Душанбе.-2023); материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа» (Душанбе.-2023); материалы международной научно-теоретической конференции по теме «Развитие химической науки, технологии и экологии» (Душанбе. -2023); материалов международной научно-практической конференции на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: Проблемы и перспективы» (Душанбе.-2023), материалы международной научно-практической конференции по теме «Актуальные проблемы точных наук при подготовке высококвалифицированных специалистов в области образования, науки и техники» (Душанбе.-2023).

13. Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 60 научных работ, в том числе 5 статей в журналах, включенных в базу данных Scopus и Web of Science, 20 статей в журналах рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией при Президенте Республики Таджикистан; 35 научных работ, опубликованных в материалах международных и республиканских конференциях и симпозиумов, защищены 2 малых патента. Имеется акт биологического испытания транс-1,2-Бис(1,3-дигидро-2Н-1,4-бенздиазопин-2-он-5-ил)циклобутана и акт об изучении аллергенных свойств 3-бром-1-(2-нитрозофенил)пропан-1-он (доклиническое исследование).

14. Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, литературного обзора, посвященного реакциям раскрытия трехчленного цикла под действием солей ртути (глава 1), экспериментальной части (главы 2), обсуждения результатов собственных исследований (главы

3), выводов, библиографии и приложения. Материалы диссертации изложены на 300 страницах машинописного текста, включая 25 рисунка и 31 таблиц, 108 схем а также список цитируемой литературы из 350 наименований.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Во введении приведена актуальность работы, цели и задачи исследования, методы исследования и приборы. Также отражена новизна диссертации, практическая значимость и внедрение результатов исследования. Основные положения выносимые на защиту. Перечислены научные конференции, на которых результаты работы апробировались.

В первой главе (литературный обзор) приводятся литературные данные по синтезу и превращении продуктов реакции взаимодействия солей ртути с моно и дизамещенными фенилциклопропанами, внутримолекулярные превращения и возможности функционализации образующихся сольвоаддуктов реакции, а также данные о циклических ионах из о-нитро-замещенных бензолов и их превращения

Во второй главе (экспериментальная часть) приведена характеристика исходных веществ, методы исследования, методы синтеза и превращение новых γ -меркурированных спиртов и их эфиров в среде сильных кислот, возможности синтеза функциональных производных аддуктов реакции и их трансформация во фторсульфоновой кислоте.

В третьей главе (обсуждение результатов) приведены результаты проведенных исследований по реакционной способности арилциклопропанов к действию солей ртути в гидроксилсодержащих растворителях, стереохимии и механизму реакции оксимеркурирования, возможности функционализации аддуктов реакции и их превращения во фторсульфоновой кислоте, использование 2-нитропропиофенонов в синтезе труднодоступных орто-нитропропиофенонов, 3-винилбенз[с] изоксазолов, 1,2-бис-(бенз[с]изоксазолил-3)циклобутанов и 1,4-бенздиазепинонов-2 на основе 2-нитрофенилциклопропанов.

ВОЗМОЖНОСТИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АДДУКТОВ РЕАКЦИИ МЕРКУРИРОВАНИЯ АРИЛЦИКЛОПРОПАНОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВО ФТОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЕ

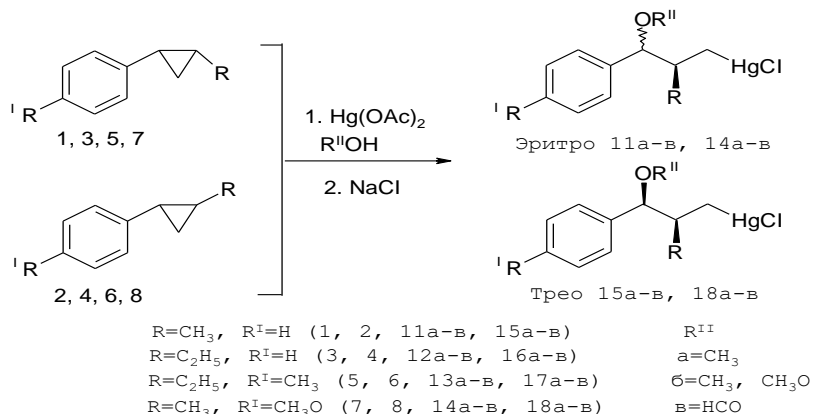
Анализ литературных данных показывает, что реакция Р. Я. Левиной (взаимодействие солей двухвалентной ртути с производными циклопропана) еще недостаточно изучена. В большинстве своем в условиях реакции меркурирования изучалось поведение арилзамещенных циклопропанов или циклопропанов, содержащих в ароматическом кольце и в малом цикле, кроме углеводородных радикалов, электроно донорные заместители. При этом основными были вопросы, связанные с направлением раскрытия циклопропанового кольца, со стерическими результатами этого раскрытия и с выяснением механизма этой реакции. Очень мало уделялось внимания возможности функционализации аддуктов рассматриваемой реакции, выяснению границ ее применимости в тонком органическом синтезе. Вместе с тем, изучение синтетических возможностей меркурирования в применении к циклопропанам могло бы значительно расширить ассортимент реакций, применяемых в решении одной из главных задач органической химии синтеза новых веществ с потенциально полезными свойствами.

Важным аспектом исследований в нашем случае явилось выяснение возможностей использования сольвоаддуктов для получения сложных органических соединений, подход к которым иными путями представляется весьма проблематичным. Особое внимание уделялось превращениям орто-замещенных арилциклопропанов (9.10), широкие синтетические возможности которых общеизвестны

Меркурирование 1-алкил-2-арилциклопропанов

Из результатов, полученных при изучении меркурирования 1-алкил-2-арилциклопропанов (1.-8.) наиболее интересными представляются то что раскрытие малого цикла всегда протекает по связи $C_2 - C_3$ в результате атаки электрофила наименее замещенного атома углерода триметиленового кольца, а нуклеофил на завершающей стадии меркурирования присоединяется к тому атому углерода, на котором формирующийся положительный заряд может быть более эффективно локализован и во вторых во всех

изученных условиях реакции цис-изомеры 1,2-дизамещенных циклопропанов (1, 3, 5, 7) реагировали медленнее, чем соответствующие транс - изомеры (2, 4, 6, 8).



Причем разница в реакционной способности была столь велика, что за время достаточное для того, чтобы в принятых условиях транс- изомеры прореагировали полностью, цис-соединения практически не изменялись. Этот результат, вообще говоря, оказался неожиданным, поскольку данные по меркурированию геометрических изомеров замещенных циклопропанов, полученные до наших работ, свидетельствовали об обратном: цис-соединения легче давали меркурисольвоаддукты, нежели соответствующие транс-изомеры. Независимо от условий меркурирования 1,2-дизамещенные циклопропаны (1-8) образовывали диастереомерные смеси аддуктов- соответствующие производные *эритро*- (11a-в-14a-в) и *трео*- (15a-в-18a-в)- ряда (см. уравнение и табл.1, 2).

Таблица 1

Результаты меркурирования цис-1,2-дизамещенных циклопропанов общей формулы:

№ соед.	R	R ¹	Условия реакции		Продукт раскрытия малого цикла			Вернувшийся исходное.
			Соль Hg	Растворитель	трео	эритро	выход	
1	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH	88	12	92	5
1	CH ₃	H	Hg(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	91	9	87	10
1	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH ^{а)}	56	44	94	4
1	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	AcOH	52	48	95	3
3	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	AcOH	95	5	78	18
3	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	HCOOH	70	30	86	11
3	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH	52	38	92	4
3	C ₂ H ₅	H	Hg(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	90	10	87	9
5	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH ^{а)}	75	25	87	10
5	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(OAc) ₂	AcOH	60	40	94	3
5	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(OAc) ₂	AcOH	57	43	96	-
5	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(OAc) ₂	HCOOH	73	27	90	6
7	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH	60	40	74	21
7	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	AcOH	50	50	91	5
7	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	HCOOH	50	50	100	-

а) Реакция проводилась в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты.

Из данных таблиц 1 и 2 видно, что стереоселективность реакции снижается как для цис- так и для транс-1-алкил-2- арилциклопропанов, если в ароматическом ядре исходного соединения появляются электронодонорные группы. При этом, в случаи цис-(7) и транс-(8)-анизилциклопропаны некоторое преобладание количества одного из диастереомеров наблюдается лишь при проведении реакции в метаноле. Во всех других случаях из указанных соединений (7, 8) образуется смесь равных количеств трео- и эритро-изомеров (см .табл. 1, 2).

Таблица 2

Результаты меркурирования транс- 1,2-дизамещенных циклопропанов:

№ соединения	R	R ¹	Условия реакции		Продукт раскрытия малого цикла			Вернувшийся исходное
			Соль Hg	Растворитель	трео	эритро	выход	
2	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH	5	95	15	82
2	CH ₃	H	Hg(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	15	85	83	12
2	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH ^{a)}	18	82	91	6
2	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	AcOH	32	68	34	61
2	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	AcOH	40	60	100	-
2	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	HCOOH	44	56	100	-
4	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH	4	96	10	87
4	C ₂ H ₅	H	Hg(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	8	92	75	22
4	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH ^{a)}	10	90	80	17
4	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	AcOH	30	70	18	79
4	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	AcOH	30	70	92	5
4	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	HCOOH	48	58	100	-
8	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH	40	60	80	17
8	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	AcOH	50	50	100	-
8	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	HCOOH	50	50	100	-

а) Реакция проводилась в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты.

Отнесение соответствующих меркурисольвоаддуктов к эритро- и трео-ряду осуществляли на основании сравнения спектральных характеристик (ПМР, ЯМР ¹³C) полученных нами индивидуальных диастереомеров с данными, приведенными для подобных структур в литературе. Отнесение соединений (11.а-в-14.а-в) и (15.а-в-18.а-в) к эритро- и трео-ряду сделано на основании величин химических сдвигов протонов при атоме углерода, связанном с асимметрическим центром. Известно, что эти химические сдвиги для трео-изомеров больше, чем для эритро-изомеров.

Рассчитанные нами константы спин-спинового взаимодействия показывают, что они во всех случаях для эритро-изомера больше чем для трео-изомера. Однако не во всех случаях разница между ними достаточно велика, чтобы сделать отнесение к эритро и трео-ряду. В связи с этим соотношение количеств диастереомеров эритро- и трео-ряда в продуктах меркурирования определено на основании интегральной интенсивности сигналов (HR₁₁ и H₃), химические сдвиги которых для трео-изомера всегда больше, чем для эритро-изомера. Провести отнесение к диастереомеров по спектрам ЯМР ¹³C невозможно, так как химические сдвиги углерода чувствительны к заместителям.

Анализ молекулярных моделей показывает, что фенильное ядро в цис-изомерах рассматриваемых 1,2-дизамещенных циклопропанов должно быть выведено из плоскости, удобной для сопряжения (биссектрисной плоскости). Это может приводить к тому, что будет затруднена "передача" электронов по системе сопряжения из ароматического ядра и, следовательно, снижаться активность малого цикла в электрофильной атаке. Наоборот, для транс-1-замещенных-2-фенилциклопропанов ограничивающих сопряжение, пространственные факторы как показывают модели, сняты, и как следствие, активность малого цикла к электрофильной реакции должна быть повышена.

Известно, что при сопряженном меркурировании замещенных циклопропанов важную информацию о строении промежуточных частиц может дать стереохимия атома углерода, подвергающегося нуклеофильной атаке на завершающей стадии реакции. Было известно, что сопряженное меркурирование замещенных циклопропанов осуществляется с полным обращением конфигурации атома углерода, подвергающегося нуклеофильной атаке. Это принималось как одно из доказательств того, что стадии, предшествующей нуклеофильной атаке, отвечает формирование меркуриниевого иона циклического типа,

устойчивого до непосредственной атаки нуклеофила. В соответствии с этим положением сопряженное меркурирование *цис*-1,2-дизамещенных циклопропанов должно приводить к меркур сольвоаддуктам *трео*-ряда, а соответствующих *транс*-изомеров к соединениям *эритро*-ряда.

Из данных таблицы 3 видно, что наличие в ароматическом ядре 1-алкил-2-фенилциклопропана метоксильной группы приводит практически к выравниванию соотношения образующихся *эритро* и *трео*-сольвоаддуктов, хотя при реакции в метаноле все же преимущественно образуется *трео*-изомер. Примечательно, что в ряду *цис*-1,2-дизамещенных циклопропанов (1, 3, 5, 7) при их сольвомеркурировании также наблюдается определенная зависимость указанного состояния от характера заместителя, содержащегося в бензольном кольце. Интересно отметить, что соотношение количеств образующихся *эритро*-и *трео*-сольвоаддуктов может выравниваться в зависимости от природы растворителя, приближаясь к единице, в ряду метанол-уксусная кислота-муравьиная кислота. Что касается *транс*-изомеров 1,2-дизамещенных фенилциклопропанов (2, 4, 6, 8.), также наблюдается преимущественное образование одного из диастереомеров, только в этом случае *эритро*-строения (см. табл.3). При этом найденные для *цис*-1,2-дизамещенных фенилциклопропанов закономерности характерны также и для указанных *транс* производных.

Таблица 3

Стереизомерный состав продуктов сольвомеркурирования 1,2-дизамещенных циклопропанов

№ соединения	R	R ¹	Условия реакции, растворитель и соотношение стереоизомеров					
			CH ₃ OH		CH ₃ COOH		HCOOH	
			<i>эритро</i>	<i>трео</i>	<i>эритро</i>	<i>трео</i>	<i>трео</i>	<i>трео</i>
1	CH ₃	H	9	91	44	56	48	52
2	CH ₃	H	95	5	68	32	56	44
3	CH ₃	H	5	95	30	70	38	62
4	C ₂ H ₅	H	96	4	70	30	52	48
5	CH ₃	CH ₃	25	75	40	60	43	57
6	CH ₃	CH ₃	72	28	68	32	56	44
7	CH ₃	CH ₃ O	40	60	50	50	50	50
8	CH ₃	CH ₃ O	60	40	50	50	50	50

Таким образом, стереохимический результат превращения 1,2-дизамещенных циклопропанов, в которых в качестве одного из заместителей выступает арильный остаток, в условиях реакции Левиной определяется строением интермедиатов, которое в свою очередь зависит от природы растворителя и от влияния заместителей, находящихся как в ароматическом ядре, так и в малом цикле исходных субстратов.

Меркурирование 1-метил-2-(орто-нитрофенил) циклопропанов

До настоящего времени реакция электрофильного присоединения солей окиси ртути (II) к трехчленному циклу нитросоединений 9,10 не изучалось. В данной работе было установлено, что в условиях, использовавшихся для сольвомеркурирования дезактивированных к электрофильными реакциями арилциклопропанов [Hg(OAc)₂, HCOOH, 20⁰C] 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропаны 9,10 также превращаются в продукты сопряженного присоединения. При этом реакция с ацетатом ртути в отличие от кислотно-катализируемого превращения нитросоединений 9,10 осуществляется региоселективно с образованием 1-(2-нитрофенил)-1-формилокси-2-метил-3-хлормеркупропанов (23а-23б) и 1-(4-бром-2-нитрофенил)-1-формилокси-2-метил-3-хлормеркупропанов (24а-24б), в каждом случае в виде смеси *трео*- и *эритро*-изомеров примерно в равных количествах. Механизм этой реакции включает стадию нуклеофильного содействия орто-нитрогруппы (19) с образованием циклических ионов типа бензизоксазолия (21, 23).

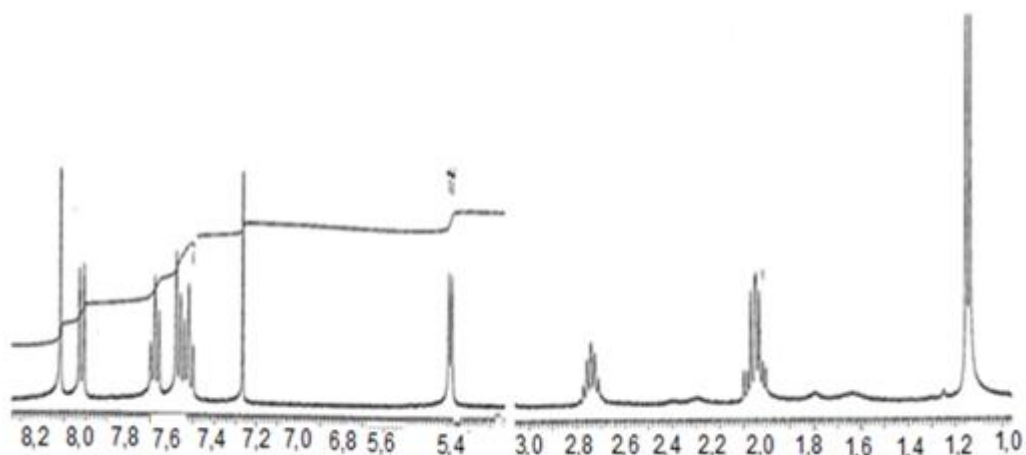
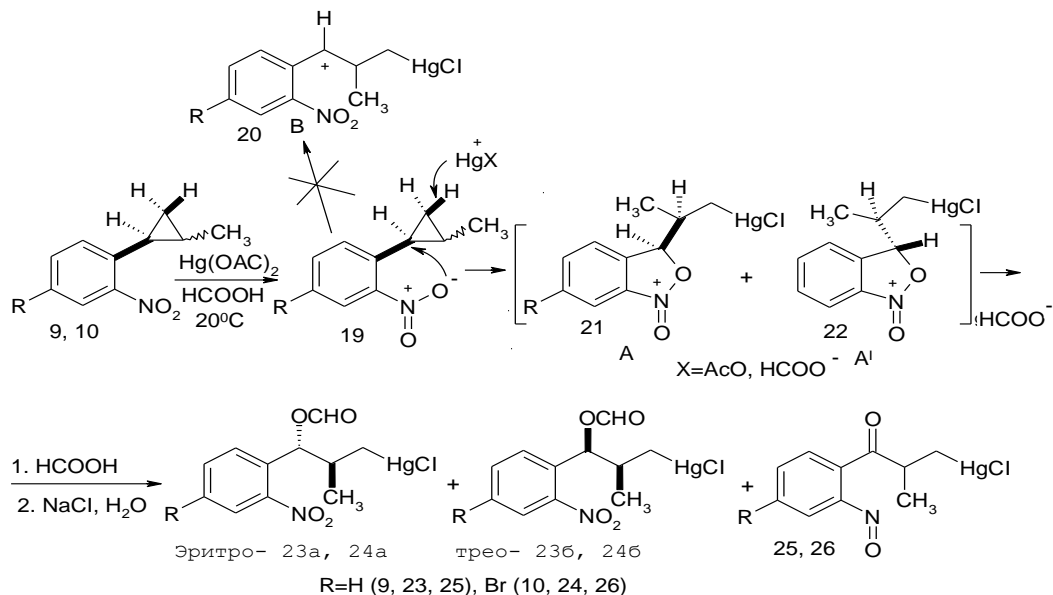


Рис. 1. Спектр ПМР *трео*-2-метил-1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркурипропилформата (23б)

Вариант образования равных количеств *трео*- и *эритро*-изомеров меркурисольвоаддуктов 23а,б через открытые металлированные карбиенового иона бензильного типа (20) нам представляется менее вероятным, поскольку, во-первых, генерация открытых бензил-катионов, содержащих в *орто*-положении бензольного кольца сильные электроноакцепторные заместители, энергетически невыгодна а, во-вторых, открытые β -меркурированные бензилкатионы, как известно, склонны к образованию из них меркуросодержащих неопределенных соединений аллильного типа, способные в принятых условиях легко протодемеркурироваться.

Интересно, что сольвомеркурирование 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов (9, 10) в муравьиной кислоте сопровождается образованием минорных количеств меркурированных *орто*-нитрозоацилбензолов (25, 26), на что указывает зеленая окраска реакционных смесей, обусловленная, как подтверждено методом УФ-спектроскопии, наличием нитрозо-группы, связанной с ароматическим ядром.



Отнесение соответствующих меркурисольвоаддуктов к *эритро*- или *трео*-ряду осуществляли на основании величин химических сдвигов протонов метильных и хлормеркуриметильных групп, связанных с асимметрическими атомами углерода, руководствуясь выводами работы о том, что химические сдвиги протонов указанных групп в спектрах ЯМР ¹H находятся для *трео*-изомеров в более слабом поле по сравнению с химическими сдвигами *эритро*-изомеров (см. экспериментальную часть).

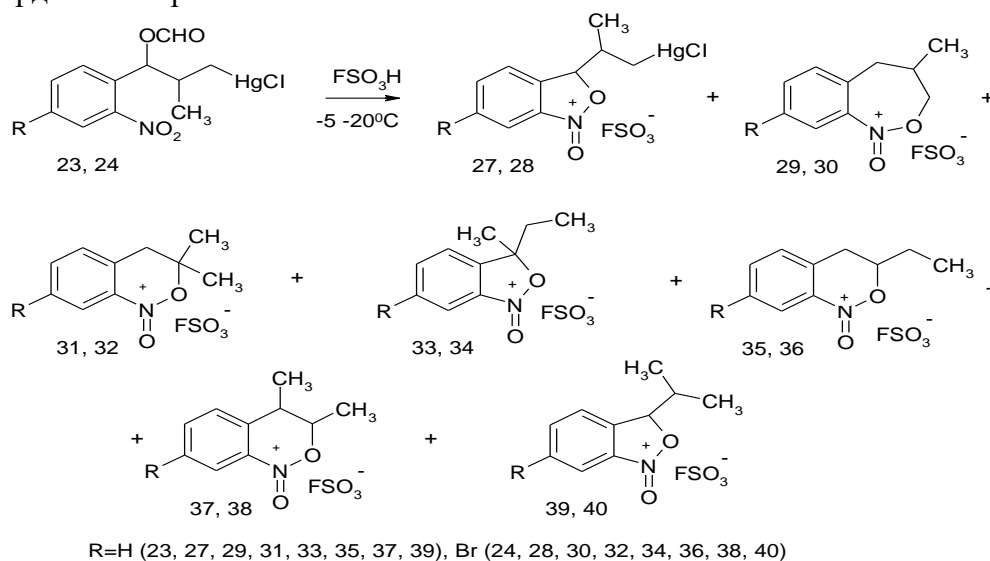
Таким образом, взаимодействие *о*-нитрофенилциклопропанов (9, 10) с меркуриацетата в муравьиной кислоте протекает по двум направлениям: основное направление – это сопряженное меркурирование, в которой гомомеркуриниевый ион А атакуется

нуклеофилом среды (HCOO^-) и минорное направление, в котором тот же гомомеркуриниевый ион А способен стабилизироваться с участием внутреннего нуклеофила- нитрогруппы. Образовавшийся в результате этого, циклический ион В. и является предшественником нитрозоацилбензолов (25, 26).

Гетероциклические ионы из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов

Принимая во внимания тот факт, что превращения меркур сольвоаддуктов в соответствующие 3-хлормеркур замещенные *орто*-нитрозоацилбензолов должны протекать через циклические ионы типа бенз [2,1]изоксазолиния, были предприняты определённые усилия для получения доказательства их образования из меркур сольво аддуктов 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропана (9) и 1-метил-2-(4-бром-2-нитрофенил)-циклопропана (10) во фторсульфоновой кислоты.

При изучении поведения меркур сольвоаддуктов (23, 24) во фторсульфоновой кислоте и было установлено, что сразу после смешения меркур сольвоаддуктов 23, 24 с HFSO_3 при -5°C с последующим повышением температуры до 20°C (~ 0.5 ч) из полученных кислотных растворов начинают выпадать аморфные осадки ртутных солей. Спектры ЯМР ^1H полученных реакционных смесей, из которых предварительно фильтрованием были удалены образовавшиеся осадки ртутных солей, свидетельствовали о том, что в каждом случае за указанное время реакции образуются сложные смеси, состоящие из металлизированных и неметализированных циклических фторсульфонатов. При этом в реакционных смесях обоих меркур сольвоаддуктов (23, 24) содержание металлизированных ионов N-оксо-3-алкилбензиз[2,1]оксазолиния (27, 28) преобладает, что позволило нам получить надежные спектральные данные (ЯМР ^1H и ^{13}C) и однозначно подтвердить их строения.



Важно отметить, что превращения меркур сольвоаддуктов 23, 24 во фторсульфоновой кислоты сопровождаются образованием более широкого спектра неметализированных фторсульфонатов (29- 40) по сравнению с количеством подобных ионов, образующихся из сольвоаддуктов *орто*-нитрофенилциклопропанов, в идентичных условиях.

Необходимо отметить, что уже на начальной стадии превращения меркур сольвоаддуктов 23, 24 количества неметализированных ионов 29-34 значительно превосходит количества изомерных им фторсульфонатов (35-40 см. табл.4).

Выдерживание первоначально полученных растворов меркур сольвоаддуктов (23, 24) в HFSO_3 при 20°C в течение 84ч. приводит практически к исчезновению сульфонов металлизированных ионов (27, 28) и неметализированных ионов (29, 30) и к дальнейшему увеличению количества неметализированных фторсульфонатов (31-36) при этом количество

ионов (31-32) в 3–3.5 раза превосходит суммарное количество изомерных им фторсульфонатов (33-36) (см. таб. 4).

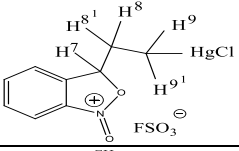
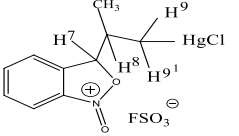
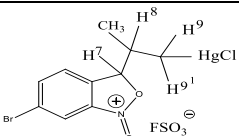
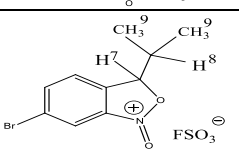
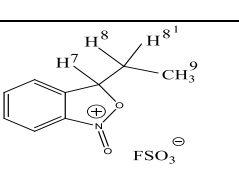
Таблица 4.

Зависимость состава фторсульфонатов циклических ионов, полученных взаимодействием меркурсульвоаддуктов 23, 24 с HFSO_3 от времени реакции и природы заместителя в ароматическом ядре.

Исх. аддукт 2а,б	R	Время реакции ч.	Фторсульфонаты (содержание ионов в %)						
			27(52)	29(23)	31(8)	33(6)	35(4)	39(4)	10а(3)
23	H	0.5	27(52)	29(23)	31(8)	33(6)	35(4)	39(4)	10а(3)
24	Br	0.5	28(43)	30(11)	32(20)	34(10)	36(6)	40(3)	10b(7)
23	H	48	27 (17)	29(15)	31(54)	33(9)	35(5)	-	-
24	Br	48	28 (12)	30(5)	32(63)	34(12)	36(8)	-	-
23	H	84	27 (5)	-	31(73)	33(14)	35(7)	-	-
24	Br	84	-	-	32(77)	34(16)	36b(9)	-	-

Таблица 5.

Характеристические химические сдвиги ^1H алифатических протонов металлизированных и неметализированных фторсульфонатов N-оксо-3-алкилбенз[2,1]изоксазолиния (м.д.).

Структура иона	Ион	H^7	H^8	H^9	CH_3
	*	6.88	3.11	2.62	-
	27	6.75	3.29	2.54	1.08
	28	6.77	3.21	2.52	1.11
	40	6.79	2.90	1.10	-
	*	6.82	2.43	1.25	-

Строение металлизированных циклических ионов (27, 28) подтверждалось данными спектров ЯМР ^1H (см. таблицу 5). и ^{13}C (см. таблицу 6) и сопоставлением характеристических химических сдвигов сигналов ^1H и ^{13}C этих ионов с соответствующими параметрами металлизированного фторсульфонат N-оксо-3-(β -хлормеркурэтил)бенз[2,1]изоксазолиния и его неметализированного аналога (*), строение которых было строго доказано ранее. Как видно из таблицы 6, химические сдвиги для бензильных атомов (C^7) металлизированных ионов (27, 28) имеют близкие значения (101.51 и 103.70, соответственно), что свидетельствует об идентичности приведенных структур

Идентификация неметализированных фторсульфонатов (31-40) осуществлялась сравнением их спектральных характеристик с параметрами, полученными для этих ионов,

а строение семизвенных циклических ионов (29, 30) подтверждено данными спектров ЯМР.

Таблица 6.

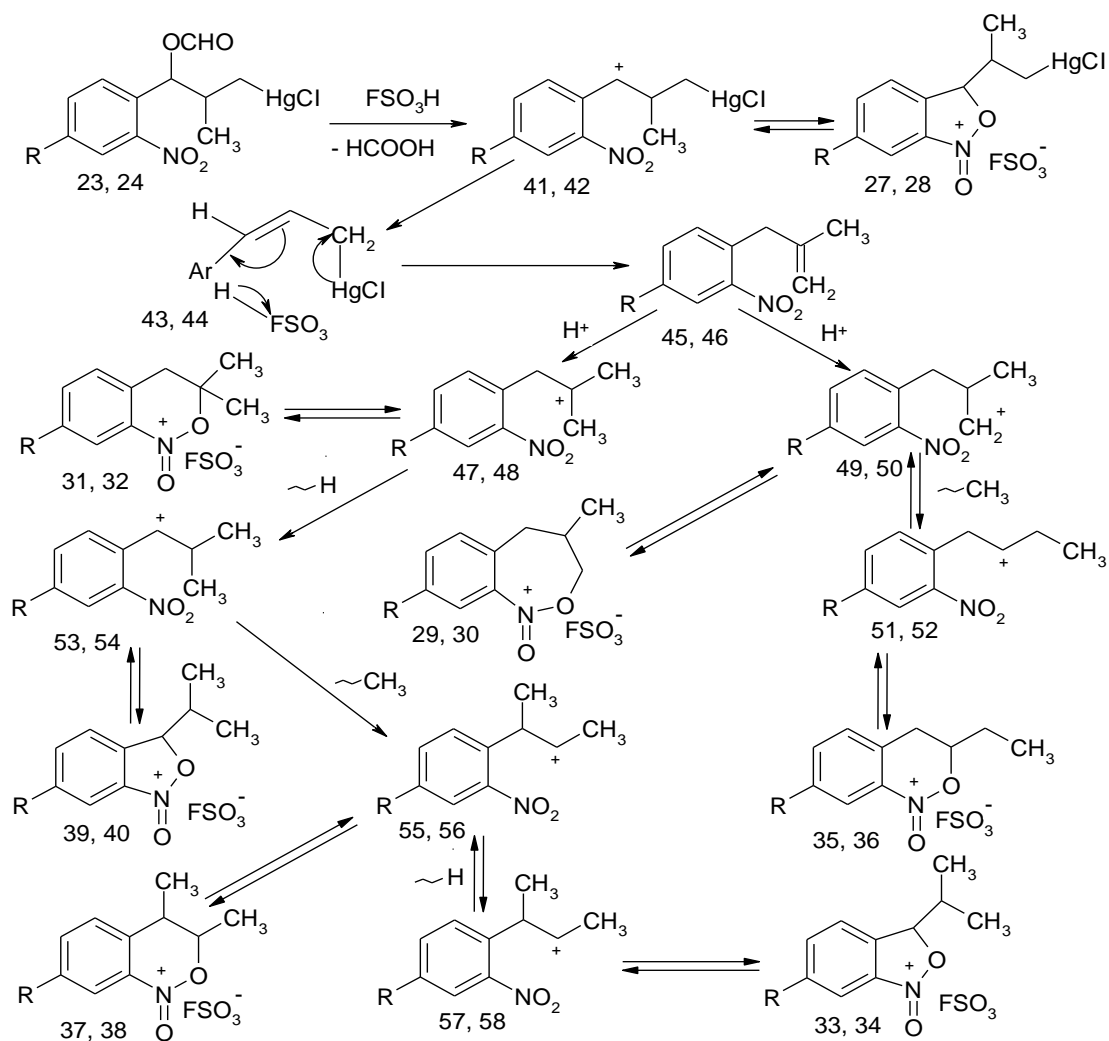
Характеристические химические сдвиги атомов ^{13}C алифатической цепи металлированных и неметаллированных фторсульфонатов N-оксо-3-алкилбенз[2,1]изоксазолиния (м. д)

Структура иона	Ион	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀
	*	94.61	29.14	21.13	-
	27	101.51	38.54	21.12	8.21
	28	103.70	38.62	22.07	17.98
	40	101.95	33.97	17.90	17.90
	*	96.10	23.79	5.80	-

В пользу того, что ртутьорганические производные аллильного типа (43, 44) могли действительно образоваться в процессе превращения соединений (23, 24) под действием фторсульфоновой кислоты косвенно свидетельствуют результаты изомерных переходов циклических ионов типа (47, 48). друг в друга, из которых следует, что на пути их взаимопревращений обязательно возникает общий короткоживущий в принятых условиях интермедиат-1-(2-нитрофенил)изобутилен (45, 46).

Еще одним аргументом в пользу предложенной схемы превращения хлормеркур-пропилформиатов (23, 24) во фторсульфоновой кислоты является влияние заместителя: находящегося в ароматическом ядре исходного субстрата, на процесс формирования неметаллированных циклических ионов (32, 40), т.е. по существу на процесс формирования ртутьорганических производных аллильного типа (43, 44). Совершенно очевидно, что атом брома увеличивает время жизни катионов (44) и снижает его активность в реакции с внутренним нуклеофилом (нитрогруппой), что и повышает вероятность образования неопределенного соединения (46.).

Интересно отметить, что образующиеся сразу после смешения меркурсульфо-аддуктов (23, 24) с HFSO_3 неметаллированные ионы N-оксо-4-метил-бенз[2,1]оксазепиния (29, 30) за время достижения термодинамического равновесия (84 ч, см. табл. 4) полностью трансформируются в отвечающие им изомеры (31-36) (табл.4). Стабильность фторсульфонатов (29, 30) оказалась настолько, что позволило идентифицировать их методом ЯМР ^1H . Что касается неметаллированных фторсульфонатов (29-40), возникающих в реакционной среде сразу после растворения меркурсульфоаддуктов (23, 24) в HFSO_3 (кинетически контролируемая стадия реакции), то их образование из металлированных фторсульфонатов (27, 28) может быть представлено следующей схемой.



На основании полученных результатов можно также сделать вывод о том, что протодемеркурирование происходит не путем непосредственно реакции металлизированных циклических ионов (27, 28) с кислотой, а на более ранней стадии превращения. Это обосновывается следующим.

Во-первых, если бы протодемеркурированию подвергались непосредственно ионы (27, 28), то заместители, находящиеся в ароматическом ядре, не должны были бы оказать заметного влияния на процесс деметаллирования и соотношения образовавшихся в каждом случае металлизированных и неметаллизированных ионов должны были бы иметь близкие значения. При этом количества пятизвенных циклических ионов (41, 42) должны были бы преобладать.

Во-вторых, шестизвенные циклические ионы (31, 32) не могли образоваться путем протодемеркурированию из соответствующих ионов 3-метил-3-хлормеркурметил-N-оксо-2,1-бензоксазиния, поскольку их возникновение непосредственно из соединений (23,24) невозможно

Бензилциклопропаны в реакции сольвомеркурирования Сольвомеркурирование алкилзамещенных бензилциклопропанов

Было показано, что в условиях сольвомеркурирования фенилциклопропана и его 4-алкилзамещенных производных соответствующие бензилциклопропановые гомологи (59-61) взаимодействуют с ацетатом ртути (II) также, как сопряженные фенилциклопропаны: сольвомеркурирование осуществляется с высоким выходом региоселективно с разрывом C₁-C₂-связи малого цикла в соответствии с правилом Марковникова.

Нам удалось показать, что при проведении реакции меркурирование бензилциклопропанов (59-61), кроме 1-арил-2-формилокси-4-хлормеркурбутанов (62-64), практически

во всех случаях идентифицируются значительные количества 1-арил-4-хлормеркурбутанол-2 (65-66) (см. таблицу 7). При этом отмечено, что с увеличением времени контакта первичных ртутьорганических соединений (типа А, см. схему реакции) с водным раствором NaCl количество карбинолов (65-67) возрастает.

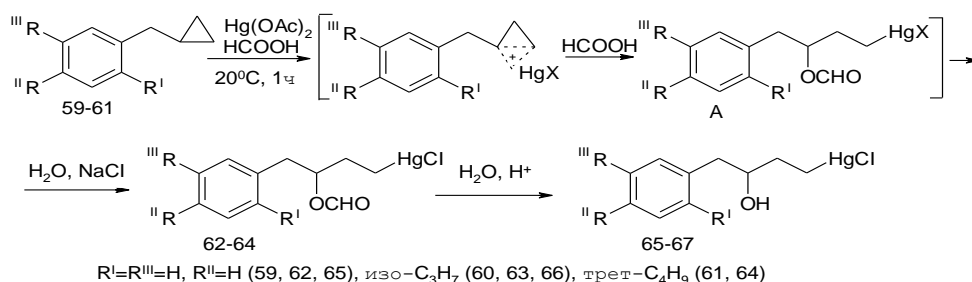


Таблица 7.

Выходы и состав реакционных смесей, полученных в реакции бензилциклопропанов (59-61) с ацетатом ртути (II) в муравьиной кислоте

Исходное соединение	Общий выход продуктов реакции, %	Состав реакционных смесей*	
		формилоксизамещенные ртутьорганические соединения, %	гидроксизамещенные ртутьорганические соединения, %
59	92,0	62 (86,0)	65 (14,0)
60	92,5	63 (84,5)	66 (15,5)
61	97,0	64 (97,0)	-

Этот факт может свидетельствовать о том, что формилоксигруппа, связанная с гомобензильным атомом углерода в ртутьорганических соединениях (65-66), в отличие от формилоксигруппы, расположенных в бензильном положении продуктов сольвомеркурирования фенилциклопропанов, подвергается кислотно катализируемому гидролизу в процессе кислотных растворов реакционных смесей водным раствором NaCl.

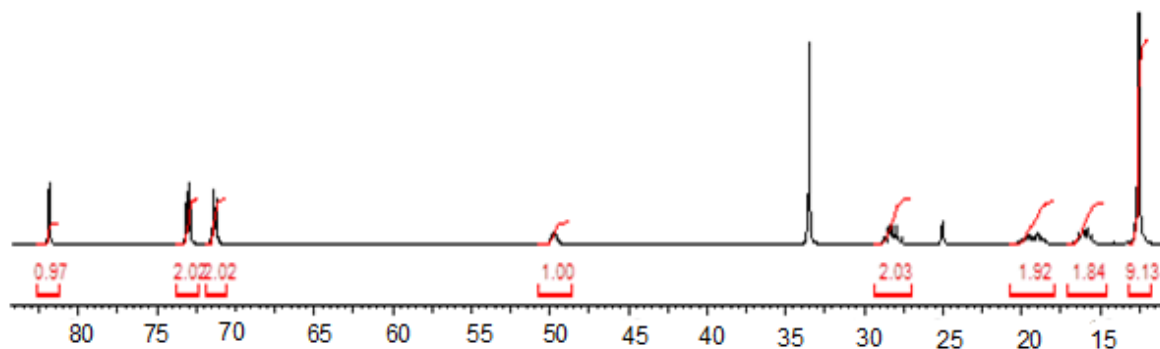
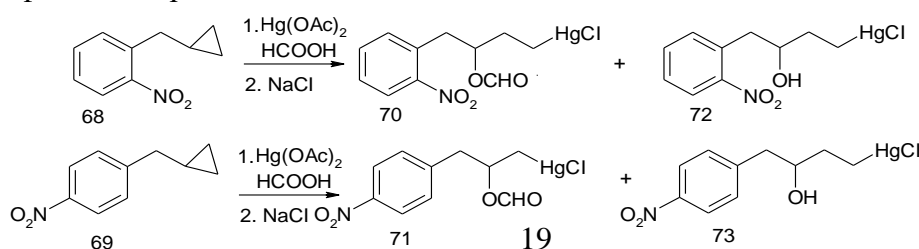


Рис. 2. ЯМР спектр ¹H, δ, м.д., (DMSO) 1-(*p*-*трет*-бутилфенил)-2-формилокси-4-хлормеркурбутана (64)

Меркурирование нитробензилциклопропанов

Нам удалось установить что, как и в случае нитрозамещенных фенилциклопропанов, соответствующие нитрозамещенные бензилциклопропаны (68,69) в тех же условиях превращаются в нитрофенилзамещенные 4-хлормеркур-2-формилоксибутаны (70-73). При этом реакция завершается практически через час. Таким образом, при отсутствии прямого взаимодействия бензольного кольца с малым циклом при прочих равных условиях повышается активность трехуглеродного цикла в реакции последнего с электрофильными реагентами.



Строение всех полученных из нитрозамещенных бензилциклопропанов меркурформатов (70,71) подтверждалось данными спектров ПМР и ИК (см. рис. 3).

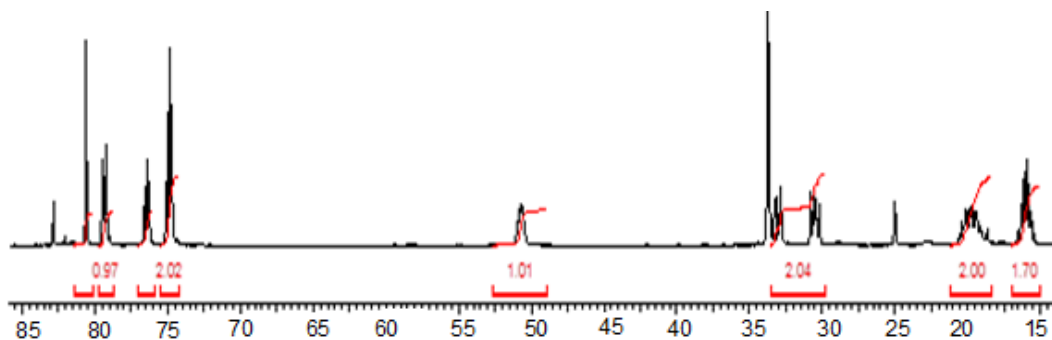


Рис.3. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., (DMSO) 1-(o-нитрофенил)-2-формилокси-4-хлормеркуробутана (70)

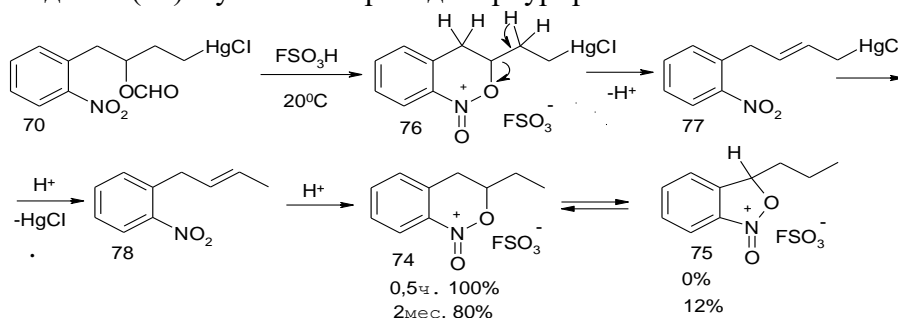
Следует отметить, что формилоксиаддукты (70, 71), полученные непосредственно после реакции нитросоединения (68, 69) с ацетатом ртути в муравьиной кислоте, содержали следовые количества соответствующих меркуркарбинолов (72,73). Причем при увеличении времени выдерживания продукта сольвомеркурирования в кислотном водном растворе увеличивается количество нитроспиртов в получаемой в результате реакционной смеси.

Важно отметить, что, в отличие от 4-нитро- и 2-нитрофенилциклопропанов, изомерные бензилциклопропановые аналоги (68, 69) в принятых условиях претерпевают практически полное превращение за время в 2 раза меньшее, чем требуется для нитрофенилциклопропанов. Этот факт дает основание предположить, что повышение реакционной способности малого цикла в бензилциклопропанах по отношению к ртутисодержащему электрофилу в реакции Р.Я. Левиной связано с отсутствием сопряжения арильного фрагмента с циклопропановым.

Кислотно-катализируемые превращения меркурсольвоаддукта 2-нитробензилциклопропана

При изучении поведения меркурсольвоаддукта о-нитробензилциклопропана (70) в условиях кислотно-катализируемых превращений было показано, что при его обработке серной или фторсульфоновой кислотами сразу же после смешения реагентов начинает выпадать соль ртути (в виде аморфного осадка). В спектре ЯМР ^1H реакционной смеси, из которой осадок был отфильтрован, обнаруживаются только сигналы протонов протодемеркурированного циклического иона (74). Регистрация спектра ЯМР ^1H этой реакционной смеси, выдержанной при 20°C в течение 2 недель, показала, что в ней содержится уже 12% изомерных бензисоксазолиниевых ионов (75). Мы полагаем, что в ходе реакции из аддукта образуется металлированный циклический ион 3,4-дигидро-N-оксо-3-(β -хлормеркурэтил)-2,1-бензоксазиния (76), из которого формируется неметаллированный ион (74).

