

ԿԱՐԾԻՔ

Պաշտոնական ընդդիմախոսի

Ջարուհի Հրանտի Հովակիմյանի «β-Արոհիլվինիլտրիֆենիլֆոսֆոնիում» և – պիրիդինիումբրոմիդների փոխազդեցությունը բինուկլեոֆիլների հետ» վերնագրով Բ.00.03 «Օրգանական քիմիա» մասնագիտությամբ քիմիական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության վերաբերյալ

Հայտնի է, որ (E)-(β-արոհիլվինիլ)տրիֆենիլֆոսֆոնիումային և -պիրիդինիումայինբրոմիդները, շնորհիվ իրենց բարձր ռեակցիոնունակության և կենսաբանական հասկությունների ակտիվության, ներկայացնում են մեծ հետաքրքրություն ինչպես տեսական, այնպես էլ գործնական տեսանկյունից: Այս տեսակետից տվյալ բնագավառում կատարվող ցանկացած համակարգված ուսումնասիրություն արդիական է:

Նկատի ունենալով վերը շարադրվածը, ատենախոսը նպատակ է դրել հետազոտել (E)-(β-արոհիլվինիլ)տրիֆենիլֆոսֆոնիումային- և -պիրիդինիումայինբրոմիդների փոխազդեցությունը բինուկլեոֆիլների, մասնավորապես, հիդրօքսիլամինի, տեղակալված և չտեղակալված թիոմիզանյութերի, հիդրազինների և օ-ֆենիլենդիամինի հետ:

Ատենախոսական աշխատանքը շարադրված է համակարգչային շարվածքի 101 էջի վրա: Այն բաղկացած է ներածությունից, գրական ակնարկից, ստացված արդյունքների քննարկումից, փորձնական մասից, եզրակացություններից, օգտագործված գրականության ցանկից (119 հղում), պարունակում է 18 աղյուսակ, 5 նկար և հավելված:

Գրական ակնարկը վերաբերվում է α,β-չհազեցած խումբ պարունակող չորրորդային ֆոսֆոնիումային և պիրիդինիումային աղերի սինթեզին և փոխարկումներին: Այն ընտրված է ճիշտ, շարադրված է լավ և հնարավորություն է տալիս գնահատելու ատենախոսի կատարված աշխատանքի գիտական նորույթը և գործնական նշանակությունը:

Որպես գիտական նորույթ կարելի է առանձնացնել հետևյալ արդյունքները.

1. Ցույց է տրվել, որ (*E*)-1-(β -արոհիլվինիլ)պիրիդինիումային աղի և հիդրօքսիլամինի հիդրօքլորիդի փոխազդեցությունը, անկախ արոմատիկ օղակում եղած տեղակալիչների էլեկտրոնային բնույթի և լուծիչի տեսակից, բերում է 3(5)-արիլ-1,2-օքսազոլների խառնուրդի առաջացմանը:
2. Պարզվել է, որ ի տարբերություն պիրիդինիումային աղի, նույն կառուցվածքի ֆոսֆոնիումային աղի և հիդրօքսիլամինի հիդրօքլորիդի փոխազդեցությունը առաջացնում է միայն համապատասխան օքսիմ:

«Արդյունքների քննարկում» բաժինը (2) ընդգրկում է վեց ենթաբաժին և սինթեզված միացությունների կենսաբանական հատկություններին վերաբերող «Հավելված»:

Առաջին ենթաբաժնում ուսումնասիրվել է պիրիդինի և 1-(β -արոհիլ)դիբրոմպրոպիոնաթթվի փոխազդեցությունը: Ցույց է տրվել, որ փոխազդեցության արդյունքում բարձր ելքերով ստացվում են 1-(β -արոհիլվինիլ)պիրիդինիումային աղերը: Պարզվել է, որ նշված աղերի փոխազդեցությունը տրիֆենիլֆոսֆինի հետ բերում է նմանակ կառուցվածքի ֆոսֆոնիումային աղերի առաջացմանը 79-96% ելքերով:

