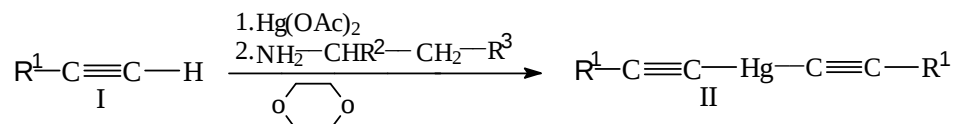


$$\text{УДК } 547.1'3 + 542.957.1$$

НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ДИАЛКИНИЛПРОИЗВОДНЫХ РТУТИ НА ОСНОВЕ ТЕРМИНАЛЬНЫХ АЛКИНОВ

Комплексы переходных металлов и ртути играют большую роль в современной органической химии. Образующиеся на их основе соединения встречаются в качестве промежуточных продуктов в металлоорганических и каталитических синтезах с участием алкинов [1]. Многие из них можно рассматривать и как средства защиты растений, и как лекарственные препараты, что делает актуальным их выделение и превращения [2].

Целью настоящей работы было выяснить, способны ли некоторые аминные производные (1,2-диаминоалканы и аминокислоты), содержащие потенциальные фармакофорные группы, вступать в реакцию присоединения к терминальным ацетиленовым производным (I) с применением электрофильного содействия ацетата ртути, что открыло бы широкие возможности для конструирования ряда природных молекул [3]. Однако все попытки аминамеркурирования-демеркурирования ацетиленовых производных (I) диаминами и аминокислотами в ДМСО не увенчались успехом. Следует отметить, что при проведении той же реакции в диоксане вместо ожидаемых винилированных продуктов [4] были выделены симметричные ацетиленовые производные со связью C-Hg-C (II).



где R¹= а) н-С₄H₉, б) трет-С₄H₉, в) С₅H₁₁, г) С₆H₅. R²=CH₃, R³=NH₂, OH.

Экспериментальные данные показывают, что выходы соединений II в незначительной степени зависят от природы аминных производных, окончательная роль которых в данной реакции еще выясняется.

Полученные ацетилениды (II) разлагаются соляной кислотой с регенерированием исходного терминального алкина (I), однако устойчивы по отношению к борогидриду натрия.

Строение синтезированных соединений доказано совокупностью данных ЯМР ^1H , ИК и УФ спектров. Наличие группировки (C-Hg в полученных симметричных ацетиленидов (II) подтверждает следующие характерные поглощения в ИК области, идентичные с литературными данными [5] и обобщенные в таблице.

Таблица

Соединение	$\nu \text{ C}\equiv\text{C}, \text{ см}^{-1}$	$\nu \text{ C-Hg}, \text{ см}^{-1}$
IIa	2150	440, 520
IIб	2140, 2170	450, 530
IIв	2135	440, 520
IIг	2130	520

В пользу вышеприведенных структур (II) и отсутствия комплексообразования между алкинами (I) и атомом ртути свидетельствуют данные спектральных исследований в УФ и видимой области, в которой в хлороформе отсутствуют характерные максимумы поглощений.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометре “Specord 75 UR” в тонком слое (на пленке из хлороформа и вазелинового масла), УФ спектры – на спектрометре “Specord UV-VIS” в хлороформе. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе “Varian Mercury-300” с рабочей частотой 300 МГц в растворе ДМСО, внутренний стандарт – ТМС. Анализ ТСХ проводили на пластинках “Silufol UV-254”, проявитель – KMnO_4 . Трет-бутил- и амилацетилены получали по методике [6].

Общая методика получения диалк-1-инилртутных производных. К 8,0 г (0,025 моля) ацетата ртути, растворенного в 30 мл диоксана, постепенно добавляли 0,025 моля алкилацетиленов (II). Наблюдали помутнение раствора. При 20°C перемешивали 30 мин и добавляли 0,05 моля диамина с такой скоростью, чтобы температура не превышала 30°C. Наблюдали выпадение белого осадка и оставляли на ночь. Прибавляли воду, перемешивали в течение 20 мин, экстрагировали эфиром, экстракты сушили MgSO_4 . После удаления растворителя в вакууме и перекристаллизации из CCl_4 выделили:

Ди (1-гексинил) ртуть (IIa), выход 52%, т.пл. 103°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,96т (6H, CH_3 , $J=6,4 \text{ Гц}$), 1,28-1,5м (8H, CH_2), 2,13т (4H, C(C- CH_2), $J=6,4 \text{ Гц}$).

Бис (3,3 диметил-1-бутинил) ртуть (IIб), выход 50%, т.пл. 91°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,21с (18H, C(CH_3) $_3$).

Ди (1-гептинил) ртуть (IIв), выход 40%, т.пл. 123°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,96т (6H, CH_3 , $J=6,4 \text{ Гц}$), 1,22-1,42м (8H, CH_2), 1,42-1,55м (4H, CH_2), 2,21т (4H, C(C- CH_2)).

Бис (2-фенилэтинил) ртуть (IIr), выход 45%, т.пл.97°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,2-7,3м (6H, C_6H_5), 7,3-7,42м (4H, C_6H_5).

**ՍՆԴԻԿԻ ԴԻԱԼԿԻՆԻԼԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ՝ ԾԱՅՐԱՅԻՆ
ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ԱԼԿԻՆՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ**

Ն. Գ. ՀՈԲՈՍՅԱՆ, Բ. Վ. ԲԱԼՅԱՆ, Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ

Մշակվել է սնդիկի ագետիլենիդների ստացման նոր եղանակ՝ ծայրային ագետիլենային խումբ պարունակող ալկինների հիման վրա, սնդիկի ագետատի ազդեցությամբ, որոշ դիամինների և ամինոէթանոլի ներկայությամբ: Բացահայտվել են **C-Hg-C** կապով սիմետրիկ դիագետիլենային միացությունների ստացման օպտիմալ պայմանները:

**A NEW PATH OF SYNTHESIS OF MERCURY DIALKYNYL DERIVATIVES ON THE
BASIS OF TERMINAL ALKYNES**

N. G. HOBOSYAN, K. V. BALYAN, F. S. KINOYAN and J. A. CHOBANYAN

Synthesis of mercury acetylenides on the basis of terminal alkynes under the action of $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ in the presence of some diamines and aminoethanol has been realized. Optimum conditions of the reaction resulting in formation of symmetric diacetylene derivatives with C-Hg-C bond have been revealed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Боев В.И., Москаленко А.И., Боев А.М. // Успехи химии, 1997, т. 66, с.874.
- [2] Srivastava T.N., Paude M.N. // J. Indian. Chem. Soc., 1983, v. 60, p. 914.
- [3] Franke W., Schulz S. Comprehensive Natural Products Chemistry, v. 8, Amsterdam: Elsevier, 1999, p.197.
- [4] Бадамян Ш.О., Чобанян Ж.А., Тиракян М.Р., Даниелян А.О. // ЖОрХ, 1997, т.33, с.27.
- [5] Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с.234.
- [6] Collier W.L., Macomber R.S. // J.Org.Chem., 1973, v. 38, p.1367.

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 XII 2006

**Н. Г. ОБОСЯН
К. В. БАЛЯН
Ф. С. КИНОЯН
Ж. А. ЧОБАНИЯН**