В пользу высказанного предположения может свидетельствовать следующее. Появление исключительно циклического иона (74) сразу же после смешения меркурсольвоаддукта (70) с HFSO_3 указывает на то, что он может получиться только из 1-(2-нитрофенил)бут-2-ена (78). Последний образуется из аллильного хлормеркурпроизводного (77) в условиях протодемеркурирования



В свою очередь, исключительное образование аллилмеркурхлорида (77) возможно только из циклического 3-β-хлормеркурэтилзамещенного иона (76), поскольку образование продуктов элиминирования непосредственно из аддукта (70) предполагает наличие в смеси аллильного и гомоаллильного меркурпроизводных, что должно было бы усложнить состав продуктов реакции.

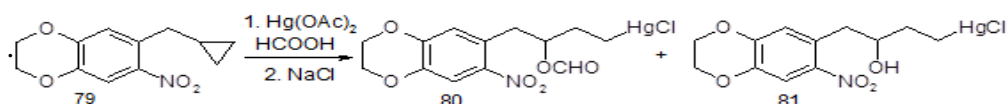
Дополнительное подтверждение того, что из аддукта (70) при действии серной или фторсульфоновой кислот, действительно, образуются металлизированные ионы 3,4-дигидро-N-оксобензоксазиния (76), получено нами при изучении поведения других меркур сольвоаддуктов в растворах различных кислот.

Меркурирование замещенных *орто*-нитробензилциклопропанов Меркурирование 4,5-этилендиокси-2-нитробензилциклопропан и функционализации полученного продукта реакции

Нам удалось установить, что *о*-нитрозамещенный циклопропилметил-1,4-бензодиоксан (79), в реакции сольвомеркурирования ведут себя также, как и циклопропаны (68, 69).

Интересно, что этилендиоксигруппа, расположенная в положении 4,5 2-нитробензилциклопропана, практически не влияет на направление и на время реакции сольвомеркурирования: образуется сольвоаддукт (80) и следы 4-хлормеркурбутан-2-ола (81), являющийся полным аналогом аддукта, образующегося из *орто*-нитробензилциклопропана

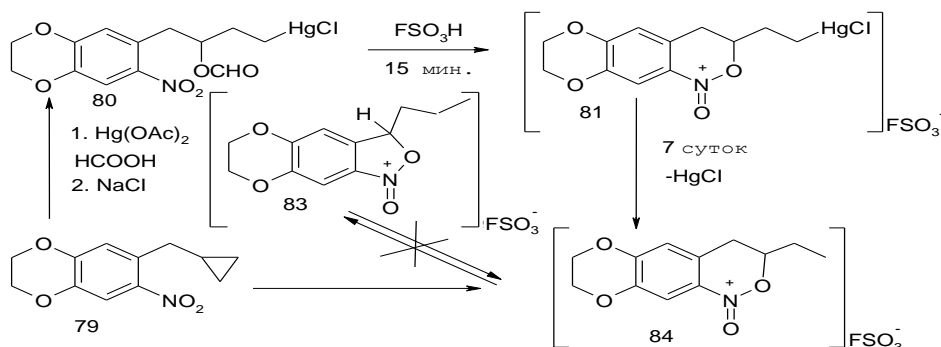
Следует отметить, что формилоксиаддукт (80), полученные непосредственно после реакции нитросоединения (79) с ацетатом ртути в муравьиной кислоте, также содержали следовые количества соответствующих меркуркарбинолов (81)



Интересно, что этот процесс наблюдается и при попытках выделить формилокси-меркурнитропроизводного (80) в индивидуальном виде хроматографированием на носителях различной природы (SiO_2 , Al_2O_3 , кремниевая кислота). То есть, меркур сольвоаддукты, полученные из нитробензилциклопропана (79), в этом отношении ведут себя подобно меркур сольвоаддуктам, образующимся из углеводов ряда бензилциклопропана.

Кислотно – катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 4,5-этилендиокси-2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные металлизированные ионы 3,4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазиния

Оказалось далее, что ртутьсодержащий шестизвенный циклический ион (81) удается спектрально идентифицировать, если его генерировать из сольвоаддукт, полученного из 7-нитро-6-циклопропилметил-1,4-бензодиоксана (80, 79). Так, сразу же после растворения аддукта (80) во фторсульфоновой кислоте образуется прозрачный раствор, в спектре ПМР которого содержатся сигналы, отвечающие структуре ртутьсодержащего циклического иона 3,4-дигидро-N-оксо-3-(β-хлормеркурэтил)-6,7-этилендиокси-2,1-бензоксазиний фторсульфонат (81).



Спустя неделю, спектрально замечено что частичное демеркурирование ртутьсодержащего шестизвенного иона (81) появление в спектре сигналов немеркурированного шестизвенного циклического иона 3,4-дигидро-N-оксо-3-этил-6,7-этилендиокси-2,1-бензоксазиний фторсульфоната (84).

Этот процесс протекает хотя и значительно медленнее, чем его аналог, но самое интересное, что изомеризация демеркурированного шестизвенного иона (84) в пятизвенный ион в заметной степени не наблюдается даже при выдерживании иона (84) в течение месяца. По всей вероятности, атомы кислорода этилендиокси - фрагмента в ионе (84) в сильной кислоте (HFSO_3) запротонированы, что делает невыгодным образование изомерной пятизвенной структуры иона (типа 83).

Интересно, что при растворении сольвоаддукт (80) в D_2SO_4 меркурсодержащих шестизвенный циклический ион также образуется, и его спектральные характеристики были практически идентичны таковым для аналогичных ионов, полученных во фторсульфоновой кислоте. Этот результат позволил нам получить химическое доказательство существования и участия в дальнейших превращениях ртутьсодержащего иона (81). С этой целью мы растворили меркур сольвоаддукт при 20°C в концентрированной H_2SO_4 и через 20 минут записали спектр ЯМР ^1H , обработав сернокислый раствор ледяной водой, мы выделили твердый продукт и записали его спектр в CDCl_3 . Выделенное соединение оказалось хлормеркурбутанолом (82), спектральные характеристики которого были (ПМР - и ИК - спектров) идентичны спектральным характеристикам соединения (82), полученного гидролизом меркур сольвоаддукта (80).

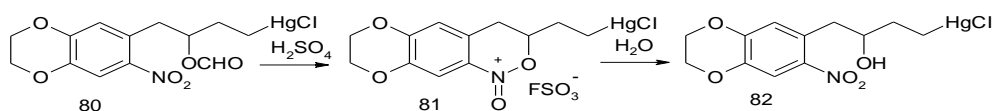


Таблица 8.

Спектр ЯМР ^{13}C циклического иона (92) в D_2SO_4 и HFSO_3 (алифатическая часть).

Ион	Кислота	Химический сдвиг, δ , м.д.			
		C^a	C^b	C^c	C^d
	HFSO_3	33.47	96.22	26.28	35.87
	D_2SO_4	28.72	93.37	25.83	30.76

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C металлизированного иона 2,1-бензоксазиния (81) и его неметаллизированных аналогов (84) свидетельствуют об их однотипности. Циклический характер ионов (81, 84) подтверждается характеристическими сдвигами сигналов протонов при гомобензильных атомах углерода 5.28, 5.26 м.д. соответственно (спектры зарегистрированы в HFSO_3) и, что более важно, химическими сдвигами сигналов ^{13}C тех же атомов. [например, для пары ионов (81, 84) химические сдвиги гомобензильных атомов имеют значения 93.47 и 94.95 м. д. соответственно], которые весьма удовлетворительно коррелируют с соответствующими химическими сдвигами ^1H и ^{13}C , установленными для строго доказанных ранее циклических структур ионов 1-алкил-3,4-дигидро-N-оксо-3-алкил-2,1-бензоксазиния.

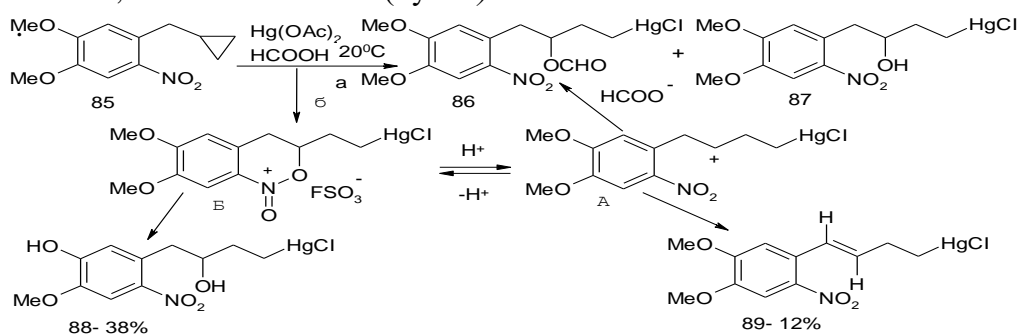
Объясняя наблюдаемое значительное различие в устойчивости циклических ионов (76) и (81), структуры которых различаются лишь наличием в их ароматических фрагментах электронодонорные группировки в положениях 4 и 5, мы полагаем, что резкое увеличение устойчивости металлизированных ионов (81) связано со способностью атомов кислорода указанных заместителей протонироваться в сильных кислотах, что, по всей вероятности, значительно повышает прочность связи между гомобензильным атомом углерода и атомом кислорода нитрогруппы, участвующей в образовании гетероциклических ионов. Следствием этого может быть ингибирование формирования из иона (81) аллильных меркурпроизводных (А) и следовательно, протодемеркурирования.

В отличие от ионов 3,4-дигидро-N-оксо-бензоксазиния (74), способных претерпевать изомерный переход в ионы бензисоксазолиниевых структуры (75), подобная изомеризация ионов 3,4-дигидро-N-оксо-3-этил-6,7-этилендиокси- (84) не происходит, по крайней мере, за время, за которое первоначально количественно образовавшиеся ионы (74) превращаются в равновесную смесь ионов (74) и (75). Очевидно, и в этом случае на способность иона бензоксазиния (84) к изомеризации в ионы бензисоксазолиния (83) влияет тот же фактор, который обуславливает стабильность металлизированных циклических ионов (81) в растворах используемых кислот.

Меркурирование 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана

При сольвомеркурировании бензилциклопропана (85) образуется сложная смесь продуктов реакции, из которой после разделения получены ртутьорганические соединения (86-89). Образование 1-(5-гидрокси-4-метокси-2-нитро-фенил)-4-хлормеркур-бутан-2-ол (88) вероятно, происходит по схеме, не включающей стадию стабилизации формиат анионом карбениевого гомобензильного иона А, образующегося при раскрытии циклопропанового кольца нитробензилциклопропана (85) при действии иона ацилоксимеркурия.

По всей вероятности, сольвомеркурирование бензилциклопропана (85) в принятых условиях происходит одновременно по двум направлениям, одно из которых приводит к классическим продуктам сопряженного меркурирования (путь *a*), а другое - к «аномальному» аддукту, который может образоваться из ртути содержащего циклического иона N-оксо-2,1-бензоксазиния Б (путь *b*).

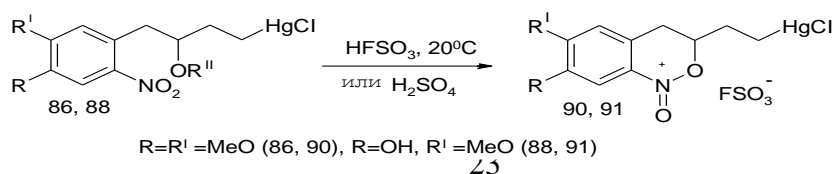


Расщепление эфирной связи метоксигруппы в положении 5 может происходить именно в циклическом ионе Б, поскольку в бензилциклопропане (85) сольволиз метоксильных групп не протекает в муравьиной кислоте при 20°C в отсутствие меркурацетата

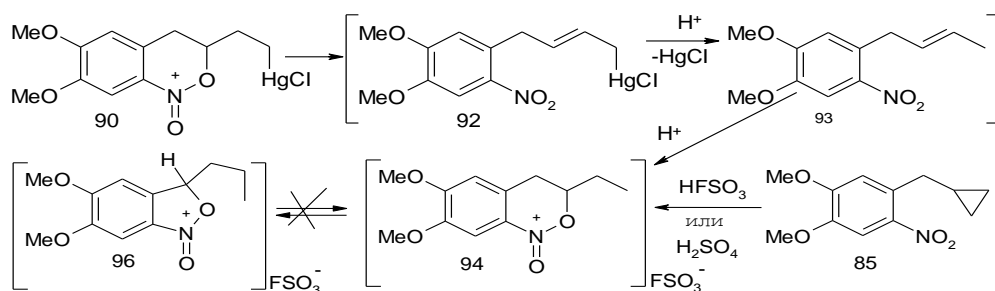
Подтверждением того, что формирование гидроксигруппы в гомобензильном положении продукта реакции происходит действительно в циклическом ионе N-оксо-2,1-бензоксазиния (Б), может служить то, что подобные циклические ионы, образующиеся из 2-нитробензилциклопропана при действии кислот и существующие в этих кислотах до их нейтрализации, при обработке водой превращаются в 1-нитрофенилбутан-2-ол.

Кислотно – катализируемые превращения меркурисольвоаддуктов 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные металлизированные ионы 3,4-дигидро-N-оксо-2,1- бензоксазиния

При растворении хлормеркурзамещенные арилбутанов (86, 88) в индивидуальных кислотах, а также в смеси серной и фторсульфоновой кислот сразу после смешения реагентов образуются прозрачные растворы, выпадения ртутных солей не наблюдается по крайней мере в течение 48-72ч, а в спектрах ЯМР ^1H этих растворов фиксируются сигналы протонов, соответствующие только структурам металлизированных циклических ионов (90, 91).



При выдерживании растворов ионов (90,91) в указанных кислотах при 20°C в течение 48-72ч. наблюдается их постепенное помутнение, а в спектрах ЯМР ^1H , зарегистрированных через указанное время, идентифицируются сигналы протонов неметаллированных иона 3,4-дигидро-6,7-диметокси-N-оксо-3-этил-2,1-бензоксазиния (94).



Строение образующегося в процессе протодемеркурирования аллилртути (92) неметаллированного аналога (94) подтверждено нами не только идентификацией соответствующих сигналов протонов в спектрах ЯМР ^1H смесей ионов (90, 94), но и встречным синтезом неметаллированного циклического иона (94) из 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана (85) в H_2SO_4 или HFSO_3 и сравнением их спектральных характеристик.

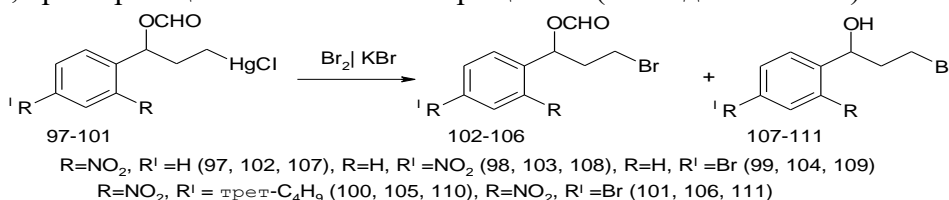
Объясняя наблюдаемое значительное различие в устойчивости циклических ионов (90, 91), структуры которых различаются лишь наличием в их ароматических фрагментах электронодонорных группировок в положениях 4 и 5, мы полагаем, что резкое увеличение устойчивости металлированных ионов (90, 91) связано со способностью атомов кислорода указанных заместителей протонироваться в сильных кислотах, что, по всей вероятности, значительно повышает прочность связи между гомобензильным атомом углерода и атомом кислорода нитрогруппы, участвующей в образовании гетероциклических ионов.

Возможности функционализации аддуктов реакции меркурирование арилциклопропанов.

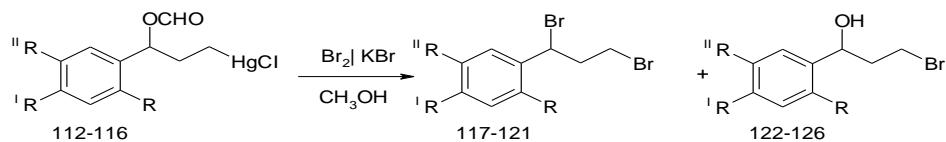
Галогендемеркурирование меркурисольвоаддуктов.

Известно, что остаток ртутного фрагмента при алифатическом атоме углерода может легко замещаться на галоген. Эта реакция является одной из наиболее изученных в ряду ртутьорганических соединений.

Сначала обменную реакцию проводили действием молекулярного брома в хлороформе на металлоорганические соединения (97-101) в условиях, обычно используемых для трансформации ртутьорганических соединений в галогенпроизводные. Значительно лучшие результаты были получены при проведении реакции соединений (97-101) с бромом, в метаноле и в присутствии солевых добавок. Во-первых, выходы соответствующих бромпроизводных были существенно выше (см. табл. 9) и, во-вторых, время реакции значительно сокращалось (от 48 до 2-х часов).



Интересно, что при бромдемеркурировании метокси- и ацетоксизамещенных металлоорганических соединений бромзамещенные арилпропаны образуются без осложнений, а в тех же условиях формилгидроксипроизводные наряду с заменой ртути содержащего фрагмента на бром претерпевают частичную трансформацию сложноэфирной группы в спиртовую, а затем в дибромпроизводные.



Подробным изучением поведения меркурформилоксиаддуктов (112-116) в условиях бромдемеркурирования было установлено, что, во-первых, формирование того или иного продукта реакции зависит от условий ее проведения (температура, время реакции), во-вторых, образование соответствующих спиртов (122-126) является вторичным процессом, т. е. формированию продуктов расщепления сложноэфирной группы предшествует процесс бромдемеркурирования.

Специальным опытом было показано, что формилгидроксидропропаны (112-116) при обработке их метанольным раствором брома количественно превращаются в бромпропанола (122-126).

Таблица 9.

Результаты галогендемеркурирования ртутьорганических соединений

R	R ^I	R ^{II}	№	Условия реакции		Продукт реакции	Выход, % ^a
				Реагент	Растворитель Б		
H	H	H	112	Br ₂ /KBr	CH ₃ OH	117, 122 (3:2) ^b	89 ^b
H	i-C ₃ H ₇	H	113	Br ₂ /KBr	CH ₃ OH	118, 123 (3:2) ^b	67
H	t-C ₄ H ₉	H	114	Br ₂ /KBr	CH ₃ OH	119, 124 (3:2) ^b	61
NO ₂	R ^I = R ^{II} = -OCH ₂ CH ₂ O-		115	Br ₂ /KBr	CH ₃ OH	120, 125 ^b	82
NO ₂	CH ₃ O	CH ₃ O	116	Br ₂ /KBr	CH ₃ OH	121, 126 ^b	80

а) Выходы указаны, считая на вступившее в реакцию исходных соединений;

б) В скобках приведены соотношения соответствующих сложных эфиров и спиртов;

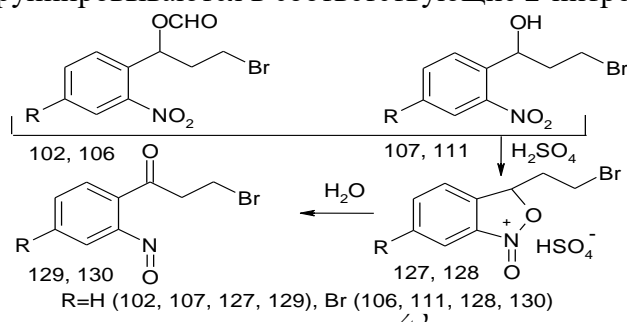
в) Здесь и далее приведены суммарные выходы

Таким образом, из продуктов сольвомеркурирования арилциклопропанов реакцией галогендемеркурирования могут быть получены соответствующие арилированные производные 3-бромпропанолов. Особый интерес представляет превращение хлормеркурформилгидроксипропанов, поскольку из них могут быть синтезированы арилированные 3-галогенпропанола, которые нельзя получить оксимеркурированием соответствующих арилциклопропанов с последующим галогендемеркурированием (речь идет о веществах, полученных из арилциклопропанов с электроноакцепторными заместителями в ароматическом ядре).

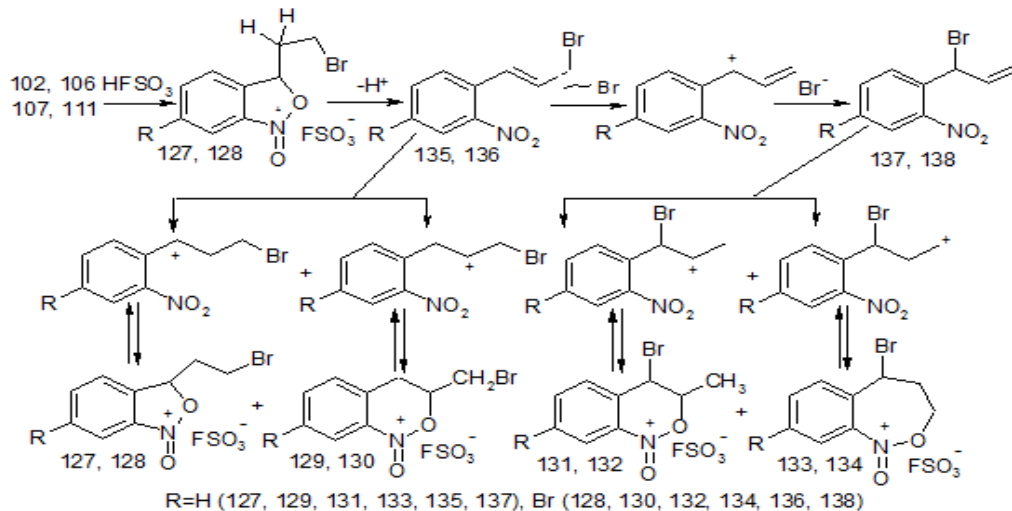
Анионотропные превращения 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте

Известно, что проблема синтеза орто-нитроацилбензолов, весьма важных полупродуктов для тонкого органического синтеза, связана, по существу, с проблемой создания двух электроноакцепторных группировок в соседних положениях бензольного кольца. Определенные перспективы в этом плане открывают внутримолекулярные реакции орто-замещенных нитробензолов, способных в процессе, превращения генерировать карбениевые ионы бензильного типа .

Мы предположили, что 1-(2-нитрофенил)- и 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанола (107-112) , или их сложные эфиры (102,106) могут быть использованы в синтезе указанных β-галогеннитрозопропиофенонов. Например, галогенпроизводные (107, 111) или их сложные эфиры (102, 106) под действием концентрированной серной кислоты при 30⁰C перегруппировываются в соответствующие 2-нитрозопропиофенон (129-130).



Было показано, что под действием фторсульфоновой кислоты в интервале температуры 0-10°C из 1-(2- нитрофенилов) и 1-(4-бром-2-нитрофенил)3-бромпропанолов (107, 111), или их сложных эфиров (102, 106) через определенное время в каждом случае образуются растворы циклических ионов (127, 128), наблюдаются аниотропные превращения последних (137, 138) и, как вследствие, возникновения смеси пяти- и шестизвенных циклических фторсульфонатов (127-134), соотношение которых определяет термодинамика изомерных переходов указанных ионов (см. схему).



Аниотропия очень распространена для аллильных соединений, содержащих заместители, способные к миграции в виде стабильных анионов, такие, как хлор - бром -, гидроксил. Одна из этих причин связана с тем, что аллильный карбониевый ион относительно стабилен. Образующаяся при *аниотропии* катионная форма сильно стабилизирована мезомерией, что делает заполнение электронного секстета переходного состояния энергетически выгодным. С другой стороны, некоторые заместители, а именно окси - и галогенгруппы, которые могут уходить в виде стабильных гидроксил- или галоген ионов, проявляют тенденцию к миграции, если образующийся при этом карбониевый ион может быть стабилизирован наличием подходящих структурных фрагментов. В данном случае бромид ион способен к миграции, так как при этом карбониевый ион может быть стабилизирован бензольным кольцом.

Таблица 10.

Зависимость состава фторсульфонатов циклических ионов, полученных взаимодействием 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их формиатов (107, 102, 111, 106) с FSO₃H от времени реакции и природы заместителя в ароматическом ядре.

Исходный аддукт	R	Время реакции, ч	Фторсульфонаты, содержание в %			
			127, 128	129, 130	131, 132	133, 134
102, 107	H	0.5	127 (45)	129 (17)	131 (18)	133 (20)
106, 111	Br	0.5	128 (43)	130 (17)	132 (26)	134 (14)
102, 107	H	4	127 (33)	129 (14)	131 (39)	133 (12)
106, 111	Br	4	128 (31)	130 (16)	132 (42)	134 (11)
102	H	48	127 (24)	129 (15)	131 (51)	133 (10)
106, 111	Br	48	128 (21)	130 (11)	132 (63)	134 (5)

Как видно из таблицы 10, уже через 0.5 часа после растворения 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их формиатов (102, 107, 111, 106) в HFSO₃ в реакционной смеси содержится только 45% и 34% галогенфторсульфонатов (127, 128), а их содержание после 4 часов выдерживания при 20°C уменьшается до 33% и 31% соответственно, при ~одновременном увеличении количества ионов бенз[2,1]оксазиний фторсульфонатов (131-136). Важно отметить, что в превращении бромфторсульфонатов (127,128) наблюдается их *изомерный переход* в галогенирование ионы (129- 134) по схеме, что не

характерно для превращений металлизированных циклических ионов, образующихся из сольвоаддуктов *орто*-нитрофенилциклопропанов во фторсульфоновой кислоты.

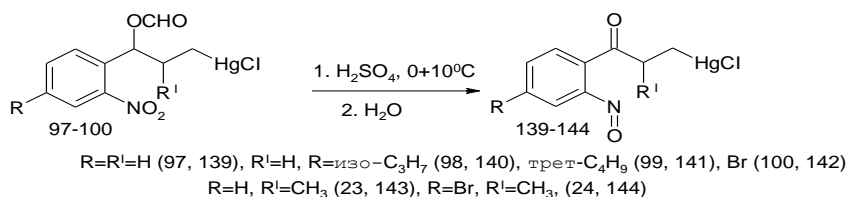
Далее было показано, что в реакционных смесях, выдержанных при 20°C в течение 48ч, содержание пятичленных фторсульфонатов (127-128) уменьшается ~ в 2 раза по сравнению с их количеством, установленным в случае первоначального анализа методом ЯМР ¹H (см. табл.10). В то же время количество шестичленных фторсульфонатов (131-132) значительно возрастает, при том, что через указанный промежуток времени (48 ч) в спектрах ЯМР ¹H реакционных смесей уже практически не идентифицируются фторсульфонаты циклических ионов (129,130) и (133,134).

Таким образом, найден, что при взаимодействии 1-(2- нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров с HF₂SO₃ на кинетически контролируемой стадии в преобладающем количестве образуются фторсульфонаты N-оксо-3-(β-бромэтил)-бенз[2,1]-изоксазолиния и N-оксо-6-бром-3-(β-бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния, соответственно. По мере выдерживания этих ионов в HF₂SO₃ при 20°C наблюдается аниотропные превращения последних и, как вследствие, возникновение циклических фторсульфонатов 3,4-дигидро-N-оксо-3-бромметил-[2,1]-бензоксазиния, 3,4-дигидро-N-оксо-4-бром-3-метил-[2,1]-бензоксазиния и N-оксо-5-бром-[2,1]-бензоксазепиния. Полное аниотропные превращение фторсульфонатов осуществляется за 84 часа с момента растворения 1-(2- нитрофенил)- и 1-(4-бром-2-нитрофенил)- 3-бромпропанолов , или их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте.

Кислотно-катализируемое превращение 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилгидроксипропанов в 2-нитрозопропиофеноны

Для синтеза неизвестных до наших исследований металлоорганических арил нитрозосоединений, мы предположили, что соединение типа (23,24 и 97-100), образующиеся в результате реакции *о*-нитрофенилциклопропанов с ацетатом ртути (II) в подходящем растворителе, могут быть использованы в перегруппировке в условиях, описанных для *о*-нитрофенилциклопропанов

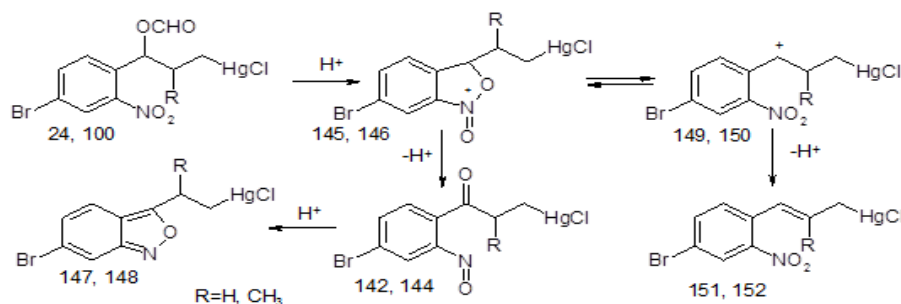
С целью получить экспериментальные подтверждения высказанному предположению, мы изучили поведение меркурзамещенные нитрофенилпроизводных (23, 24 и 97-100) в условиях сернокислотной изомеризации *о*-нитрофенилциклопропанов. Действительно оказали, что меркурированные эфиры (23, 24 и 97-100) содержащие электронодонорных заместителей в ароматическом ядре, способны перегруппировываться в условиях, при которых соответствующие нитрозокетоны образуются из 2-нитрофенилциклопропанов, т.е. под действием концентрированной серной кислоты.



В отличие от поведения соединений (97- 99, 23). 1-(4 бром-2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропилформиаты (24 и 100) в принятых условиях не давал нитрозопропиофеноны (142, 144). Соединения (24 и 100) с концентрированной серной кислотой не реагировали даже при +20°C. при повышении же температуры до +30 +35°C значительная часть исходных соединений осмолилось и после соответствующей обработки реакционной смеси ледяной водой с не высоким выходом был выделен бензизоксазолы (147, 148), а не нитрозопропиофеноны (142, 144).

Объясняя результат превращения бромпроизводных (24 и 100) в концентрированной серной кислоте, мы склонны полагать, что при относительно высоких температурах (30-35°C) формирующиеся соответствующие циклические ионы (145, 146, см. схему реакции), очевидно, способны, с одной стороны, депротонироваться и

превращаться в соответствующие нитрозосоединений (**142, 144**), дающие в результате бензо[с]изоксазолов (**147, 148**). а с другой стороны, давать ионы открытой структуры (типа **149, 150**), которые, в свою очередь, могут быть предшественниками также лабильного в условиях реакции 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропена-1 (**151, 152**).



Причиной депротонирования при переходах от **145, 146** к **142, 144** и от **149, 150** к **151, 152** может быть как относительно высокая температура (30+ 35°C), так и наличие следов воды, основные свойства которой при указанной температуре проявляются в большей степени, чем при более низких температурах.

С тем, чтобы в принципе исключить возможность участия воды в процессе превращения меркурипроизводных (**24, 100**), мы провели реакцию указанных соединений в среде олеума (6 мол. %). Оказалось, что в этих условиях формирующиеся циклические ионы (**145, 146**) более устойчивы и в результате обработки раствора ионов ледяной водой они с высокими выходами превращаются в β-хлормеркур-4-бром-2-нитропропиофенон (**142, 144**) (см. табл.11).

Полученные данные позволяют предположить, что в превращениях о-нитропроизводных (см. табл.11) важную роль играют электронные эффекты заместителей, расположенных в пара-положении к алкильному фрагменту. Поскольку активность соединений (**23, 24** и **97-100**) перегруппировке заметно изменяется в зависимости от природы заместителей (трет-С₄H₉ > Br > H), есть все основания считать, что влияние этих заместителей сказывается на энергии гетеролиза эфирной связи С-О, обуславливающей генерированием карбениевого иона бензильного типа.

Таблица 11.

о-Нитропропиофеноны полученные превращение соответствующий меркурисольвааддуктов в условиях сернокислотной изомеризации о-нитрофенилциклопропанов

Исходные соединения, №	Условия реакция		Нитрозокетоны		
	T ⁰ C	Реагент	R	№	Выход, %
97	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	H	152	35
97	-5-10	олеум			66
98	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	Изо-C ₃ H ₇	153	62
98	-5-10	олеум			84
99	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	трет-C ₄ H ₉	154	64
99	-5-10	олеум			88
100	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	Br	155	-
100	-5-10	олеум			76
23	-15-30	конц. H ₂ SO ₄	H	156	54
23	-5-10	олеум			76
24	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	Br	157	-
24	-5-10	олеум			72

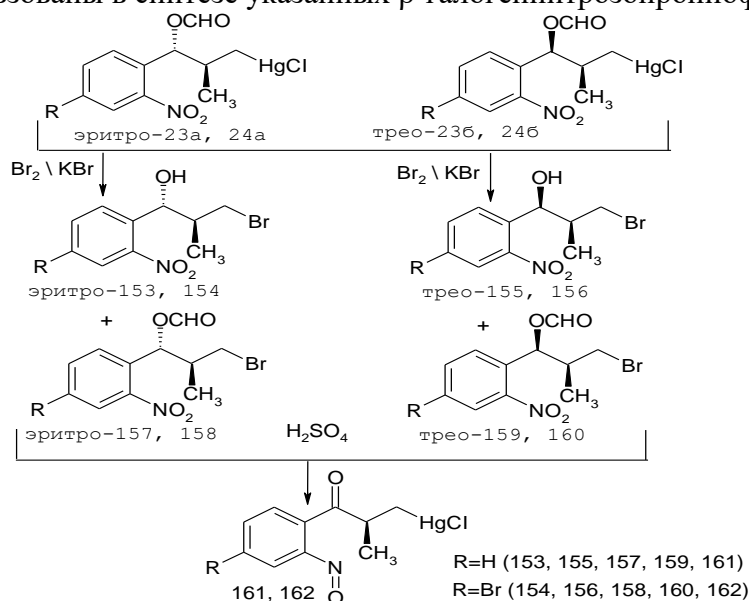
Заслуживает внимания относительно высокая реакционная способность бромпроизводного (**100**): по-видимому, активность этого соединения по сравнению с

незамещенным аналогом (97) обусловлена способностью неподеленной пары электронов атома брома участвовать в стабилизации развивающегося иона бензильного типа.

Интересно, что аналогичная закономерность наблюдается и в случае перегруппировки пара-замещенных о-нитрофенилциклопропанов под действием концентрированной серной кислоты в соответствующие о-нитропропиофеноны.

Кислотно-катализируемое превращение 3-бром-2-метил-1-(2-нитрофенил)-1-пропанолов и их сложных эфиров в 2-нитропропиофеноны

Разрабатывая стратегию синтеза новых органических соединений на основе указанных аддуктов, мы предположили, что 3-бром-2-метил-1-(2-нитрофенил)пропанол, 3-бром-2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил)пропанолы (153-156) и их сложные эфиры (формиаты 157-160) легко и с высоким выходом, образуемые при галогендемеркурировании соответствующих меркурисольвааддуктов (23а,б и 24а,б), могут быть использованы в синтезе указанных β-галогеннитропропиофенонов (161, 162).



Действительно, нам удалось показать, что под действием 96%-ой серной кислоты или олеума из 1-(2-нитрофенил)- и 3-бром-2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанолы (153-156) или их сложных эфиры (157-160) образуются сернокислотные растворы соответствующих циклических ионов, которые при последующей обработке ледяной водой превращаются в β-бромзамещенные 2-нитропропиофеноны (161, 162), выходы которых зависят от условия реакций (табл. 12).

Оказалось, что при использовании олеума нитрозокетоны (161,162) образуются с более высоким выходом, чем при использовании концентрированной серной кислоты (см, табл,12).

Таблица 12.

Условия изомеризации галогенпроизводных (153-160) в нитрозокетоны (161,162)

Исходные соединения №	Условия реакции		Нитрозокетоны		
	T ⁰ C	Реагент	R	№	Выход %
<i>эритро</i> -153	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	H	161	52
<i>эритро</i> -154	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	H	161	58
<i>трео</i> -155	-5-10	олеум	H	161	80
<i>трео</i> -156	-5-10	олеум	H	161	85
<i>эритро</i> -157	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	Br	162	34
<i>эритро</i> -158	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	Br	162	42
<i>трео</i> -159	-5-20	олеум	Br	162	73
<i>трео</i> -160	-5-20	олеум	Br	162	65

При этом так же, как и в случаях превращения хлормеркурьюсоединений в соответствующие β -меркурированные *o*-нитрозоацетилбензолы, нам удалось подтвердить, что перегруппировка формилгидроксипропанов (158-160) или соответствующих карбинолов (153-156), в условиях сернокислотной изомеризации *o*-нитрофенилциклопропанов, на 1-(2-ниарофенил)-3-бром-1-онитрозопропиофеноны (161,162), осуществляется через стадию образования циклических ионов N-оксо бензизоксазолия которые, как следует из эксперимента, более устойчивы в олеуме, чем в 96%-ой серной кислоте/

Таким образом, то, что не удается осуществлять прямыми реакциями *o*-нитрофенилциклопропанов с серной кислотой, легко реализуется постадийным путем - получением ртутьорганических аддуктов *o*-нитрофенилциклопропанов и перегруппировкой их в соответствующие нитрозоацетилбензолы. Найденные реакции значительно расширяют возможности синтеза ароматических нитрозосоединений, получение которых иными путями весьма затруднительно.

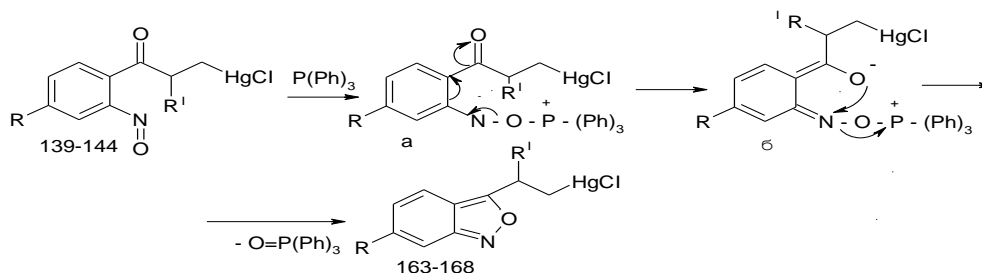
Использование 2-нитрозопропиофенонов в синтезе 1,4-бенздиазепинов-2.

Синтезы на основе β -хлормеркур-2-нитрозопропиофенонов

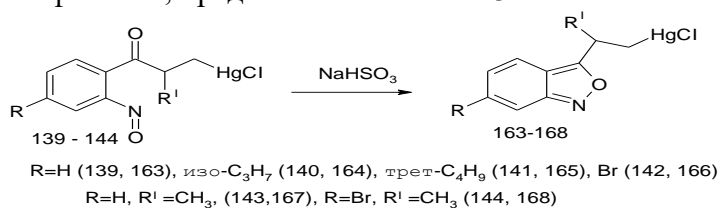
Известно, что *o*-нитрозоацетилбензолы могут легко дезоксидироваться под действием таких реагентов как триэтилфосфин, трифенилфосфин или бисульфит натрия, давая продукты как между-, так и внутримолекулярных реакций. Мы показали, что β -хлормеркурзамещенные 2-нитрозопропиофеноны способны вступать в реакцию с указанными реагентами, причем во всех случаях хлормеркур-группа в ходе реакции не затрагивается.

Так, при действии трифенилфосфина на β -замещенные *o*-нитрозопропиофеноны (139-144) в бензоле с высокими выходами образуются соответствующие 3-(β -хлормеркурэтил)-бенз[с]изоксазолы (163-168); при этом заместители, находящиеся в ароматическом ядре исходного субстрата, практически влияют только на скорость реакции (нитрозопропиофеноны с электроноакцепторными заместителями реагируют значительно медленнее, чем с электронодонорными), а не на ее направление.

При восстановительной циклизации *o*-нитрозоацетилбензолов (139-144) под действием трифенилфосфина восстановителем является атом фосфора, предоставляющий свои электроны атому кислорода нитрозогруппы. Подобную восстановительную способность, может проявлять и атом серы в бисульфит ионе.



Мы также изучили взаимодействие и этого восстановителя с β -хлормеркурзамещенными *o*-нитрозопропиофеноны (139-144) и показали, что при этом последние также превращаются в соответствующие меркурирование бенз[с]изоксазолы (163-168). Сведения об бензизоксазолах, полученных дезоксидирование меркурированных *o*-нитрозопропиофенонов, представлены в табл. 13.



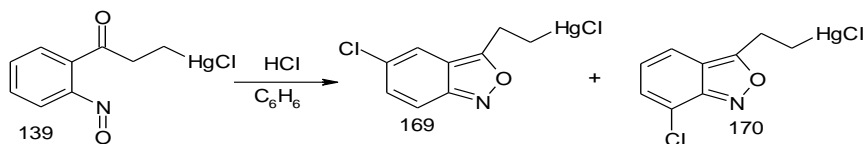
Важно отметить, что восстановительная циклизация под действием бисульфита натрия протекает даже с более высокими выходами. Принимая во внимание это обстоятельство, а также дешевизну бисульфата натрия, можно рекомендовать этот метод, как препаративным, для синтеза хлормеркурзамещенные бенз [с] изоксазолов.

Таблица 13.

Бенз[с]изоксазолы общей формулы, полученные дезоксидирование о-нитропропиофенонов

Исход. нитро- зокетон, №	R	R ¹	Бенз[с]изокса- зол №	Время реакции, час	Выход %	
					P(C ₆ H ₅) ₃	NaHSO ₃
139	H	H	163	1	60	60,5
140	изо-C ₃ H ₇	H	164	1	67	73
141	трет-C ₄ H ₉	H	165	1	69	75
142	Br	H	166	6	62	59
143	H	CH ₃	167	24	54	51
144	Br	CH ₃	168	24	52	47

Далее было показано, что при действии газообразного хлористого или бромистого водорода на ртутьорганическое соединение (139) в бензоле с высокими выходами образуются смеси 5- и 7-галогензамещенных бенз [с] изоксазолов (169, 170) при этом хлормеркур-группа сохраняется в конечном продукте реакции.

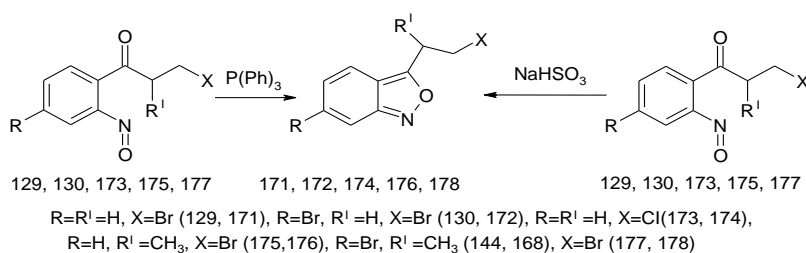


Таким образом, кислотнo-катализируемая циклизация β-хлормеркур-2-нитропропиофенонов может служить методом синтеза полизамещенных бенз[с]изоксазолов, содержащих металлоорганическую функцию в боковой цепи.

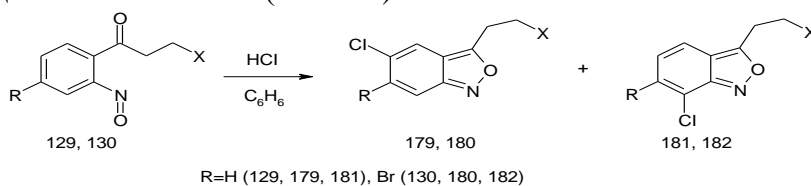
Синтез 3-(β-галогенэтил)- и β-винилбенз[с]изоксазолов

В развитие синтетических возможностей о-нитроацил-бензолов нами было изучено поведение полученных β-галоген-2-нитропропиофенонов в условиях дезоксидирование трифенилфосфином или бисульфитом натрия.