Երկրորդ ենթաբաժնում քննարկվել են այն արդյունքները, որոնք ստացվել են (*E*)-1-(β -արոհիլվինիլ)պիրիդինիումբրոմիդների և հիդրօքսիլամինի հիդրօքլորիդի փոխազդեցության արդյունքում: Կատարված փորձերը ցույց են տվել, որ փոխազդեցության հետևանքով ստացվում են իզոմեր կառուցվածքի օքսազոլների խառնուրդ:

Երրորդ ենթաբաժնում ուսումնասիրվել է (*E*)-1-(β -արոհիլվինիլ)պիրիդինիումբրոմիդների փոխազդեցությունը հիդրազինի և թիոմիզանյութի հետ: Փոխազդեցության արդյունքում պարզվել է, որ պիրիդինիումային աղի և հիդրազինի հիդրատի կամ հիդրօքլորիդի դեպքում ստացվում են համապատասխան տեղակալված պիրազոլներ, ընդ որում հիդրօքլորիդի դեպքում գոյանում է նշված պիրազոլի հիդրօքլորիդը:

Այլ պատկեր է նկատվում պիրիդինիումային աղերի փոխազդեցությունը թիոմիզանյութի հետ: Համաձայն ՄՄՌ ^1H և ^{13}C սպեկտրոսկոպիայի տվյալների նշված փոխազդեցության արդյունքում ստացվում են (*Z*)-4-արիլ-2-[(β -արոհիլվինիլ)սուլֆանիլ]պիրիմիդիններ 89-94% ելքերով:

Ուսումնասիրվել է նաև արիլկետովինիլպիրիդինիումբրոմիդների փոխազդեցությունը NN-դիֆենիլթիոմիզանյութի հետ և պարզվել է, որ փոխազդեցության արդյունքում հիմնականում գոյանում են 2-արիլ-5-արոիլ-1-ֆենիլպիրիդինիումբրոմիդներ: Ատենախոսի կարծիքով փոխազդեցությունը սկսվում է նուկլեոֆիլի հարձակմամբ նշված բրոմիդների վինիլային խմբավորման վրա:

Չորրորդ ենթաբաժնում հետազոտվել է (E)-[(2-արոիլ)էթենիլ]տրիֆենիլֆոսֆոնիումբրոմիդների փոխազդեցությունը բինուկլեոֆիլների հետ, մասնավորապես օզտագործվել են հիդրօքսիլամինի և հիդրազինի հիդրոքլորիդները, ինչպես նաև արիլհիդրազիններ:

Պարզվել է, որ հիդրօքսիլամինի հիդրոքլորիդի և նշված ֆոսֆոնիումբրոմիդի փոխազդեցությունը բերում է բացառապես (E)- սին- և անտի- օքսիմների խառնուրդի առաջացմանը: Փորձ է արվել ստացված օքսիմները ենթարկել հետերոցիկլման ջրահիմնային լուծույթով մշակելով: Կատարված փորձերը ցույց են տվել, որ փոխազդեցության հետևանքով ստացվում են միայն α -ֆենիլային միզրացման արգասիքներ և ցածր ելքերով տրիֆենիլֆոսֆինօքսիդ:

Հիդրազինի քլորհիդրատի և ֆոսֆոնիումբրոմիդների փոխազդեցության դեպքում ատենախոսին հաջողվել է ռեակցիոն խառնուրդից անջատել [(2-արոիլ)էթիլ]տրիֆենիլֆոսֆոնիումային աղը (32.5, 35%) և պիրիդազինոններ (11 և 7%): Վերջիններիս ստացումը, ըստ հեղինակի, պայմանավորված է ռեակցիայի պայմաններում առաջացած հազեցած ֆոսֆոնիումային աղի և հիդրազինի փոխազդեցությամբ:

Նշված փոխազդեցության այսպիսի ընթացքը հաշվի առնելով, ատենախոսը ուսումնասիրել է նաև արոիլմեթիլտրիֆենիլֆոսֆոնիումային աղերի փոխազդեցությունը հիդրազինի հիդրոքլորիդի հետ: Ռեակցիայի հետևանքով գոյանում են արոիլմեթիլտրիֆենիլֆոսֆոնիումբրոմիդների համապատասխան հիդրազոնները: Նկատի ունենալով, որ որոշ հետերոցիկլիկ միացություններ, որոնք պարունակում են ֆոսֆորի ատոմ, ցուցաբերում են որոշ կենսաբանական ակտիվություններ, Հովակիմյանը փորձ է արել ցիկլացնել ստացված հիդրազոնները: Այդ նպատակով ստացված հիդրազոնները մշակվել են հիմքի ջրային լուծույթով: Սակայն սպասվող հետերոցիկլիկ միացությունների փոխարեն ստացվում են ֆոսֆորային միացություն-

ներ, որոնք համաձայն ՌԿ անալիզի տվյալների հանդիսանում են ֆոսֆորետաիններ, որտեղ բացասական լիցքը գտնվում է թթվածնի ատոմի վրա:

Հետաքրքիր է, որ նմանատիպ պայմաններում, բիսհիդրազոնը հիմքի ազդեցությամբ վերածվում է ոչ թե բիսբետայինի, այլ բիսիլիդի:

Չորրորդ ենթաբաժնում ուսումնասիրվել է նաև արիլհիդրազինների վարքը հիմանյին միջավայրում: Մասնավորապես, ցույց է տրվել, որ արոիլմեթիլտրիֆենիլֆոսֆոնիումային աղերի ֆենիլհիդրազոնները հիմքով մշակելիս ենթարկվում են հետերոցիկլման, առաջացնելով 1-ֆենիլ-3[4-քլոր(բրոմ)ֆենիլ]-5-տրիֆենիլֆոսֆոդի-հիդրոպիրազոլներ: Ի տարբերություն նշվածի, 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնի դեպքում փոխազդեցությունը հիմքի հետ բերում է համապատասխան իլիդի առաջացմանը, գրեթե քանակական ելքով:

Ատենախոսության հինգերորդ բաժնում ատենախոսը քննարկել է այն տվյալները, որոնք ստացվել են (E)-(3-արիլ-3-օքսոպրոպ-1-են-1-իլ)տրիֆենիլֆոսֆոնիումբրոմիդների և արիլհիդրազինների փոխազդեցության ժամանակ: Ցույց է տրվել, որ նշված փոխազդեցությունը ընթանում է թթվային միջավայրում, երկար տաքացման պայմաններում, առաջացնելով տեղակալված պիրազոլներ: Հեղինակի կարծիքով ցիկլման պրոցեսը ընթանում է շնորհիվ երկու էլեկտրաբացասական տեղակալիչների (NO_2), որոնք գտնվում են հիդրազինային խմբի արոմատիկ օղակում: Հարկ է նշել, որ արիլհիդրազինի օղակում առկա այլ տեղակալիչների դեպքում այս փոխազդեցությունը նույապես ընթանում է: Ատենախոսը ուսումնասիրել է նաև օրթոֆենիլենդիամինի վարքը վերը նշված փոխազդեցությունում: Կատարված փորձերը ցույց են տվել, որ փոխազդեցության արդյունքում ստացվում են [(3-արիլ-1,4-քինոքսալին-2-իլ)մեթիլ]տրիֆենիլֆոսֆոնիումբրոմիդներ: Միաժամանակ, որպես եկրորդ արգասիք, ստացվել են ելային ֆոսֆոնիումային աղերին համապատասխան հիդրված աղերը:

Վեցերորդ ենթաբաժնում բերված են թիոմիզանյութի և ֆոսֆոնիումային աղի փոխազդեցության արդյունքները: Պարզվել է, որ ռեակցիայի հետևանքով ստացվել են [2-ամինո-5-արիլթիազոլ(1,3)-4-իլմեթիլ]տրիֆենիլֆոսֆոնիումբրոմիդներ: Նշված աղերը նման ձևով փոխազդում են նաև N,N'-դիֆենիլ-, N-ացետիլթիոմիզանյութերի և S-բենզիլիզոթիոմիզանյութի հետ: Ելնելով նշված փոխազդեցություններում ստացված