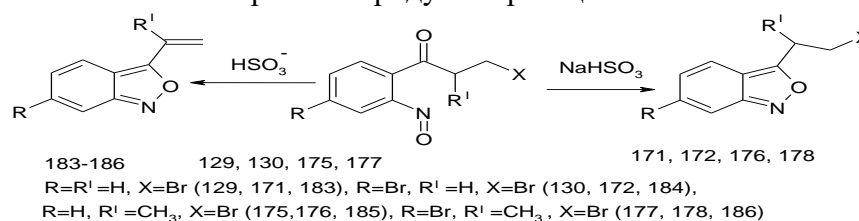
Дезоксидирование проводилось в тех же условиях, что и соответствующих β-хлормеркурпроизводные и незамещенных в боковой цепи о-нитропропиофенонов и также приводило к бенз[с]изоксазолов (см. схему).



При действии газообразного хлористого водорода на β-бром-2-нитропропиофеноны (129, 130) образовывались, как и в случае β-хлормеркурпроизводного (146, см. выше) и незамещенных в боковой цепи о-нитропропиофенонов, соответствующие 5- и 7-хлорзамещенные изоксазолы (179-182).



Интересно отметить, что восстановительная циклизация β-хлормеркурсодержащих о-нитропропиофенонов (129-144) под действием бисульфита натрия протекает с более высоким выходом целевых веществ, чем в случае β-галогенсодержащих о-нитропропиофенонов (129,130,173,175,177). Вероятно (под действием бисульфитиона, способного проявлять свойства основания, исходные соединения (129,130,173,175,177) отщепляют, галогеноводород, трансформируясь в соответствующих, весьма лабильные винилнитрозофенилкетоны (183-186). Последние и являются причиной образования значительных количеств смолообразных продуктов реакции.



Тот факт, что из β-галогенэтильных фрагментов соединений (171, 172, 176, 178) действительно легко может элиминироваться молекула галоидоводорода косвенно подтверждается легкостью получения 3-винилбенз[с]изоксазолов (183-186). Оказалось, что при попытке очистить на колонках с Al₂O₃ β-галогенэтилбенз[с]изоксазолы (171,172, 176, 178) количественно превращаются в 3-винилбенз[с]изоксазолы (183-186), (таб. 14).

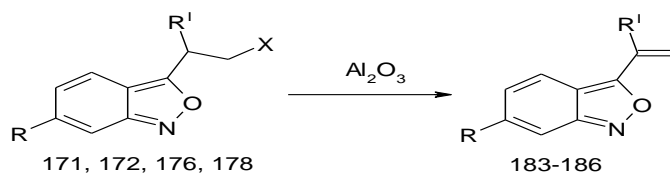


Таблица 14.

Винилбенз[с]изоксазолы, полученные дегидрогалогенированием 3-(β-галоген этил)бенз[с]изоксазолов окисью алюминия.

Исходный бенз[с]изоксазолы			Винилбенз[с]изоксазолы	
№	R	R ¹	№	Выходы,%
171	H	H	183	98
172	Br	H	184	97
176	H	CH ₃	185	94
178	Br	CH ₃	186	86

Таким образом, восстановительное дезоксидирование и кислотно-катализируемая циклизация β-замещенных 2-нитропропиофенонов являются эффективными методами синтеза бенз[с]изоксазолов, представляющих интерес как в качестве объектов для биологических исследований, так и в качестве полупродуктов для тонкого органического синтеза. Важным моментом в этом случае является то, что в зависимости от применяемого метода можно синтезировать бенз[с]изоксазолы различной степени замещенности.

Винилбенз [с]изоксазолы в синтезе 1,2-бисгетероциклициклобутанов

В предыдущих разделах мы показали, что аддукты, образующиеся по реакции Левиной из 2-нитрофенилциклопропанов, можно с успехом использовать для получения труднодоступных соединений самых различных классов. В большинстве своем соединения, полученные из указанных аддуктов, синтезированы впервые и наличие в них нескольких функциональных групп (реакционно активных фрагментов) делает их перспективными в плане использования в тонком органическом синтезе.

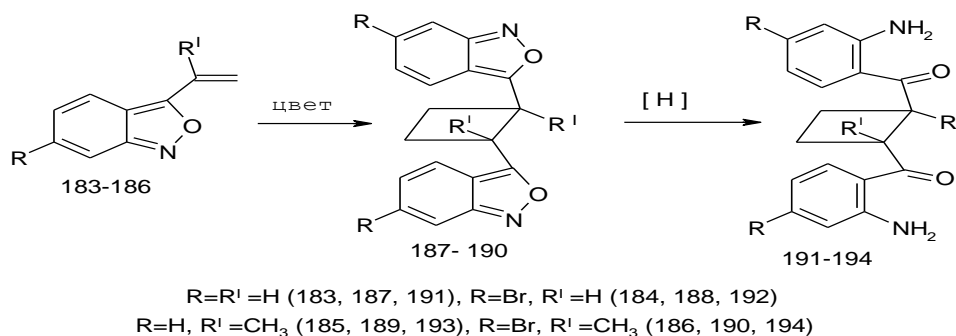
В процессе изучения возможностей синтетического использования меркурсолюво-аддуктов нами было установлено, что указанные соединения могут легко трансформироваться в неизвестный ранее класс соединений - 3-винилбенз[с]изоксазолов

(см. выше). Насколько можно судить, исходя из строения винилбенз[с]изоксазолы, соединения этого класса могут оказаться весьма перспективными синтонами.

Чтобы получить подтверждение этому, нами было изучено поведение ряда 3-винилбенз[с]изоксазолов в условиях фотохимического [2+2] циклоприсоединения.

Имеющиеся данные по реакциям [2+2] циклоприсоединения монозамещенных этиленов свидетельствуют о том, что для их протекания необходимы довольно жесткие условия, например нагревание исходного субстрата до температур порядка 150-200°C и даже при повышенном давлении, либо длительное облучение УФ-светом.

Относительно 3-винилбенз[с]изоксазолов можно было бы дополнительно отметить тот факт, что гетероциклическая система этого класса соединений принадлежит к типу ароматических, ароматичность которых выражена в меньшей степени, чем, например, у классических ароматических систем. На это указывает тот факт, что бенз[с]изоксазолы могут вступать как в реакции электрофильного замещения, так и диенового синтеза. В связи с этим для соединений (183-186) можно было бы ожидать протекания конкурирующих процессов циклоприсоединения.



Однако оказалось, что, во-первых, 3-винилбенз[с]изоксазолы (183-186) очень легко вступают в реакцию [2+2] циклоприсоединения (процесс идет в рассеянном свете, при 20°C, без растворителя, см. табл.15.) и, во-вторых, превращение исходных субстратов осуществляется хемо-, регио- и стереоселективно - по данным спектров ПМР образуются только транс 1,2-дизамещенные циклобутаны (187-190).

С тем, чтобы однозначно ответить на вопрос о геометрическом строении полученных циклобутановых соединений было проведено рентгеноструктурное исследование одного из продуктов реакции, а именно 1,2-бисгетероциклициклобутана (187).

Кристаллы соединения (187) для PCA получали двукратной перекристаллизацией из смеси эфир- петролейный эфир (1:10), PCA проведен в автоматизированной дифрактометрической системе "Enraf - Nonius CAD4 - LSI 11/02 - PDP11/23" (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Бесцветные прозрачные кристаллы (196) (Т. пл. =71°C) моноклинные: C₁₈H₁₄N₂O₂, M=290,32; a= 23,408(5), b=5,885(3), c=23,496(6)Å⁰, $\beta=116,33(2)^\circ$, V = 2901 (3) Å³, Z=8, $d_{\text{выч}}=1,329$ г/см³, μ (MoK α) = 0,82 см⁻¹, пр. гр. P 2₁/п.

Структура соединения (196) расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном (изотропном для атомов Н) приближении до R=0,039 по 3000 независимых наблюдаемых рефлексов с 1 > 2 δ (1).

В кристаллической структуре соединения (187) содержатся две одинаковые симметрически независимые молекулы с близкой конформации. Строение одной из них показано на рис. 4. Как видно из рисунка, молекула изученного циклобутана (187) имеет транс-конфигурацию арильных заместителей при атомах C₁ и C₂ относительно средней плоскости циклобутанового кольца. Таким образом, однозначно установлено, что полученный нами путем реакции [2+2] циклоприсоединения 3-винилбенз[с]изоксазолы соответствующий циклобутан является транс-изомером 1,2-бис(бенз[с]изоксазол-3-ил)циклобутана (187).

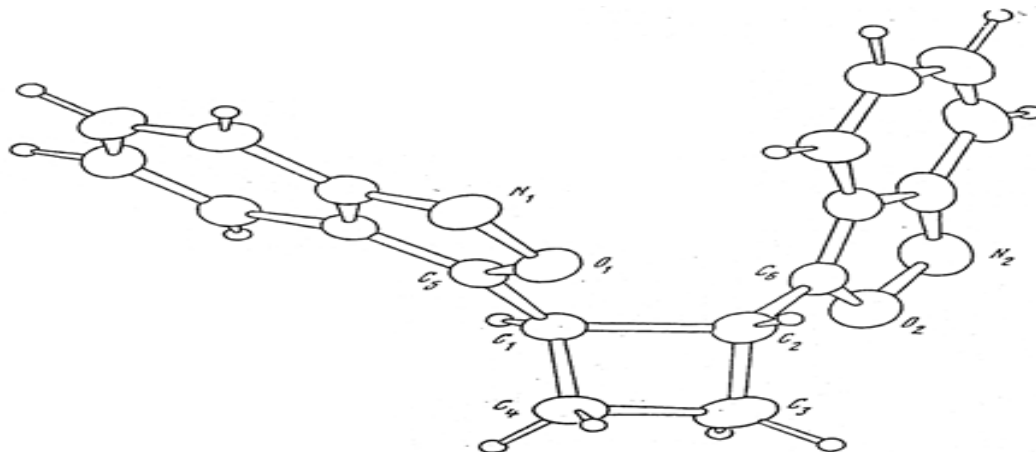


Рис.4.Строение молекулы соединения (187) по данным РСА; не водородные атомы изображены вероятностными (30%)эллипсоидами тепловых колебаний

Избранные длины валентных связей, валентные и торсионные углы в усредненной молекуле, (187) приведены в табл. 17. Циклобутановое кольцо молекулы (187)- неплоское и перегнуто по диагонали (C₁- C₃) или (C₂ - C₄) в среднем на 31,8°. Бенз[с]изоксазолильных заместители в молекуле (187)- плоские с точностью +0,013(2) Å для не водородных атомов. Угол между плоскостями двух арильных заместителей в молекуле (187) равен 76,0°. Данные рентгеноструктурного анализа соединения (187) позволяют с большой долей вероятности говорить о том, что все полученные нами бенз[с]изоксазолил-циклобутанов (187-190) имеют строение транс- 1,2-диарилциклобутанов.

Таким образом, двойная связь в 3-винилбенз[с]изоксазолах вступает в реакцию [2+2]циклоприсоединения значительно легче, чем, например, связь в стироле или в акрилонитриле.

Для объяснения факта удивительно легкой димеризация 3-винилбенз[с]изоксазолов в соответствующие циклобутаны, очевидно, пока недостаточно экспериментальных данных, поэтому только широкое и систематическое исследование этой реакции позволит дать ясный ответ.

Тем не менее с большой долей вероятности можно говорить о том, что процесс протекает скорее по радикальному, чем по ионному пути. Причем существующие расчеты [2+2]циклоприсоединения несимметричных олефинов предсказывают энергетическую предпочтительность несимметричных переходных состояний с различной степенью сформированной химических связей. Для объяснения региоспецифичности образования циклоаддуктов (187-189) можно предсказать возникновение в ходе [2+2] - циклоприсоединения бирадикального интермедиата А или «бирадикалоподобного» переходного состояния Б.

Таблица 15.

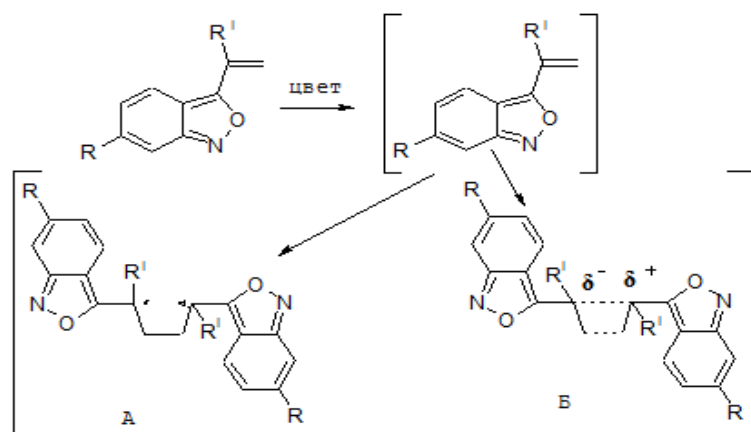
Избранные длины валентных связей *d* (Å), валентные φ и торсионные τ углы (градусы) в молекуле (196)

СВЯЗЬ	<i>d</i>	Угол	φ	Угол	τ
C ₁ -C ₂	1,562(3)	C ₂ C ₁ C ₄	86,9(1)	C ₄ C ₁ C ₂ C ₃	22,1
C ₁ -C ₄	1,556(3)	C ₁ C ₂ C ₃	87,6(2)	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	-22,4
C ₂ -C ₃	1,536 (3)	C ₂ C ₃ C ₄	88,7(2)	C ₂ C ₃ C ₄ C ₁	22,6
C ₃ -C ₄	1,530(3)	C ₁ C ₄ C ₃	88,0 (2)	C ₃ C ₄ C ₁ C ₂	-22,2
C ₁ -C ₅	1,474(3)	C ₂ C ₁ C ₃	118,6 (2)	C ₅ C ₁ C ₂ C ₆	-88,8
C ₂ -C ₆	1,462(3)	C ₄ C ₁ C ₅	120,3(2)	C ₁ C ₁ C ₂ C ₃	161,4
		C ₁ C ₂ C ₆	118,6(2)	C ₁ C ₅ C ₁ C ₂	-42,8
		C ₃ C ₂ C ₆	122,4(2)	C ₂ C ₆ C ₂ C ₁	-100,9

*Примечание. Величины *d*, φ и τ получены усреднением по двум кристаллографические независимым молекулам.*

При этом высокая стереоселективность [2+2] -циклоприсоединения в ряду 3-винилбенз с изоксазолов может обуславливаться вторичными взаимодействиями,

осуществляющимися в интермедиаты типа А или Б. По возможности регулирования стереорезультата реакций [2+2] циклоприсоединения под влиянием вторичных взаимодействий в радикалоподобных интермедиатах указывалось ранее в литературе.

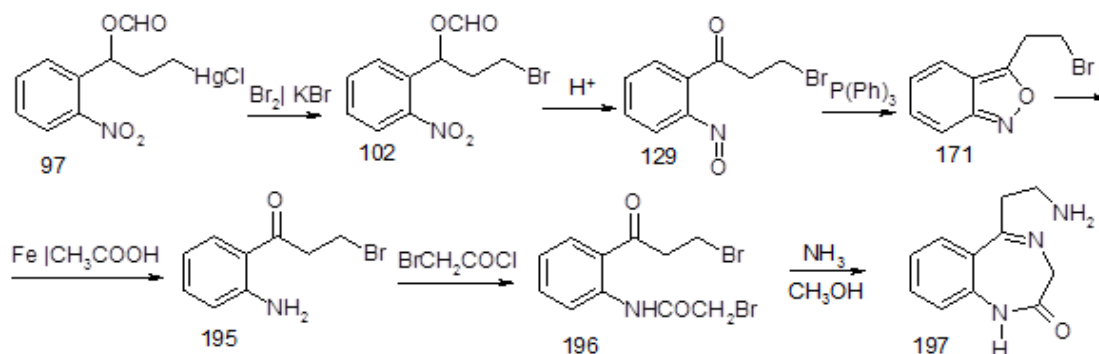


Результаты этой части-исследования показывают, что меркур- сольвоаддукты 2-нитрофенилциклопропанов, легко получаемые по реакции Левиной, являются удобными синтонами для получения весьма труднодоступных арил- и гетарилциклобутанов, химические и биологические, свойства которых, без сомнения, могут представлять большой интерес.

Синтез 1,4-бенздиазепин-2-онов на основе 1,2-бисгетероциклил-Циклобутанов Слайд 43

В конце 50-х годов были получены первые представители нового класса гетероциклов - 1,4-бенз[с]дiazепинонов, которые сразу же привлекли к себе пристальное внимание исследователей из-за их высокой биологической активности. Среди соединений этого класса были найдены вещества, которые нашли применение в медицинской практике как снотворные средства или транквилизаторы центральной нервной системы, противоэпилептические лекарства.

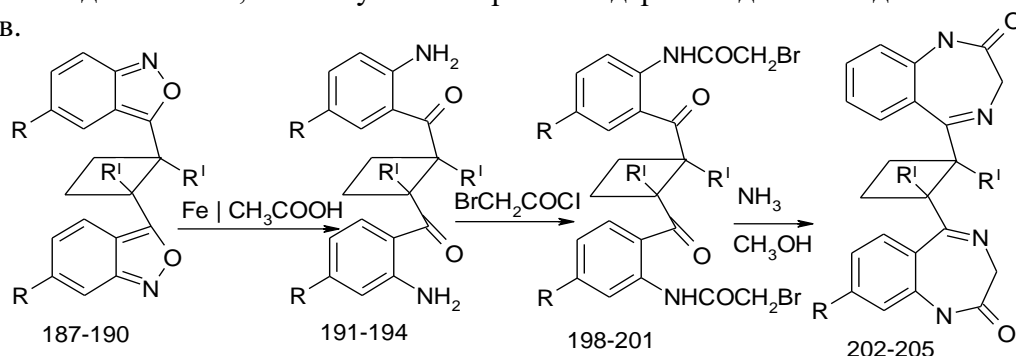
В данном разделе нами рассматривается именно этот вариант синтеза новых 1,4-бенздиазепинонов-2. Известно, что для синтез 1,4-бенздиазепинонов в качестве исходных соединений: широко используются о-аминоацилбензолов, из которых соответствующие, diaзепинонов получают двух стадийным процессом. Восстановлением указанных нитрозоацилбензолов нами были синтезированы соответствующие аминокетоны, а из последних 1,4- бенздиазепиноны. Общая схема синтеза одного из 1,4-бенздиазепинона (197) приведена ниже.



Следует отметить, что наличие в боковой цепи о-аминопропиофенона (195) атома галогена усложнило процесс: во-первых, идет обмен этого атома на аминогруппу (см. структуру 197), а во-вторых, образуется большое число соединений, легко трансформирующихся при разделении. Тем не менее нет оснований исключать β-галоген-

2-аминопропиофеноны (195) из арсенала исходных субстратов для получения бенздиазепинонов. Очевидно, заменой атома галогена в β -положении аминокетонов на менее активные, в условиях создания бенздиазепиноны, фрагмента можно избежать побочных процессов.

В отличие от β -галогензамещенных аминокетонов, аминокетон (198-201), образовавшийся из бис-бенз/с/изоксазол-3-илциклобутана (187-190) легко превращается в бис-1,4(бенздиазепин-2-он-5-илциклобутан (202-205). Это один из первых представителей класса 1,4-бенздиазепинов, молекула которого содержит два бенздиазепиновых фрагментов.



Строение 1,4-бенздиазепинонов (202-205) подтверждено данными физико-химических методов исследования и элементным анализом (см. экспериментальную часть).

Таким образом, приведенные примеры синтеза 1,4-бенздиазепинонов показывают, что меркурисольваддукты, легко получающиеся по реакции Левиной из соответствующих орто-нитрофенилциклопропанов, можно с успехом, использовать в синтезе неизвестных ранее 1,4-бенздиазепинонов-2, получить которые иными путями представляется весьма проблематичным.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые условия меркурирования арилциклопропанов, содержащих электрооакцепторные заместители в ароматическом ядре. Найдено, что реакционную способность дезактивированных арилциклопропанов можно повысить, усиливая электрофильную активность ртутной соли или используя менее нуклеофильный растворитель. На этой основе получен широкий ассортимент - меркурированных спиртов и их эфиров с различными функциональными заместителями [1-А, 2-А, 3-А, 4-А, 5-А, 9-А].

2. При меркурировании 1,2-дизамещенных фенилциклопропанов показано неожиданно высокой устойчивости *цис*-1-алкил-2-фенилциклопропанов к действию меркурирующего агента. При этом, вопреки широко известному факту более высокой скорости реагирования *цис*-изомеров циклопропана в реакциях электрофильного присоединения, установлено, что *цис*-1-алкил-2-арилциклопропаны реагируют значительно медленнее. Разница в скоростях реагирования *цис*- и *транс*-1-арил-2-алкилциклопропанов такова, что ее можно использовать с целью получения индивидуальных образцов *цис*-1,2-дизамещенных циклопропанов, синтез которых весьма затруднителен [6-А, 7-А].

3. Изучен механизм меркурирования 1-алкил-2-арилциклопропанов и установлено, что стереохимический результат превращения 1,2-дизамещенных циклопропанов, которых в качестве одного из заместителей выступает арильный остаток, определяется строением интермедиатов, которое в свою очередь зависит от природы растворителя и от влияния заместителей, находящихся как в ароматическом ядре, так и в малом цикле исходных субстратов [7-А, 16-А].

4. При изучении сопряженного меркурирования бензилциклопропанов ацетатом ртути в муравьиной кислоте установлено, что реакция осуществляется региоселективно и приводит к ртутьорганическим соединениям с высокими выходами. Показано, что указанные циклопропаны реагируют с ацетатом ртути быстрее их фенилциклопропановых гомологов, что объясняется нарушением сопряжения между ароматическим ядром и

малым циклом. При этом меркурирование 2,2-дихлор-1-бензилциклопропана приводит к продукту электрофильного замещения в пара-положение ароматического ядра [10-А, 11-А, 12-А].

5. Найдена новая реакция в ряду орто- нитрозамещенных хлормеркурпропанолов и их формиатов- одностадийная трансформация последних в (3-меркурированные орто-нитропропиофеноны, являющиеся представителями неизвестного ранее класса металлизированных нитрозоацилбензолов. Изучение механизма этой реакции показало, что она осуществляется через стадию образования иона бензизоксазолиния. Строение указанных ионов изучено методом ЯМР. Показано, что с течением времени хлормеркурзамещенные ионы бензизоксазолиния в принятых условиях трансформируясь в неметаллизированные ионы 3-этилбензизоксазолиния и 3-метилбензизоксазолиния. Показано, что за формирование неметаллизированных циклических ионов ответственны меркурпроизводных аллильного типа, образующиеся из меркурированных циклических ионов [5-А].

6. Изучены кислотно-катализируемые превращения аддуктов сопряженного меркурирования 1-алкил-2-арилциклопропанов, содержащих в орто-положении нитрогруппы. Получены устойчивые гетероциклические ионы N -оксо-2,1-бензоксазолиния и N -оксо-3,4-дигидро-2,1-бензоксазолиния в результате внутримолекулярного взаимодействия карбокатионов, возникающих из орто-нитрофенилсодержащих сольвоаддуктов с внутренним нуклеофилом-нитрогруппой. Полученные результаты показывают, во-первых, что образование металлизированных циклических ионов из 1 -(2-нитроарил)-2-метил-3-хлормеркур-1-формилгидроксипропанов под действием сильных кислот носит общий характер и, во- вторых, что во всех случаях параллельно осуществляются процессы протодемеркурирования и формирования неметаллизированных циклических ионов, степень образования которых зависит от природы заместителей, расположенных в ароматическом ядре в параположении к алкильной цепи исходных субстратов. Это свидетельствует о том, что протодемеркурирование происходит не путем непосредственно реакции металлизированных циклических ионов с кислотой, а на более ранней стадии превращения [6-А].

7. Показано, что 1-(2-нитробензил)-3-хлормеркурпропилформиат – аддукт ацетата ртути и пара-нитробензилциклопропана, во фторсульфоновой кислоте образует циклический интермедиат, который легко демеркурируется. По этой причине результатом реакции аддукта с кислотами является формирование немеркурированного иона 2,1-бензоксазолиния, который затем изомеризуется в ионы бензизоксазолиния [9-А, 13-А].

8. Получены меркур сольвоаддукты 2-нитробензил-, 2-нитро-4,5-(этилендиокси)-бензил- и 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана. При взаимодействии этих аддуктов с серной, фтор- или хлорсульфоновой кислотами образуются 3-([4-хлормеркур)этилзамещенные ионы 3,4-дигидро- N-оксо-2,1-бензоксазолиния, стабильность которых зависит от природы заместителей в бензольном кольце исходных ртутьорганических соединений. Нестабильные металлизированные ионы 3,4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазолиния уже в кислотах претерпевают протодемеркурирования, превращаясь в неметаллизированные ионы 3,4-дигидро-N-оксо-3-этил-2,1-бензоксазолиния. Стабильные аналоги металлизированных ионов существуют в кислотах без заметных изменений в течение 48-72 ч. Гидролиз стабильных металлизированных ионов N-оксо-2,1-бензоксазолиния приводит только к 1-арил-4-хлормеркурбутан-2-олам [15-А, 19-А, 21-А, 23-А].

9. Показано, что, из продуктов сольвомеркурирования арилциклопропанов реакцией галогендемеркурирования могут быть получены соответствующие арилированные производные 3-бромпропанолов. Особый интерес представляет превращение хлор- меркурформилгидроксипропанов, поскольку из них могут быть синтезированы арилированные 3-галогенпропанолы, которые нельзя получить оксимеркурированием соответствующих арилциклопропанов с последующим галогендемеркурированием. Хлормеркурпроизводные, легко образующиеся при меркурировании арилциклопропанов, могут быть использованы в органическом синтезе для получения соединений, которые весьма сложно синтезировать другими методами. Найденная реакция позволяет получать

хлормеркупропропанолы, которые невозможно синтезировать прямым гидроксимеркурированием арилциклопропанов, содержащих в ароматическом ядре электроноакцепторные заместители [17-А, 18-А].

10. Найдена, что при взаимодействии 1-(2- нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров с FSO_3H на кинетически контролируемой стадии в преобладающем количестве образуются фторсульфонаты N-оксо-3-(β -бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния и N-оксо-6-бром-3-(β -бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиния, соответственно. По мере выдерживания этих ионов в FSO_3H при 20°C наблюдается аниотропные превращения последних и, как следствие, возникновение циклических фторсульфонатов 3,4-дигидро-N-оксо-3-бромметил-[2,1]-бензоксазиния, 3,4-дигидро-N-оксо-4-бром-3-метил-[2,1]-бензоксазиния и N-оксо-5-бром-[2,1]-бензоксазепиния. Полное аниотропные превращение фторсульфонатов осуществляется за 84 часа с момента растворения 1-(2- нитрофенил)- и 1-(4-бром-2-нитрофенил)- 3-бромпропанолов , или их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте [20-А].

11. Показано, что при действии трифенилфосфина на β -замещенные о-нитрозопропиофеноны в бензоле с высокими выходами образуются соответствующие 3-(β -хлормеркурэтил)-бенз[с]изоксазолы; при этом заместители, находящиеся в ароматическом ядре исходного субстрата, практически оказывают влияние только на скорость реакции (нитрозопропиофеноны с электроноакцепторными заместителями реагируют значительно медленнее, чем с электронодонорными), а не на ее направление. Таким образом, кислотно-катализируемая циклизация β -хлормеркур-2-нитрозопропиофенонов может служить методом синтеза полизамещенных бенз[с]изоксазолов, содержащих металлоорганическую функцию в боковой цепи [2-А, 3-А].

12. В развитие синтетических возможностей о-нитрозоацилбензолов изучено поведение β -галоген-2-нитрозопропиофенонов в условиях дезоксидирование трифенилфосфином или бисульфитом натрия. В результате были получены соответствующие 3-(β -галогенэтил)бенз[с]изоксазолы. Последние легко отщепляют галогеноводород и трансформируются в весьма лабильные 3-винилбенз[с]изоксазолы, которые представляющих интерес в качестве полупродуктов для тонкого органического синтеза [3-А].

13. Показано, необычно легко идущая в ряду 3-винилбенз[с]изоксазолов реакция [2+2]-циклоприсоединения: димеризация 3- винилбенз[с]изоксазолов осуществляется хемо-, регио- и стереоселективно, идет на рассеянном свете, без растворителя, при 20°C и. завершается образованием производных транс-1,2-дизамещенных циклобутанов [14-А, 30-А].

14. Изучены практические применение некоторых продуктов окси- меркурирования замещенных арилциклопропанов и показано, что они могут использоваться в синтезе органических веществ различных классов, в том числе функционально замещенных арилпропанолов, арилбутанолов и их простых и сложных эфиров, β -галоген- и β -хлормеркур-2-нитрозопропиофенонов, 3-(β -галогенэтил)- и 3-(β -хлормеркурэтил)-бенз[с]изоксазолов, 3-винилбенз [с]изоксазолов, β -галоген-2-аминопропиофенонов, 1,2-бис-(бенз[с]изоксазол-3-ил)циклобутанов, 1,2-бис (1,4-бензодиазепин-2-он-5-ил)циклобутанов, 1,2-бис(2-аминобензоил)циклобутанов. Подавляющее большинство соединений ранее не было описано в литературе и поэтому они могут представить интерес в плане поиска среди них веществ с полезными для народного хозяйства свойствами биоактив [3-А, 6-А, 13-А, 14-А, 17-А, 20-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов.

1. Физико-химические константы синтезированных веществ являются эталонными материалами и полезны специалистам, которые занимают синтезом органических соединений, а также в учебном процессе при изучении лекции по органической, биоорганической химии и спецкурсов, студенты и аспиранты могут использовать результаты данной работы.

2. Пути практического использования полученных результатов:

- в синтезе труднодоступных полифункционализированных металлоорганических соединений;

- изучены возможности функционализации аддуктов реакции меркурирование арилциклопропанов и использование их в органическом синтезе;
- найдено аниотропные превращение 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте;
- использовании 2-нитропропиофенонов в синтезе 1,4-бенздиазепинонов-2;
- найденны области практического применения новых синтезированных полифункциональных производных аддуктов сольвомеркурирования *орто*-нитрозамещенных арилциклопропанов;
- проведено систематическое изучение строения циклических ионов 2,1-бензизоксазолия и 2,1-бензоксазиния, возникающих из сольвоаддуктов ортонитро-фенилциклопропанов в растворах сильных протонных кислот и определены ЯМР- критерии отнесения ионов к тому или иному типу.
- полученные стереохимические результаты при взаимодействии *о*-нитрофенилциклопропанов с меркурацетатом в муравьиной кислоте могут быть внедрены в учебном процессе при чтении специальных курсов.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

**Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах,
рекомендованных ВАК при Президента Республики Таджикистан**

- [1-А]. Гулов, Т.Ё. Стереохимия раскрытия циклопропаного кольца солями ртути в 1-алкил-2-арилциклопропанах /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Вестник педагогического университета –Душанбе 1995, №3-4. -С. 18-23
- [2-А]. Гулов, Т.Ё. β-замещение орто-нитропропиофеноны в синтезе бенз[с]изоксазолов. / С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Ю. Эшназаров, Т.Ё. Гулов //Доклады академии наук Республики Таджикистан. -Душанбе 1995. Том XXXVIII, №3, -С. 25-30
- [3-А]. Гулов, Т.Ё. Необычно лёгкая реакции дегидрогалогенирования 3-(β-галоген этил)бенз[с]изоксазолов / С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Т.Ё. Гулов // Доклады академии наук Республики Таджикистан. –Душанбе 1997, -Том XL, №11-12. -С. 32-35
- [4-А]. Гулов, Т.Ё. Циклические ионы из 1-(2-нитрофенил)-2-метил-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета - Душанбе 1998, №3. -С. 96-102
- [5-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 1-(2 Нитрофенил)-2-Метилциклопропанов /Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов // Вестник педагогического университета –Душанбе 2000, №3. -С. 33-38
- [6-А]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 1-метил -2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов / С.Г. Бандаев, Т. Ё. Гулов //Доклады академии наук Республики Таджикистан. –Душанбе 2001. -Том XLIV, № 11-12. -С.50-58
- [7-А]. Гулов, Т.Ё. Механизм и стереохимия раскрытия циклопропанового кольца при меркурирования арилциклопропанов /С.Бандаев, Т.Гулов // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни –Душанбе 2010, №2/36. - С. 52-62
- [8-А]. Гулов, Т.Ё. Превращения 2,2-дигалоген-1-бензилциклопропанов под действием меркурацетата / Т. Гулов, А. Баркан, С. Мочалов, С. Бандаев // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни –Душанбе 2011, № 2.- С.36-42
- [9-А]. Гулов, Т.Ё. Кислотно-катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 2-нитробензилциклопропанов / Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев // Доклады академии наук Республики Таджикистан. –Душанбе 2011, -Том 54, №11. -С.7-14
- [10-А]. Гулов, Т.Ё. Бензилциклопропаны в реакции меркурирования / Т.Е. Гулов, А.И. Баркан, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев //Вестник Таджикского национального Университета. –Душанбе 2011, №4 (68). -С.18-22
- [11-А]. Гулов, Т.Ё. Превращения 2,4-дигалоген-1-бензилциклопропанов под действием меркурацетата. / Т.Е. Гулов, А.И. Баркан, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни –Душанбе 2011, № 4. -С. 56-62

- [12-А]. Гулов, Т.Ё. Бензилциклопропаны в реакции сольвомеркурирования /Е.В. Трофимова, Т.Е. Гулов, А.Н. Федотов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов // **Вестник Московского государственного университета. -Сер.2 хим. -2012. -Т 53. -№ 3. -С. 181-186** Gulov T.E. Benzylcyclopropanes in solvomercuriation reaction /E.V. Trofimova, T.E. Gulov, A.N. Fedotov, S.G. Bandaev, S.S.Mochalov // в журнале *Moscow University Chemistry Bulletin*, издательство Allerton Press Inc. (United States), - Том 67. -№ 3. -С. 122-126.
- [13-А]. Гулов, Т.Ё. Синтез и кислотно-катализируемые превращения меркурисольвоаддуктов 2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные металлированные ионы 3, 4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазиния. / А.Н. Федотов, Е.В. Трофимова, Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Н.С. Зефирова // *Журнал органической химии*, издательство Наука (СПб.). -2013, -Том 49. -№ 10. -С. 1554-1562. Gulov T.E. Synthesis and Acid-Catalyzed Transformations of Mercurial Solvent Adducts of 2-Nitrobenzylcyclopropane. First Stable Metalated 3,4-dihydro-N-Oxo-2,1-benzoxazinium Ions /A.N. Fedotov, E.V. Trofimova, T.E. Gulov, S.G. Bandaev, S.S.Mochalov, N.S. Zefirova // в журнале *Russian Journal of Organic Chemistry*, издательство Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), Том 49, № 10, с. 1534-1541.
- [14-А]. Гулов, Т.Ё. Транс-1,2-бис(1,3-дигидро-2Н-1,4-бензодиазепин-2-он-5-ил)цикло-бутан – новый димер бензодиазепинона с цикло бутановой связкой / С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, издательство Издательский дом МГУ (Москва). -2015. -Том 56. -№ 1. -С. 41-43. Gulov, T.I. et al. trans-1,2-Bis(1,3-dihydro-2H-1,4-benzodiazepin-2-one-5-yl)cyclobutane: a new dimer of benzodiazepinone with a cyclobutane linker./ S.G. Bandaev, T.I. Gulov, A.N. Fedotov, S.S.Mochalov // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 70, 40–42 (2015).
- [15-А]. Гулов, Т.Ё. 1-Метил-2-(о-нитрофенил)циклопропаны в реакции меркурирования / Т.Е. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // *Вестник Таджикского национального Университета. – Душанбе 2016, № 1/4(216). -С.175-180, ISSN 2413-452X*
- [16-А]. Гулов, Т.Ё. Новое о механизме меркурирования 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // *Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни –Душанбе 2018, № 1 (1).-С.129-133, ISSN2707-9996*
- [17-А]. Гулов, Т.Ё. Бромдемеркурирование меркурисольвоаддуктов 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов /Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов // *Вестник Таджикского национального Университета, серия естественных наук –Душанбе 2019, №2, -С. 224-230, ISSN 2413-452X*
- [18-А]. Гулов, Т.Ё. Бромпропанола из меркурисольвоаддуктов орто-нитрофенилциклопропанов и их превращения во фторсульфоновую кислоту / Т.Ё. Гулов, Ш.А. Фозилова, С.Г. Бандаев, Х.Ю. Курбонова // *Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни –Душанбе 2019, № 2.- С. 153-159*
- [19-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурированные 7-нитро-6-циклопропилметил-1,4-бензодиоксана и превращение продуктов реакции во фторсульфоновую кислоту / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // *Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни –Душанбе 2021, №1. - С. 224-230*
- [20-А]. Гулов, Т.Ё. Аниотропные превращения 1-(2- нитрофенил)-3-бром-пропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновую кислоту / С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, Д. С. Муродов // *Журнал органической химии -2021, №10. -С.1474-1481. doi 10.31857/ S0514749221100141. Gulov T.E. Anionotropic Rearrangements of 3-Bromo-1-(2-nitrophenyl)propan-1-ols and Their Esters in Fluorosulfonic Acid / S. G. Bandaev, T. Y. Gulov, D. S. Murodov // в журнале *Russian Journal of Organic Chemistry* Published: 06 December 2021 Volume 57, pages 1656–1661*
- [21-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурисольвоаддукты из 1-метил-2-(2-нитрофенил) циклопропанов и их превращения во фторсульфоновую кислоту / С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, Д.С. Муродов, Д. Н. Кабиров // *Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2023. –Том 66. -Вып. 6. -С. 13-22.*
- [22-А]. Гулов, Т.Ё. Гузаришнои химиявии хоси протоннои алифатӣ ¹H ва лағзишнои химиявии хоси атомӣ ¹³C-и занлири алифатии N-оксо-3-алилбенз[2,1]фторсулфонатнои изоксазолини металлониданашуда ва металлониданашуда дар муъити кислотаи фторсулфонат / Т.Ё. Гулов // *Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни. –Душанбе 2023, №2. - С. 72-79*
- [23-А]. Гулов, Т.Ё. Сольвомеркурирования 7-(4-метоксибензоил)амин-6-циклопропил-метил-1,4-бензодиоксана ацетатом ртути в муравьиной кислоте / Т.Ё. Гулов // *Вестник педагогического*

университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни – Душанбе 2023, №2. - С. 80-87

[24-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование нитробензилциклопропанов. / Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев // Вестник педагогического университета серия естественных наук – Душанбе-2024, №2- 3(22-23), - С.60-65

[25-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование п-алкилзамещенных бензилциклопропанов / Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, Х. Алишер // Вестник Дангаринского государственного университета. Серия естественных наук – Дангара-2024, № 1 (27), -С. 121-128

В других журналах

[26-А]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур 1-формилоксипропанов. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов, Х.Ю. Курбонова // Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. - Душанбе 2005, № 1. -С.18-24

[27-А]. Гулов, Т.Ё. Аддукты сольвомеркурирования 2-нитрофенилциклопропанов в син-тезе 1,2-бисгетероциклилциклобутанов. /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы -Душанбе 2009, № 2. -С.64-67

[28-А]. Гулов, Т.Ё. О механизме фотохимического превращения 3-винилбенз[с]-изоксазолов в 1,2-бисгетеросиклилциклобутаны / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов, С. Мочалов, А. Касирова //Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. –Душанбе 2010, № 1. -С.73-76

[29-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирования 1-метил-2-(о-нитрофенил)цикло-пропанов ацетатом ртути в муравьиной кислоте./Т.Е. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев// Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. –Душанбе 2019, № 1. -С. 31-39

[30-А]. Гулов, Т.Ё. Аниотропные превращение в ряду фторсульфонатов N –оксо-3-((2-бромэтил)-[2,1]-бензизоксазолия./Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, Ш. Фозилова // Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. –Душанбе 2020, №1.- С.157-161

Патенты

[31-А]. Гулов, Т.Ё. Тарзи ӯосил кардани транс-1,2-Бис-(бенз[с]изоксазол-3)сиклобутанӯ. /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Патенти ЪТ, ТҶ № 385. 2010.

[32-А]. Гулов, Т.Ё. Тарзи ӯосил кардани 3-винилбенз[с]изоксазолӯ. /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Патенти ЪТ, ТҶ № 386. 2010.

Статьи в материалах конференции

[33-А]. Гулов, Т.Ё. Установление конфигурации фенилциклопропанов на основании их физических констант. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы научно-практической конференции по «Теплофизическим свойствам жидкостей и газов». –Душанбе 1993. -С. 26-28

[34-А]. Гулов, Т.Ё. Установление конфигурации 1,2-дизамещённых циклопропанов методом ЯМР. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Сборник статей посвященной «70-летию города Душанбе». - Душанбе 1994. -С. 54-59

[35-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 1-алкил-2-арилциклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Сборник статей посвященной «70-летию города Душанбе». -Душанбе 1994. -С. 60-65

[36-А]. Гулов, Т.Ё. Синтез β-галоген-2-нитрозопропифенонов. /Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев // Материалы международные конференции «Координационные соединения и аспекты их применения». –Душанбе 1996. -С. 96

[37-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 1-метил-2-(ортонитрофенил)циклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской научной конференции посвящённой «5-ой годовщине независимости Республики Таджикистан». –Душанбе 1996. -С.21-24

[38-А]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 2-метил-1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур 1-формилоксипропанов/С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы международная конференция «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». –Душанбе 2006. -С.77-79

[39-А]. Гулов, Т.Ё. Механизм и стереохимия раскрытия циклопропанового кольца при меркурировании арилциклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской конференции «Новые теоритические исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан». –Душанбе 2010 -С. 13-25

[40-А]. Гулов, Т.Ё. Кислотно-катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 2-нитробензилциклопропанов. /Т.Ё. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев //Материалы международной конференции «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений» -Душанбе 2011. -С. 48-53.

- [41-A]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов./Т.Ё. Гулов, С. Бандаев //Материалы международную конференцию «Химия производных глицерина: синтез, свойства и аспекты их применения». -Душанбе 2012. -С.48-53
- [42-A]. Гулов, Т.Ё. Бензилциклопропаны в реакции меркурирования /Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев //Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». -Душанбе, -Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими. -Душанбе 2011. - С. 101-103.
- [43-A]. Gulov, T.Yo. Heterocyclic Ions from 2-Methyl-1-(2- Nitrophenyl)-3-chloromercurio-1-formiloxyprompanes /Gulov, T.Yo, Bahdaev C.G. //2nd International Conference on Chmistri and Application -Doha – Qatar. -2003. December 6-9.
- [44-A]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 6-(параметоксибензоил) амино-7-циклопропил-1,4-бензодиоксана. /Т.Ё.Гулов, С.Г. Бандаев //Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими 2011. –Душанбе -С.104-105.
- [45-A]. Гулов, Т.Ё. Присоединение солей ртути по двойной связи и возможности использования этой реакции в органическом синтезе / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской научной конференции на тему «Химия, технология и экология воды». Душанбе 2013, -С. 125-130
- [46-A]. Gulov T.Y. Mercuration of 1-alcyl-2-arylcyclopropanes. / T. Gylov, S. Bandaev, C. Mochalov //European Conference on innovations in Technical and Natural Sciences -Avstria, -Vienna 2014. -P. 199-204
- [47-A]. Гулов, Т.Ё. Сольвомеркурирования бензилциклопропанов. / Т.Ё. Гулов, Е.В. Трофимова, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев //Материалы республиканской конференции «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан». -Душанбе 2015. -С. 111-114
- [48-A]. Гулов, Т.Ё. 1-метил-2-(о-нитрофенил) циклопропан в реакции меркурирования / Т.Ё. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Научная конференция, посвященная «70-летию проф. Юсупов З.Ю». -Вестник Таджикского национального Университета -2017. -С. 175-181
- [49-A]. Гулов, Т.Ё. Новое о механизме меркурирования 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Сборник материалов международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» –Душанбе. -2018. -С. 229
- [50-A]. Гулов, Т.Ё. Синтез β-галоген-2-нитрозопропиофенонов. Бандаев С., Гулов Т.Ё. //Маводҳои конференсияи ҷумҳуриявӣ «Таъкиқи таълими тафриқа» Душанбе 2019. С.146-147
- [51-A]. Гулов, Т.Ё. Меркур сольвоаддукты орто-нитрофенилциклопропанов в реакции бромдемеркурирования /Т.Ё., Гулов, Бандаев С.Г. // Материалы республиканской конференции Исследования дифференцированного образования -Душанбе -2019. -С.148-150
- [52-A]. Гулов, Т.Ё. Бромдемеркурирование меркур сольвоаддуктов 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов /Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, Д.С. Муродов //Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Применение инновационных технологии в преподавании естественных дисциплин средне общеобразовательных школах и высших учебных заведениях» -Душанбе -2019. -С.130-134
- [53-A]. Гулов, Т.Ё. Получение бромпропанолов из меркур сольвоаддуктов орто-нитрофенилциклопропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте / Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев, Ш.А. Фозилова // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан» -Душанбе -2020. –С. 45-48
- [54-A]. Гулов, Т.Ё. Взаимодействи 1-(2- нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров с FSO₃H / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы металлургической промышленности». Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими. -Душанбе 2021. –С. 145-149
- [55-A]. Гулов, Т.Ё. Сольвоаддукты ртути, полученные из 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропана, и их превращения в среде фторсульфо кислоты / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // //Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа». -Душанбе -2023. -С. 227-234.
- [56-A]. Гулов, Т.Ё. Сольвомеркурирования 7-(4-метоксибензоил)амин-6-циклопропил-метил-1,4-бензодиоксана ацетатом ртути в муравьиной кислоте./Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа». Душанбе 2023. -С. 277-284

- [57-А]. Гулов, Т.Ё. Специфические химические переходы алифатических протонов ^1H и специфические химические сдвиги атомов ^{13}C алифатической цепи N-оксо-3-алкилбенз [2,1] металлированных и неметаллированных фторсульфонатов изоксазолина в среде фторсульфоновой кислоты. / Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев //Материалы международной научно-теоретической конференции по теме «Развитие химической науки, технологии и экологии» Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни. –Душанбе. -2023. -С. 28-33
- [58-А]. Гулов, Т.Ё. О-нитрозамещенные циклопропилметил-1,4-бензодиоксан в реакции меркурирование / Т.Ё. Гулов //Материалов международной научно- практической конференции на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: Проблемы и перспективы» Таджикский национальный Университет. –Душанбе -2023. –С. 316-319.
- [59-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование бензилциклопропанов / Т.Ё. Гулов //Материалы международной научно-практической конференции по теме «Актуальные проблемы точных наук при подготовке высококвалифицированных специалистов в области образования, науки и техники». Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни. -Душанбе-2023. –С. 141-143
- [60-А]. Гулов, Т.Ё. Взаимодействие 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана с ацетатом ртути в среде муравьиной кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы международной научно-практической конференции на тему «Роль химии и химической промышленности в индустриализации Таджикистана» Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими. -Душанбе 2024. –С. 251-257

**ВАЗОРАТИ МАОРИФ ВА ИЛМИ ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН
ДОНИШГОҶИ ДАВЛАТИИ ОМУЗГОРИИ ТОҶИКИСТОН
БА НОМИ САДРИДДИН АЙНӢ**

Бо ҳуқуқи дастнавис

**УДК 547+547.9
ББК 24.2+ 24. 236
Г-94**

ГУЛОВ ТОИР ЕРОВИЧ

**МЕРКУРОНИДАНИ АРИЛСИКЛОПРОПАНҶО ВА ИМКОНИЯТИ
ФУНКЦИОНАЛИЗАТСИЯИ АДДУКТҶОИ РЕАКСИЯ: УСУЛҶОИ
ҲОСИЛ КАРДАН ВА ТАБДИЛОТИ ОНҶО ДАР МУҶИТИ
КИСЛОТАИ ФТОРСУЛҶОНАТ**

**Автореферати
диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмии
доктори илмҳои химия аз рӯйи ихтисоси
02.00.03 – Химияи органикӣ**

Душанбе - 2025

Диссертатсия дар кафедраи химияи органикӣ ва биологии факултети химияи Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи Садриддин Айни иҷро шудааст.

Мушовири илмӣ: **Бандаев Сирочиддин Гадоевич** - узви вобастаи АТТ, доктори илмҳои химия, профессори кафедраи химияи органикӣ ва биологии Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи Садриддин Айни

Муқаризони расмӣ: **Злотский Семён Соломонович**- доктори илмҳои химия, узви вобастаи АИФР, мудирӣ кафедраи химияи умумӣ ва тадқиқи Донишгоҳи давлатии техникаи нафти шаҳри Уфа

Каримзода Маҳмадкул Бобо - доктори илмҳои химия, профессор аз рӯи тахасуси химияи органикӣ, кафедраи технология химиявии истеҳсолоти факултети химияи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Сафаров Сайфидин Шаҳобидинович - доктори илмҳои химия, мудирӣ лабораторияи бойгардонии маъдани Институти химияи АМИ Тоҷикистон

Муассисаи тақриздиханда: **МТД “Донишгоҳи давлатии тибби Тоҷикистон ба номи Абуали ибни Сино кафедраи химияи биоорганикӣ ва физиколоидӣ”**

Ҳимояи диссертатсия санаи 15.05.2025, соати 13:00 дар ҷаласаи Шурои диссертатсионии 6D. КОА-010-и назди Донишгоҳи миллии Тоҷикистон баргузор мегардад. Суроға: 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17, Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, бинои асосӣ, ошёнаи 2. E-mail: nazira64@inbox.ru.

Бо диссертатсия ва автореферати он тавассути сомонии www.tnu.tj ДМТ ва китобхонаи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бо суроғаи: 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ 17, шинос шудан мумкин аст.

Автореферат « » « » соли 2025 фиристода шуд.

Котиби илмии шурои диссертатсионӣ, номзади илмҳои химия



Бекназарова Н.С.

МУҚАДДИМА

Мубрамии мавзуи таҳқиқот. Омӯзиши қобилияти реаксионии ҳосилаҳои функционалии арилсиклопропанҳо дар вақтҳои охир босуръат инкишоф ёфта истодааст. Таваҷҷӯҳе, ки пайвастаҳои ин синф дар байни таҳқиқотчиён бармеангезад, нишон медиҳад, ки ин субстратҳо метавонанд ҳамчун маводи аввала дар синтези пайвастаҳои органикии синфҳои гуногун хизмат кунанд. Ин на танҳо ба ҷустуҷӯи моддаҳои амалан муҳимми таиноти гуногун дошта дар байни онҳо, балки ба рафтори химиявии беназири ҳалқаи сиклопропан низ вобаста аст. Муҳимтарин ва амалан пурарзиштарини табдилҳои дар ин раванд ёфтшуда бояд табдил додани арилсиклопропанҳои функционалӣ дар зери таъсири кислотаҳо бевосита ба пайвастаҳои гетеросиклии нитроген ва оксиген дошта мебошад.

Асоси табдил додани арилсиклопропанҳои орто- и вазшуда ба гетеросиклҳои мувофиқ ин қобилияти ҳалқаи сиклопропан, ки дар зери таъсири кислотаҳои протонии қавӣ нисбатан осонтар ҳосил кардани карбокатионӣ навъи бензилӣ ва қобилияти гурӯҳи функционалии дар орто-ҳолат ҷойгиршуда мебошад, ки дар устуворсозии нуклеофилии дохилимолекулярии карбокатионӣ ҳосилшуда иштирок мекунад. Гуфтаҳои болоро метавон бо ду навъи гуногуни табдилёбии орто-ҳосилаҳои фенилсиклопропанҳо ифода кард, ки барои онҳо дар як ҳолат ҳарду талаботи мубадалшавии мустақими дохилимолекулярӣ ба гетеросиклҳо қонё карда мешаванд, дар ҳолати дигар яке аз талаботҳо иҷро намешаванд ва гетеросикл бевосита ҳосил намешавад.

Дар ин силсила ҷои муҳимро реаксияи меркуронидани арилсиклопропанҳо (реаксияи Левина) ишғол мекунад, ки бо ҳосилшавии маҳсулоти пайваستшавӣ ба ҳалқаи сиклопропан анҷом меёбад. Бештар дар шароити реаксияи меркуронидан, пеш аз таҳқиқоти мо, қобилияти реаксионии сиклопропанҳо ё арилсиклопропанҳо, ки дар ҳалқаи бензол ва дар ҳалқаи сиклопропан, ба ғайр аз радикалҳои карбоҳидроген, инчунин ҷонишинҳои электродонор дошта, омӯхта шуданд. Дар ин таҳқиқотҳо диққати асосӣ ба самти кушодашавии ҳалқаи сиклопропан, натиҷаҳои стереохимиявии ин реаксия ва муайян кардани механизми ин реаксия марбут буданд. Вале ба тадбиқи он дар синтези органикӣ аҳамияти хеле кам дода шудааст. Дар баробари ин омӯхтани имкониятҳои функционализатсияи маҳсулоти реаксияи меркуронидани сиклопропанҳо метавонад доираи реаксияҳоеро, ки дар ҳалли яке аз проблемаҳои асосии химияи органикӣ - синтези моддаҳои нави дорои хосиятҳои ғоиданок истифода мешаванд, хеле васеъ кардан мумкин аст.

Ба гурӯҳҳои функционалӣ, ки бо иштироки онҳо, чунон ки аллакай амалан тасдиқ шудааст, метавонанд табдилёбии бевоситаи кислотагии дохилимолекулярии орто-ҳосилаҳои фенилсиклопропанҳоро ба пайвастаҳои гетеросиклӣ ба амал оваранд, метавонем нитрогурӯҳ, атсиламин, арилазо гурӯҳ, карбоксил, гурӯҳҳои карбимини (Асоси Шифф), аминакарбонил дохил мешаванд.

Дарачаи таҳқиқи мавзӯи илмӣ. Қайд кардан муҳим аст, ки сарфи назар аз шумораи зиёди корҳои, ки ба истифодаи синтетикӣ сиклопропанҳои ба таври гуногун ивазшуда бахшида шудаанд, дар мақолаҳои баррасии нашршуда маълумоте мавҷуд нест, ки табдили пайвастаҳои сиклопропил доштаро бо иштироки орто-ҷонишинҳои, ки дар ҳалқаи бензол ҷойгиранд, ифода кунанд. Дар баробари ин маълумотҳои, ки то ҳол дар бораи табадулотҳои дохилимолекулярӣ ва азнавташкилдиҳии орто-ҳосилаҳои арилсиклопропанҳо ба пайвастаҳои гетеросиклӣ интишор шудаанд, аз дурнамои васеи ин намуд реаксияҳо дар синтези пайвастаҳои гетеросиклии душвордастрас ё ҳосилаҳои ароматии полифункционалӣ дар асоси арилсиклопропанҳо шаҳодат медиҳанд.

Бо назардошти гуфтаҳои боло мо дар кори худ ба сиклопропанҳои, ки дар таркибашон гурӯҳҳои фенил, бензил, нитрогурӯҳ ва атомҳои галоген доранд, дар комбинатсияҳои гуногун рӯ оварда, рафтори онҳоро дар иштироки кислотаи катализшаванда омӯхтем. Аз як тараф, дар ҳалқаи сиклопропан мавҷуд будани ин

ҷонишинҳо имкон дод, ки дар бораи субстратҳои дорои радикали доштаи циклопропил, маълумотҳои нави назариявӣ ба даст оварда шаванд ва дурнамои истифодаи онҳо дар синтези органикӣ равшан карда шаванд. Аз тарафи дигар, он барои функционализатсияи пайвастаҳои лозима аз ҳисоби ҷонишинҳое, ки махсусан ба ҳалқаи ароматии арилсиклопропанҳои асли пеш аз реаксияи модификатсияи ҳалқаи циклопропан ворид карда шудаанд, имкониятҳои иловагиро кушод.

Дар ҷустуҷӯи мисолҳои нави трансформатсияи мустақими фенил ва бензилсиклопропанҳои орто-функционалӣ ба пайвастаҳои гетеросиклӣ, дар кори мазкур вазифаи синтез кардани 2-нитрофенил, 2-атсиламино-фенил, 2-аминофенилсиклопропанҳо, инчунин ҳосилаҳои пропиофенонҳо имкониятҳои табиал додани онҳо ба пайвастаҳои гетеросиклӣ гузошта шудааст.

Аз ин рӯ, ин таҳқиқот ба мунтазам омӯхтани реаксияи меркуронидани арилсиклопропанҳо барои ба даст овардани маълумоти нав дар бораи он, ки кадом омилҳо ва то чӣ андоза ба раванди реаксия таъсир мерасонанд, инчунин ба даст овардани маълумоти иловагӣ оид ба механизми ин реаксия: стереохимияи пайвастшавии намакҳои симоб бо сиклопропанҳо ва сохти интермедиат, ки натиҷаи ниҳии реаксияро муайян мекунад равона карда шудааст. Чанбаи дигари таҳқиқоти мо муайян кардани имкониятҳои функционализатсияи солвоаддуктҳо барои ба даст овардани молекулаҳои мураккаби функционалӣ, ки бо дигар роҳ ҳосил кардани онҳо хело душвор аст, мебошад. Ба табиал додани орто-ҳосилаҳои арилсиклопропанҳо, ки имкониятҳои васеи онҳо барои истифода дар синтези органикӣ маълуманд, диққати махсус дода шудааст.

Робитаи таҳқиқот бо барномаҳо (лоиҳаҳо) ва ё мавзӯҳои илмӣ. Кор дар асоси нақшаи корҳои илмӣ кафедраи химияи органикӣ ва биологӣ Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи Садриддин Айни, лоиҳаи фармоиши бучети Ҷумҳурии Тоҷикистон оид ба мавзӯҳои илмӣ: «Таҳияи усулҳои стереоселективии табиал додани арилсиклопропанҳо ва аллилбензолҳо ба пайвастаҳои полифункционалӣ». (рақами бақайдгирии давлатии 0102TD978), «Таҳияи усулҳои табиали стереоселективии гем-дигалогенсиклопропанҳо ба 5-галогенизоксазолҳо» (рақами бақайдгирии давлатии 0117 TJ 00801), Фармони Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон аз 31 январи соли 2020 «Дар бораи эълон намудани солҳои 2020-2040 «Бистсолаи омӯзиш ва рушди илмҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илм ва маориф» ва Созишномаи ҳамкорӣҳои илмӣ таълимӣ байни Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи Садриддин Айни ва факултети химияи Донишгоҳи давлатии Москва ба номи М.В. Ломоносов аз соли 2012 иҷро карда шудааст.

Тавсифи умумии таҳқиқот

1. Мақсади таҳқиқот: Ҳадафи кор омӯхтан ва тақмил додани реаксияи оксимеркуронидани 1-ҳосилаҳои-2-арилсиклопропанҳо бо мақсади ба даст овардани маълумоти нав дар бораи он, ки кадом омилҳо ва то чӣ андоза ба раванди реаксия таъсир мерасонанд, инчунин дар бораи механизми ин реаксия маълумотҳои кофӣ ба даст овардан: дар бораи сохти интермедиатҳое, ки натиҷаи ниҳии реаксия аз онҳо вобаста мебошад ва дар бораи стереохимияи пайвастшавии намакҳои симоб ба сиклопропан мебошад. Як ҷиҳати муҳими таҳқиқот дар ин маврид равшан кардани имкониятҳои синтетикии истифода бурдани маҳсулоти реаксионӣ барои ба даст овардани пайвастаҳои мураккаби органикӣ, ки бо роҳҳои дигар гирифтани онҳо хеле душвор аст, мебошад. Ба имкони-яти функционализатсияи аддуктҳои реаксияи меркуронидани арилсиклопропанҳо ва омӯхтани қобилияти реаксионии онҳо дар реаксияҳои бо кислота катализшаванда ҳамчун реагентҳои нитрозаткунонӣ диққати махсус дода шудааст.

2. Вазифаҳои таҳқиқот:

- омӯзиши қобилияти реаксионӣ ва механизми кушодашавии ҳалқаи сиклопропан хангоми меркуронидани 1-алкил-2-арилсиклопропанҳо;

- чустучӯи роҳҳои истифодаи амалии меркурсолвоаддуктҳое, ки дар натиҷаи реаксияи орто-нитрофенилсиклопропанҳо бо атсетати симоб (II) дар муҳити кислотаи мурча ҳосил шудаанд, ҳангоми синтези пай-вастаҳои полифункционалии металлорганикии душвор дастрас шаванд;

- таъсири мутақобилаи бензилсиклопропанҳои донорӣ-акцепторӣ бо кислотаи нитрат ва имкониятҳои истифодаи ин реаксияро дар синтези ҳосилаҳои изоксазолҳо ва изоксазолҳо;

- ба даст овардани маълумоти нав дар бораи имкониятҳои аз меркурсолвоаддуктҳо ҳосилшавии ионҳои сиклии металлонидашуда ва устувории онҳо дар маҳлули кислотаҳои қавӣ, дар бораи имкониятҳои изомеризатсияи ин ионҳо, инчунин ба аналогҳои беметалл табдил ёфтани онҳо дар натиҷаи протодемеркуронии онҳо;

- имконияти функционализатсияи адуктҳои реаксияи меркуронидани арилсиклопропанҳо ва истифодаи онҳо дар синтези органикӣ;

- мубадалшавии анионотропии 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолҳо ва эфирҳои онҳо дар кислотаи фторсулфонат;

- истифодаи 2-нитрозопропиофенонҳо дар синтези 1,4-бенздиазепинон-2

- чустучӯи роҳҳои татбиқи амалии ҳосилаҳои нави синтезшудаи полифункционалии реаксияи солвомеркуронии орто-нитро арилсиклопропанҳо;

3. Объекти таҳқиқот ҳосилаҳои арил ё ҳетарилсиклопропанҳо, аз ҷумла ҳосилаҳои 1-алкил-2-арилсиклопропанҳо, бензилсиклопропанҳо, орто-нитроарилсиклопропанҳо, маҳсулоти солвомеркуронии арилсиклопропанҳо (спиртҳои γ -меркуронида ва эфирҳои онҳо) мебошанд. β -ҳосилаҳои орто-нитрозопропиофенонҳо ва маҳсулотҳои аз онҳо ҳосилшуда.

4. Мавзӯи таҳқиқот. Реаксияи меркуронии арил ё ҳетарил сиклопропанҳо (реаксияи Левина), ки бо ҳосилшавии маҳсулоти пайвастшавӣ бо ҳалқаи сиклопропан анҷом меёбад. Механизм ва стереохимияи реаксияи меркуронии арилсиклопропанҳо, синтез ва сиклизатсияи эфирҳои γ -меркуронидашуда дар зери таъсири реагентҳои деоксидкунанда, синтез ва мубадалшавии меркурсолвоаддуктҳои аз 2-нитрозоарилсиклопропанҳо ҳосилшуда бо таъсири кислотаҳо, синтез ва мубадалшавии анионотропии 1-арил-3-бромпропанолҳо ва эфирҳои онҳо дар кислотаи фторсулфонат.

5. Навгонии илмӣ таҳқиқот:

1. Реаксияи меркуронии (реаксияи Левина) арилсиклопропанҳо мунтазам ва системанок омӯхта шуда, хусусиятҳо ва қонунҳои раванди он муқаррар карда шуда, ҳудуди истифодаи он дар синтези пайвастаҳои нави органикӣ муайян карда шуд.

2. Системаи нави самарабахши солвомеркуронии арилсиклопропан -ҳое, ки дар ҳалқаи бензол ё дар ҳалқаи сиклопропан ҷонишинҳои табиати гуногун доранд, дарёфт карда шуд. Нишон дода шудааст, ки ин системаҳо («атсетати симоб + кислотаи мурча» ё «нитрати симоб + кислотаи атсетат») нисбат ба системаҳои пештар истифодашуда бартарҳои муҳим доранд: реаксияҳо бо истифода аз онҳо хеле тезтар ва бо баромади баландтари маҳсулот мегузаранд, нисбат ба реаксияи намакҳои симоб дар ҳалқунандаҳои қаблан истифодашуда (дар ин шароит, арилсиклопропанҳои дар ҳалқаи бензол ҷонишинҳои электроноакцепторӣ доранд, ки дар системаҳои анъанавии меркуронӣ фаъол нестанд) ба реаксия мераванд.

3. Дар химияи арилсиклопропанҳо бо намакҳои симоби дувалента самти нав кор карда баромада шуд, ки барои синтези синфи нави пайвастаҳои ароматии бисёрфункционалии карбо- ва ҳетеросиклӣ, аз қабилҳои 3-винилбенз/с/изоксазолҳо, 1,2-дихосилаҳои сиклобутанҳо бо ҷонишинҳои гуногуни арил ва ҳетарилӣ, 1,4-бензодиазепин-2-онҳо бо таркиби нави ҷонишинҳо дар ҳалқаи диазепинон имкониятҳои васеъ мекушояд.

4. Муқаррар карда шудааст, ки изомерҳои геометрии 1-алкил-2-арил сиклопропанҳо бо атсетати симоб «гайримуқарарӣ» ба реаксия мераванд. Бар хилофи маълумотҳои мавҷуда, ки сис-изомерҳои сиклопропанҳо ба реаксияи

баррасишаванда хеле осонтар дохил шаванд, исбот карда шудааст, ки хангоми меркуронидан транс-изомерҳо нисбат ба сис-изомерҳо осонтар ба реаксия мераванд.

5. Нишон дода шудааст, ки таъсири мутақобилаи о-нитрофенил-сиклопропанҳо бо атсетати симоб дар муҳити кислотаи мурча дар ду самт ба амал меояд: самти асосӣ оксимеркуронӣ мебошад, ки дар он ба иони гомомеркуринии нуклеофилӣ муҳит (кислотаи формиат) ҳамла мекунанд ва самти ночиз, ки дар он иони гомомеркурини қобилияти бо иштироки нуклеофили дохили- нитрогурӯҳ устувор шуданро дорад. Иони сиклии дар ин раванд ҳосилшуда манбаи ҳосилшавии пайвастаҳое мебошад, ки дар натиҷаи модификатсияи онҳо аз таъсири кислотаҳо ба вучуд меоянд.

6. Дар силсилаи солвоаддуктҳои арилсиклопропанҳо реаксияи нав кашф гардид: табдили якмарҳилаи 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-пропан-1-олҳо ва формиатҳои онҳо дар зери таъсири кислотаи сулфат (ё олеум) ба 2-нитрозопропиофенонҳои қаблан номаълуми β-меркуро-нидашуда. Дар асоси ин нитрозоатсилбензолҳо усули синтези катори нави пайвастаҳои β-хлоромеркурэтилбенз/с/изоксазолҳо таҳия шудааст.

7. Бори аввал намакҳои N-оксо-2,1-бензизоксазолин, ки дар таркибашон боқимондаи симоб доранд, аз солвоаддуктҳои мувофиқи 2-нитрофенилсиклопропанҳо зери таъсири кислотаҳои қавӣ (H_2SO_4 , $HFSO_3$) синтез карда шуданд. Муқаррар карда шудааст, ки ионҳои ҳетеросиклии ин намакҳо дар муҳити кислотаҳои қавӣ чунон устуворанд, ки сохтори онҳоро бевосита бо усулҳои РМЯ омӯختан мумкин аст. Ин ионҳои N-оксо-2,1-бензизоксазолин дар ҳосилшавии β-хлоромеркур-2-нитрозопропиофенонҳо ва раванди мубадалшавии меркурсолвоаддуктҳо аз таъсири кислотаҳо масъул мебошанд.

6. Аҳамияти назариявии таҳқиқот дар қор карда баромадани шароитҳои нави меркуронии арилсиклопропанҳое мебошад, ки дар ҳалқаи бензол ҷонишинҳои электроноаксепторӣ доранд дар омӯзиши механизми реаксияи меркуронии 1-алкил-2-арилсиклопропанҳо ва исботи натиҷаи стереохимиявии кушодашавии ҳалқаи сиклопропанҳо, дар муайян кардани сохти интермедиатҳое, ки дар навбати худ аз табиати ҳалқунанда ва аз таъсири ҷонишинҳои ҳам дар ҳалқаи бензол ва ҳам дар ҳалқаи сиклопропани субстратҳои аввала буда вобаста мебошад, дар омӯзиши механизми дар як зина табдил додани хлормеркур-пропанолҳои орто-нитроҳосилаҳо ва формиатҳои онҳо ба орто-нитрозопропиофенонҳои 3-меркуронидашуда, ки намояндагони синфи қаблан номаълуми нитрозоатсилбензолҳои металлонидашуда мебошанд, дар сиклизатсияи кислотагии β-хлоромеркур-2-нитрозопропиофенонҳо, ки метавонанд ҳамчун усули синтези полиҳосилаҳои бенз[с] изоксазолҳои дар занҷири паҳлуги функцияи металлӣ доранд, хизмат кунанд. Муайян карда шуд, ки дар вақти таъсири мутақобилаи 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолҳо ва эфирҳои онҳо бо $HFSO_3$ тағйироти анионотропии онҳо ва дар натиҷа ба вучуд омадани фторсулфонатҳои нави сиклӣ мушоҳида мешавад.

7. Аҳамияти амалии таҳқиқот. Шароитҳои нави меркуронидани арилсиклопропанҳо ба вучуд оварда шудааст, ки барои синтези меркурсолвоаддуктҳо аз субстратҳо, ки дар ҳалқаи бензол ва дар ҳалқаи сиклопропан ҷонишинҳои электроноаксепторӣ доранд имконият фароҳам меорад. Аввалин маротиба реаксияи фенил- ва бензилсиклопропанҳои гурӯҳҳои функционалӣ дошта бо намакҳои симоб мунтазам омӯхта шуда усули умумӣ ва самарабахши синтези доираи васеи спиртҳо ва эфирҳои γ-меркуронидашудаи дорои ҷонишинҳои гуногуни функционалӣ пешниҳод карда шудааст, имконот ва схемаҳои нави истифодаи синтетикӣ онҳо муайян карда шудаанд.

Ба таври таҷрибавӣ муқаррар карда шудааст, ки сис-1,2-ҳосилаҳои сиклопропанҳо нисбат ба транс-изомерҳои мувофиқи худ ба реаксияи Левина бо суръати пасттар дохил мешаванд. Ин реаксияро метавон ҳамчун усули ба даст овардани сис-1,2-диҳосилаҳои сиклопропанҳои тоза истифода бурд. Қонуниятҳои

рафти реаксия муқаррар карда, стереохимияи он муайян карда шуда, вобастагии стереохимия ба сохти субстрат ва табиати ҷонишинҳои дар он мавҷуд буда нишон дода шудааст.

Сохтори ионҳои сикли 2,1-бензизоксазолин ва 2,1-бензоксазин, ки аз солвоаддуктҳои ортонитрофенилсиклопропан дар маҳлулҳои кислотаҳои протонии қавӣ ба вуҷуд меоянд, мунтазам омехта шуда, меъёрҳои РМЯ барои ба ин ё он намуд ионҳо таълуқ доштани онҳо муайян карда шуданд.

Бори аввал нишон дода шуд, ки ионҳои 2,1-бензизоксазолин, ки боқимондаи симоб доранд, дар шароити реаксия бо осонӣ ба ионҳои мувофиқи 2,1-бензизоксазолин ва 2,1-бензизоксазин нометаллонидашуда табдил меёбанд.

Ҳангоми реаксияи 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолҳо ва эфирҳои онҳо бо HFSO_3 дар зинаи ҳалқунандаи суръати реаксия, фторсулфонатҳо ба миқдори бештар ҳосил мешаванд. Азбаски ин ионҳо дар HFSO_3 дар ҳарорати 20°C нигоҳ дошта мешаванд, табдилоти анионотропии охирин ва дар натиҷа ҳосилшавии фторсулфонатҳои ҳалқагӣ мушоҳида карда мешавад. Табдили пурраи анионотропии фторсулфонатҳо дар давоми 84 соат аз лаҳзаи ҳалшавии 1-(2-нитрофенил)- ва 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанолҳо ё эфирҳои онҳо дар муҳити кислотаи фторсулфонат ба амал меояд.

Дар асоси аддуктҳои реаксияи солвомеркуронии орто-нитрофенилсиклопропанҳо дар муҳити кислотаи формиат усулҳои нави синтези бенз[с]изоксазолҳои сохти мураккаб дошта ба монанди, орто-атсиланилинҳо, 1,4-бензодиазепинонҳо – маҳсулотҳои аввалаи муҳим барои синтези органикӣ ва барои истеҳсоли пайвастаҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол ёфт шуд.

Усули умумии универсалӣ ба ҳосил кардан, тоза кардан ва муайян кардани параметрҳои стереохимиявии силсилаи калони винилбенз[с]/-изоксазолҳо ва бенз[с]/изоксазолсиклобутанҳо, ки татбиқи амалӣ пайдо карда метавонанд, таҳия шудааст.

8. Нуқтаҳои ба ҷиміоя пешниҳодшаванда:

- натиҷаҳои таҳқиқоти мунтазами реаксияи оксимеркуронии ҳосилаҳои арил ва бензилсиклопропанҳо бо намакҳои симоб дар муҳити кислотаи формиат. Қобилияти реаксионӣ ва стереохимиявии реаксия;
- маълумот дар бораи аз 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанҳо ҳосил кардани ионҳои ҳетеросиклӣ;
- табдилёбии меркурсолвоаддуктҳои 2-нитробензилсиклопропанҳо дар муҳити катализи кислотагӣ. Аввалин ионҳои устувори металли 3,4-дихидро-N-оксо-2,1-бензоксазинӣ;
- имкониятҳои функционализатсияи аддуктҳои реаксияи меркуронии арилсиклопропанҳо;
- синтези ҳосилаҳои арили 3-бромпропанолҳо бо роҳи ҳалоген-демеркуронии ҳосилаҳои меркурсолвоаддуктҳо, ки бо дигар усулҳо онҳоро синтез кардан хеле душвор аст;
- табдилоти анионотропии 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолҳо ва эфирҳои онҳо дар кислотаи фторсулфонат ва дар натиҷа ба вуҷуд омадани омехтаи фторсулфонатҳои ҳалқагии панҷ ва шаш кунча, ки таносуби онҳоро термодинамикаи изомеризатсияи онҳо муайян мекунад; - истифодаи 2-нитрозопропиофенонҳо дар синтези 1,4-бензодиазепинонҳо-2
- сиклизатсияи β -хлормеркур-2-нитрозопропиофенонҳо бо усули катализи кислотагӣ ҳамчун усули синтези бенз[с]изоксазолҳои полифункционалӣ, ки дар занҷири паҳлӯяшон функсияи органометаллӣ доранд.
- деоксидонӣ ва бо роҳи катализи кислотагӣ сиклизатсия намудани β -ҳосилаҳои 2-нитрозопропиофенонҳо ҳамчун усули самараноки синтези бенз[с]изоксазолҳо, ки ҳам ҳамчун объекти таҳқиқоти биологӣ ва чун маҳсулоти мобайнӣ барои синтези маҳини органикӣ таваҷҷӯҳ доранд.

- стереоселективнокии баланди [2+2]-сиклопайвавшавӣ дар силсилаи 3-винилбенз[с] изоксазолҳо дар синтези 1,2-бисҳетеросиклилсиклобутанҳо
-синтези 1,4-бенздиазепинонҳо-2 дар асоси 1,2- бисҳетеросиклил-сиклобутанҳо.

Натиҷаҳои ин қисми таҳқиқот нишон медиҳанд, ки меркурсолво-аддуктҳои 2-нитрофенилсиклопропанҳо, ки бо реаксияи Левин ба осонӣ ба даст меоянд, барои ҳосил кардани арил ва ҳетарилсиклобутанҳо, ки дорои хосиятҳои химиявӣ биологӣ муҳим ҳастанд, синтонҳои мувофиқ мебошанд.

9. Дарачаи эътимоднокии натиҷаҳо:

- ба даст овардани натиҷаҳои такроран ҳосилшаванда ва дақиқи таҷрибавӣ дар асоси таҳқиқот;

-таҳқиқоти қатъӣ дар асоси омори математикӣ ва муосир;

- муқоисаи натиҷаҳо бо маълумоти дар адабиёт овардашуда ва мувофиқати онҳо;

- эътимоднокии принципҳои назариявии муқарраршуда ва ҳулосаҳои асосии кори диссертатсия бо асосҳои химияи органикӣ.

Маълумотҳои ба даст омада бо усулҳои муосири таҳқиқоти физикию химиявӣ ва коркарди омории натиҷаҳо пешниҳод ва асоснок карда шуданд.

Назорати тозагии пайвастаҳои ибтидоӣ ва индивидуалии маҳсулоти реаксияи чудошуда тавассути ХГМ, инчунин хроматография дар пластинкаҳо бо қабати тунуки оксиди алюминий (дарачаи фаъолият- III) ва дар пластинкаҳои Силуфол-254 гузаронида шуд. Таҳлили ХГМ (ба истиснои пайвастаҳои органикӣ симобдор) дар дастгоҳи Цвет-104 ва ЛХМ-8МД, дарозии сутуни 3 м, диаметри 4 мм, фазаи статсионари 5% силексан эластомери 8Е-30, дар хроматони М-АВ-DMCS, гази интиқолдиҳанда- гелий гузаронида шуд. Суръати ҷараёни газ ва ҳарорати таҳлил вобаста ба табиати пайвастаҳои таҳлилшаванда фарқ мекард.

Спектрҳои РПМ пайвастаҳои дар рафти кор ба даст овардашуда дар дастгоҳҳои Varian N-60, Briker AM-360, Varian XL-400 бо басомадҳои қорашон мутаносибан 60,360 ва 400 МГц стандартӣ (дохилӣ ё берунӣ) - GMDS ва TMS сабт карда шуданд. Спектрҳои ¹³C РМЯ дар асбоби Varian FT-80A бо басомади қорӣ 20 МГц гирифта шуданд. Спектрҳои ИС дар дастгоҳҳои UR-20 ва ILS-22 дар рағани вазелин ё плёнка чен карда шуданд. Чудо кардани омехтаҳои пайвастаҳои симоб-органикӣ ва тоза кардани онҳо бо истифода аз кислотаи обноки слитсий гузаронида шуд. Элюентҳо: хлориди метилен, хлороформ ё чорхлориди карбон.

10. Мутобиқати диссертатсия ба шиносномаи ихтисоси илмӣ:

Рисола ба якҷанд бандҳои шиносномаи ихтисоси 02.00.03 – «Химияи органикӣ» мувофиқат мекунад: Мувофиқи банди 1. Омӯзиши сохтор ва хосиятҳои пайвастаҳои органикӣ бо истифода аз усулҳои химиявӣ, физикӣ-химиявӣ, физикӣ ва ҳисобҳои назариявӣ. - боби 2,3. Мувофиқи банди 2. Омӯзиши қобилияти реаксионӣ ва механизми реаксияҳои пайвастаҳои органикӣ. Тавсифи назариявии робитаҳои сохтор, хосиятҳо ва қобилияти реаксионии пайвастаҳои органикӣ - бобҳои 1,2. Мувофиқи банди 3. Қашфи реаксияҳои нави пайвастаҳои органикӣ ва усулҳои таҳқиқоти онҳо — боби 2,3. Мувофиқи пункти 6. Химияи органикӣ саноатӣ ва асосҳои илмии технологияи синтези органикӣ — боби 2,3.

11. Саҳми шахсии доктараби дарачаи илмӣ дар таҳқиқот: ҷустуҷӯ, таҳлил ва ҷамъбасти маълумоти илмиро оид ба имконияти функционализатсияи аддуктҳои реаксияи меркуронии арилсикло-пропанҳо ва табиқоти онҳо дар муҳити кислотаи фторсулфонат, мурағаттабсонии мақсад ва вазифаҳои таҳқиқот, омӯзиш, таҳияи роҳҳои ҳалли онҳо, тафсир ва ҷамъбасти натиҷаҳои бадастомада, таҳияи ҳулосаҳо дар бар мегирад. Ҳама натиҷаҳо, ки ба рисола дохил карда шудаанд, аз ҷониби муаллиф мустақилона ё бо иштироки бевоситаи ӯ дар ҳама марҳилаҳои таҳқиқот ба даст оварда шудаанд: гузаронидани синтез, коркарди натиҷаҳо, исботи сохти пайвастаҳои синтезшуда, навиштан ва тарҳрезии нашрияҳо, тасдиқ ва татбиқи натиҷаҳои кор дар конференсияҳои байналмилалӣ, ҷумҳуриявӣ ва донишгоҳӣ.

12. Тасвиб ва амалисозии натиҷаҳои диссертатсия.

Натиҷаҳои кор дар конференсияҳои илмӣ назариявӣ ҳарсолаи устодону кормандон ва донишҷӯёни Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи Садриддин Айни, ш. Душанбе, 2000-2023 ҳисобот ва муҳокима карда шуданд; конференсияи байналмилалӣ химия ва татбиқи он -Доҳа – Қатар.-2003, маводи конференсияи байналмилалӣ «Илмҳои муосири кимиё ва ҷанбаҳои амалии он» (Душанбе - 2006), маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ «Таҳқиқоти нави назариявӣ химия дар мактабҳои олии Ҷумҳурии Тоҷикистон» (Душанбе. -2010), маводи конференсияи байналмилалӣ «Синтез, ҷудокунӣ ва омӯзиши хосиятҳои комплекси пайвастаҳои нави аз ҷиҳати биологӣ фаъол» (Душанбе. -2011), маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ амалии «Проблемаҳои муосири химия, технологияи химиявӣ ва металлургия» (Душанбе. -2011), маводи конференсияи байналмилалӣ «Кимиёи хосилаҳои глитсерин: синтез, хосиятҳо ва ҷанбаҳои татбиқи онҳо» (Душанбе. -2012), маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ амалии «Проблемаҳои муосири химия, технологияи кимиё ва металлургия» (Душанбе. -2012), конференсияи илмӣ-амалии Ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи «Об барои ҳаёт» (Душанбе -2013), конференсияи аврупоӣ оид ба инноватсияҳо дар илмҳои техникаӣ ва табиӣ -Австрия, (Вена -2014), маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ «Вазъи илми кимиё ва таълими он дар муассисаҳои таълимии Ҷумҳурии Тоҷикистон» (Душанбе -2015), конференсияи илмӣ бахшида ба 70-солагии профессор Юсупов З.Ю. Аҳбори Донишгоҳи миллии Тоҷикистон (Душанбе 2017), маҷмуаи маводи конференсияи байналмилалӣ илмӣ-амалии «Дуромадҳои истифодаи маводи ба зангзанӣ тобовар дар саноати Ҷумҳурии Тоҷикистон» (Душанбе. -2018), конференсияи ҷумҳуриявӣ «Таҳқиқи таълими тафриқа» (Душанбе. -2019), маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ “Таҳқиқот оид ба таҳсилоти тафриқа” (Душанбе.-2019), Маводҳои конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ амалӣ дар мавзӯи “Татбиқи технологияҳои инноватсионӣ дар таълими фанҳои табиӣ дар мактабҳои таҳсилоти ҳамагонӣ ва муассисаҳои таҳсилоти олии касбӣ” (Душанбе - 2019), маводҳои конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ амалии “Асосҳои рушд ва дурнамои илми химия дар Ҷумҳурии Тоҷикистон» (Душанбе – 2020), конференсияи байналмилалӣ илмӣ-амалии «Мушкилоти муосири саноати металлургӣ». Бахшида ба эълони ҳадафи чоруми миллӣ, индустрикунонии кишвар ва 25-умин солгарди таъсиси кафедраи металлургия» (Душанбе. – 2021), маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ амалӣ дар мавзӯи «Ҳолати кунунӣ ва дурнамои таҳлили физикӣ ва химиявӣ» (Душанбе.-2023), маводи конференсияи байналмилалӣ илмӣ назариявӣ дар мавзӯи “Рушди илми кимиё, технология ва экология” (Душанбе. - 2023), маводи конференсияи байналмилалӣ илмӣ-амалӣ дар мавзӯи «Истифодаи усулҳои муосири таълим дар муассисаҳои таълимӣ: Проблемаҳо ва дурнамо» (Душанбе.-2023), маводи конференсияи байналмилалӣ илмӣ-амалӣ дар мавзӯи «Мушкилоти актуалии илмҳои дақиқ дар омода намудани мутахассисони баландхатисос дар соҳаи маориф, илм ва технология» (Душанбе.-2023),

13. Интишорот аз рӯи мавзӯи диссертатсия. Дар асоси маводи рисола 60 мақолаи илмӣ, аз ҷумла 5 мақола дар маҷаллаҳои ба базаи маълумотҳои Scopus ва Web of Science дохилшуда, 20 мақола дар маҷаллаҳои тавсиянамудаи Комиссияи олии аттестатсионӣ назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон; 33 мақолаи илмӣ дар маводҳои конференсияҳои байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ чоп шудаанд, ҳимояи 2 патенти хурд. Гузориши ҳисобот дар бораи санҷиши биологии транс-1,2-Бис (1,3-дихидро-2Н-1,4-бенздиазопин-2-он-5-ил) сиклобутан ва гузориш дар бораи омӯзиши хосиятҳои аллергенӣ аз 3-бром-1-(2-нитрософенил)пропан-1-он (таҳқиқоти пеш аз клиникӣ) мавҷуд аст.

14. Сохтор ва доираи рисола. Рисола аз муқаддима, шарҳи адабиёт бахшида ба реаксияҳои кушодашавӣ ҳалқай сиклопропан дар зерӣ таъсири намакҳои симоб (боби 1), қисми таҷрибавӣ (боби 2), муҳокимаи натиҷаҳои таҳқиқоти шахсӣ (боби 3), хулосаҳо, библиография ва замимаҳо иборат аст.. Маводҳои диссертатсия дар 300

саҳифаи матни мошини чопшуда, аз ҷумла 15 расм ва 31 ҷадвал, 108 схема инчунин рӯйхати адабиёти истинодшуда аз 350 номгӯй пешниҳод шудаанд.

НАТИҶАҶОИ АСОСИИ ТАДҚИҚОТ ВА МУҲОКИМАҶОИ ОНҶО

Дар муқаддима аҳамияти кор, мақсад ва вазифаҳои таҳқиқот, усулҳо ва асбобҳои таҳқиқот оварда шудаанд. Инчунин навіғонҳои рисола, аҳамияти амалӣ ва татбиқи натиҷаҳои таҳқиқот низ инъикос ёфтааст. Муқаррароти асосии ба дифоъ пешниҳодшуда ва конференсияҳои илмие, ки дар онҳо натиҷаҳои кор санҷида шудаанд, номбар шудаанд.

Дар боби якум (шарҳи адабиёт) маълумотҳои адабиёт оид ба синтез ва табдили маҳсулоти реаксияи намакҳои симоб бо моно ва диҳосолаҳои фенилсиклопропанҳо, табдилоти дохилимолекулярӣ ва имконияти функционализатсияи солвоаддуктҳои дар натиҷаи реаксия ҳосилшуда, инчунин маълумот дар бораи ионҳои сиклии аз о-нитробензолҳо ҳосилшуда ва табдили онҳо оварда шудааст.

Дар боби дуюм (муҳокимаи натиҷаҳо) натиҷаҳои таҳқиқот оид ба қобилияти реаксионии арилсиклопропанҳо ба таъсири намакҳои симоб дар ҳалқунандаҳои дорои гидроксил, стереохимия ва механизми реаксияи оксимеркуронӣ, имконияти функционализатсияи ҳосолаҳои реаксия ва табдилоти онҳо дар муҳити кислотаи фторсулфонат, истифодаи 2-нитрозопропиофенонҳо дар синтези пайвастаҳои душвор ҳосилшаванда орто-нитрозопропиофенонҳо, 3-винилбенз[с]изоксазолҳо, 1,2-бис-(бенз[с]изоксазоллил-3)сиклобутанҳо ва 1,4- бенздиазопинонҳо-2 дар асоси 2-нитрофенилсиклопропанҳо.

Боби сеюм (қисми таҷрибавӣ) хусусиятҳои моддаҳои ибтидоӣ, усулҳои тадқиқот, усулҳои синтез ва табдил додани спиртҳои нави симобдор ва эфирҳои онҳо дар кислотаҳои қавӣ, имкони синтези ҳосолаҳои функционалии аддуктҳои реаксия ва табдил додани онҳо дар муҳити кислотаи фторсулфонатро пешниҳод мекунад.

ИМКОНИЯТҶОИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАМУДАНИ АДДУКТҶОИ РЕАКСИЯИ: МЕРКУРОНИИ АРИЛСИКЛОПРОПАНҶО ВА ТАБДИЛОТИ ОНҶО ДАР МУҲИТИ КИСЛОТАИ ФТОРСУЛФОНАТ

Таҳлили маълумотҳои адабиёт нишон медиҳад, ки реаксияи Р. Я. Левин (таъсири намакҳои дувалентаи симоб бо ҳосолаҳои сиклопропан) ҳоло ҳам пурра омӯхта нашудааст. Дар аксари мавридҳо, дар шароити реаксияи оксимеркуронидан, рафтори арилсиклопропанҳо ё сиклопропанҳо, ки дар таркиби ҳалқай ароматӣ ва дар ҳалқай сиклопропан ҷонишинҳои электронодонор доранд, ғайр аз радикалҳои карбохидрогенӣ омӯхта шуданд. Дар ин мавридҳо масъалаи асосӣ ба самти кушодашавии ҳалқай сиклопропан, натиҷаҳои стерикӣ ин кушодашавӣ ва фаҳмонидани механизми ин реаксия нигаронида шуда буданд.

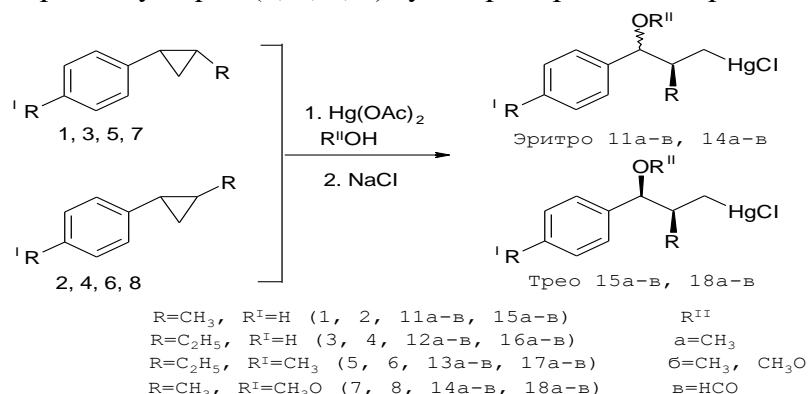
Ба имконияти функционализатсияи ҳосолаҳои реаксияи баррасишаванда ва аниқ қардани ҳудуди татбиқи он дар синтези органикӣ аҳамияти хеле кам дода шудааст. Дар айни замон омӯхтани имкониятҳои синтетикӣ реаксияи меркуронидан, ки ба сиклопропанҳо татбиқ карда мешавад, доираи реаксияҳоеро, ки дар ҳалли яке аз проблемаҳои асосии химияи органикӣ - синтези моддаҳои нави дорои хосиятҳои потенциалии фойданок истифода мешаванд, хеле васеъ қардан мумкин аст.

Як ҷиҳати муҳими таҳқиқот дар мисоли мо аниқ қардани имкони-ятҳои истифодаи солвоаддуктҳо барои ба даст овардани пайвастаҳои мураккаби органикӣ буд, ки наздик шудан ба он бо дигар роҳ хеле проблеманок ба назар мерасад. Дикқати махсус ба табдилдиҳии ҳосолаҳои орто-арилсиклопропанҳо, ки қобилиятҳои васеи синтетикӣ онҳо ба ҳама маълуманд, дода шуд.

Меркуронидани 1-алкил-2-арилсиклопропанҳо

Аз натиҷаҳои, ки ҳангоми омӯхтани реаксияи меркуронидани 1-алкил-2-арилсиклопропанҳо (1-8.) ба даст омадаанд, аҷибтараш он аст, ки кушодашавии ҳалқай сиклопропан ҳамеша дар байни банди C_2-C_3 дар натиҷаи ҳамлаи электрофил

ба атоми карбони камтар ивазшудаи ҳалкаи циклопропан (3) ва нуклеофил бошад дар марҳилаи ниҳоии реаксия ба атоми карбоне пайваст мешавад, ки дар он заряди мусбати ҳосилшуда самараноктар делокализатсия карда мешавад ва дуҷум, дар ҳама шароити реаксияҳои омӯхташуда, сис.-изомери циклопропанҳо (1, 3, 5, 7) нисбат ба транс-изомерҳои мувофиқ (2, 4, 6, 8) сузтар ба реаксия мераванд.



Ҷадвали 1.

Натиҷаҳои меркуронидани циклопропанҳои сис-1,2-диивазшуда:

№ пайваста.	R	R ^I	Шароити реаксия		Маҳсулоти қушода-шавии ҳалкаи циклопропан			Бозгашти маҳсулоти аввала
			намаки Hg	ҳалқунанда	трео	эритро	бароиш	
1	CH ₃	H	Hg(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	88	12	92	5
1	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH ^{a)}	91	9	87	10
1	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	AcOH ^{a)}	56	44	94	4
1	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	HCOOH	52	48	95	3
3	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH ^{a)}	95	5	78	18
3	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	AcOH ^{a)}	70	30	86	11
3	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	HCOOH	52	38	92	4
3	C ₂ H ₅	H	Hg(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	90	10	87	9
5	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH ^{a)}	75	25	87	10
5	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(OAc) ₂	AcOH ^{a)}	60	40	94	3
5	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(OAc) ₂	HCOOH	57	43	96	-
5	C ₂ H ₅	CH ₃	Hg(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	73	27	90	6
7	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH	60	40	74	21
7	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	AcOH	50	50	91	5
7	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	HCOOH	50	50	100	-

а) Реаксия дар иштироки миқдори каталигикии кислотаи хлорид сурат гирифт.

Ғайр аз ин, тафовути қобилияти реаксионии сис- ва транс-изомерҳо чунон қалон буд, ки дар муддати барои пурра ба реаксия рафтани транс-изомерҳо қифоя буд, сис-изомерҳо амалан тағйир наёфтанд. Ин натиҷа, умуман, ғайриҷашмдошт буд, зеро маълумот дар бораи қобилияти реаксионии изомерҳои геометрии циклопропанҳо, ки пеш аз кори мо ба даст оварда шудаанд, нишон медиҳанд, ки пайвастаҳои сис-изомерҳо баръакс нисбат ба транс-изомерҳо осонтар ба реаксия мераванд. Сарфи назар аз шароити меркуронидан, циклопропанҳои 1,2-диивазшуда (1-8) омехтаҳои диастереомериҳои солвоаддуктҳои ҳосилаҳои мувофиқи эритро-(11a-b-14a-c) ва трео-(15a-b-18a-c) қаторро ҳосил кунанд (ниг. муодилаи реаксия ва ҷадвали 1, 2).

Аз маълумоти ҷадвалҳои 1 ва 2 маълум мешавад, ки агар дар ҳалкаи ароматии пайвастаҳои ибтидоӣ гурӯҳҳои электронодонорӣ пайдо шаванд, стереоселективии реаксия ҳам барои сис- ва ҳам транс-1-алкил-2-арилциклопропанҳо коҳиш меёбад.

Ғайр аз ин, дар мавриди сис-(7) ва транс-(8)-анизилсиклопропанҳо бартари муайяни микдори яке аз диастереомерҳо танҳо ҳангоми дар метанол гузаронидани реаксия мушоҳида мешавад. Дар ҳамаи ҳолатҳои дигар аз пайвастаҳои зикршуда (7, 8) омехтаи микдори баробари трео- ва эритро-изомерҳо ҳосил мешаванд (нигаред ҷадвали 1, 2).

Ҷадвали 2.

Натиҷаҳои меркуронидани сиклопропанҳои транс-1,2-диивазшуда:

№ пайваста	R	R ¹	Шароити реаксия		Маҳсулоти кушодашавии сикли			Бозгашти маҳсулоти аввала
			намаки Hg	ҳалқунанда	хурд			
					трео	эритро	бароиш	
2	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH	5	95	15	82
2	CH ₃	H	Hg(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	15	85	83	12
2	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH ^{a)}	18	82	91	6
2	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	AcOH	32	68	34	61
2	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	AcOH	40	60	100	-
2	CH ₃	H	Hg(OAc) ₂	HCOOH	44	56	100	-
4	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH	4	96	10	87
4	C ₂ H ₅	H	Hg(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	8	92	75	22
4	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH ^{a)}	10	90	80	17
4	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	AcOH	30	70	18	79
4	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	AcOH	30	70	92	5
4	C ₂ H ₅	H	Hg(OAc) ₂	HCOOH	48	58	100	-
8	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	CH ₃ OH	40	60	80	17
8	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	AcOH	50	50	100	-
8	CH ₃	CH ₃ O	Hg(OAc) ₂	HCOOH	50	50	100	-

а) Реаксия дар иштироки микдори каталигикии кислотаи хлорид сураг гирифт.

Мансубияти меркурсолвааддуктҳо ба силсилаи эритро- ва трео-диастереомерҳо дар асоси муқоисаи хусусиятҳои спектрии (РМП, РМЯ ¹³С) диастереомерҳои алоҳида, ки барои сохторҳои ба онҳо монанд дар адабиёт маълум буданд, анҷом дода шуд. Мансубияти пайвастаҳои (11.а-б-14.а-с) ва (15.а-б-18.а-с) ба эритро- ва трео-силсилаҳо дар асоси қиматҳои спектралии протонҳо дар назди карбони маркази ассиметрии буда анҷом дода шуд. Маълум аст, ки ин тағиротҳои спектралӣ барои трео-изомерҳо нисбат ба эритро-изомерҳо зиёдтаранд.

Константаҳои таъсири мутақобилаи спин-спин, ки мо ҳисоб кардем, нишон медиҳанд, ки дар ҳама ҳолатҳо онҳо барои эритро-изомерҳо нисбат ба трео-изомерҳо калонтаранд. Бо вучуди ин, на дар ҳама ҳолатҳо фарқияти байни онҳо ба қадри кофӣ бузург аст, ки ба силсилаи эритро- ва трео-мансуб дониста шаванд. Дар робита ба ин, таносуби микдори диастереомерҳои эритро- ва трео-изомерҳо дар маҳсулоти реаксия дар асоси шиддатнокии интегралҳои сигналҳо (HR₁₁ ва H₃), ки тағирёбии химиявии онҳо барои трео-изомер ҳамеша нисбат ба эритро-изомер зиёдтар аст, ҳисоб карда шуд. Бо истифода аз спектрҳои РМЯ ¹³С таъин кардани диастереомерҳо ғайриимкон аст, зеро дар онҳо сигналҳои химиявии карбон аз қонишинҳо вобастагӣ доранд.

Таҳлили моделҳои молекулавӣ нишон медиҳад, ки ҳалқаи фенилӣ дар сис-изомери 1,2-дихосолаҳои сиклопропанҳои баррасишаванда аз ҳамворие, ки барои алоқаманди мувофиқ аст (ҳамвораи биссектриса) бароварда шудааст. Ин метавонад ба он оварда расонад, ки «интиқол»-и электронҳо тавассути системаи алоқамандӣ аз ядрои ҳалқаи ароматӣ душвор шудааст ва аз ин рӯ, фаъолияти ҳалқаи сиклопропан ба таъсири электрофилӣ коҳиш меёбад. Баръакс, барои транс-1-ҳосолаҳои-2-фенилсиклопропанҳои маҳдудкунандаи алоқамандӣ, омилҳои фазой, тавре ки

моделҳо нишон медиҳанд, дида намешавад ва дар натиҷа, қобилияти реаксионии ҳалқаи циклопропан ба реагентҳои электрофилий зиёд гардидааст.

Маълум аст, ки ҳангоми солвомеркуронидани ҳосилаҳои циклопропан тавассути стереохимияи атоми карбон, ки дар марҳилаи ниҳоии реаксия дучори таъсири нуклеофил мегардад, дар бораи сохтори заррачаҳои мобайнӣ маълумоти муҳим гирифта мешавад. Маълум аст, ки солвомеркуронии ҳосилаҳои циклопропан бо пурра тағир ёфтани конфигурацияи атоми карбон, ки таҳти ҳамлаи нуклеофил қарор дорад, ба анҷом мерасад. Ин яке аз далелҳои он қабул карда шуд, ки пеш аз ҳамлаи нуклеофилий иони типии сиклии навъи ҳомомеркуриний ҳосил мешавад, ки то ҳамлаи мустақими нуклеофил устувор аст. Мутобиқи ин раванд, солвомеркуронии сис-1,2-дихосилаҳои циклопропан бояд меркурсолвоаддуктҳои қатори трео- ва транс-изомерҳои мувофиқ ба пайвастаҳои қатори эритро- оварда расонанд.

Аз маълумоти ҷадвали 3 маълум мешавад, ки мавҷудияти гурӯҳи метокси дар ҳалқаи ароматии 1-алкил-2-фенилциклопропан боиси тақрибан баробар шудани таносуби изомерҳои эритро ва трео-мегардад, гарчанде ки реаксия дар муҳити метанол асосан трео-изомер ҳосил мекунад. Қобили зикр аст, ки дар қатори циклопропанҳои сис-1,2-диивазшуда (1, 3, 5, 7) ҳангоми солвомеркуронидани онҳо вобастагии муайян аз табиати қонишинҳои дар ҳалқаи ароматӣ мавҷудбуда низ ба назар мерасад. Қолиб он аст, ки таносуби миқдори изомерҳои эритро- ва трео-солвоаддуктҳо вобаста ба хусусияти ҳалқунанда, дар силсилаи метанол - кислотаи атсетат - кислотаи мурча ба воҳиди як баробар мешавад. Дар мавриди транс-изомерҳои 1,2-дихосилаҳои фенилцикло-пропанҳои (2, 4, 6, 8) низ ҳосилшавии бартаридоштаи яке аз диастереомерҳо мушоҳида мешавад, танҳо дар ин ҳолат вай эритро-изомер мебошад (ниг. Ҷадвали 3). Ғайр аз он, намунаҳое, ки барои сис-1,2-дихосилаҳои фенилциклопропан пайдо шудаанд, инчунин барои ҳосилаҳои транс-изомер низ хос мебошанд.

Ҷадвали 3.

Таркиби стереоизомерҳои маҳсулоти солвомеркуронидани циклопропанҳои 1,2-диивазшуда

№ пайвастагӣ	R	R ¹	Шароити реаксия, ҳалқунанда ва таносуби стереоизомерҳо					
			CH ₃ OH		CH ₃ COOH		HCOOH	
			эритро	трео	эритро	трео	эритро	трео
1	CH ₃	H	9	91	44	56	48	52
2	CH ₃	H	95	5	68	32	56	44
3	CH ₃	H	5	95	30	70	38	62
4	C ₂ H ₅	H	96	4	70	30	52	48
5	CH ₃	CH ₃	25	75	40	60	43	57
6	CH ₃	CH ₃	72	28	68	32	56	44
7	CH ₃	CH ₃ O	40	60	50	50	50	50

Ҳамин тавр, натиҷаи стереохимиявии табдили 1,2-дихосилаҳои циклопропан, ки дар онҳо яке аз қонишинҳо боқимондаи арилӣ мебошад, дар шароити реаксияи Левина ба сохтори интермедиат, ки дар навбати худ ба табиати ҳалқунанда ва таъсири қонишинҳои ҳам дар ҳалқаи бензол ва ҳам дар ҳалқаи циклопропан ҷойгиранд вобаста мебошад.

Меркуронидани 1-метил-2-(орто-нитрофенил) циклопропанҳо

То ҳол реаксияи пайвастшавии электрофилии намакҳои симоб (II) ба ҳалқаи циклопропани орто-нитрофенилциклопропанҳо (9,10) омӯхта нашудааст. Дар ин қисми қор муайян карда шудааст, ки дар шароите, ки барои солвомеркуронии арилциклопропанҳои дезактиватсия шуда [Hg(OAc)₂, HCOOH, 20°C] истифода бурда мешавад, 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанҳо (9,10) низ маҳсулоти солвомеркуронидашуда ҳосил мекунад. Дар ин маврид реаксия бо атсетати симоб ба таври региоселективӣ бо ҳосилшавии 1-(2-нитрофенил)-1-формилокси-2-метил-3-

хлормеркурпропанҳо (23а 23б) ва 1-(4-бром-2-нитрофенил)-1-формилокси-2-метил-3-хлормеркурпропанҳо (24а 24б), ба амал меояд, дар ҳар як ҳолат ҳамчун омехтаи трео- ва эритро-изомерҳо дар микдорҳои тақрибан баробар ҳосил мешаванд. Механизми ин табодулоти зинаи таъсири нуклеофилии орто-нитрогурӯҳ (19) бо ҳосилшавии ионҳои ҳалқагии навъи (21 ва 22)-ро дарбар мегирад.

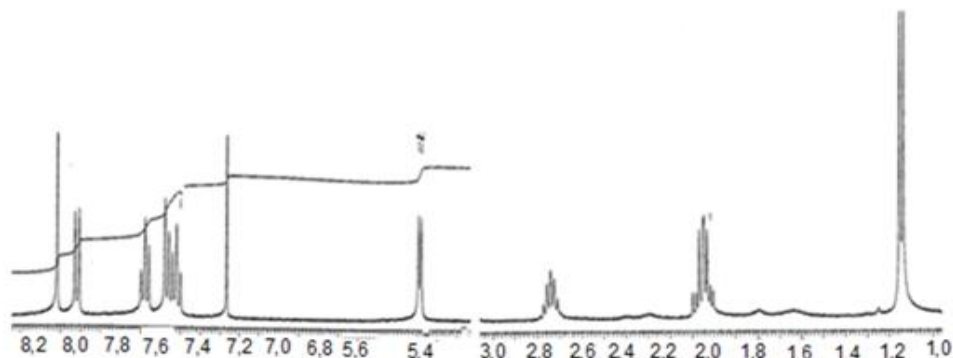
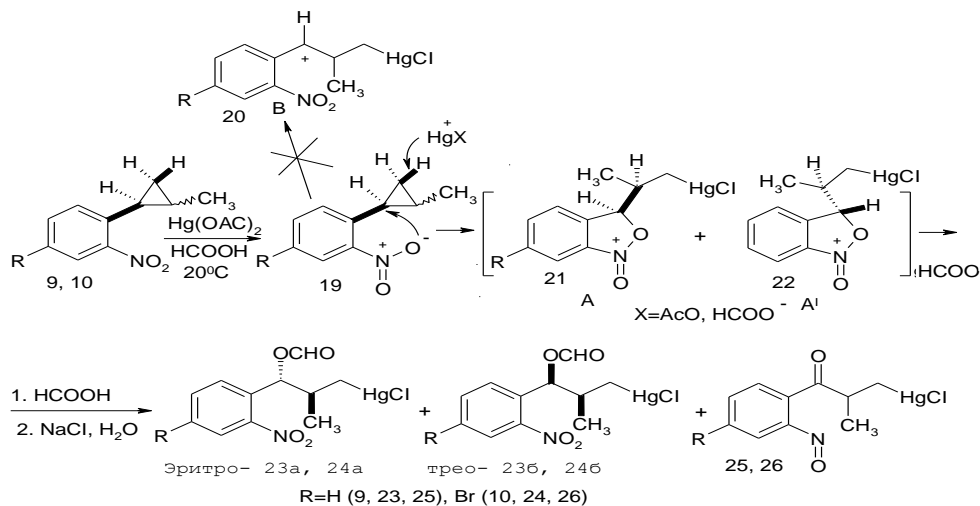


Рис. 1. Спектр ¹H ЯМР трео-2-метил-1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропилформата (23б)

Варианти ба микдори баробар ба вучуд овардани трео- ва эритро-изомерҳои 23а,б тавассути карбокатионҳои навъи бензилӣ (20) ба назари мо камтар эҳтимолнок менамояд, зеро дар навбати аввал, ҳосилшавии электроноаксепторӣ мебошанд ва дар мавқеи орто- ҳалқаи бензол ҷойгиранд аз ҷиҳати энергетикӣ номусоид мебошанд ва дуюм, чуноне ки маълум аст катионҳои бензилии кушоди β-меркуронидашуда тамоюли ба пайвастаҳои симобдори навъи аллилӣ табиқ ёфтандро доранд, ки дар шароити реаксия ба осонӣ метавонанд протодемеркуронида шаванд.

Ҷолиб он аст, ки солвомеркуронии 1-метил-2-(2-нитрофенил) циклопропанҳо (9, 10) дар муҳити кислотаи формиат бо ҳосилшавии микдори ками орто-нитрозоатсилбензолҳои симобдор (25, 26), ки бо ҳосилшавии ранги сабз аз мавҷудияти нитрозо гурӯҳи бо ҳалқаи бензол пайваस्त буда гувоҳи медиҳад, алоқаманд аст.



Мансубияти меркурсолвааддуктҳоро ба эритро- ё трео-катор дар асоси тағирёбии арзишҳои кимиёвии протонҳои гурӯҳҳои метил- ва хлормеркурметил дар спектри ЯМР, ки бо атоми карбонҳои асимметрии алоқаманданд, ба назардошти хулосаҳои қоре, ки арзишҳои кимиёвии протонҳои ин гурӯҳҳо дар спектрҳои ¹H ЯМР барои трео-изомерҳо дар майдони сусттар нисбат ба тағирёбии кимиёвии эритро-изомерҳо ҷойгир мебошанд (ниг. қисми таҷрибавӣ) муаян карда шудааст.

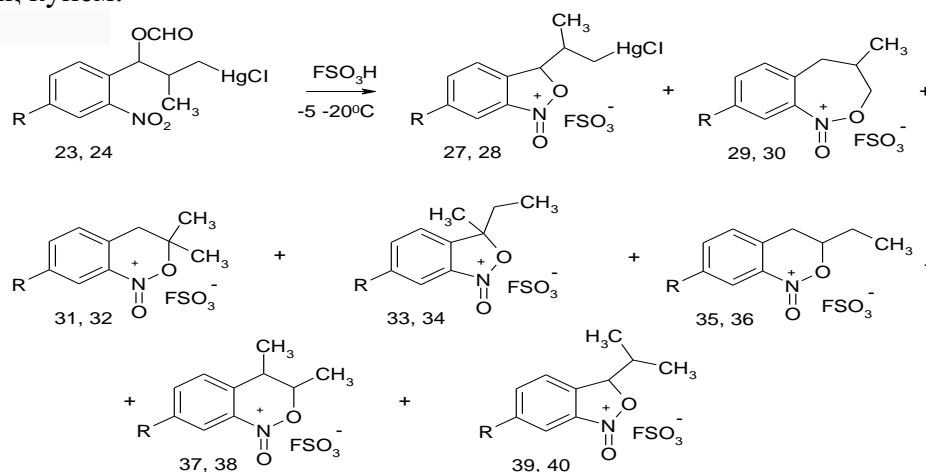
Ҳамин тариқ, таъсири мутақобилаи о-нитрофенилциклопропанҳо (9, 10) бо атсетати симоб дар муҳити кислотаи формиат дар ду самт меғузарад: самти асосӣ симобшавии конъюгативӣ мебошад, ки дар он ба ионҳои гомомеркуриний нуклеофилии муҳити реаксия ва самти ночиз, ки дар он иони гомомеркуриний бо

иштироки нитрогурӯҳи дохилии нуклеофили-дохилимолекулавӣ устувор шуда метавонад. Иони сиклие, ки дар натиҷаи ин ба вуҷуд меояд, пешгузаштаи нитрозоатсилбензолҳо мебошад (25, 26).

Ионҳои гетеросиклӣ аз 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанҳо

Бо назардошти он, ки табдили меркурсолвоаддуктҳо ба 3-хлормеркурҳосилаҳои орто-нитрозоатсилбензолҳои мувофиқи бояд тавассути ионҳои сиклӣ ба монанди бенз[2,1]изоксазолин сураат гирад, барои ба даст овардани далелҳои оиди ҳосилшавии онҳо аз 1-метил-2-меркурсолво (2-нитрофенил) циклопропан (9) ва 1-метил-2-(4-бром-2-нитрофенил) циклопропан (10) дар муҳити кислотаи фторсулфонат кӯшишҳои муайян ба ҳарч дода шуданд.

Ҳангоми омӯختани рафтори меркурсолвоаддуктҳо (23, 24) дар муҳити кислотаи фторсулфонат маълум гардид, ки дарҳол пас аз омезиши меркурсолвоаддуктҳо (23, 24) бо HFSO_3 дар ҳарорати -5°C ҳангоми баландшавии минбадаи ҳарорат то 20°C ($\sim 0,5$ соат), таҳшони аморфии намакҳои симоб аз маҳлулҳои кислотаҳо ба амал меоянд. Спектрҳои ^1H РМЯ-и омехтаҳои реаксионии ҳосилшуда, ки аз онҳо бо роҳи филтрукунӣ тақшониҳои пештараи ҳосилшудаи намаки симоб хориҷ карда шуда буданд, нишон доданд, ки дар ҳар як ҳолат дар давоми вақти реаксияи муқарраршуда омехтаҳои мураккабе, ки аз фторсулфонатҳои сиклии металлӣ ва ғайриметаллӣ иборатанд, ба вуҷуд меоянд. Ғайр аз он, дар омехтаҳои реаксияи ҳарду меркурсолвоаддуктҳо (23, 24) миқдори ионҳои металлӣ N-оксо-3-алкилбенз[2,1]изоксазолин (27, 28) баргарӣ доранд, ки ба мо имкон дод, ки маълумоти бозътимоди спектрро ба даст орем (^1H ва ^{13}C РМЯ) ва сохтори онҳоро аниқ тасдиқ кунем.



Қайд кардан муҳим аст, ки табдили пайвастаҳои симоборганикӣ (23, 24) дар муҳити кислотаи фторсулфонат дар муқоиса бо солвоаддуктҳои орто-нитрофенилциклопропан дар шароити яхела миқдори бештари ионҳои беметаллии ҳалқагӣ (29-40) ҳосил мешаванд.

Бояд гуфт, ки аллақай дар марҳилаи ибтидоии табдили пайвастаҳои меркурониди (23, 24), миқдори ионҳои нометаллониди-шуда (29-34) аз миқдори фторсулфонатҳои изомерии (35-40) онҳо хеле зиёд аст (ба ҷадвали 4 нигаред).

Ҳангоми маҳлулҳои дар марҳилаи аввал аз солвоаддуктҳои (23, 24) дар муҳити HFSO_3 ба даст омадаро дар ҳарорати 20°C 84 соат нигоҳ доштан, ба амалан аз байн рафтани сулфонатҳои ионҳои металлониди-шуда (27, 28) ва ионҳои нометаллониди-шуда (29, 30) ва боз ҳам зиёд шудани миқдори фторсулфонатҳои металлониди-шуда (31-36) мегардад, дар ҳоле ки шумораи ионҳо (31-32) аз миқдори умумии изомерии фторсулфонатҳо (33-36) 3-3,5 маротиба зиёд аст (ниг. ба ҷадвали 4).

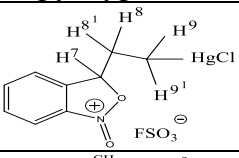
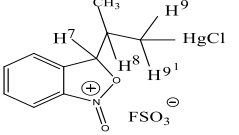
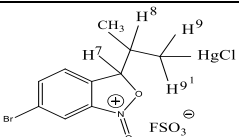
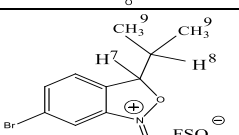
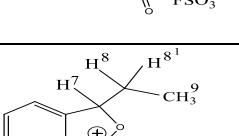
Чадвали 4.

Вобастагии таркиби фторсулфонатҳои ионҳои сиклӣ, ки дар натиҷаи таъсири мутақобилаи меркурсолводдуктҳои (23, 24) бо HFSO_3 ба даст омадаанд, аз вақти реаксия ва табиати қонишинҳои дар ҳалқаи ароматӣ мавҷуд буда.

Аду кти авва ла 2а,б	R	Вақт и реакс ия, с.	Фторсулфонатҳо (миқдори ионҳо бо %)						
			27(52)	29(23)	31(8)	33(6)	35(4)	39(4)	10а(3)
23	H	0.5	27(52)	29(23)	31(8)	33(6)	35(4)	39(4)	10а(3)
24	Br	0.5	28(43)	30(11)	32(20)	34(10)	36(6)	40(3)	10б(7)
23	H	48	27 (17)	29(15)	31(54)	33(9)	35(5)	-	-
24	Br	48	28 (12)	30(5)	32(63)	34(12)	36(8)	-	-
23	H	84	27 (5)	-	31(73)	33(14)	35(7)	-	-
24	Br	84	-	-	32(77)	34(16)	36б(9)	-	-

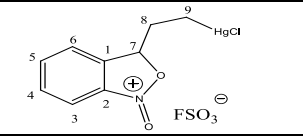
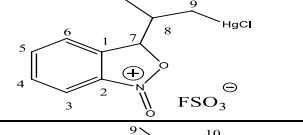
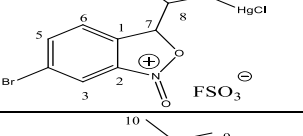
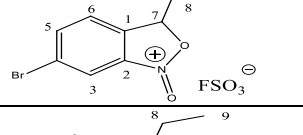
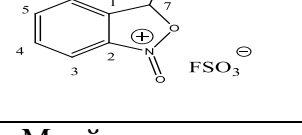
Чадвали 5.

Тағйирёбии хоси кимиёвии протонҳои алифатикии ^1H дар ионҳои металлонидашуда ва нометаллонидашудаи N-оксо-3-алкилбенз[2,1] фторсулфонатҳои изоксазолиний (м.д.).

Структура иона	Ион	H ⁷	H ⁸	H ⁹	CH ₃
	*	6.88	3.11	2.62	-
	27	6.75	3.29	2.54	1.08
	28	6.77	3.21	2.52	1.11
	40	6.79	2.90	1.10	-
	*	6.82	2.43	1.25	-

Соҳтори ионҳои сиклии металлӣ (27, 28) бо спектрҳои ^1H РМЯ (нигаред ба чадвали 5). ва ^{13}C РМЯ (нигаред ба чадвали 6) тасдиқ карда шуданд ва тағйирёбии хоси химиявии сигналҳои ^1H ва ^{13}C -и ин ионҳо бо параметрҳои мувофиқи фторсулфонати металлонидашудаи N-оксо-3-(β -хлоромеркурэтил)бенз[2,1]-изоксазолин ва аналоги беметаллии он (*), ки соҳти он пештар катъиян исбот карда шуда буд муқоиса карда шуданд. Тавре ки аз чадвали 6 дида мешавад, тағйиротҳои кимиёвӣ барои атомҳои бензилии (C⁷) ионҳои металлонидашуда (27, 28) дорои қиматҳои яқхела мебошанд (мутаносибан 101,51 ва 103,70), ки аз яқхелагии соҳторҳои додашуда шаҳодат медиҳанд.

Тағйирёбии қиматҳои кимиёвӣ ҳосилшуда аз занҷири алифатики ионҳои металлонидашуда ва нометаллонидашудаи фторсулфонатҳои N-оксо-3-алкилбенз [2,1] изоксазолиний (м.д.).

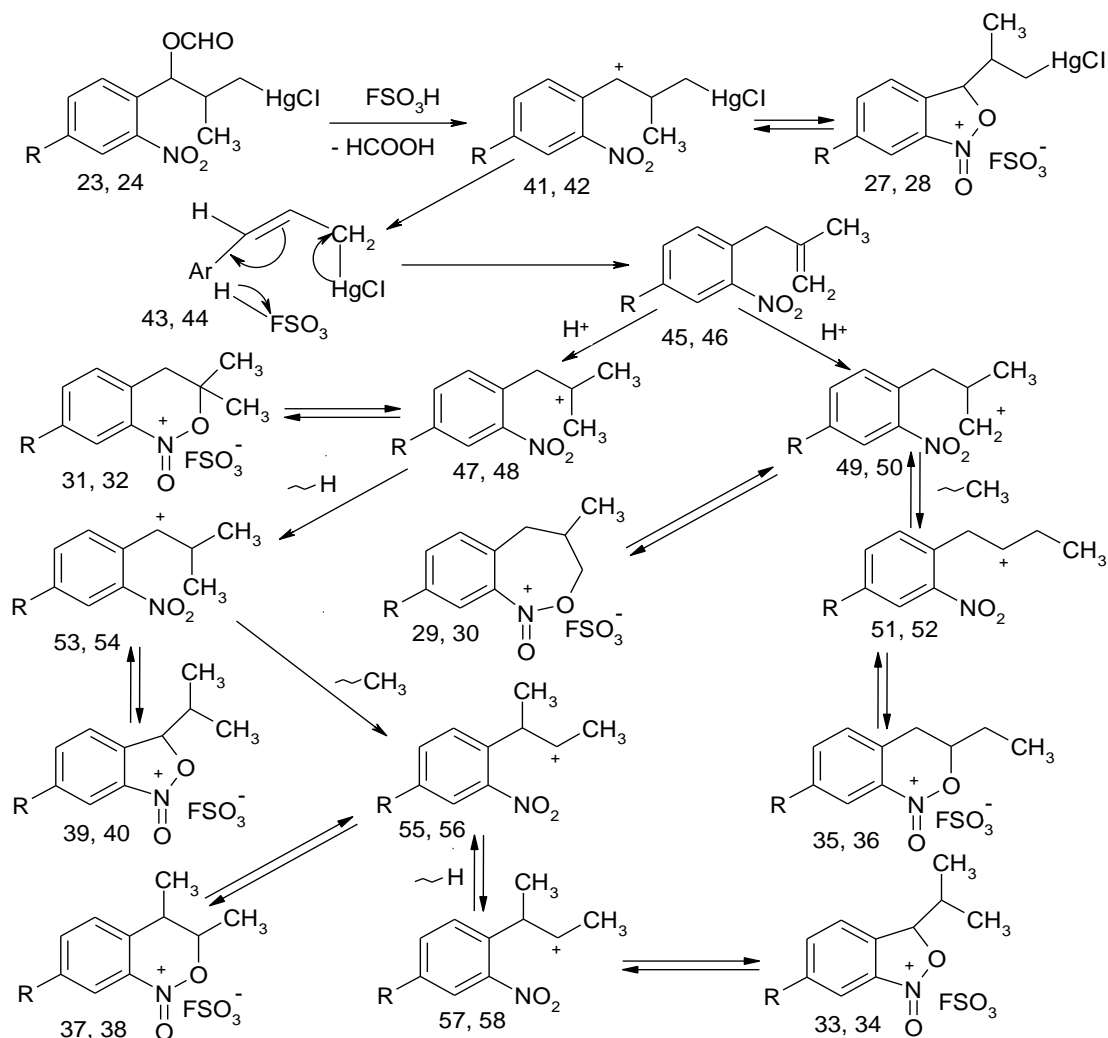
Структура иона	Ион	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀
	*	94.61	29.14	21.13	-
	27	101.51	38.54	21.12	8.21
	28	103.70	38.62	22.07	17.98
	40	101.95	33.97	17.90	17.90
	*	96.10	23.79	5.80	-

Муайян намудани фторсулфонатҳои нометаллӣ (31-40) бо роҳи муқоиса кардани характеристикаҳои спектралии онҳо бо параметрҳои, ки барои ин ионҳо ба даст оварда шудаанд, гузаронида шуда, сохтори ионҳои ҳафтхонидаи сиклӣ (29, 30) бо спектрҳои РМЯ тасдиқ карда шуд.

Дар бораи он, ки ҳосилаҳои симборганикии навъи аллилӣ (43, 44) воқеан хангоми табдили пайвастаҳо (23, 24) дар зери таъсири кислотаи фторсулфонат ба вучуд омада метавонистанд, бевосита бо натиҷаҳои гузариши изомерии ионҳои сиклии навъи (47, 48) ба ҳамдигар табдил меёбанд, аз он бармеояд, ки дар роҳи ба ҳамдигар табдил ёфтани онҳо интермедиати камустувори 1-(2-нитрофенил)изобутилен ҳатман ҳосил мешавад (45, 46).

Далели дигар ба манфиати схемаи пешниҳодшудаи табдил додани хлормеркурпропилформиатҳо (23, 24) дар муҳити кислотаи фторсулфо-нат таъсири ҷонишинҳои дар ҳалқаи ароматии субстрати аввала ҷойгиршуда ба ташаккули ионҳои сиклии нометаллонидашуда (32, 40), яъне. аслан дар раванди ҳосилшавии ҳосилаҳои пайвастаи симборганикии навъи аллилӣ (43, 44) мебошад. Комилан равшан аст, ки атоми бром умри катиони (44)-ро зиёд мекунад ва фаъолияти онро дар реаксия бо нуклеофилҳои дохилӣ (нитрогурӯҳ) кам мекунад, ки эҳтимолияти ҳосилшавии пайвастаи беҳад (46)-ро зиёд мекунад.

Ҷолиб он аст, ки ионҳои нометаллонидашудаи N-оксо-4-метил-бенз[2,1] оксазепинӣ (29, 30) дар ҳол пас аз омехта кардани меркурсолво-аддуктҳо (23, 24) бо HFSO₃ дар муддати вақти расидан ба мувозинати термодинамикӣ (84 с, нигаред ба ҷадвали 4) комилан ба изомерҳои мувофиқ (31-36) табдил меёбанд (Ҷадвали 4). Устувории фторсулфонатҳо (29, 30) қифоя буд, ки сохти онҳо бо усули ¹H РМЯ муайян карда шаванд. Дар мавриди фторсулфонатҳои нометаллонидашуда (29-40), ки дар муҳити реаксия фавран пас аз ҳалшавии аддуктҳои (23, 24) дар HFSO₃ (марҳилаи кинетикии реаксия) ба вучуд меоянд, ҳосилшавии онҳо аз фторсулфонатҳои металлонидашуда (27, 28) бо таври схематикӣ ифода кардан мумкин аст.



Дар асоси натиҷаҳои бадастомада инчунин метавон хулоса кард, ки протодемеркуронӣ на тавассути реаксияи бевоситаи ионҳои сиклии металлдошта (27, 28) бо кислота, балки дар марҳилаи пеш аз табилёбӣ сурат мегирад, ки инро ба таври зерин асоснок кардар мумкин аст.

Аввалан, агар ионҳо (27, 28) мустақиман ба протодемеркуронидан дучор шуда бошанд, пас ҷонишинҳои дар ҳалкаи ароматӣ ҷойгиршуда набояд ба раванди деметаллизатсия таъсири назаррас дошта бошанд ва таносуби ионҳои металлӣ ва нометаллонидашуда дар ҳар як ҳолат арзишҳои наздик доранд. Дар ин ҳолат миқдори ионҳои сиклии панҷ узва (41, 42) бояд бартарӣ дошта бошанд.

Сониян, ионҳои ҳалкагии шаш узва (31, 32) бо роҳи протоде-меркуронӣ аз ионҳои мувофиқи 3-метил-3-хлоромеркурметил-N-оксо-2,1-бензоксазин ҳосил шудан наметавонистанд, зеро ҳосилшавии онҳо мустақиман аз пайвастаҳо (23,24) имконнопазир аст.

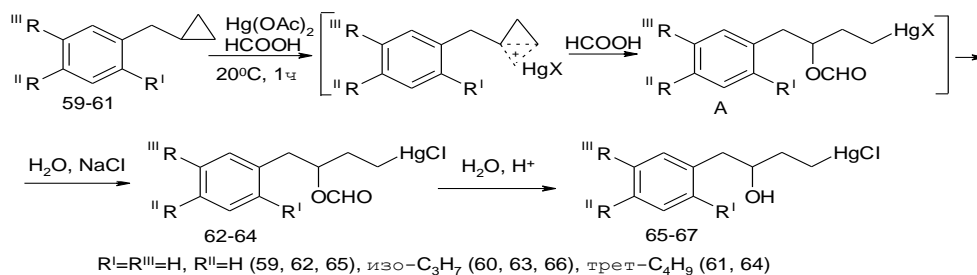
Бензилсиклопропанҳо дар реаксияи солвомеркуронӣ.

Солвомеркуронии алкил ҳосилаҳои бензилсиклопропанҳо

Нишон дода шуд, ки дар шароити солвомеркуронии фенилсикло-пропан ва 4-алкил ҳосилаҳои он, ҳомологҳои мувофиқи бензилсикло-пропан (59-61) бо атсетати симоб (II) мисли фенилсиклопропанҳои алоқаманд дар солвомеркуронӣ бо баромади баланд ба таври региоселективӣ бо кандашавии банди $\text{C}_1\text{-C}_2$ ҳалкаи сиклопропан мувофиқи қоидаи Марковников мегузаранд.

Мо нишон додем, ки ҳангоми гузаронидани реаксияи меркуронидани бензилсиклопропанҳо (59-61), ба ғайр аз 1-арил-2-формилокси-4-хлоромеркурбутанҳо (62-64), қариб дар ҳама ҳолатҳо миқдори назарраси 1-арил-4-хлоромеркурбутанолҳо (65-66) ҳосил мешаванд (ниг. ҷадвали 7). Қайд кардан лозим аст, ки бо зиёд шудани вақти нигоҳдории пайвастаҳои аввалии симоборганикӣ

(намуди А, ба диаграммаи реаксия нигаред) бо маҳлули обии NaCl микдори карбинолҳо (65-67) зиёд мешавад.

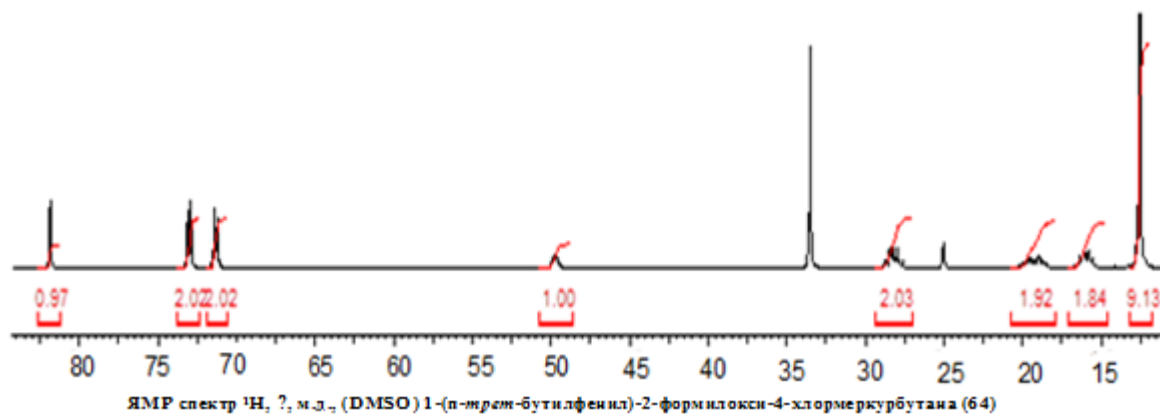


Чадвали 7.

Баромад ва таркиби омехтаҳои реаксионӣ, ки аз таъсири бензилсиклопропанҳо (59-61) бо атсетат симоб (II) дар муҳити кислотаи мурча ҳосил шудаанд.

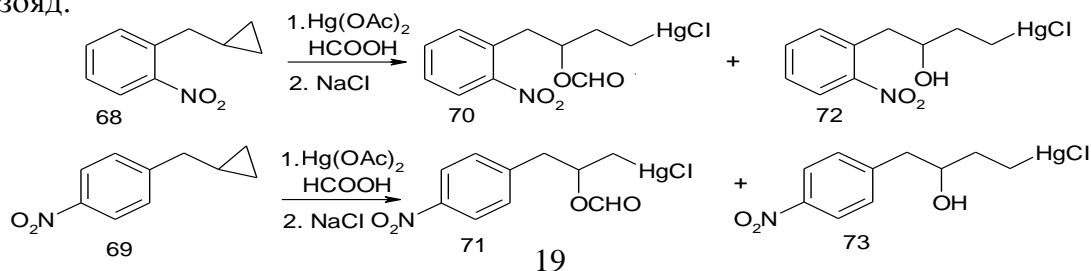
Пайвастаҳо и аввала	Баромади умумӣ, %	Таркиби омехтаи реаксионӣ*	
		Формилоксиҳосилаҳои пайвастаҳои симоборганикӣ	гидроксиҳосилаҳои пайвастаҳои симоборганикӣ
59	92,0	62 (86,0)	65 (14,0)
60	92,5	63 (84,5)	66 (15,5)
61	97,0	64 (97,0)	-

Ин далел метавонад нишон диҳад, ки гурӯҳи формилокси, ки бо атоми карбон гомобензил дар пайвастаҳои симоборганикӣ (65-66) пайваст мебошад, дар муқоида бо гурӯҳи формилоксие, ки дар ҳолати бензилии маҳсулоти солвомеркуронии фенилсиклопропанҳо ҷойгир аст, дар муҳити кислотагӣ бо маҳлули обии NaCl осонтар гидролиз мешавад.