արդյունքներից, ատենախոսը կարծում է, որ այդ ռեակցիաները ընթանում են ոչ թե լիցքային, այլ օրբիտալային վերահսկողությամբ:

Ատենախոսության փորձնական մասում բերված են իրականացված հետազոտությունների համապատասխան պայմանները և ստացված նյութերի որոշ ֆիզիկաքիմիական հատկություններ:

Սինթեզված բոլոր նյութերի կառուցվածքը հաստատվել են ժամանակակից ֆիզիկաքիմիական եղանակներով (^1H և ^{13}C , ^{31}P , NMR) և կասկած չեն հարուցում:

Ատենախոսության վերաբերյալ կան հետևյալ դիտողությունները.

1. Պիրիդինային աղի ստացման ռեակցիայում 1 մոլ դիբրոմիդին ավելացվել է 2 մոլ պիրիդին, մինչդեռ բերված սխեմայից հետևում է, որ ծախսվում է 3 մոլ պիրիդին և այս պայմաններում վերջանյութը ստացվում է մինչև 98% ելքով:
2. Անհրաժեշտ էր փորձել ֆիքսել CO_2 -ի անջատումը պիրիդինումային աղ ստանալիս:
3. Ինչո՞ւ է զարմանալի թվում, որ (E)-1-(β -արոիլվինիլ)պիրիդինային բրոմիդների և հիդրոքսիլամինի հիդրոքլորիդի փոխազդեցության վերջնական արդյունքում չի ստացվում համապատասխան կոնդենսցման կամ միացման արդյունք:
4. Որոշ դեպքերում փորձերը իրականացնելիս նշվում է, որ օդում եղած թթվածինը կամ CO_2 -ը նույնպես մասնակցում են ռեակցիային: Նման դեպքերում անհրաժեշտ էր փոխազդեցությունը իրականացնել իներտ (N_2) միջավայրում, ինչը ատենախոսը չի կատարել:
5. Արոմատիկ օդակում տեղակալիչի ազդեցությունը ռեակցիայի ընթացքի վրա ուսումնասիրելիս անհրաժեշտ էր օգտագործել հնարավորին շատ օրինակներ:

Արված դիտողությունները չեն կրում սկզբունքային բնույթ և ամենևին էլ չեն նվազեցնում Զարուհի Հրանտի Հովակիմյանի կողմից ներկայացված ատենախոսության սինթետիկ, տեսական և գործնական արժեքները:

Ատենախոսության արդյունքները կարող են օգտագործվել բոլոր այն հիմնարկներում, որտեղ իրականացվում են նպատակային սինթեզներ:

Ատենախոսության սեղմնագիրը և հրատարակված աշխատանքները լիովին արտացոլում են ատենախոսության բովանդակությունը:

Այսպիսով, ելնելով վերը շարադրվածից, անհրաժեշտ է նշել, որ ատենախոսությունը իր գիտական և գործնական արժեքով, ծավալով և բովանդակությամբ համապատասխանում է ՀՀ ԲՈԿ-ի կողմից թեկնածուական ատենախոսություններին ներկայացվող պահանջներին, իսկ հայցորդը՝ Զարուհի Հրանտի Հովակիմյանը, արժանի է Բ.00.03 «Օրգանական քիմիա» մասնագիտությամբ քիմիական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի շնորհմանը:

Պաշտոնական ընդդիմախոս՝

ՀՀ ԳԱԱ ՕՂՔԳՏԿ-ի ՕԲԻ թիվ 8 լաբ. վարիչ,

Բ.Գ.Դ.

Մ.Ս. Սարգսյան

Մ.Ս. Սարգսյանի ստորագրությունը հաստատում եմ՝

ՀՀ ԳԱԱ ՕՂՔԳՏԿ-ի գիտքարտուղար., կ.գ.թ.

Լ.Է. Ներսեսյան

«24» Նոյեմբեր 2022թ.