Меркуронидани нитробензилсиклопропанҳо

Муайян карда шуд, ки нитроҳосилаҳои бензилсиклопропанҳои (68, 69) мисли фенилсиклопропанҳо ва ҳосилаҳои онҳо дар шароити яхела ба нитрофенилҳосилаҳои 4-хлормеркур-2-формилоксибутанҳо (70-73) мубаддал мешаванд. Дар ин ҳолат, реаксия қариб дар як соат анҷом меёбад. Ҳамин тариқ, дар сурати набудани алоқаи мустақими байни ҳалқаи бензол ва сиклопропан, фаъолияти ҳалқаи сиклопропан бо реагентҳои электрофилӣ дар реаксияи меркуронидан меафзояд.



Сохтори хамаи формиатҳои симобдор (70,71), ки аз нитро ҳосилаҳои бензилсиклопропанҳо ҳосил шудаанд, бо воситаи спектри РМЯ ва ИС тасдиқ карда шуданд (ниг. расми 3).

Бояд гуфт, ки дар баробари аддуктҳои форминокси (70, 71), ки бевосита пас аз реаксияи нитро пайвастаҳои (68, 69) бо атсетати симоб дар муҳити кислотаи формиат

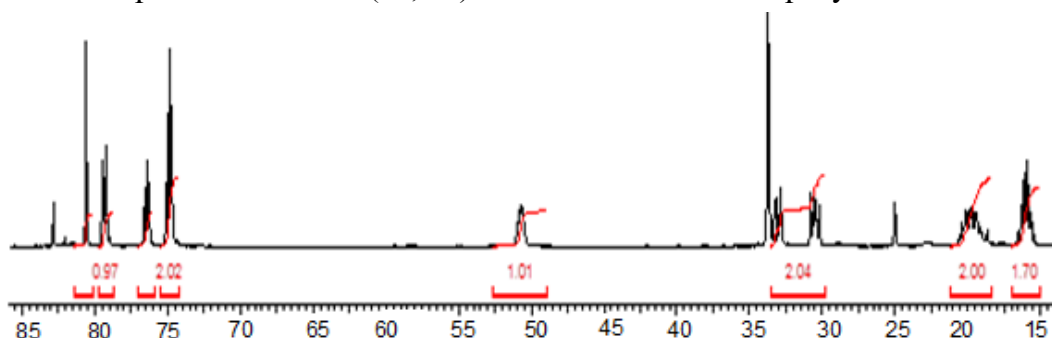


Рис.3. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., (DMSO) 1-(o-нитрофенил)-2-форминокси-4-хлормеркуробутана (70)

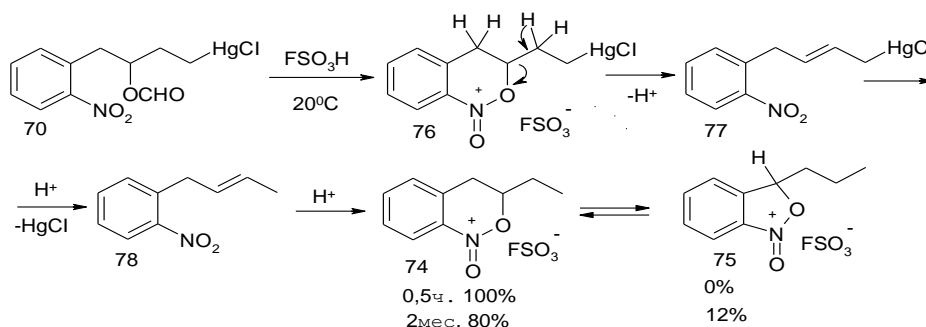
ба даст омадаанд, миқдори ками карбинолҳои симобдор (72,73) низ ҳосил мешаванд. Ғайр аз он, бо зиёд шудани вақти нигоҳ доштани маҳсулоти реаксияи солвомеркуронӣ дар муҳити кислотагӣ, миқдори нитроспиртҳои дар омехтаи реаксия ҳосилшуда зиёд мешавад.

Қайд кардан муҳим аст, ки дар муқоиса бо 4-нитро- ва 2-нитрофенилсиклопропанҳо, бензилсиклопропанҳои дахлдор (68, 69) дар шароити қабулшуда тақрибан дар муддати 2 маротиба камтар аз вақте, ки барои нитрофенилсиклопропанҳо заруранд, ба реаксия мераванд. Ин далел гувоҳи медиҳад, ки афзоиши қобилияти реаксионии ҳалқаи сиклопропани бензилсиклопропанҳо нисбат ба реагенти электрофилӣ симобдор (дар реаксияи Р.Я.Левин) аз сабаби набудани алоқаманди байни ҳалқаи бензол бо ҳалқаи сиклопропан мебошад.

Табаддулотҳои кислота-каталитикии меркурсолвоаддуктҳои 2-нитробензилсиклопропан

Ҳангоми омӯختани рафтори меркурсолвоаддукти о-нитробензил-сиклопропан (70) дар шароити табдилёбӣ катализӣ- кислотагӣ нишон дода шудааст, ки ҳангоми коркарди он бо кислотаҳои сулфат ё фторсулфонат фавран пас аз омехта кардани реагентҳо тақшоншавии намаки симоб оғоз меёбад (тақшони аморфӣ). Дар спектри РМЯ ^1H омехтаи реаксионӣ, ки аз он тақшонӣ филтр карда шудааст, танҳо сигналҳои протонҳои ионҳои сиклии протодемеркуронидашуда (74) ошкор карда мешаванд. Бақайдгирии спектри РМЯ ^1H ин омехтаи реаксионӣ дар ҳарорати 20°C давоми 2 ҳафта нигоҳ дошта шуд, нишон дод, ки дар таркиби он аллақай 12% ионҳои изомерии бензиз-оксазолин (75) мавҷуд аст. Эҳтимол дорем, ки дар рафти реаксия ионҳои сиклии металли 3,4-дихидро-N-оксо-3-(β -хлормеркурэтил)-2,1-бензоксазин (76) ба вучуд меояд, ки аз он иони нометаллии (74) ҳосил мешавад.

Ба ҷонибдории гуфтаҳои боло чунин далелҳо шаҳодат медиҳанд. Пас аз омехта кардани меркурсолвоаддукт (70) бо HFSO_3 гувоҳи он аст, ки он танҳо аз 1-(2-нитрофенил)бут-2-ен (78) ҳосил мешавад. Охири дар навбати худ аз аллил хлормеркур (77) дар шароити протодемеркуронӣ ҳосил мешавад.



Дар навбати худ, ҳосил шудани аллилмеркурхлорид (77) танҳо аз иони сиклии 3-β-хлормеркурэтил ҳосилаи (76) имконпазир аст, зеро ташаккули маҳсулоти элиминатсия бевосита аз аддукт (70) боиси дар баробари аллилҳосила (77) бояд ҳома аллилпайвастагӣ ҳосил мешуд, ки таркиби маҳсулоти реаксияро мураккаб мегардонад.

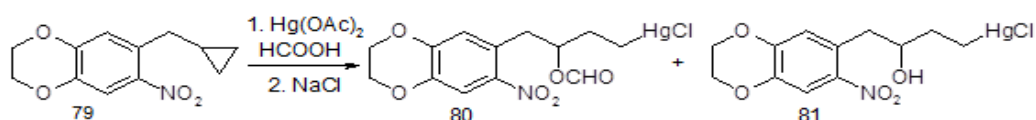
Тасдиқи иловагии он, ки ионҳои металлонидашудаи 3,4-дихидро-N-оксобензноксазин (76) воқеан аз аддукти (70) дар зери таъсири кислотаҳои сулфат ё фторсулфонат ҳосил мешавад, тавассути омӯзиши рафтори дигар ҳосилаҳои меркурсолвоаддуктҳо дар маҳлулҳои кислотаҳои гуногун тасдиқ карда шудааст.

**Меркуронии ҳосилаҳои орто-нитробензилсиклопропанҳо.
Меркуронии 4,5-этилендиокси-2-нитробензилсиклопропан ва
функционализатсияи маҳсулотҳои ҳосилшуда**

Мо муайян кардем, ки орто-ҳосилаи сиклопропилметил-1,4-бензодиоксан (79) дар реаксияи солвомеркуронӣ мисли сиклопропанҳо (68, 69) рафтор мекунад.

Қолиб он аст, ки гурӯҳи этилендиокси дар мавқеи 4,5-и 2-нитробензилсиклопропан ба самт ва вақти реаксияи солвомеркуронидан таъсир намерасонад, солвоаддукт (80) ва осори 4-хлормеркурбутан-2-ол (81) ба вучуд меояд, ки аналоги пурраи ҳосилаҳои орто-нитробензил-сиклопропан мебошанд.

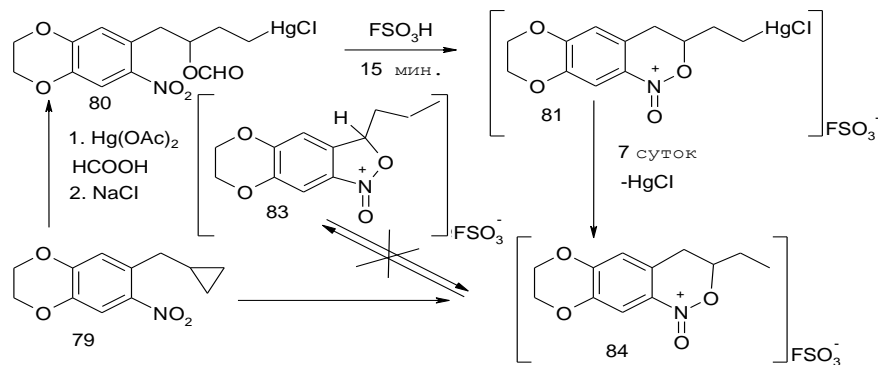
Бояд гуфт, ки дар формилокси аддукти (80), ки бевосита баъди реаксияи нитропайвастаи (79) бо атсетати симоб дар муҳити кислотаи мурча ҳосил шудааст, инчунин миқдори ками карбинолҳои дахлдори симобдор (81) мушоҳида мешавад.



Қолиб он аст, ки ин раванд инчунин хангоми кӯшиши тоза кардани формилоксимеркурнитро (80) тавассути хроматография дар сорбентҳои гуногун (SiO_2 , Al_2O_3 , кислотаи кремний) мушоҳида мешавад. Яъне, маҳсулотҳое, ки аз нитробензилсиклопропан (79) ҳосил шудаанд, дар ин бобат ба меркурсолвоаддуктҳое, ки аз карбогидрогенҳои силсилаи бензилсиклопропанҳо ҳосил мешаванд, монанд мебошанд.

**Бо усули катализи кислотагӣ тағйирдиҳии меркурсолвоаддукти
4,5-этилендиокси-2-нитробензилсиклопропан. Аввалин ионҳои устувори 3,4-
дихидро-N-оксо-2,1-бензоксазинии металлӣ**

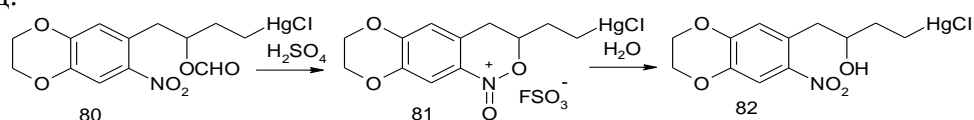
Минбад маълум шуд, ки иони сиклии шашузваи (81)-ро ба таври спектралӣ муайян кардан мумкин аст, агар он аз солвоаддукти 7-нитро-6-сиклопропилметил-1,4-бензодиоксан ба даст оварда шавад (80, 79). Ҳамин тариқ, пас аз ҳалшавии аддукти (80) дар кислотаи фторсулфонат фавран маҳлули шаффофе ба вучуд меояд, ки дар спектри ЯМР-и он сигналҳои мувофиқи сохтори иони сиклии симобдори 3,4-дихидро-N-оксо-3-(β-хлормеркурэтил)-6,7-этилендиокси-2,1-бензоксазин фторсулфонат (81) мушоҳида мешавад.



Пас аз як ҳафта бо роҳи спектроскопӣ мушоҳида карда шуд, ки ионҳои шашузваи симобдори (81) қисман демеркуронида шуда дар спектр сигналҳои мутаалиқ ба иони сиклии шашузваи бесимобшудаи 3,4-дихидро-N-оксо-3-этил-6,7-этилендиокси-2,1-бензоксазин фтор-сулфонат (84) пайдо мешаванд.

Гарчанде ки ин раванд назар ба аналоги худ хеле султар мегузарад, аз ҳама ҷолиб он аст, ки изомеризатсияи иони шашузваи демеркуронидашуда (84) ба иони панҷузва ҳатто пас аз як моҳ ҳам ба таври назаррас мушоҳида намешавад. Эҳтимоли дар ин маврид, атомҳои оксигени дар иони этилендиокси (84) буда бо кислотаи қавӣ (HFSO₃) протонида мешаванд, ки ҳосилшавии иони панҷузваи (навъи 83)-ро номусоид мегардонад.

Ҷолиб он аст, ки ҳангоми дар D₂SO₄ ҳам ҳал шудани солвоаддукт (80) иони сиклии шашузваи симобдор низ ҳосил шуд ва характеристикаҳои спектралӣ он бо иони дар кислотаи фторсулфонат ҳосилшуда тақрибан якхела мебошад. Ин натиҷа ба мо имкон дод, ки далелҳои кимиёвӣ мавҷудият ва табдили минбаъдаи иони симобдорро (81) тасдиқ намоем. Бо ин мақсад мо меркурсолвоаддукт (80)-ро дар 20°C дар H₂SO₄ концентронида ҳал кардем ва пас аз 20 дақиқа спектри ¹H РМЯ-и онро гирифтём пас аз коркарди маҳлули кислотагии аддукт бо оби яхин, маҳсулоти сахтро ҷудо карда, спектри онро дар CDCl₃ сабт кардем. Маълум гардид, ки пайвасти ҷудошуда хлоромеркурбутанол (82) мебошад, ки хосиятҳои спектралӣ он (спектрҳои РМП ва ¹R) ба характеристикаҳои спектралӣ пайвасти (82), ки дар натиҷаи гидролизиши меркурсолвоаддукти (80) ба даст омада буд, якхела мебошад.



Ҷадвали 8.

Спектри РМЯ ¹³C иони сиклии (92) дар D₂SO₄ ва HFSO₃ (қисми алифатӣ).

Ион	Кислота	Гузариши химиявӣ, δ, м.д.			
		C ^a	C ^b	C ^c	C ^d
	HFSO ₃	33.47	96.22	26.28	35.87
	D ₂ SO ₄	28.72	93.37	25.83	30.76

Спектрҳои ¹H ва ¹³C РМЯ-и ионҳои 2,1-бензоксазинии металлӣ (81) ва аналогҳои нометаллонидашудаи он (84) монандии онҳоро нишон медиҳанд. Сохти ҳалқагии ионҳо (81, 84) бо тағирёбии хоси сигналҳои протонҳои дар атомҳои гомобензилии карбон мутаносибан 5,28, 5,26 м.д. (спектрҳо дар HFSO₃ сабт шудаанд) тасдиқ карда мешавад ва муҳимтар аз ҳама, тағирёбии кимиёвӣ сигналҳои ¹³C-и ҳамон атомҳо, (масалан, барои ҷуфти ионҳо (81, 84) тағирёбии химиявӣ атомҳои гомобензил мутаносибан 93,47 ва 94,95 м.д. арзиш доранд), ки бо тағиротҳои химиявӣ мувофиқи ¹H ва ¹³C, ки қаблан барои сохти сиклии 1-алкил-3,4-дихидро-N-оксо-3-алкил-2,1-бензоксазин ба таври қатъӣ исбот шудааст муқаррар карда шудаанд, хеле қаноатбахш алоқаманданд.

Тафовути назарраси мушоҳидашавандаи устувории ионҳои сиклии (76) ва (81), ки сохтори онҳо танҳо бо мавҷудияти гурӯҳҳои электронодонор дар мавқеҳои 4 ва 5-уми ҳалқаи ароматӣ фарқ мекунад, мо чунин мешуморем, ки якбора зиёд шудани устувории ионҳои металлонидашуда (81) ба қобилияти атомҳои оксиген алоқаманд аст, ки онҳо дар кислотаҳои қавӣ протонида мешаванд ва эҳтимол боиси устуворшавии банди атоми карбони гомобензилии ва атоми оксигени гурӯҳи нитро мегардад ва дар ташаккули ионҳои гетеросиклӣ иштирок мекунад. Оқибати ин

метавонад монетаи ҳосилшавии пайвастагии симобдори аллилӣ (А) аз иони (81) ва дар оқибат раванди протодемеркуронӣ бошад.

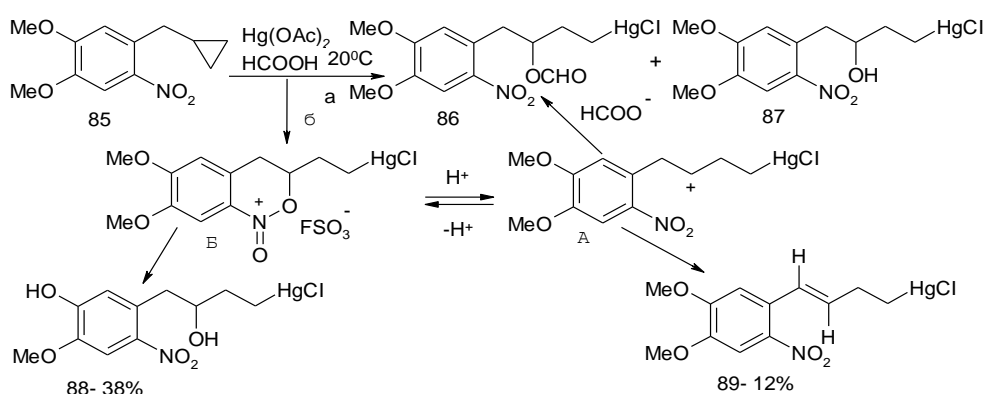
Ба хилофи иони 3,4-дихидро-N-оксо-бензоксазин (74), ки қобилияти бо роҳи гузариши изомерӣ ба ионҳои бензизоксазолинии сохти (75) мубадал мешавад, шабеҳи барои иони 3,4-дихидро-N-оксо-3-этил-6,7-этилендиокси- (84) чунин изомеризатсия хос нест, ақаллан дар вақте, ки барои аз иони (74) ҳосил шудани омехтаи мувозинати ионҳо (74) ва (75) лозим аст. Эҳтимол, ки дар ин ҳолат ба қобилияти изомеризатсияи иони бензоксазин (84) ба ионҳои бензизоксазолин (83) ҳамон омиле таъсир мерасонад, ки устувории иони сиклии металлонидашударо (81) дар маҳлулҳои кислотаҳои истифодашаванда муайян мекунад.

Меркуронидани 4,5-диметокси-2-нитробензилсиклопропан

Ҳангоми солвомеркуронии бензилсиклопропан (65) омехтаи мураккаби маҳсулоти реаксия ба вуҷуд меояд, ки аз он пас аз ҷудо кардан пайвастаҳои симборганикии (86-89) гирифта мешаванд. Ҳосилшавии 1-(5-гидрокси-4-метокси-2-нитрофенил)-4-хлормеркур-бутан-2-ол (88) эҳтимол аз рӯи схемае рух медиҳад, ки марҳилаи устуворшавии иони гомобензили А, тавасути форматанионро дар бар намегирад.

Ба эҳтимоли зиёд, солвомеркуронии бензилсиклопропан (85) дар шароити қабулшуда дар як вақт дар ду самт ба амал меояд, ки яке аз онҳо ба ҳосили пайвастаи классикии симборганикӣ (роҳ а) ва дигаре ба ҳосилшавии аддукти «аномалӣ», ки аз иони сиклии симобдори N-оксо-2,1-бензоксазин В (роҳи б) ба вуҷуд омаданиш мумкин аст, оварда мерасонад.

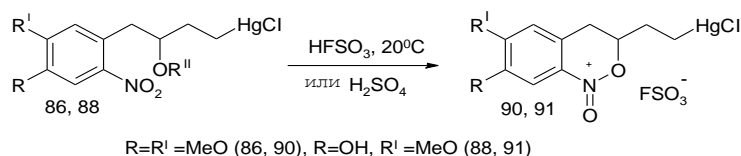
Кандашавии банди эфирии гурӯҳи метокси дар мавқеи 5 маҳз дар иони сиклии В ба амал омада метавонад, зеро бензилсиклопропан (85) дар муҳити кислотаи формиат ва ҳарорати 20°C дар сурати набудани атсетати симоб солволизшавии гурӯҳҳои метокси ба амал намеояд.



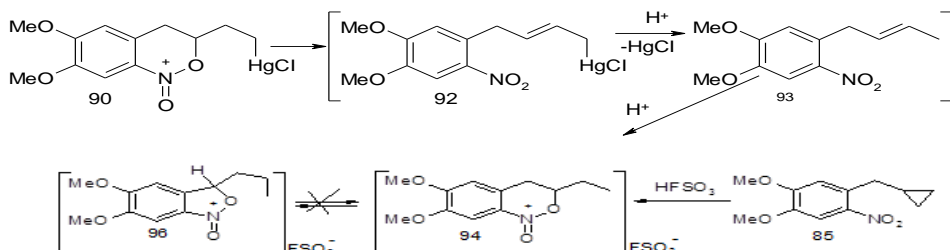
Тасдиқи он, ки ҳосилшавии гурӯҳи гидрокси дар мавқеи гомобензилии маҳсулоти реаксия воқеан дар иони ҳалқагии N-оксо-2,1-бензоксазин (B) ба амал меояд, дар он метавон пайдо кард, ки чунин ионҳои сиклие, ки аз 2-нитробензилсиклопропан дар зери таъсири кислотаҳо ба вуҷуд меоянд ва дар ин кислотаҳо то ҳидролизи онҳо мавҷуд буда, хангоми гидролиз ба 1-нитрофенилбутан-2-ол табдил меёбанд.

Катализи кислотагии табдилдиҳии меркурсолвоаддуктҳои 4,5-диметокси-2-нитробензилсиклопропан. Аввалин ионҳои устувори металлӣ 3,4-дихидро-N-оксо-2,1-бензоксазин

Ҳангоми дар кислотаҳои ҷудогона, инчунин дар омехтаи кислотаҳои сулфат ва фторсулфонат ҳал шудани арилбутанҳои хлормеркуронидашуда дарҳол пас аз омехта кардани реактивҳо маҳлулҳои шаффоф пайдо мешаванд, такшоншавии намакҳои симоб дар муддати 48-72 соат мушоҳида намешавад ва дар спектрҳои ^1H РМЯ-и ин маҳлулҳо сигналҳои протонӣ, ки танҳо ба сохторҳои ионҳои сиклии металлӣ мувофиқанд, ошкор карда мешаванд (90, 91).



Вакте ки махлулҳои ионҳо (90, 91) дар кислотаҳои нишондодашуда ва ҳарорати 20°C 48—72 соат нигоҳ дошта мешаванд, хирашавии махлули онҳо мушоҳида мешавад ва дар спектрҳои ¹H РМЯ пас аз муҳлати муайяншуда сигналҳои протонҳои иони нометаллии 3,4-дигидро-6,7-диметокси-N-оксо-3-этил-2,1-бензоксазин (94) мушоҳида карда мешавад.



Сохтори аналоги нометаллонидашуда (94), ки ҳангоми протодемеркуронии аллилӣ симобдор (92) ба вуҷуд омадааст, аз ҷониби мо на танҳо тавассути муайян кардани сигналҳои мувофиқи протон дар спектрҳои ¹H РМЯ омехтаҳои ионҳо (90, 94), балки инчунин бо роҳи синтези мустақими иони сиклии нометаллонидашуда (94) аз 4,5-диметокси-2-нитробензилсиклопропан (85) дар муҳити H₂SO₄ ё HFSO₃ ва муқоисаи характеристикаҳои спектралӣ онҳо тасдиқ карда шуд.

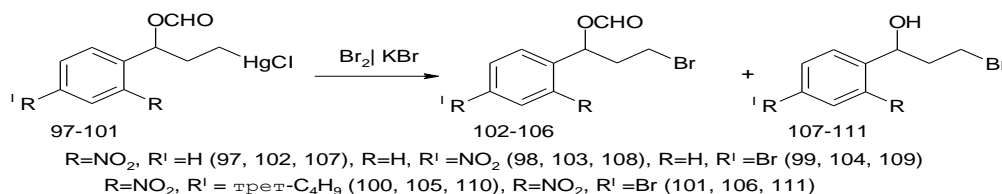
Тафовути назарраси мушоҳидашудаи устувории ионҳои сиклӣ (90, 91), ки сохторҳои онҳо танҳо бо мавҷудияти гурӯҳҳои электронодонорӣ дар мавқеъҳои 4 ва 5 дар ҳалқаи ароматӣ фарқ мекунанд, мо чунин мешуморем, ки якбора баланд шудани устувории ионҳои металлӣ (90, 91) ба қобилияти атомҳои оксиген алоқаманд аст. Ин ҷонишинҳо дар кислотаҳои қавӣ протонида мешаванд, ки бо эҳтимоли зиёд устувории банди атоми карбони гомобензил ва атоми оксигени гурӯҳи нитро, ки дар ҳосилшавии ионҳои гетеросиклӣ иштирок мекунанд, зиёд мекунад.

Имкониятҳои функционализатсияи аддуктҳои реаксияи меркуронидани арилсиклопропанҳо.

Ҳалогендемеркуронидани меркурсолвааддуктҳо.

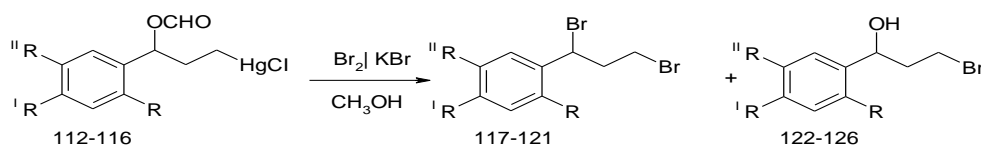
Маълум аст, ки боқимондаи симоби дар атоми карбони алифатӣ бударо бо галоген ба осонӣ иваз кардан мумкин аст. Ин реаксия дар байни пайвастаҳои симборганикӣ аз ҳама омӯхташуда мебошанд.

Аввалан, реаксияи мубодила бо таъсири бромӣ молекулавӣ дар хлороформ ба пайвастаҳои металлорганикӣ (97-101) дар шароите, ки одатан барои табдил додани пайвастаҳои симборганикӣ ба ҳосилаҳои галоген истифода мешаванд, сурат гирифт. Ҳангоми ба реаксия дохил кардани пайвастаҳо (97-101) бо бром, дар метанол ва дар иштироки иловаҳои намак (KBr) натиҷаҳои хеле беҳтар ба даст оварда шуд. Якум, баромади реаксияи ҳосилшавии бромҳосилаи дахлдор хеле баланд буд (ниг. ба ҷадвали 9) ва дуйум, вақти реаксия хеле кам шуд (аз 48 то 2 соат).



Ҷолиб он аст, ки ҳангоми бромдемеркуронии метокси ва атсетокси ҳосилаҳои пайвастаҳои металлорганикӣ арилпропанҳои ба бром ивазшавӣ бидуни мушкилӣ

мегузарад ва дар ҳамон шароит ҳосилаҳои формилгидрокси дар баробари иваз кардани боқимондаи симоб бо бром гурӯҳи эфир қисман табдил ёфтани ба гурӯҳи спиртӣ (122-126) ва сипас ба ҳосилаҳои дибром (117-121) мубадал мешавад.



Омӯзиши муфассали рафтори пайвастаҳои меркурформилокси (112-116) дар шароити бромдемеркуронидан нишон дод, ки аввалан, пайдоиши ин ё он маҳсулоти реаксия ба шароити амалишавии он (ҳарорат, вақти реаксия) ва дуюм, ҳосилшавии спиртҳои мувофиқ (122-126) раванди дуюмдараҷа аст, яъне ҳидролизи гуруҳи эфири пеш аз раванди бромдемеркуронӣ ба амал* меояд.

Ҷадвали 9.

Натиҷаҳои ҳалогендемеркуронидани пайвастаҳои симоборганикӣ

R	R ¹	R ¹¹	№	Шароити реаксия		Маҳсулоти реаксия	Баромад, % ^a
				Реагент	ҳалқунанда		
H	H	H	112	Br_2/KBr	CH_3OH	117, 122 (3:2) ^b	89 ^b
H	i-C ₃ H ₇	H	113	Br_2/KBr	CH_3OH	118, 123 (3:2) ^b	67
H	t-C ₄ H ₉	H	114	Br_2/KBr	CH_3OH	119, 124 (3:2) ^b	61
NO ₂	R ¹ = R ¹¹ = -OCH ₂ CH ₂ O-		115	Br_2/KBr	CH_3OH	120, 125 ^b	82
NO ₂	CH ₃ O	CH ₃ O	116	Br_2/KBr	CH_3OH	121, 126 ^b	80

а) Баромад дар асоси пайвастаҳои ибтидоӣ, ки ба реаксия рафтаанд, нишон дода мешавад; б) Таносуби эфирҳо ва спиртҳои мувофиқ дар қавс оварда шудаанд; в) Дар ин ҷо ва дар поён натиҷаҳои умумӣ оварда шудаанд

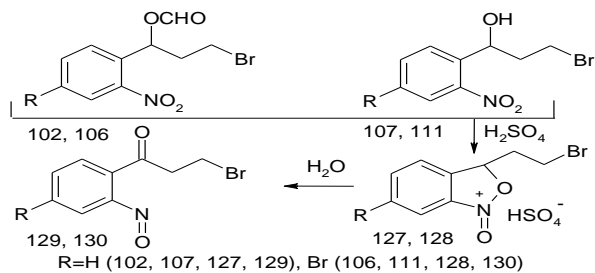
Таҷрибаи махсус нишон дод, ки формилгидроксибромпропанҳо (112-116) ҳангоми коркард кардан бо маҳлули метанолии бром пурра ба бромпропанолҳо (122-126) табдил меёбанд

Ҳамин тариқ, аз маҳсулоти солвомеркуронидани арилсикло-пропанҳо бо роҳи реаксияи галогендемеркуратсия ҳосилаҳои мувофиқи арилониди 3-бромпропанолҳо гирифтани мумкин аст. Трансформатсияи хлормеркурформилгидроксипропанҳо ҷолиби диққат аст, зеро аз онҳо 3-галлопропанолҳои арилонидашуда синтез кардан мумкин аст, ки онҳоро бо оксимеркуронидани арилсиклопропанҳои мувофиқ ва баъд аз ҳалогендемеркуронӣ ба даст оварда намешаванд (сухан дар бораи арилсиклопропанҳо меравад, ки дар ҳалқаи ароматикӣ қонишинҳои электроноаксепторӣ доранд).

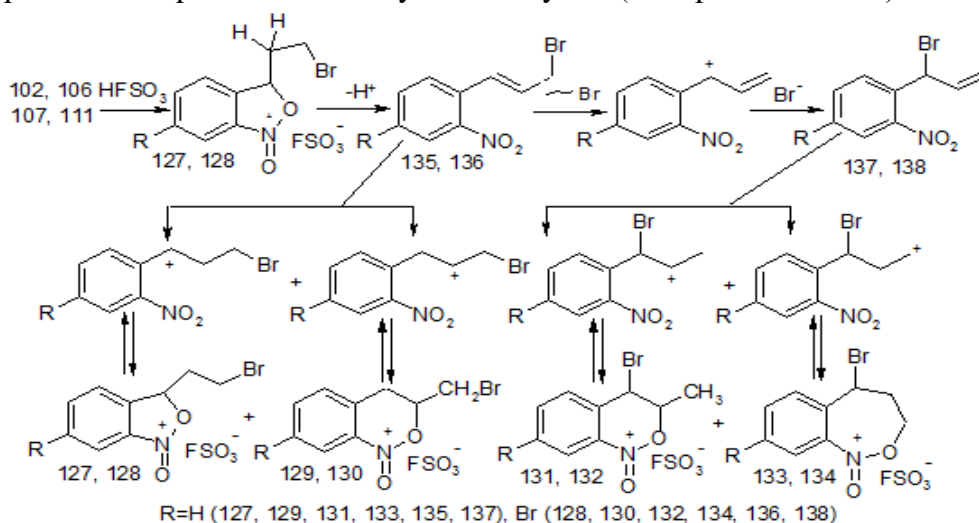
Табдилдиҳии анионотропии 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолҳо ва эфирҳои онҳо дар муҳити кислотаи фторсулфат

Маълум аст, ки проблемаи синтези орто-нитрозоатсилбензолҳо, ки маҳсулоти мобайнии хеле муҳим дар синтези маҳини органикӣ мебошанд, аслан бо проблемаи дар мавқеаҳои ба ҳам наздики ҳалқаи бензол ба вучуд овардани ду гуруҳи электроноаксепторӣ алоқаманд аст. Реаксияҳои дохилимолекулярӣ орто-ҳосилаҳои нитробензолҳо, ки қодиранд дар раванди трансформатсия ионҳои карбенийи навъи бензил ҳосил кунанд, ки дар ин бобат дурнамоҳои муайян мекушоянд.

Мо фарзия кардем, ки 1-(2-нитрофенил)- ва 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанолҳо (107-112) ё эфирҳои онҳо (102, 106) метавонанд дар синтези β-галогеннитрозопропиофенонҳои зикршуда истифода шаванд. Масалан, ҳосилаҳои галогенин (107, 111) ё эфирҳои онҳо (102, 106) дар зерӣ таъсири кислотаи концентрониди сулфат дар ҳарорати 30°C ба 2-нитрозопропиофенонҳои мувофиқ (129-130) гурӯҳбанди шаванд.



Нишон дода шудааст, ки дар зери таъсири кислотаи фторсулфонат дар ҳарорати аз 0-10°C аз 1-(2-нитрофенил) ва 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанолҳо (107, 111) ё эфирҳои онҳо (102, 106) пас аз вақти муайян дар ҳар як ҳолат маҳлулҳои ионҳои сиклӣ ҳосил мешаванд (127, 128), табдили анионотропии охирин (137, 138) ва дар натиҷа пайдоиши омехтаи фторсулфонатҳои сиклии панҷ ва шаш узвай (127—134), мушоҳида мешавад, ки таносуби онҳоро термодинамикаи гузариши изомерии ин ионҳо муайян мекунад (нигаред ба нақша).



Анионотропия барои пайвастаҳои аллилие, ки дорои ҷонишинҳои қобилияти мигратсия кардан мебошанд ва метавонанд ҳамчун анионҳои устувор, ба монанди хлор, бром ва гидроксил муҳочират кунанд, хеле маълум аст. Яке аз ин сабабҳо аз он иборат аст, ки ионҳои аллилий нисбатан устувор мебошанд.

Катионе, ки ҳангоми анионотропия ба вучуд меояд, тавасути мезомеризм саҳт устувор мешавад, ки ин дар навбати худ пур кардани секстети электронии ҳолати гузаришро аз ҷиҳати энергетикӣ мусоид месозад. Аз тарафи дигар, баъзе ҷонишинҳо, аз ҷумла гурӯҳҳои гидроксил ва галоген, ки метавонанд ҳамчун ионҳои устувори гидроксил ё галоген муҳочират кунанд, агар иони карбонии ҳосилшуда тавассути мавҷудияти қисмҳои сохтории мувофиқ устувор карда шавад. Дар мисоли мо, иони бромид қодир ба муҳочират (мигратсия) мебошад, зеро иони карбонийро ҳалқаи бензол устувор мегардонад.

Тавре ки аз ҷадвали 10 дида мешавад, аллакай 0,5 соат пас аз ҳалшавии 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолҳо ва формиатҳои онҳо (102, 107, 111, 106) дар HFSO_3 дар омехтаи реаксия танҳо 45% ва 34% галогенфторсулфонатҳо (127, 128) мушоҳида карда мешавад, таркиби онҳо пас аз 4 соат дар ҳарорати 20°C мутаносибан то 33% ва 31% коҳиш меёбад, бо афзоиши ҳамзамон миқдори ионҳои бенз[2,1]оксазини фторсулфонати (131-136). Қайд кардан зарур аст, ки ҳангоми табдили бромфторсулфонатҳо (127, 128) гузариши изомерии онҳо ба ионҳои галогении (129-134) мушоҳида мешавад, ки ин барои табдили ионҳои сиклии металли аз солвопайвастаҳои орто- нитрофенилсиклопропанҳо дар кислотаи фторсулфонат ҳосилшаванда хос нест.

Вобастагии таркиби фторсулфонатҳои ионҳои сиклие, ки бо реаксияи 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолҳо ва формиатҳои онҳо (107, 102, 111, 106) бо FSO₃H аз вақти реаксия ва табиати ҷонишинҳои дар ҳалқаи ароматӣ буда.

Маҳсулоти аввала	R	Вақти реаксия. с	Фторсулфонатҳо, таркиб бо %%			
			127, 128	129, 130	131, 132	133, 134
102, 107	H	0.5	127 (45)	129 (17)	131 (18)	133 (20)
106, 111	Br	0.5	128 (43)	130 (17)	132 (26)	134 (14)
102, 107	H	4	127 (33)	129 (14)	131 (39)	133 (12)
106, 111	Br	4	128 (31)	130 (16)	132 (42)	134 (11)
102	H	48	127 (24)	129 (15)	131 (51)	133 (10)
106, 111	Br	48	1128 (21)	130 (11)	132 (63)	134 (5)

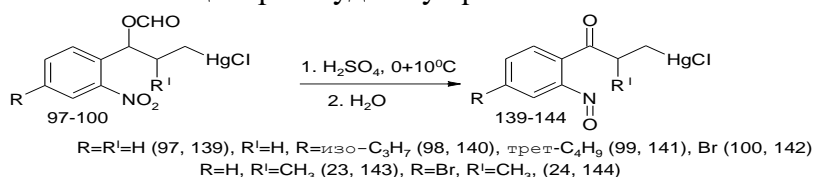
Минбад нишон дода шуд, ки ҳангоми омехтаҳои реаксиониро дар ҳарорати 20⁰C 48 соат нигоҳ доштан, миқдори фторсулфонатҳои панҷ-узваи (127-128) нисбат ба миқдори онҳо, ки дар мавриди таҳлили ибтидоии ¹H РМЯ муқаррар шудааст ~ 2 маротиба кам мешавад (ниг. Чадвали 10). Дар баробари ин шумораи фторсулфонатҳои шашузва (131-132) хеле зиёд мешавад, сарфи назар аз он, ки пас аз муҳлати муқарраршуда (48 соат) дар спектри ¹H РМЯ фторсулфонатҳои ионҳои сиклӣ (129-130) ва (133-134) амалан дигар мавҷуд нестанд.

Ҳамин тариқ, муайян карда шуд, ки ҳангоми таъсири мутақобилаи 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолҳо ва эфирҳои онҳо бо HFSO₃ дар марҳилаи назоратшавандаи кинетикӣ, фторсулфонатҳои N-оксо-3-(β-бромэтил)-бенз [2,1]-изоксазолиниум ва N-оксо-6-бром-3-(β-бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиниум, мутаносибан ҳосил мешаванд. Азбаски ин ионҳо дар HFSO₃ дар ҳарорати 20⁰C нигоҳ дошта мешаванд, табдилоти аниотропии охирин мушоҳида карда мешавад ва дар натиҷа, пайдошавии фторсулфонатҳои сиклии 3,4-дихидро-N--оксо-3-бромметил - [2,1]-бензоксазониум, 3,4-дихидро-N-оксо-4-бром-3-метил-[2,1]-бензокса-зиний ва N-оксо-5-бром-[2,1]-бензоксазепиний мушоҳида мешавад. Табдили пурраи аниотропии фторсулфонатҳо дар давоми 84 соат аз лаҳзаи ҳалшавии 1-(2-нитрофенил)- ва 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанолҳо ё эфирҳои онҳо дар муҳити кислотаи фторсулфонат ба амал меояд-

Табдилдиҳии катализи-каталитикии 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилгидроксипропанҳо ба 2-нитрозопропиофенонҳо

Барои синтез кардани пайвастаҳои то таҳқиқотҳои мо номаълуми арилнитрозометталооргананикӣ, мо тахмин кардем, ки пайвастаҳои навъи (23,24 ва 97-100), ки дар натиҷаи реаксияи о-нитрофенилсикло-пропанҳои дахлдор бо атсетати симоб (II) дар ҳалқунандаи мувофиқ ба вучуд омадаанд, дар шароите, ки барои о-нитрофенилсиклопропанҳо тавсиф шудаанд, метавонанд дар реаксияи гуруҳбандӣ (перегруппировка) истифода бурда шаванд

Барои ба даст овардани тасдиқи таҷрибавии ин фарзия, мо рафтори ҳосилаҳои нитрофенилии бо симоб ивазшаванда (23, 24 ва 97-100)-родар шароити изомеризатсияи о-нитрофенилсиклопропанҳо бо кислотаи сулфат омӯхтем. Дарвоқеъ, маълум шуд, ки эфирҳои симобдори (23, 24 ва 97-100), ки дар ҳалқаи ароматӣ ҷонишинҳои электрондиҳанда доранд, дар шароите, ки нитрозокетонҳои мувофиқ аз 2-нитрофенилсикло-пропанҳо ба вучуд меоянд, қодиранд дар зери таъсири кислотаи концентратшудаи сулфат аз нав ташкил шаванд.

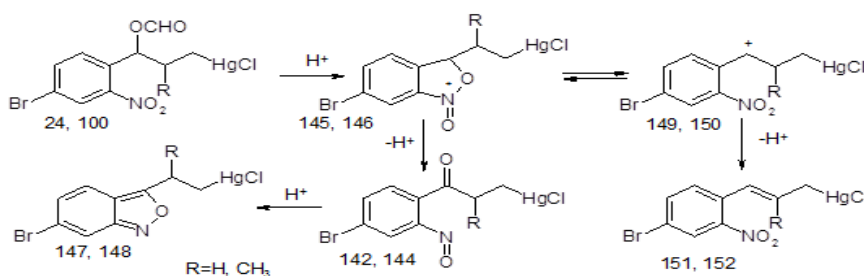


Дар муқоиса бо рафтори пайвастаҳои (97-99, 23), 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-

хлормеркурпропил формиатҳои (24 ва 100) дар шароити қабулшуда нитропропиофенонҳо (142, 144)- ро ба вучуд наоварданд.

Пайвастаҳо (24 ва 100) ҳатто дар +20°C бо кислотаи концентро-нидаи сулфат ба реаксия наарафт. Ҳангоми ҳарорат то +30+35°C баланд карда шуд, қисми зиёди пайвастаҳои ибтидоӣ ба зифт табдил ёфт ва пас аз бо оби ях коркарди омехтаи реаксионӣ бо баромади паст, бензиз-оксазолҳо (147, 148) ҳосил шуд, на нитропропиофенонҳо (142, 144).

Натиҷаи табдили ҳосилаҳои бромро (24 ва 100) дар муҳити кислотаи концентрониди сулфат шарҳ дода, мо майл дорем, ки дар ҳарорати нисбатан баланд (30-35°C) ионҳои сиклии мувофиқ ба вучуд меоянд (145, 146, диаграммаи реаксия нигаред), баръало кодиранд, ки аз як тараф, депротонида шуда, ба пайвастаҳои мувофиқи нитрозо табдил ёбанд (142, 144), ки дар натиҷа бенз[с]изоксазолҳо (147,148) ҳосил мешаванд ва аз тарафи дигар, ионҳои сохтори кушодро медиҳанд (навъи 149, 150), ки дар навбати худ прекурсорҳои 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропен-1 шуда метавонанд, ки дар шароити реаксия низ ноустувор мебошанд (151, 152).



Сабаби депротонидан ҳангоми гузариш аз ионҳои (145, 146) ба (142, 144) ва аз (149, 150) ба (151, 152) метавонад ё ҳарорати нисбатан баланд (30+ 35°C) ё мавҷудияти осори об бошад, ки ҳосиятҳои асосии онҳо дар ҳарорати нишондодашуда назар ба ҳарорати пасттар зоҳир мешавад.

Барои аслан, имкони иштироки обро дар раванди табдили ҳосилаҳои симборганикӣ (24, 100) истисно кардан мо реаксияи ин пайвастаҳоро дар муҳити олеум (6 моль %) анҷом додем. Маълум шуд, ки дар ин шароит ионҳои сиклии ҳосилшуда (145, 146) устувортар буда, дар натиҷаи бо оби ях кор кардани маҳлули ионҳо, онҳо бо баромади баланд ба β-хлормеркур-4-бром-2-нитропропиофенон (142, 144) мубаддал мешаванд. (ниг. ба ҷадвали 11).

Ҷадвали 11.

о-Нитропропиофенонҳо, ки дар натиҷаи табдилоти меркурсолвоаддуктҳои мувофиқ, ҳангоми изомеризатсияи о-нитрофенилсикло-пропанҳо дар муҳити кислотаи сулфат ба даст омадаанд

Пайвастаҳо и аввала, №	Шароити реаксия		Нитрозокетонҳо		
	T°C	Реагент	R	№	Бароиш %
97	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	H	152	35
97	-5-10	олеум			66
98	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	Изо-C ₃ H ₇	153	62
98	-5-10	олеум			84
99	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	трет-C ₄ H ₉	154	64
99	-5-10	олеум			88
100	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	Br	155	-
100	-5-10	олеум			76
23	-15-30	конц. H ₂ SO ₄	H	156	54
23	-5-10	олеум			76
24	-15-20	конц. H ₂ SO ₄	Br	157	-
24	-5-10	олеум			72

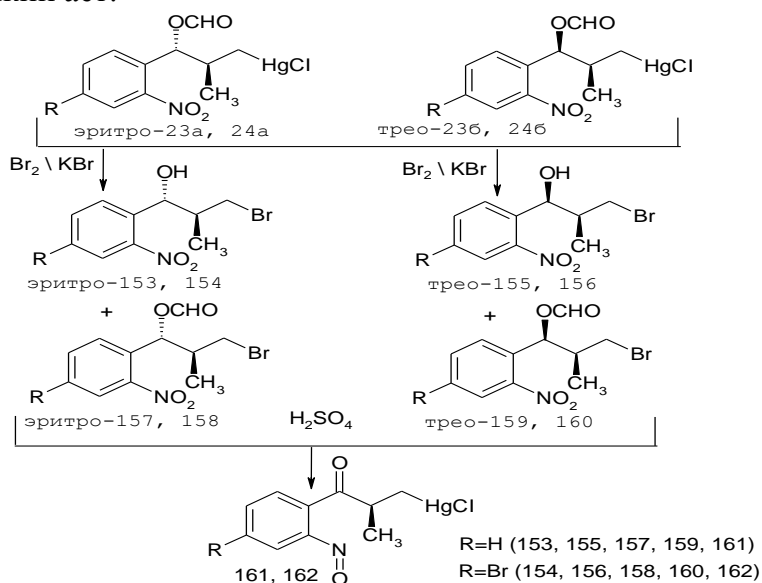
Маълумотҳои бадастомада нишон медиҳанд, ки таъсири электронии ҷонишинҳои дар мавқеи пара- нисбат ба радикали алкил ҷойгиршуда дар табдили о-нитроҳосилаҳо роли муҳим мебозанд (ниг. ба чадвали 11). Азбаски фаъолияти азнав ташкилдихии пайвастаҳо (23, 24 ва 97-100) вобаста ба табиати ҷонишинҳо ($\text{трет-С}_4\text{Н}_9 > \text{Br} > \text{H}$) ба таври назаррас фарқ мекунад, тамоми асосҳо вучуд доранд, ки таъсири ин ҷонишинҳо ба энергияи гетеролизи банди эфирии C-O, ки тавлиди иони карбенийи навъи бензил муайян мекунад калон аст.

Қобилияти баланди реаксионии ҳосилаи бром (100) қобили таваҷҷӯҳ аст: аз афташ, фаъолияти ин пайвастагӣ дар муқоиса бо аналоги ивазнашудааш (97) ба қобилияти ҷуфти ягонаи электронҳои тақсимнашудаи атоми бром барои иштирок дар устуворсозии иони инкишофёбандаи бензил вобаста аст.

Ҷолиб он аст, ки дар сурати аз нав ташкил кардани о-нитрофенилсиклопропанҳои пара-ҷонишин дошта дар зери таъсири кислотаи концентрониди сулфат ба о-нитропропиофенонҳои мувофиқ низ чунин қонуният мушоҳида мешавад.

Табдилоти катализӣ - кислотагии 3-бром-2-метил-1-(2-нитрофенил)-1-пропанолҳо ва эфирҳои онҳо ба 2-нитропропиофенонҳо

Ҳангоми таҳияи стратегияи синтези пайвастаҳои нави органикӣ дар асоси ин аддуктҳо, мо тахмин кардем, ки 3-бром-2-метил-1-(2-нитрофенил)пропанол, 3-бром-2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил) пропанолҳо (153-156) ва эфирҳои онҳоро (формиатҳо 157-160), ки ба осонӣ ва бо баромади баланд, ки дар натиҷаи реаксияи ҳалогендемеркуронидани изофаҳои меркурсолвоаддуктҳои (23а,б ва 24а,б) мувофиқ ба вучуд омадаанд, дар синтези β-галогеннитропропиофенонҳо (161, 162) истифода бурдан мумкин аст.



Дар ҳақиқат, мо тавонистем нишон диҳем, ки дар зери таъсири кислотаи сулфати 96% ё олеум аз 1-(2-нитрофенил)- ва 3-бром-2-метил-1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бром)пропанолҳо (153-156) ё эфирҳои онҳо (157-160) дар маҳлули ин кислотаи сулфат ионҳои сиклии мувофиқро ҳосил мекунад, ки ҳангоми коркарди минбаъда бо оби ях ба 2-нитропропиофенонҳои β-бромивазшуда мубаддал мешаванд (161, 162), ки баромади он ба шароити реакция вобаста аст.

Маълум шуд, ки дар вақти истифода бурдани олеум нитрозокетонҳо (161,162) нисбат ба кислотаи концентрониди сулфат бо баромади баланд ҳосил мешаванд (нигаред ба чадвали 12).

Дар ин ҷо, чунон ки дар мавриди табдили иловаҳои хлормеркурсолвоаддуктҳо ба о-нитрозоатсилбензолҳои β-меркуронидашудаи мувофиқ, мо тавонистем тасдиқ кунем, ки гурӯҳивазкунии формилгидроксипропанҳо (158-160) ё карбинолҳои

мувофиқи онҳо (153-156), дар шароити изомеризатсияи кислотагии о-нитрофенилсиклопропанҳо ба 1-(2-нитрофенил)-3-бром-1-нитрозопропиофенонҳо (161,162) тавассути марҳилаи ҳосилшавии ионҳои ҳалқагии N-оксобензизоксазолиниум сурат мегирад, ки ба таври эксперименталӣ исбот шудааст, ки нисбат ба кислотаи сулфати 96% , дар олеум устувортаранд.

Ҷадвали 12.

Шароити изомеризатсияи галогенҳосилаҳои (153-160) ба нитрозокетонҳо (161,162)

Пайвастаҳои аввала №	Шароити реаксия		Нитрозокетонҳо		
	T° C	Реагент	R	№	Бароиш %
<i>эритро</i> -153	-15-20	конс. H ₂ SO ₄	H	161	52
<i>эритро</i> -154	-15-20	конс. H ₂ SO ₄	H	161	58
<i>трео</i> -155	-5-10	олеум	H	161	80
<i>трео</i> -156	-5-10	олеум	H	161	85
<i>эритро</i> -157	-15-20	конс. H ₂ SO ₄	Br	162	34
<i>эритро</i> -158	-15-20	конс. H ₂ SO ₄	Br	162	42
<i>трео</i> -159	-5-20	олеум	Br	162	73
<i>трео</i> -160	-5-20	олеум	Br	162	65

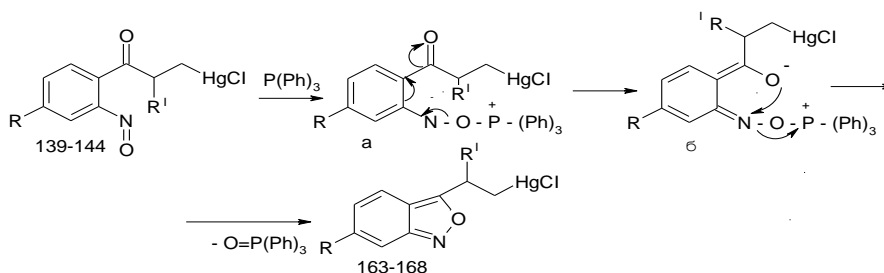
Ҳамин тариқ, он чизеро, ки бо реаксияҳои бевоситаи о-нитрофенилсиклопропанҳо бо кислотаи сулфат иҷро кардан мумкин нест, ба осонӣ бо роҳи зина ба зина - бо роҳи ҳосил кардани ҳосилаҳои симоб-органикии о-нитрофенилсиклопропанҳо перегурӯпировкаи онҳо ба нитрозоатсилбензолҳои мувофиқ ба даст овардан мумкин аст. Реаксияи ёфтшуда имкониятҳои синтези нитрозопайвастаҳои ароматиро, ки бо дигар воситаҳо ҳосил кардани онҳо хеле душвор аст, васеъ мекунад.

Истифодаи 2-нитрозопропиофенонҳо дар синтез 1,4-бензодиазепинонҳо-2.

Синтез дар асоси β-хлормеркур-2-нитрозопропиофенонҳо

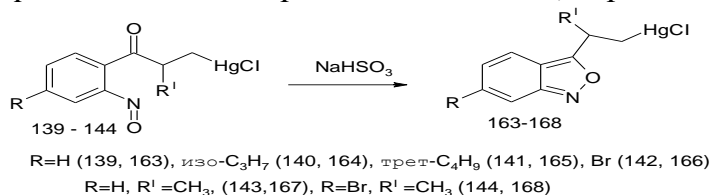
Маълум аст, ки о-нитрозоатсилбензолҳо аз таъсири реагентҳо ба монанди триэтилфосфин, трифенилфосфин ё бисулфити натрий ба осонӣ дезоксид шуда, маҳсулоти ҳам реаксияҳои байнимолекулявӣ ва ҳам дохилимолекулявӣ медиҳанд. Мо нишон додем, ки β-хлормеркур ҳосилаҳои 2-нитрозопропиофенонҳо метавонанд бо реагентҳои нишондодашуда ба реаксия раванд ва дар ҳама ҳолатҳо дар ҷараёни реаксия гурӯҳи хлормеркури тағир намеёбад.

Ҳамин тариқ, ҳангоми таъсири трифенилфосфин ба β-ҳосилаҳои о-нитрозопропиофенонҳо (139-144) дар бензол бо баромади баланд 3-(β-хлормеркурэтил)-бенз[с]изоксазолҳои мувофиқ (163-168) ҳосил мешаванд; дар ин ҳолат ҷонишинҳое, ки дар ҳалқаи ароматии субстрати ибтидоӣ ҷойгир шудаанд, амалан танҳо ба суръати реаксия таъсир мерасонанд (нитрозопропиофенонҳо бо ҷонишинҳои электронгиранда нисбат ба ҷонишинҳои электрондиҳанда хеле сусттар ба реаксия мераванд), на ба самти он



Дар реаксияи сиклизатсияи о-нитрозоатсилбензолҳо (139-144) бо роҳи барқароркунӣ аз таъсири трифенилфосфин, барқароркунанда атоми фосфор мебошад, ки электронҳои худро ба атоми оксигени гурӯҳи нитрозо медиҳад. Атом сулфур дар иони бисулфит низ метавонад чунин қобилияти барқароркунандагиро нишон диҳад.

Мо инчунин таъсири мутакобилаи ин агенти барқароркунандаро бо β -хлормеркурхосилаҳои о-нитропропиофенонҳо (139-144) низ омӯхтем ва нишон додем, ки онҳо ҳам ба бенз[с]изоксазолҳо (163-168) симобдорӣ мувофиқ таъдил меёбанд. Маълумот дар бораи бензизоксазолҳо, ки дар натиҷаи деоксидонии о-нитропропио-фенонҳои симобдор ба даст омадаанд, дар ҷадвал оварда шудаанд.



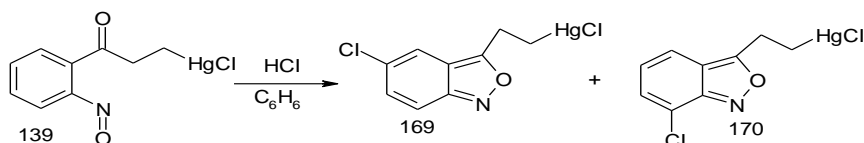
Ҷадвали 13.

Бенз[с]изоксазолҳо, ки дар натиҷаи деоксидонии о-нитропропио-фенонҳо ҳосил шудаанд

Нитрозокет онҳои аввала, №	R	R ¹	Бенз[с]изоксазол №	Вақти реаксия, с.	Бароиш %	
					P(C ₆ H ₅) ₃	NaHSO ₃
139	H	H	163	1	60	60,5
140	изо-C ₃ H ₇	H	164	1	67	73
141	трет-C ₄ H ₉	H	165	1	69	75
142	Br	H	166	6	62	59
143	H	CH ₃	167	24	54	51
144	Br	CH ₃	168	24	52	47

Қайд кардан зарур аст, ки сиклизатсия бо роҳи барқароркунӣ дар зери таъсири бисулфити натрий ҳатто бо баромади баланд мегузарад. Бо назардошти ин вазъият, инчунин арзиши пасти бисулфати натрий, мо метавонем ин усулро ҳамчун усули синтетикӣ барои синтези бенз[с] изоксазолҳо бо ҳосилаҳои хлормеркурии онҳо тавсия диҳем.

Баъдан нишон дода шуд, ки таъсири гази хлориди ҳидроген ё бромиди ҳидроген ба пайвастагии симоборганикӣ (139) дар бензол омехтаҳои бенз[с]изоксазолҳои 5- ва 7-галоген ивазшударо (169, 170) бо баромади баланд ҳосил мекунанд, дар ҳоле ки гурӯҳи хлормеркур дар маҳсулоти ниҳой нигоҳ дошта мешавад.

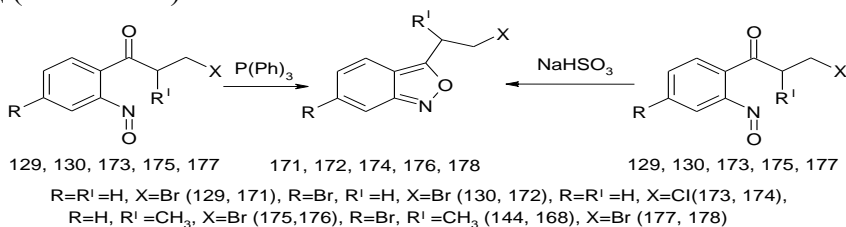


Ҳамин тариқ, сиклизатсияи β -хлормеркур-2-нитропропио-фенонҳо бо иштироки кислота метавонад ҳамчун як усули синтези бенз[с] изоксазолҳо, ки дар занҷири паҳлӯ функцияи органометаллӣ доранд, истифода шаванд.

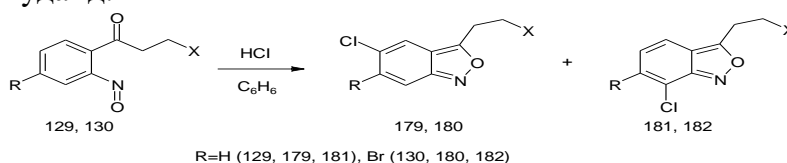
Синтези 3-(β -галогенэтил)- ва β -винилбенз[с]изоксазолҳо

Барои инкишоф додани қобилиятҳои синтетикӣ о-нитрозоатсил-бензолҳо, мо рафтори β -галоген-2-нитропропиофенонҳои ҳосилшударо дар шароити деоксидшавӣ бо трифенилфосфин ё бисулфити натрий омӯхтем.

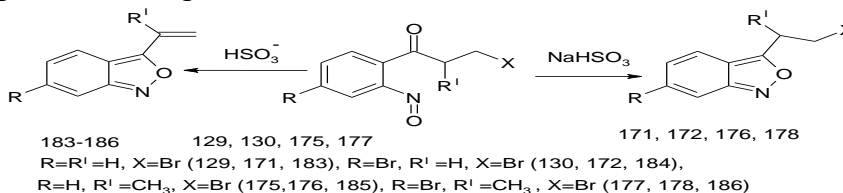
Деоксидонӣ дар ҳамон шароите анҷом дода шуд, ки барои ҳосилаҳои мувофиқи β -хлорсимобдор ва о-нитропропиофенонҳои ивазнашуда дар занҷири паҳлӯ истифода шуда буд ва инчунин боиси ҳосилшавии бенз[с]изоксазолҳо шудаанд (ниг. схема).



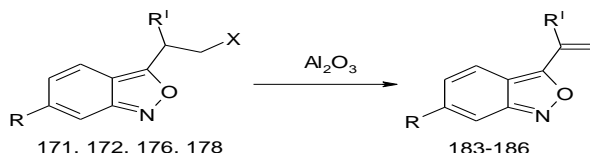
Ҳангоми таъсири газӣ хлориди ҳидроген ба β-бром-2-нитрозо-пропиофенонҳо (129, 130), ба монанди β-хлормеркур ҳосила (146) ва о-нитрозопропиофенонҳо, ки дар занҷири паҳлӯ ҷонишин надоранд, 5 ва 7 -ҳалогенҳосилаҳои изоксазолҳо (179-182) ҳосил шуданд.



Ҷолиб он аст, ки сиклизатсияи β-хлормеркурҳосилаҳои о-нитрозопропиофенонҳо (129, 130, 173, 175, 177) бо роҳи барқароркунӣ дар зерин таъсири бисулфити натрий бо баромади бештари моддаҳои мақсаднок нисбат ба о-нитрозопропиофенонҳо ҳолати β-галогендор (129-144) рух медиҳад. Эҳтимол дар зерин таъсири бисулфитион, ки метавонад ҳосияти асосиро зоҳир намояд, пайвастаҳои ибтидоӣ (129, 130, 173, 175, 177) ҳидрогенҳалогенро ҷудо карда, ба кетонҳои мувофиқи хеле ноустувори винилнитрозофенил (183-186) табдил ёбанд. Пайвастаҳои винилии ҳосил шуда дар муҳити реаксия полимер гашта сабаби пасти баромади маҳсулоти реаксия мегарданд.



Далели он, ки молекулаи ҳидрогенҳалогениро аз қисми β-ҳалогенэтили пайвастаҳои (171, 172, 176, 178) ба осонӣ хориҷ кардан мумкин аст, дар мисоли ҳосилшавии 3-винилбенз[с] изоксазолҳо (183-186) мушоҳида карда мешавад. Маълум шуд, ки ҳангоми кӯшиши тоза кардани β-ҳалогенэтилбенз[с]изоксазолҳо (171, 172, 176, 178) дар колонкаи хроматографӣ бо Al₂O₃ онҳо пурра ба 3-винилбенз[с] изоксазолҳо (183-186) табдил ёфтанд (Ҷадвали 14).



Ҷадвали 14.

Винилбенз[с]изоксазолҳо, ки ҳангоми дехидрогалогенонидани 3-(β-галоген-этил)бенз[с] изоксазолҳо дар иштироки оксиди алюминий ҳосил шуданд.

Бенз[с]изоксазолҳои аввала			Винилбенз[с]изоксазолҳо	
№	R	R ¹	№	Бароиш, %
171	H	H	183	98
172	Br	H	184	97
176	H	CH ₃	185	94
178	Br	CH ₃	186	86

Ҳамин тариқ дезоксидонии β-ҳосилаҳои о-нитрозопропиофенонҳо бо роҳи барқароркунӣ ва сиклизатсияи онҳо дар иштироки кислотаҳо усулҳои самараноки синтези бенз[с]изоксазолҳо мебошанд, ки ҳам ҳамчун объекти таҳқиқоти биологӣ ва ҳам ҳамчун ниммаҳсулот барои синтези маҳинӣ органикӣ аҳамияти калон доранд. Нуктаи муҳим дар ин маврид он аст, ки вобаста ба усули истифодашуда метавонанд ҳосилаҳои гуногуни бензо[с]изоксазолҳо синтез карда шаванд.

Винилбенз[с]изоксазолҳо дар синтези 1,2-бисгетеросиклициклобутанҳо

Ҷуноне, ки дар бахшҳои қаблӣ мо нишон додем солвоаддуктҳо, ки дар натиҷаи реаксияи Левина аз 2-нитрофенилсиклопропанҳо ба вучуд меоянд барои ба

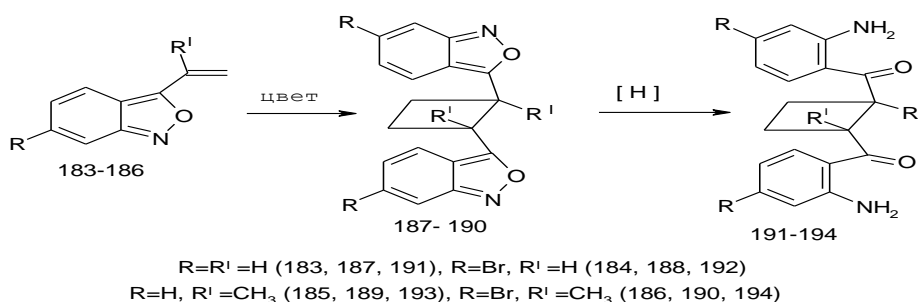
даст овардани пайвастаҳои мураккаби синфҳои гуногун бомуваффақият истифода бурдан мумкин аст. Аксарияти пайвастаҳои аз ин аддуктҳо гирифташуда бори аввал синтез карда шуданд ва дар онҳо якчанд гурӯҳҳои функционалӣ мавҷуд аст, онҳоро барои истифода дар синтези маҳини органикӣ умедбахш мегардонад.

Дар рафти омузиши имкониятҳои истифодаи синтетикӣ меркурсолво-аддуктҳо, мо фаҳмидем, ки ин пайвастаҳоро ба осони ба синфи каблан номаълуми 3-винилбенз[с]изоксазолҳо табдил додан мумкин аст. Аз рӯи сохтори винилбенз[с]изоксазолҳо, метавон гуфт, ки пайвастаҳои ин синф метавонанд синтонҳои хеле умедбахш гарданд.

Барои тасдиқи ин, мо рафтори як қатор 3-винилбенз[с] изоксазол-ҳоро дар шароити циклопайвастшавии фотохимиявӣ [2+2] омӯхтем.

Маълумоти мавҷуда дар бораи реаксияҳои [2+2] циклопайваст-шавии моноҳосилаҳои этилен нишон медиҳанд, ки барои амали шудани онҳо шароити нисбатан саҳт лозим мешавад, масалан, то ҳарорати 150-200°C гарм кардани субстрати ибтидоӣ ва ҳатто дар фишори баланд, ё нурафшонии дарозмуддат бо нури ультрабунафш.

Оид ба 3-винилбенз[с]изоксазолҳо, ба таври илова метавон қайд кард, ки системаи гетеросиклии ин синфи пайвастаҳо ба навъи пайвастаҳои арматие тааллуқ дорад, ки хосияти ароматии онҳо нисбат ба системаҳои ароматии классикӣ камтар мушоҳида мешавад. Ин аз он шаҳодат медиҳад, ки бензо[с]изоксазолҳо метавонанд ҳам ба реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий ва ҳам ба синтези диенӣ дохил шаванд. Дар робита ба ин, барои пайвастаҳо (183-186) равандҳои рақобатпазири циклопайвастшавӣ боркунӣ рух медиҳанд интизор шудан мумкин аст.



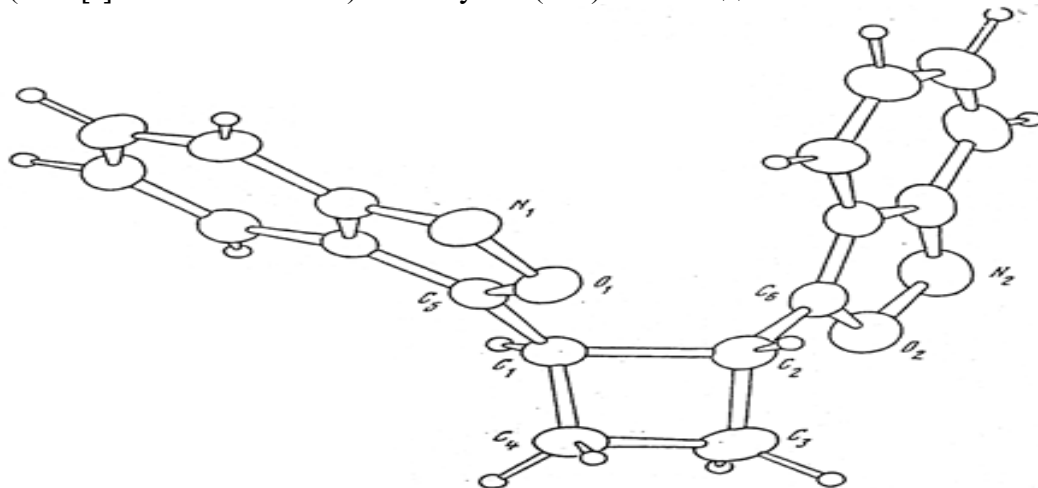
Аммо маълум шуд, ки аввалан, 3-винилбенз[с]изоксазолҳо (183-186) хеле осон ба реаксияи [2+2] циклопайвастшавӣ дохил мешаванд (реаксия дар нури пароканда, ҳарорати 20°C, бе халқунанда мегузарад, ба чадвали 15 нигаред) ва дуҷум, реаксияи субстратҳои ибтидоӣ ба таври химо-, регио- ва стереоселективӣ мегузарад - мувофиқи нишондоди спектри РМЯ танҳо циклобутанҳои транс 1,2-диивазшуда (187-190) ҳосил мешаванд.

Барои он ки оиди сохти геометрии циклобутанҳои ҳосилшуда ҷавоби якхела дода шавад, таҳқиқи рентгении дифраксионии яке аз маҳсулоти реаксия, яъне 1,2-бисхетеросиклилциклобутан (187) гузаронида шуд.

Кристаллҳои пайвастаги (187) барои дифраксияи рентгенӣ бо роҳи кристаллизатсияи дубора аз омехтаи эфир- эфири петроли (1:10) АСР дар системаи дифрактометрии автоматикунонидашудаи "Enraf - Nonius CAD4 - LSI 11/02 - PDP11/23" гирифтаанд. Кристаллҳои шаффофи беранг (196) (х.гуд. =71°C) моноклиникӣ: $C_{18}H_{14}N_2O_2$, $M=290,32$; $a=23,408(5)$, $b=5,885(3)$, $c=23,496(6)$ Å, $\beta=116,33(2)^\circ$, $V=2901(3)$ Å³, $Z=8$, ҳисоб = 1,329 г/см³, μ (MoK α) = 0,82 см⁻¹, фосила гр. R2₁/c.

Сохтори пайвастаги (196) бо усулҳои мустаким таҳлил карда шуда, бо усули пурраи матритсаҳои хурдтарин дар наздикшавии анизотропӣ (изотропӣ барои атомҳои Н) ба $R=0,039$ бо истифода аз 3000 инъикоси мустақили мушоҳидашуда аз $1 > 2\delta(1)$ такмил дода шуд.

Сохтори кристалии пайвастаи (187) дорои ду молекулаи якхелаи симметрии мустакил бо конформатсияҳои якхела мебошад. Сохтори яке аз онҳо дар расми 4 нишон дода шудааст. Чунон ки аз расм дида мешавад, молекулаи циклобутани таҳқиқшуда (187) дар атомҳои C¹ ва C² нисбат ба ҳамвории мобайнии ҳалқаи циклобутан ҷонишинҳои арили транс-ҷойгиршуда дорад. Ҳамин тариқ, ба таври равшан муайян карда шуд, ки циклобутан тавассути реаксияи [2+2] циклопайвастшавии 3-винилбенз[с]изоксазол ҳосил шудааст, транс-изомери 1,2-бис(бенз[с]-изоксазол-3-ил)циклобутан (187) мебошад.



Расми 4. Сохтори молекулаи пайвастаги (187) аз рӯи маълумоти дифраксияи рентгенӣ; атомҳои ғайриҳидроген ҳамчун эллипсоидҳои эҳтимолии ларзишҳои гармӣ (30%) тасвир шудаанд

Дарозии интиҳобшудаи бандҳои валентӣ, кунҷҳои валенти ва паҳлугӣ дар молекулаи (187) дар ҷадвали 17 оварда шудаанд. Ҳалқаи циклобутани молекула (187) ҳамвор нест ва ба таври диагональ (C₁-C₃) ё (C₂-C₄) ба ҳисоби миёна 31,8° хам шудааст. Ҷонишинҳои бенз[с]изоксазол дар молекула (187) барои атомҳои ғайриҳидроген бо дақиқии +0,013(2) Å хамворанд. Кунҷи байни ҳамворихои ду ҷонишини арилӣ дар молекула (187) 76,0° аст. Маълумот аз таҳлили рентгени дифраксионии пайвастаи (187) ба мо имкон медиҳад, ки бо эҳтимолияти зиёд бигӯем, ки ҳамаи бензо[с]изоксазолциклобутанҳо (187-190), ки мо ба даст овардаем, сохтори транс-1,2-диарилциклобутанҳоро доранд.

Ҳамин тариқ, банди дучанда дар 3-винилбенз[с]изоксазолҳо нисбат ба банди дучанда дар стирол ё акрилонитрил ба [2+2] реаксияи циклопайвастшавӣ осонтар дохил мешавад.

Ҷадвали 15.

Дарозии интиҳобшудаи бандҳои валентӣ d (Å) кунҷҳои (дараҷаҳо) валентӣ φ ва гардишӣ τ дар молекулаи (196)

Бандҳо	d	Кунҷ	φ	Кунҷ	τ
C ₁ -C ₂	1,562(3)	C ₂ C ₁ C ₄	86,9(1)	C ₄ C ₁ C ₂ C ₃	22,1
C ₁ -C ₄	1,556(3)	C ₁ C ₂ C ₃	87,6(2)	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	-22,4
C ₂ -C ₃	1,536 (3)	C ₂ C ₃ C ₄	88,7(2)	C ₂ C ₃ C ₄ C ₁	22,6
C ₃ -C ₄	1,530(3)	C ₁ C ₄ C ₃	88,0 (2)	C ₃ C ₄ C ₁ C ₂	-22,2
C ₁ -C ₅	1,474(3)	C ₂ C ₁ C ₃	118,6 (2)	C ₅ C ₁ C ₂ C ₆	-88,8
C ₂ -C ₆	1,462(3)	C ₄ C ₁ C ₅	120,3(2)	C ₁ C ₁ C ₂ C ₃	161,4
		C ₁ C ₂ C ₆	118,6(2)	C ₁ C ₅ C ₁ C ₂	-42,8
		C ₃ C ₂ C ₆	122,4(2)	C ₂ C ₆ C ₂ C ₁	-100,9

Шарҳ. Бузургҳои d, φ ва τ тавассути ба ҳисоби миёнаи зиёда аз ду молекулаи мустакили кристаллографӣ ба даст оварда шуданд.

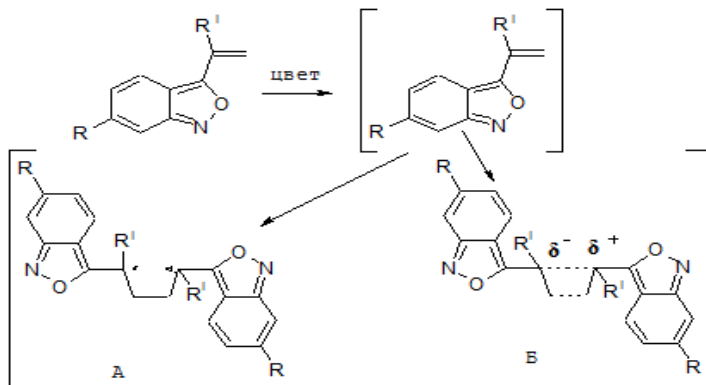
Барои шарҳ додани димеризатсияи осон ва ҳайратангези 3-винилбенз[с]изоксазолҳо ба циклобутанҳои мувофиқ, бешубҳа, ханӯз маълумоти

кофии таҷрибавӣ вучуд надорад, бинобар ин танҳо омӯзиши васеъ ва системавии ин реаксия ҷавоби равшан медиҳад.

Бо вучуди ин, бо эҳтимолияти баланди мо метавонем бигӯем, ки раванд на бо роҳи ионӣ, балки бо радикалӣ пеш меравад. Ғайр аз он, ҳисобҳои мавҷудаи [2+2] циклопайвастшавии олефинҳои ғайрисимметрии афзалияти энергетикӣ ҳолатҳои гузариши ғайрисимметрии бо дараҷаҳои гуногуни пайвандҳои кимиёвӣ ташаккулёфта пешгӯӣ мекунанд. Барои тавзеҳ додани ҳосилшавии региоселективии циклбобутанҳо (187-189) имконпазир аст, ки пайдоиши мобайнии бирадикалии А ё ҳолати гузариши «бирадикалмонанди В-ро ҳангоми [2+2]-циклопайвастшавӣ пешгӯӣ кард.

Дар ин ҳолат, стереоселективии баланди [2+2]-циклопайвастшавӣ дар силсилаи 3-винилбензолҳо бо изоксазолҳо метавонад аз таъсири мутақобилаи дуумдараҷае, ки дар миёнаравҳои навъи А ё Б рух медиҳанд, вобаста бошад. Имконияти танзими стереонатиҷаи [2+2] реаксияҳои циклопайвастшавӣ дар зери таъсири мутақобилаи дуумдараҷа қаблан дар адабиёт нишон дода шудааст.

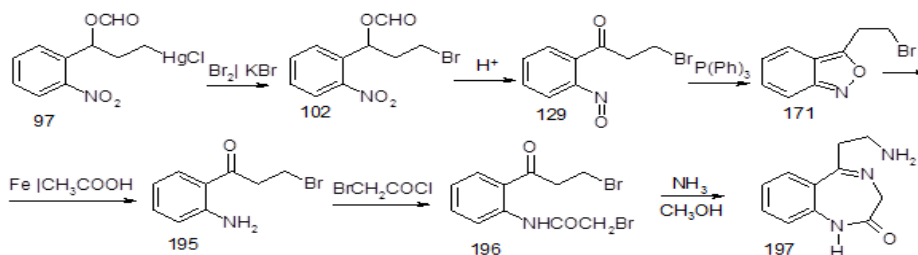
Натиҷаҳои ин қисми таҳқиқот нишон медиҳанд, ки симоб-солвоаддуктҳои 2-нитрофенилциклопропанҳо, ки бо ёрии реаксияи Левина бо осонӣ ба даст оварда мешаванд, барои ҳосил кардани арил- ва гетарисиклобутанҳо, ки хеле душвор ёфтани, хосиятҳои химиявӣ биологӣ онҳо бешубҳа, мароки калон пайдо карда метавонад.



Синтези 1,4-бенздиазепин-2-онҳо дар асоси 1,2-бишетероциклициклобутанҳо

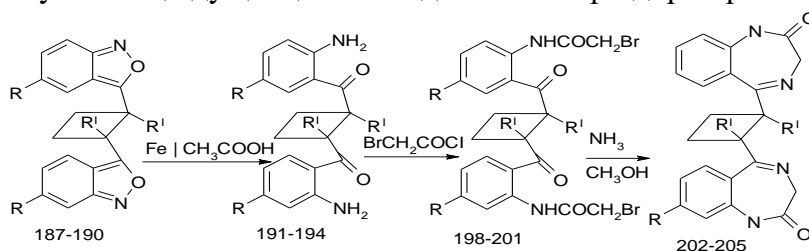
Дар охири солҳои 50-ум аввалин намоёндоғони синфи нави гетеросиклҳо -1,4-бенз[с]диазепинонҳо ба даст оварда шуданд, ки бо фаъолияти баланди биологӣ фавран диққати муҳаққиқонро ба худ ҷалб карданд. Дар байни пайваستاҳои ин синф моддаҳои ёфт шуданд, ки дар амалияи тиб ҳамчун гипноз ё транквилизатори системаи марказии асаб ва доруҳои зидди эпилепсия истифода мешуданд.

Дар ин бахш, мо маҳз чунин тарзи синтези ҳосилаҳои нави 1,4-бенздиазепин-2-онҳо баррасӣ мекунем. Маълум аст, ки барои синтези 1,4-бенздиазепинонҳо ҳамчун пайваستاҳои ибтидоӣ о-аминоатсилбензолҳо васеъ истифода мешаванд, ки аз онҳо диазепинони мувофиқ дар ду зина ба даст оварда мешаванд. Бо роҳи барқарор кардани нитрозоатсилбензолҳои нишон дода шуда мо аминокетонҳои мувофиқро синтез кардем ва аз якеи онҳо 1,4-бенздиазепинон (197), ки. схемаи умумии синтези он дар зер оварда шудааст.



Бояд гуфт, ки мавҷудияти атоми галоген дар занҷири паҳлӯии о-аминопропиофенон (195) равандро душвор мегардонад: якум, ин атом ба гурӯҳи аминокислотаҳо иваз мешавад (ниг. пайвастаи 197), дуюм, микдори зиёди пайвастаҳои ҳосил мешаванд, ки ҳангоми ҷудо кардан ба осонӣ тақдир меёбанд. Бо вучуди ин, ҳеҷ гуна асос барои хорич кардани β-галоген-2-аминопропиофенон (195) аз арсенали субстратҳои ибтидоӣ барои истехсоли бензодиазепинҳо вучуд надорад. Аён аст, ки бо иваз кардани атоми галоген дар мавқеи β-и аминокетонҳо бо атомҳои камтар ғаёл, дар шароити ҳосил кардани бензодиазепинон равандҳои иловагиро пешгирӣ кардан мумкин аст.

Баръакси аминапропиофенонҳои β-галогенҳосила дошта, амина-кетонҳои (198-201), ки аз бис-бенз/с/изоксазол-3-илсиклобутан (187-190) ҳосил шудаанд, ба осонӣ ба бис-1,4 (бенздиазепин-2-он-) -5-илсикло-бутанҳои (202-205) мубаддал мешаванд. Ин бо яке аз аввалин намоёндогони синфи 1,4-бенздиазепинҳо мебошад, ки молекулаи онҳо ду ҳалқаи бензодиазепинонро дар бар мегирад.



Соҳти 1,4-бенздиазепинонҳо (202-205)-ро бо усулҳои таҳқиқоти физикӣ ва химиявӣ ва таҳлили анализи элементарӣ тасдиқ карда шуд (ниг. қисми таҷрибавӣ).

Ҳамин тариқ, мисолҳои овардашуда нисбати синтези 1,4-бенздиазепинонҳо нишон медиҳанд, ки меркурсолвоаддуктҳо, ки тавассути реаксияи Левина аз орто-нитрофенилциклопропанҳои мувофиқ ба осонӣ ба даст оварда шудаанд, дар синтези 1,4-бенздиазепинонҳо-2-и қаблан номаълум, бомуваффақият истифода бурдан мумкин аст. ки онҳоро бо роҳҳои дигар ҳосил кардан хело мушкил мебошад.

ХУЛОСАҶО

1. Шароитҳои нави меркуронидани арилсиклопропанҳо, ки дар ҳалқаи ароматияшон ҷонишинҳои электронқабулкунанда доранд, пешниҳод карда шудааст. Муайян карда шуд, ки қобилияти реаксионии арилсиклопропанҳои гайрифайлолро бо роҳи баланд бардоштани ғаёлияти электрофилии намаки симоб ё бо роҳи истифода бурдани ҳалқунандаи қобилияти нуклеофилии сусти дошта зиёд кардан мумкин аст. Дар ин асос доираи васеи спиртҳои симборганикӣ ва эфирҳои онҳо бо ҷонишинҳои гуногуни функционалӣ ҳосил карда шудаанд [1-М, 2-М, 3-М, 4-М, 5-М, 9-М].

2. Ҳангоми меркуронидани 1,2-дихосилаҳои фенилсиклопропанҳо ба таври гайриҷашмдошт устувори баланди сис-1-алкил-2-фенилсиклопропанҳо ба таъсири агенти меркуронанда нишон дода шуд. Дар баробари ин, бар хилофи далели ба таври васеъ маълум, ки қобилияти баланди реаксионӣ долштани сис-изомерҳои сиклопропан дар реаксияҳои пайвастшавии электрофилӣ, муайян карда шудааст, ки сис-1-алкил-2-арилсиклопропанҳо нисбат ба транс-изомерҳо хеле сусти ба реаксия мераванд. Тафовут дар суръати реаксияи сис- ва транс-1-арил-2-алкилсиклопропанҳо ҷунон қалон аст, ки онро метавон барои ҷудо кардани намунаҳои алоҳидаи сис-1,2-дихосилаҳои сиклопропанҳо истифода бурд, ки синтези онҳо бо дигар роҳ хеле душвор аст [6-М, 7-М].

3. Механизми меркуронидани 1-алкил-2-арилсиклопропанҳо омӯхта шуда, муқарар карда шуд, ки натиҷаи стереохимиявии тақдирли 1,2-дихосилаҳои сиклопропанҳо, ки яке аз ҷонишинҳои арил мебошад, барои муайян кардани соҳтори интермедиат, ки дар навбати худ ба табиати ҳалқунанда ва таъсири ҷонишинҳои ҳам дар ҳалқаи ароматӣ ва ҳам дар ҳалқаи сиклопропан воқеъгардида вобаста аст [7-М, 16-М].

4. Ҳангоми омӯхтани меркуронидани бензилсиклопропанҳо бо атсетати симоб дар муҳити кислотаи мурча маълум шуд, ки реаксия региоселективӣ буда, бо маҳсулнокии баланд пайвастаҳои симоб-органикӣ ҳосил мекунад. Нишон дода шудааст, ки бензилсикло-пропанҳо бо атсетати симоб назар ба гомологҳои худ фенилсикло-пропанҳо зудтар ба реаксия мераванд, ки ин бо вайрон шудани алоқамандии байни ҳалқаи ароматӣ ва ҳалқаи сиклопропан вобаста мебошад. Дар ин шароит меркуронидани 2,2-дихлор-1-бензилсикло-пропан ба ҷойивазкунии электрофилӣ дар пара- ҳолати ҳалқаи ароматӣ оварда мерасонад [10-М, 11-М, 12-М].

5. Дар силсилаи хлормеркурпропанолҳои орто-нитро- ивазшуда ва формиатҳои онҳо реаксияи нав кушода шуд - табидаи як марҳилаи охирин ба (орто-нитрозопропиофенонҳои 3-меркурдошта, ки намояндагони синфи қаблан номаълуми нитрозоатсилбензолҳои металлонидашуда мебошанд. Омӯзиши механизми ин реаксия нишон дод, ки он дар марҳилаи пайдоиши ионҳои бензизоксаолиний ба амал меояд, ки сохтори ин ионҳо бо ёрии РМЯ омӯхта шудааст. Нишон дода шудааст, ки бо мурури вақт ионҳои бензизоксазолиний дар шароити қабулшуда ба ионҳои беметаллии 3-этилбензизоксазолиний ва 3-метилбензизоксазолиний табдил меёбанд. Исбот шудааст, ки дар ҳосилшавии ионҳои сиклии ғайриметаллӣ меркурҳосилаҳои навъи аллилӣ, ки аз ионҳои сиклии симобдор ба вучуд меоянд, масъуланд. [5-М]

6. Тағйироти кислотагӣ-каталитикии аддукҳои меркуронии 1-алкил-2-арилсиклопропанҳо, ки дар орто ҳолаташон нитрогуруҳ доранд, омӯхта шудааст. Ионҳои гетеросиклии устувори N-оксо-2,1-бензоксазолиний ва N-оксо-3,4-дигидро-2,1-бензоксазолиний дар натиҷаи боҳайтаҷиркунии дохилимолекулавии карбокатионҳо, ки аз солвоаддуктҳои дорой орто-нитрофенил ба вучуд меоянд, ба даст оварда шудаанд. Натиҷаҳои бадастомада нишон медиҳанд, ки аввал ташаккули ионҳои сиклии металлӣ аз 1-(2-нитроарил)-2-метил-3-хлормеркур-1-формилгидроксипропанҳо бо таъсири кислотаҳои қавӣ хусусияти умумӣ дорад ва дуҷум- дар ҳама ҳолатҳо равандҳои протодемеркуронӣ ва ҳамзамон ташаккули ионҳои ҳалқагии ғайриметаллӣ амалӣ мешаванд, ки дараҷаи ташаккули онҳо аз табиати ҷонишинҳои дар ҳалқаи ароматӣ, ки нисбати занҷири алкилии субстратҳои ибтидоӣ дар параҳолат ҷойдошта вобаста аст. Ин нишон медиҳад, ки протодемеркуронӣ на тавассути реаксияи бевоситаи ионҳои сиклии металлӣ бо кислота, балки дар марҳилаи қаблии табдилёбӣ сурат мегирад [6-М].

7. Муайян карда шудааст, ки формиати 1-(2-нитробензил)-3-хлормеркур-пропил, аддукти атсетати симоб ва пара-нитробензил-сиклопропан, дар кислотаи фторсулфонат интермедиати сиклиро ҳосил мекунад, ки бо осони демеркуронида мешавад. Аз ин сабаб, дар натиҷаи реаксияи аддукт бо кислотаҳо ба вучуд омадани иони бесимоба 2,1-бензоксазолиний, ки баъдан ба ионҳои бензизоксазолиний изомеризатсия мешавад мушоҳида карда мешавад [9-М, 13-М].

8. Меркурсолвоаддуктҳои 2-нитробензил-, 2-нитро-4,5-(этилендиокси)-бензил- ва 4,5-диметокси-2-нитробензилсиклопропан ҳосил карда шудаанд. Ҳангоми таъсири мутақобилаи ин аддуктҳо бо кислотаҳои сулфат, фтор ё хлорсулфонат ионҳои 3-([4-хлормеркур]этил ҳосилаҳои 3,4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазолиний ҳосил мешаванд, ки устувори онҳо аз табиати ҷонишинҳои дар ҳалқаи бензол буда вобаста мебошанд. Ионҳои ноустувори металлонидашудаи 3,4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазолиний, ки аллақай дар кислотаҳо мавҷуданд, протодемеркуронида шуда ба ионҳои 3,4-дигидро-N-оксо-3-этил-2,1-бензоксазолиний табдил меёбанд. Аналогҳои устувори ионҳои металлонидашуда дар кислотаҳо дар тӯли 48-72 соат вучуд доранд. Ҳидролизи ионҳои устувори металлонидашудаи N-оксо-2,1-бензоксазолиний танҳо ба 1-арил-4-хлормеркурбутан-2-олҳо оварда мерасонад [15-М, 19-М, 21-М, 23-М].

9. Нишон дода шудааст, ки аз маҳсули солвомеркуронидани арилсиклопропанҳо бо реаксияи галогендемеркуратсия ҳосилаҳои мувофиқи арилонидашудаи 3-бромпропанолҳоро гирифтани мумкин аст. Трансформатсияи хлормеркурформилгидроксипропанҳо ҷолиби диққат аст, зеро аз онҳо 3-

галогенпропанолҳои арилонидашударо синтез кардан мумкин аст, ки онҳоро бо роҳи оксимеркуронидани арилсиклопропанҳои мувофиқ ва пас аз галогендемеркуронидани аддуктҳои дахлдор ба даст овардан мумкин нест. Ҳосилаҳои хлоромеркур, ки ҳангоми меркуронидани арилсиклопропанҳо бо осонӣ ҳосил мешаванд, метавонанд дар синтези органикӣ барои ба даст овардани пайвастаҳои истифода шаванд, ки бо усулҳои дигар синтез кардан хеле душвор аст. Реаксияи ёфтшуда имкон медиҳад, ки хлоромеркурпропанолҳои ба даст оварда шаванд, ки онҳоро бо роҳи гидроксимеркуратсияи мустақими арилсиклопропанҳои, ки дар таркиби ҳалқаи ароматӣ ҷонишинҳои электронқабулкунанда доранд, синтез кардан ғайри имкон аст [17-М, 18-М].

10. Муайян карда шуд, ки ҳангоми таъсири мутақобилаи 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолҳо ва эфирҳои онҳо бо HFSO_3 дар марҳилаи идорашавандаи кинетикӣ фторсулфонатҳои N-оксо-3-(β-бромметил)-бенз[2,1]изоксазолиниум ва N-оксо-6-бром-3-(β-бромэтил)-бенз[2,1]изоксазолиниум мутаносибан ба миқдори бештар ҳосил мешаванд. Азбаски ин ионҳо дар HFSO_3 дар ҳарорати 200°C нигоҳ дошта мешаванд, тағироти аниотропии онҳо мушоҳида карда мешавад ва дар натиҷа фторсулфонатҳои сиклии 3,4-дихидро-N-оксо-3-бромметил-[2,1]-бензоксазиний, 3,4-дихидро-N-оксо-4-бром-3-метил-[2,1]-бензоксазиний ва N-оксо-5-бром-[2,1]бензоксазепиний ҳосил мешаванд. Табдили пурраи аниотропии фторсулфонатҳо дар давоми 84 соат аз ҳалқаи ҳалшавии 1-(2-нитрофенил)- ва 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромопропанолҳо ё эфирҳои онҳо дар кислотаи фторсулфонат ба амал меояд [20-М].

11. Муайян карда шудааст, ки дар натиҷаи таъсири трифенилфосфин бо β ҳосилаҳои о-нитрозопропиофенон дар бензол 3-(β-хлоромеркурэтил)-бенз[с]изоксазолҳои мувофиқ ҳосил мешаванд; дар ин ҳолат ҷонишинҳое, ки дар ҳалқаи ароматии субстрати аввал ҷойгир шудаанд, амалан танҳо ба суръати реаксия таъсир мерасонанд (нитрозопропиофенонҳо бо ҷонишинҳои электронакцепторӣ нисбат ба электронодонорҳо хеле сусттар ба реаксия мераванд), на ба самти он. Ҳамин тариқ, сиклизатсияи β-хлоромеркур-2-нитрозопропиофенонҳо бо катализи кислотагӣ метавонад ҳамчун як усули синтези полиҳосилаҳои бенз[с]изоксазолҳо, ки дар занҷири паҳлӯ функсияи органометаллӣ доранд хидмат кунанд [2-М, 3-М].

12. Барои инкишоф додани қобилиятҳои синтетикӣ о-нитрозоатсилбензолҳо рафтори β-галоген-2-нитрозопропиофенонҳо дар шароити деоксидонидан бо трифенилфосфин ё бисулфити натрий омехта шуд. Дар натиҷа, 3-(β-галогенэтил)бенз[с]изоксазолҳои мувофиқ ба даст оварда шуданд. Охириҳо ба осонӣ ҳалидҳои гидрогенро ҷудо мекунанд ва ба 3-винилбенз[с]изоксазолҳои хеле лабилӣ табдил меёбанд, ки ҳамчун ниммаҳсулот дар синтези маҳинӣ органикӣ тавачҷӯх доранд. [3-М]

13. Муайян карда шуд, ки реаксияи [2+2]сиклопайвастшавӣ, ки дар қатори 3-винилбенз[с]изоксазолҳо бо осонӣ ба амал меояд: димеризат-сияи 3-винилбенз[с]изоксазолҳо химо-, регио- ва стереоселективӣ, дар нури рӯшноӣ, бе ҳалқунанда, дар 200°C ба амал меояд ва бо ҳосилшавии ҳосилаҳои сиклобутанҳои транс-1,2-диивазшуда ба охир мерасад [14-М, 30-М].

14. Истифодаи амалии баъзе маҳсулоти оксимеркуронии ҳосилаҳои арилсиклопропанҳо омехта шуда, нишон дода шудааст, ки онҳо метавонанд дар синтези моддаҳои органикӣ синфҳои гуногун, аз ҷумла арилпропанолҳои функционалониди, арилбутанолҳо ва эфирҳои содда ва эфирҳои мураккаби онҳо, β-галоген- ва β-хлоромеркур-2-нитрозопропио-фенонҳо, 3-(β-галогенэтил)- ва 3-(β-хлоромеркурэтил)-бенз[с]изоксазолҳо, 3-винилбенз[с]изоксазолҳо, β-галоген- 2-аминопропиофенонҳо, 1,2-бис-(бенз[с]изоксазол-3-ил)сиклобутанҳо, 1,2-бис(1,4-бензодиазепин-2-он-5-ил)сиклобутанҳо, 1,2-бис (2-аминобензоил)сиклобутанҳо истифода шаванд. Аксарияти мутлақи пайвастаҳои ҳосил карда шуда қаблан дар

адабиёт тавсиф нашудаанд ва аз ин рӯ дар байни онҳо метавонанд моддаҳои дорой хосиятҳои биоактивӣ ва барои хоҷагии халқ муфид бошанд [3-М, 6-М, 13-М, 14. -М, 17-М, 20-М].

Тавсия оид ба истифодаи амалии натиҷаҳо

1. Константаҳои физикӣ-химиявӣ моддаҳои синтезшуда маводи маълумотӣ буда, барои мутахассисоне, ки бо синтези пайвастаҳои органикӣ машғуланд, дар раванди таълим ҳангоми омӯзиши химияи органикӣ, стереохимия, пайвастаҳои гетеросиклӣ ва пайвастаҳои оксигендор, инчунин донишҷӯён ва аспирантон натиҷаҳои ин корро истифода бурда метавонанд;.

2. Роҳҳои истифодаи амалии натиҷаҳои бадастомада:

- дар синтези пайвастаҳои душворсинтезшавандаи полифункционалии металлорганикӣ;
- имкониятҳои функционализатсияи аддуктҳои реаксияи меркуриронидани арилциклопропанҳо ва истифодаи онҳо дар синтези органикӣ омукта шуданд;
- табилооти анионотропии 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолҳо ва эфирҳои онҳо дар муҳити кислотаи фторсулфонӣ ёфта шуд;
- истифодаи 2-нитрозопропиофенонҳо дар синтези 1,4-бенздиазепинонҳо-2
- сохтори ионҳои сиклии 2,1-бензизоксазолин ва 2,1-бензоксазин, ки аз солвоаддуктҳои ортонитрофенилциклопропан дар маҳлулҳои кислотаҳои протонии қавӣ ба вучуд меоянд, мунтазам омукта шуда, меъёрҳои ЯМР барои ба ин ё он намуд ионҳо таълуқ доштани онҳо муайян карда шуданд.
- натиҷаҳои стереохимиявӣ, ки аз таъсири мутақобилаи ортонитрофенилциклопропанҳо бо атсетати симоб дар кислотаи мурча ба даст омадаанд, ҳангоми омӯзиши курсҳои махсус дар раванди таълим чори кардан мумкин аст.

МАЗМУНУ МУҲТАВОИ АСОСИИ ДИССЕРТАТСИЯ ДАР МАВОДИ ИНТИШОРИИ ЗЕРИНИ МУАЛЛИФ ДАРҶ ШУДААҶ

Мақолаҳои илмие, ки дар маҷаллаҳои тақризшавандаи тавсиянамудаи Комиссияи олии аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ҷоп шудаанд.

[1-М]. Гулов, Т.Ё. Стереохимия раскрывания циклопропаного кольца солями ртути в 1-алкил-2-арилциклопропанах /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Вестник педагогического университета –Душанбе 1995, №3-4. -С. 18-23

[2-М]. Гулов, Т.Ё. β-замещение орто-нитрозопропиофеноны в синтезе бенз[с]изоксазолов. / С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Ю. Эшназаров, Т.Ё. Гулов //Доклады академии наук Республики Таджикистан. -Душанбе 1995. Том XXXVIII, №3, -С. 25-30

[3-М]. Гулов, Т.Ё. Необычно лёгкая реакции дегидрогалогенирования 3-(β-галоген этил)бенз[с] изоксазолов / С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Т.Ё. Гулов // Доклады академии наук Республики Таджикистан. –Душанбе 1997, -Том XL, №11-12. -С. 32-35

[4-М]. Гулов, Т.Ё. Циклические ионы из 1-(2-нитрофенил)-2-метил-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета -Душанбе 1998, №3. -С. 96-102

[5-М]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 1-(2 Нитрофенил)-2-Метилциклопропанов /Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов // Вестник педагогического университета – Душанбе 2000, №3. -С. 33-38

[6-М]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 1-метил -2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов / С.Г. Бандаев, Т. Ё. Гулов //Доклады академии наук Республики Таджикистан. –Душанбе 2001. -Том XLIV, № 11-12. -С.50-58

[7-М]. Гулов, Т.Ё. Механизм и стереохимия раскрывания циклопропаного кольца при меркурирования арилциклопропанов /С.Бандаев, Т.Гулов // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни –Душанбе 2010, №2/36. - С. 52-62

[8-М]. Гулов, Т.Ё. Превращения 2,2-дигалоген-1-бензилциклопропанов под действием меркурацетата / Т. Гулов, А. Баркан, С. Мочалов, С. Бандаев // Вестник

- педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни – Душанбе 2011, № 2.- С.36-42
- [9-М]. Гулов, Т.Ё. Кислотно-катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 2-нитробензилциклопропанов / Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев // Доклады академии наук Республики Таджикистан. – Душанбе 2011, -Том 54, №11. -С.7-14
- [10-М]. Гулов, Т.Ё. Бензилциклопропаны в реакции меркурирования / Т.Е. Гулов, А.И. Баркан, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Вестник Таджикского национального Университета. – Душанбе 2011, №4 (68). -С.18-22
- [11-М]. Гулов, Т.Ё. Превращения 2,4-дигалоген-1-бензилциклопропанов под действием меркурацетата. / Т.Е. Гулов, А.И. Баркан, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни – Душанбе 2011, № 4. -С. 56-62
- [12-М]. Гулов, Т.Ё. Бензилциклопропаны в реакции сольвомеркурирования / Е.В. Трофимова, Т.Е. Гулов, А.Н. Федотов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов // Вестник Московского государственного университета. -Сер.2 хим. -2012. -Т 53. -№ 3. -С. 181-186 Gulov T.E. Benzylcyclopropanes in solvomercuration reaction / E.V. Trofimova, T.E. Gulov, A.N. Fedotov, S.G. Bandaev, S.S.Mochalov // в журнале *Moscow University Chemistry Bulletin*, издательство *Allerton Press Inc. (United States)*, -Том 67. -№ 3. -С. 122-126.
- [13-М]. Гулов, Т.Ё. Синтез и кислотно-катализируемые превращения меркур сольвоаддуктов 2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные металлированные ионы 3, 4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазиния. / А.Н. Федотов, Е.В. Трофимова, Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Н.С. Зефилов // Журнал органической химии, издательство [Наука](#) (СПб.). -2013, -Том 49. -№ 10. -С. 1554-1562. Gulov T.E. Synthesis and Acid-Catalyzed Transformations of Mercurial Solvent Adducts of 2-Nitrobenzylcyclopropane. First Stable Metalated 3,4-dihydro-N-Oxo-2,1-benzoxazinium Ions / A.N. Fedotov, E.V. Trofimova, T.E. Gulov, S.G. Bandaev, S.S.Mochalov, N.S. Zefirov // в журнале *Russian Journal of Organic Chemistry*, издательство *Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation)*, Том 49, № 10, с. 1534-1541.
- [14-М]. Гулов, Т.Ё. Транс-1,2-бис(1,3-дигидро-2Н-1,4-бензодиазепин-2-он-5-ил) циклобутан – новый димер бензодиазепинона с цикло бутановой связкой / С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия, издательство [Издательский дом МГУ](#) (Москва). -2015. -Том 56. -№ 1. -С. 41-43. Gulov, T.I. et al. trans-1,2-Bis(1,3-dihydro-2H-1,4-benzodiazepin-2-one-5-yl)cyclobutane: a new dimer of benzodiazepinone with a cyclobutane linker. / S.G. Bandaev, T.I. Gulov, A.N. Fedotov, S.S.Mochalov // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 70, 40–42 (2015).
- [15-М]. Гулов, Т.Ё. 1-Метил-2-(о-нитрофенил)циклопропаны в реакции меркурирования / Т.Е. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Вестник Таджикского национального Университета. – Душанбе 2016, № 1/4(216). -С.175-180, ISSN 2413-452X
- [16-М]. Гулов, Т.Ё. Новое о механизме меркурирования 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета, серия естественных наук. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни – Душанбе 2018, № 1 (1).- С.129-133, ISSN2707-9996
- [17-М]. Гулов, Т.Ё. Бромдемеркурирование меркур сольвоаддуктов 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов / Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов // Вестник Таджикского национального Университета, серия естественных наук – Душанбе 2019, №2, -С. 224-230, ISSN 2413-452X
- [18-М]. Гулов, Т.Ё. Бромпропанола из меркур сольвоаддуктов орто-нитрофенилциклопропанов и их превращения во фторсульфоновою кислоте / Т.Ё. Гулов, Ш.А. Фозилова, С.Г. Бандаев, Х.Ю. Курбонова // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни – Душанбе 2019, № 2.- С. 153-159
- [19-М]. Гулов, Т.Ё. Меркурированные 7-нитро-6-циклопропилметил-1,4-бензодиоксана и превращение продуктов реакции во фторсульфоновою кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета, серия естественных наук. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни – Душанбе 2021, №1. - С. 224-230

[20-М]. Гулов, Т.Ё. Аниотропные превращения 1-(2- нитрофенил)-3-бром-пропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, Д. С. Муродов // Журнал органической химии -2021, №10. -С.1474-1481. doi 10.31857/S0514749221100141. **Gulov T.E.** Anionotropic Rearrangements of 3-Bromo-1-(2-nitrophenyl)propan-1-ols and Their Esters in Fluorosulfonic Acid / S. G. Bandaev, T. Y. Gulov, D. S. Murodov // в журнале *Russian Journal of Organic Chemistry* Published: 06 December 2021 Volume 57, pages 1656–1661

[21-М]. Гулов, Т.Ё. Меркур сольвоаддукты из 1-метил-2-(2-нитрофенил) циклопропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, Д.С. Муродов, Д. Н. Кабиров //Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2023. –Том 66. -Вып. 6. -С. 13-22.

[22-М]. Гулов, Т.Ё. Гузаришҳои химиявии ҳоси протонҳои алифатӣ ¹H ва лағзишҳои химиявии ҳоси атомҳои ¹³C-и занҷири алифатии N-оксо-3-алилбенз[2,1]фторсулфонатҳои изоксазолини металлонидашуда ва металлониданашуда дар муҳити кислотаи фторсулфонат / Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета, серия естественных наук. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни. –Душанбе 2023, №2. - С. 72-79

[23-М]. Гулов, Т.Ё. Сольвомеркурирования 7-(4-метоксибензоил)амина-6-циклопропил-метил-1,4-бензодиоксана ацетатом ртути в муравьиной кислоте / Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета, серия естественных наук. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни –Душанбе 2023, №2. - С. 80-87

[24-М]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование нитробензилциклопропанов. / Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев //Вестник педагогического университета серия естественных наук Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни. –Душанбе-2024, №2-3(22-23), -С.60-65

[25-М]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование п-алкилзамещенных бензилциклопропанов / Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, Х. Алишер //Вестник Дангаринского государственного университета. Серия естественных наук –Дангара-2024, № 1 (27), -С. 121-128

Дар журналҳои дигар

[26-М]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур 1-формилоксипропанов. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов, Х.Ю. Курбонова // Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. -Душанбе 2005, № 1. -С.18-24

[27-М]. Гулов, Т.Ё. Аддукты сольвомеркурирования 2-нитрофенилциклопропанов в синтезе 1,2-бисгетероциклилциклобутанов. /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы -Душанбе 2009, № 2. -С.64-67

[28-М]. Гулов, Т.Ё. О механизме фотохимического превращения 3-винилбенз[с]-изоксазолов в 1,2-бисгетеросиклилциклобутаны / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов, С. Мочалов, А. Касирова //Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. – Душанбе 2010, № 1. -С.73-76

[29-М]. Гулов, Т.Ё. Меркурирования 1-метил-2-(о-нитрофенил)цикло-пропанов ацетатом ртути в муравьиной кислоте./Т.Е. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев// Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. –Душанбе 2019, № 1. -С. 31-39

[30-М]. Гулов, Т.Ё. Аниотропные превращение в ряду фторсульфонатов N –оксо-3-((2-бромэтил)-[2,1]-бензизоксазолиния./Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, Ш. Фозилова // Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. –Душанбе 2020, №1.- С.157-161

Патентҳо

[31-М]. Гулов, Т.Ё. Тарзи носил кардани транс-1,2-Бис-(бенз[с]изоксазолил-3)сиклобутанҳо. /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Патенти ЉТ, ТҶ № 385. 2010.

[32-М]. Гулов, Т.Ё. Тарзи носил кардани 3-винилбенз[с]изоксазолҳо. /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Патенти ЉТ, ТҶ № 386. 2010.

Мақолаҳои дар маводи конференсияҳо ба ҷоп расидаанд.

[33-М]. Гулов, Т.Ё. Установление конфигурации фенилциклопропанов на основании их физических констант. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы научно-практической конференции по «Теплофизическим свойствам жидкостей и газов». –Душанбе 1993. -С. 26-28

[34-М]. Гулов, Т.Ё. Установление конфигурации 1,2-дизамещенных циклопропанов методом ЯМР. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Сборник статей посвященной «70-летию города Душанбе». -Душанбе 1994. -С. 54-59

- [35-М]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 1-алкил-2-арилциклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Сборник статей посвященной «70-летию города Душанбе». -Душанбе 1994. -С. 60-65
- [36-М]. Гулов, Т.Ё. Синтез β-галоген-2-нитрозопропифенонов. /Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев // Материалы международные конференции «Координационные соединения и аспекты их применения». –Душанбе 1996. -С. 96
- [37-М]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 1-метил-2-(ортонитрофенил)циклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской научной конференции посвящённой «5-ой годовщине независимости Республики Таджикистан». –Душанбе 1996. -С.21-24
- [38-М]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 2-метил-1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур 1-формилоксипропанов/С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы международная конференция «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». –Душанбе 2006. -С.77-79
- [39-М]. Гулов, Т.Ё. Механизм и стереохимия раскрытия циклопропанового кольца при меркурировании арилциклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской конференции «Новые теоритические исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан». –Душанбе 2010 -С. 13-25
- [40-М]. Гулов, Т.Ё. Кислотно-катализируемые превращения меркурисольвоаддуктов 2-нитробензилциклопропанов. /Т.Ё. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев //Материалы международной конференции «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений» -Душанбе 2011. -С. 48-53.
- [41-М]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов./Т.Ё. Гулов, С. Бандаев //Материалы международную конференцию «Химия производных глицерина: синтез, свойства и аспекты их применения». -Душанбе 2012. -С.48-53
- [42-М]. Гулов, Т.Ё. Бензилциклопропаны в реакции меркурирования /Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев //Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». -Душанбе, -Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими. –Душанбе 2011. - С. 101-103.
- [43-М]. Gulov, T.Yo. Heterocyclic Ions from 2-Methyl-1-(2- Nitrophenyl)-3-chloromercurio-1-formiloxopropanes /Gulov, T.Yo, Bahdaev S.G. //2nd International Conference on Chmistri and Application - Doha – Qatar. -2003. December 6-9.
- [44-М]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 6-(параметоксibenzoил) амино-7-циклопропил-1,4-бензодиоксана. /Т.Ё.Гулов, С.Г. Бандаев //Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». –Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими 2011. –Душанбе -С.104-105.
- [45-М]. Гулов, Т.Ё. Присоединение солей ртути по двойной связи и возможности использования этой реакции в органическом синтезе / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской научной конференции на тему «Химия, технология и экология воды». Душанбе 2013, -С. 125-130
- [46-М]. Gulov T.Y. Mercuration of 1-alcyl-2-arylcyclopropanes. / T. Gylov, S. Bandaev, S. Mochalov //European Conference on innovations in Technical and Natural Sciences -Avstria, - Vienna 2014. -P. 199-204
- [47-М]. Гулов, Т.Ё. Сольвомеркурирования бензилциклопропанов. / Т.Ё. Гулов, Е.В. Трофимова, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев //Материалы республиканской конференции «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан». -Душанбе 2015. -С. 111-114
- [48-М]. Гулов, Т.Ё. 1-метил-2-(о-нитрофенил) циклопропан в реакции меркурирования / Т.Ё. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Научная конференция, посвященная «70-летию проф. Юсупов З.Ю». -Вестник Таджикского национального Университета -2017. -С. 175-181
- [49-М]. Гулов, Т.Ё. Новое о механизме меркурирования 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Сборник материалов международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» –Душанбе. -2018. -С. 229

- [50-М]. Гулов, Т.Ё. Синтез β -галоген-2-нитропропиофенонов. Бандаев С., Гулов Т.Ё. //Маводњои конференсияи ҷумҳуриявӣ «Таъќикӣ таълими тафриќа» Душанбе 2019. С.146-147
- [51-М]. Гулов, Т.Ё. Меркур сольвоаддукты орто-нитрофенилциклопропанов в реакции бромдемеркурирования /Т.Ё., Гулов, Бандаев С.Г. // Материалы республиканской конференции Исследования дифференцированного образования -Душанбе -2019. -С.148-150
- [52-М]. Гулов, Т.Ё. Бромдемеркурирование меркур сольвоаддуктов 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов /Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, Д.С. Муродов //Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Применение инновационных технологии в преподавании естественных дисциплин средне общеобразовательных школах и высших учебных заведениях» -Душанбе -2019. -С.130-134
- [53-М]. Гулов, Т.Ё. Получение бромпропанолов из меркур сольвоаддуктов орто-нитрофенилциклопропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте / Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев, Ш.А. Фозилова // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан» -Душанбе -2020. –С. 45-48
- [54-М]. Гулов, Т.Ё. Взаимодействи 1-(2- нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров с FSO_3H / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы металлургической промышленности». Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими. -Душанбе 2021. –С. 145-149
- [55-М]. Гулов, Т.Ё. Сольвоаддукты ртути, полученные из 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропана, и их превращения в среде фторсульфо кислоты / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // //Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа». -Душанбе -2023. - С. 227-234.
- [56-М]. Гулов, Т.Ё. Сольвомеркурирования 7-(4-метоксибензоил)амин-6-циклопропил-метил-1,4-бензодиоксана ацетатом ртути в муравьиной кислоте./Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа». Душанбе 2023. -С. 277-284
- [57-М]. Гулов, Т.Ё. Специфические химические переходы алифатических протонов ^1H и специфические химические сдвиги атомов ^{13}C алифатической цепи N-оксо-3-алкилбенз [2,1] металлизированных и неметаллизированных фторсульфонатов изоксазолина в среде фторсульфоновой кислоты. / Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев //Материалы международной научно-теоретической конференции по теме «Развитие химической науки, технологии и экологии» Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни. – Душанбе. -2023. -С. 28-33
- [58-М]. Гулов, Т.Ё. О-нитрозамещенные циклопропилметил-1,4-бензодиоксан в реакции меркурирование / Т.Ё. Гулов //Материалов международной научно- практической конференции на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: Проблемы и перспективы» Таджикский национальный Университет. – Душанбе -2023. –С. 316-319.
- [59-М]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование бензилциклопропанов / Т.Ё. Гулов //Материалы международной научно-практической конференции по теме «Актуальные проблемы точных наук при подготовке высококвалифицированных специалистов в области образования, науки и техники». Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни. -Душанбе-2023. –С. 141-143
- [60-М]. Гулов, Т.Ё. Взаимодействие 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана с ацетатом ртути в среде муравьиной кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы международной научно-практической конференции на тему «Роль химии и химической промышленности в индустриализации Таджикистана» Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими. -Душанбе 2024. –С. 251-257

Анатация

на диссертацию Гулова Т.Е. «**Меркурирование арилциклопропанов и возможности функционализации аддуктов реакции: методы получения и их превращения во фторсульфоновой кислоте**» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03-Органическая химия

Ключевые слова: Меркурирование, арилциклопропаны, бензилциклопропаны, функционализация, фторсульфоновая кислота, стереохимия, механизм реакции, гетероциклические ионы, стабильные металлированные ионы, изоксазолы, нитрозопропиофеноны, 1,4-бенздиазепиноны-2

Актуальность темы исследования. Важное место в ряду исследований циклопропановых соединений занимает реакция меркурирования последних, завершающаяся образованием продуктов присоединения по малому циклу. В большинстве своем в условиях реакции меркурирования, до наших исследований изучалось поведение арилзамещенных циклопропанов, содержащих в ароматическом кольце и в малом цикле, кроме углеводородных радикалов, электронодонорные заместители. Очень мало уделялось внимания границам ее применимости в тонком органическом синтезе. Вместе с тем, изучение возможностей функционализации продуктов реакции меркурирования в применении к циклопропанам могло бы значительно расширить ассортимент реакций, применяемых в решении одной из главных задач органической химии - синтезе новых веществ с потенциально полезными свойствами.

Цель работы: изучение и совершенствовании реакции оксимеркурирования 1-замещенных-2-арилциклопропанов с целью получения новой информации о том, какие факторы и в какой степени влияют на протекание реакции, а также получение дополнительных данных о механизме этой реакции: о строении интермедиатов, отвечающих за конечный результат реакции и о стереохимии присоединения солей ртути к циклопропану. Важным аспектом исследований в этом случае явилось выяснение возможностей синтетического, использования аддуктов реакции для получения сложных органических молекул, получить которых иными путями представляется весьма сложным. Особое внимание уделялось возможности функционализации аддуктов реакции меркурирование арилциклопропанов и изучении их реакционной способности в кислотно-катализируемых реакциях как нитрозирующими реагентами.

Методы исследования и приборы: Контроль за чистотой исходных соединений и индивидуальностью выделенных продуктов реакций проводился методом ГЖХ, а также на пластинках Silufol- 254. ГЖХ-анализ проводился на приборе "Цвет-104", "ЛХМ-8МД" и на хроматоне М-АW-DMCS. Спектры ПМР сняты на приборах Varian N-60", "Briker AM-360", Varian XL-400" с рабочими частотами 60,360 и 400 МГц. Спектры ЯМР ¹³C получены на приборе " Varian FT-80A" с рабочей частотой 20 МГц. Спектры ИК измеряли на приборах UR -20 и ИЛС- 22 в вазелиновом масле или в пленке. Разделение смесей ртути органических соединений и очистку последних проводили с использованием водной кремневой кислоты. Элюенты: хлористый метилен, хлороформ или четыреххлористый углерод.

Теоретическая значимость исследования заключается в разработке новых условия меркурирования арилциклопропанов, содержащих электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре, в изучение механизма меркурирования 1-алкил-2-арилциклопропанов и установление стереохимического результата превращения циклопропанов, в определяется строением интермедиатов которое в свою очередь зависит от природы растворителя и от влияния заместителей, находящихся как в ароматическом ядре, так и в малом цикле исходных субстратов, в изучение механизма одностадийной трансформации орто- нитрозамещенных хлормеркурипропанолов и их формиатов в 3-меркурированные орто-нитрозопропиофеноны, являющиеся представителями неизвестного ранее класса металлированных нитрозоацилбензолов.

Практическая значимость исследования заключается в разработке новых условия сольвомеркурирование арилциклопропанов, позволяющих синтезировать меркурисольво- аддукты из субстратов, содержащих электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре и в малом цикле. Предложен общий и эффективный метод синтеза широкого ассортимента γ-меркурированных спиртов и эфиров с различными функциональными заместителями и выявлен новых вариантов и схем их синтетического использования. На основе аддуктов сольвомеркурирование орто- нитрофенилциклопропанов в муравьиной кислоте, разработаны новые методы синтеза труднодоступных бенз/с/изоксазолов, орто-ациланлинов, 1,4-бенздиазепионов - важных полупродуктов для тонкого органического синтеза и для получения биологически активных соединений. *Пути практического использования полученных результатов:*

- в синтезе труднодоступных полифункционализированных металлоорганических соединений;
- изучены возможности функционализации аддуктов реакции меркурирование арилциклопропанов и использование их в органическом синтезе;
- найдено аниотропные превращение 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте;
- использовании 2-нитрозопропиофенонов в синтезе 1,4-бенздиазепинонов-2;
- найденны области практического применения новых синтезированных полифункциональных производных аддуктов сольвомеркурирование орто- нитрозамещенных арилциклопропанов;
- полученные результаты могут быть внедрены в учебном процессе при чтении специальных курсов.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 25 статей в российских и международных научных журналах, рекомендованных ВАК при Президенте РФ, 35 тезиса докладов на республиканских и международных конференциях, получены 2 малых патента и 2 акта об использовании полученных результатов.

Шарҳи мухтасар

ба диссертатсияи Гулов Т. Е. «Меркурононидани арилсиклопропанҳо ва имкониятҳои функционализатсияи аддуктҳои реаксия: усулҳои ҳосил кардан ва табдилоти онҳо дар муҳити кислотаи фторсулфонат» барои дарефти дараҷаи илмӣ доктори илмҳои химия аз рӯи ихтисоси 02.00.03- Химияи органикӣ

Калимаҳои калидӣ: Меркуриронидан, арилсиклопропанҳо, бензилсиклопропанҳо, функционализатсия, кислотаи фторсулфонӣ, стереохимия, механизми реаксия, ионҳои гетеросиклӣ, ионҳои устувори металлӣ, изоксазолҳо, нитрозопропиофенонҳо, 1,4-бенздиазепинонҳо-2

Мубраияти мавзӯи таҳқиқотӣ. Дар қатор таҳқиқотҳои пайвастиҳои циклопропанӣ реаксияи меркурононидан, ки бо ҳосилшавии маҳсулоти пайвастишавӣ ба анҷом мерасад, ҷойгоҳи муҳимро ишғол мекунад. То таҳқиқотҳои мо, дар шароити реаксияи меркурононидан, асосан арилсиклопропанҳо омӯхта шуда буданд, ки дар ҳалқаи бензол ва сиклопропан радикалҳои электронодонорӣ доштанд. Вале, барои истифодаи он дар синтези органикӣ диққати хеле кам дода мешуд. Дар баробари ин, омӯзиши имкониятҳои функционализатсияи маҳсулоти реаксияи меркурононидани сиклопропанҳо метавонад доираи реаксияҳои дар ҳалли яке аз масъалаҳои асосии химияи органикӣ синтези моддаҳои нави дорӣ хосиятҳои муфидро хеле васеъ кунад.

Мақсади қор: омӯзиш ва тақмили реаксияи оксимеркурононидани 1-ҳосилаҳои-2-арилсиклопропанҳо бо мақсади гирифтани маълумоти нав дар бораи он, ки қадом омилҳо ва то чӣ андоза ба ҷараёни реаксия таъсир мерасонанд, инчунин гирифтани маълумоти иловагӣ дар бораи механизми ин реаксия, сохтори интермедиатҳо, ки барои натиҷаи ниҳонии реаксия масъуланд ва дар бораи стереохимияи пайвастишавии намакҳои симоб ба сиклопропан. Ҷанбаи муҳими таҳқиқот дар ин ҳолат муайян кардани имкониятҳои синтетикӣ истифодаи аддуктҳои реаксия барои ҳосил кардани молекулаҳои мураккаби органикӣ, ки гирифтани онҳо бо роҳҳои дигар хеле мураккаб аст ба ҳисоб меравад. Ба имконияти функционализатсияи аддуктҳои реаксияи меркурононидани арилсиклопропанҳо ва омӯзиши қобилияти реаксионии онҳо дар реаксияҳои бо кислота-катализатсияшаванда ҳамчун воситаи ҳосил кардани нитрозопайвастаҳо диққати махсус дода шудааст.

Усулҳои таҳқиқот ва асбобҳо: Назорати тозагии пайвастаҳои аввала ва ягонагии маҳсулотҳои ҳосилшудаи реаксия тавассути ХГМ, инчунин бо хроматографияи маҳинқабат дар пластинкаҳои Silufol-254 гузаронида шуд. Таҳлили ХГМ дар дастгоҳи Цвет-104, ЛХМ-8МД ва хроматони М-AW-DMCS таҳқиқ карда шуд. Спектрҳои РМП дар асбобҳои Varian N-60, Briker AM-360, Varian XL-400 бо басомадҳои қорӣ 60,360 ва 400 МГц сабт шудаанд. Спектри ¹³C ЯМР дар асбоби Varian FT-80A бо басомади қорӣ 20 МГц гирифта шуданд. Спектрҳои ИС дар дастгоҳҳои UR-20 ва ИЛС-22 дар равшани вазелин ё плёнка чен карда шуданд.

Аҳамияти назариявии таҳқиқот дар қорқарди шароитҳои нави меркуриронидани арилсиклопропанҳо, ки дар ҳалқаи ароматӣ қонишинҳои электронақсептор доранд, омӯзиши механизми меркуриронидани 1-алкил-2-арилсиклопропанҳо ва муайян кардани натиҷаи стереохимиявии табдилоти сиклопропанҳо, ки бо сохтори мобайнӣ муайян карда мешаванд, дар навбати худ аз табиати ҳалқунанда ва таъсири қонишинҳои дар ҳалқаи ароматӣ ва дар сикли хурд мавҷудбудадар омӯзиши механизми табдили якзинагии хлормеркурпропанолҳои орто-нитрозопропиофенонҳо ва формиатҳои онҳо ба 3-меркуриронидашудаи орто-нитрозопропиофенонҳо, ки намоёндоғони синфи қаблан номаълуми нитрозоатсилбензолҳои металлонидашуда мебошанд, ба ҳисоб меравад.

Аҳамияти амалии таҳқиқот дар қорқарди шароитҳои нави солвомеркуриронидани арилсиклопропанҳо, ки имконияти синтез намудани меркурсолвааддуктҳои аз субстратҳои дорӣ ҷойнишинҳои электронақсептор дар ҳалқаи ароматӣ ва ҳалқаи хурд доранд имкон медиҳанд. Усули умумӣ ва самарабахши синтези доираи васеи спиртҳо ва эфирҳои Ҷ-меркуриронидашуда бо ивазқунандаҳои гуногуни функционалӣ пешниҳод карда шуд. Дар асоси иловаҳо, солвомеркуриронидани орто-нитрофенилсиклопропанҳо дар муҳити кислотаи формиат, усулҳои нави синтези бенз/с/изоксазолҳои душворсинтезшаванда, орто-атсиланилинҳо, 1,4-бенздиазепинонҳо маҳсулоти муҳими синтези органики ва барои ҳосил намудани пайвастаҳои аз ҷиҳати биологӣ ғайӣ қор қарда баромада шудаанд.

Роҳҳои истифодаи амалии натиҷаҳои бадастомада:

- дар синтези пайвастаҳои душворсинтезшавандаи полифункционалии металлорганикӣ;
- имкониятҳои функционализатсияи аддуктҳои реаксияи меркуриронидани арилсиклопропанҳо ва истифодаи онҳо дар синтези органикӣ омӯхта шуданд;
- табдилоти аниотропии 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолҳо ва эфирҳои онҳо дар муҳити кислотаи фторсулфонӣ ёфта шуд;
- истифодаи 2-нитрозопропиофенонҳо дар синтези 1,4-бенздиазепинонҳо-2
- самтҳои татбиқи амалии ҳосилаҳои нави синтезшудаи полифункционалии аддуктҳои солвомеркуриронидани арилсиклопропанҳои орто-нитроивазшавандаро ёфта шуд;
- натиҷаҳои бадастомадаро дар раванди таълим барои курсҳои махсус қорӣ қардан мумкин аст.

Нашрияҳо. Дар асоси маводи диссертатсионӣ 25 мақола дар маҷаллаҳои илмӣ Русия ва байналмиллалӣ аз ҷониби Комиссияи олии аттестатсионӣ назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон тавсияшуда, 35 тезисҳои маърузаҳо дар конференсияҳои ҷумҳуриявӣ ва байналмилалӣ, 2 патенти хурд ва 2 санад оид ба истифода аз натиҷаҳои ба даст овардашуда гирифта шуд.

Annotation

for the dissertation of Gulova T.E. "Mercuration of arylcyclopropanes and the possibility of functionalization of reaction adducts: methods of preparation and their transformation in fluorosulfonic acid" for the degree of Doctor of Chemical Sciences in specialty 02.00.03-Organic chemistry

Key words: Mercuration, arylcyclopropanes, benzylcyclopropanes, functionalization, fluorosulfonic acid, stereochemistry, reaction mechanism, heterocyclic ions, stable metalated ions, isoxazoles, nitrosopropiophenones, 1,4-benzodiazepinones-2

Relevance of the research topic. An important place in a number of studies of cyclopropane compounds is occupied by the reaction of mercuration of the latter, ending with the formation of addition products in a small cycle. For the most part, under the conditions of the mercuration reaction, prior to our studies, the behavior of aryl-substituted cyclopropanes containing electron-donating substituents in the aromatic ring and in the small ring, in addition to hydrocarbon radicals, was studied. Very little attention has been paid to the limits of its applicability in fine organic synthesis. At the same time, studying the possibilities of functionalizing the products of the mercuration reaction as applied to cyclopropanes could significantly expand the range of reactions used in solving one of the main problems of organic chemistry - the synthesis of new substances with potentially useful properties.

Purpose of the work: to study and improve the oxymercuration reaction of 1-substituted-2-arylcyclopropanes in order to obtain new information about what factors and to what extent influence the course of the reaction, as well as obtain additional data about the mechanism of this reaction: the structure of intermediates, the reaction for the final result of the reaction and the stereochemistry of the addition of mercury salts to cyclopropane. An important aspect of research in this case was the elucidation of the possibilities of synthetic use of reaction adducts to obtain complex organic molecules, which seem to be very difficult to obtain in other ways. Particular attention was paid to the possibility of functionalizing adducts of the mercuration reaction of arylcyclopropanes and studying their reactivity in acid-catalyzed reactions as nitrosating reagents.

Research methods and instruments: Monitoring of the purity of the starting compounds and the individuality of the isolated reaction products was carried out by GLC, as well as on Silufol-254 plates. GLC analysis was carried out on a Tsvet-104, LKhM-8MD device and on Chromato M -AW-DMCS. PMR spectra were recorded on Varian N-60, Briker AM-360, Varian XL-400 instruments with operating frequencies of 60,360 and 400 MHz. ¹³C NMR spectra were obtained on a Varian FT-80A instrument with an operating frequency of 20 MHz. IR spectra were measured on UR-20 and ILS-22 devices in vaseline oil or film. The separation of mixtures of mercury-organic compounds and the purification of the latter were carried out using aqueous silicic acid. Eluents: methylene chloride, chloroform or carbon tetrachloride.

The theoretical significance of the study lies in the development of new conditions for the mercuration of arylcyclopropanes containing electron-withdrawing substituents in the aromatic ring, the study of the mechanism of mercuration of 1-alkyl-2-arylcyclopropanes and the establishment of the stereochemical result of the transformation of cyclopropanes, which is determined by the structure of the intermediates, which in turn depends on the nature of the solvent and on the influence of substituents located both in the aromatic ring and in the small cycle of the original substrates in the study of the mechanism of one-stage transformation of ortho-nitro-substituted chloromercurpropanols and their formates into 3-mercured ortho-nitrosopropiophenones, which are representatives of a previously unknown class of metalated nitrosoacylbenzenes.

The practical significance of the study lies in the development of new conditions for the solvomercuration of arylcyclopropanes, allowing the synthesis of mercursolvo adducts from substrates containing electron-withdrawing substituents in the aromatic ring and in the small ring. A general and effective method for the synthesis of a wide range of γ -mercured alcohols and ethers with various functional substituents is proposed and new options and schemes for their synthetic use are identified. Based on the adducts of solvomercuration of ortho-nitrophenylcyclopropanes in formic acid, new methods for the synthesis of hard-to-find benz/s/isoxazoles, ortho-acylanlanelines, 1,4-bonzodiazepinones have been developed - important intermediates for fine organic synthesis and for the production of biologically active compounds.

Ways of practical use of the results obtained:

- in the synthesis of hard-to-reach polyfunctionalized organometallic compounds;
- the possibilities of functionalization of adducts of the reaction of mercuration of arylcyclopropanes and their use in organic synthesis were studied;
- anionotropic transformation of 1-(2-nitrophenyl)-3-bromopropanols and their esters in fluorosulfonic acid was found;
- use of 2-nitrosopropiophenones in the synthesis of 1,4-benzodiazepinones-2;
- found areas of practical application of new synthesized polyfunctional derivatives of adducts of solvomercuration of ortho-nitro-substituted arylcyclopropanes;
- the results obtained can be implemented in the educational process when teaching special courses.

Publications. Based on the dissertation materials, 25 articles were published in Russian and international scientific journals recommended by the Higher Attestation Commission under the President of the Republic of Tajikistan, 35 abstracts of reports at republican and international conferences, 2 small patents and 2 acts on the use of the results obtained were received.