

ISSN 2518-1467 (Online),
ISSN 1991-3494 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Ш Ы С Ы

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

THE BULLETIN

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

1944 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С 1944 ГОДА
PUBLISHED SINCE 1944

5

АЛМАТЫ
АЛМАТЫ
ALMATY

2016

ҚЫРКҮЙЕК
СЕНТЯБРЬ
SEPTEMBER

Б а с р е д а к т о р ы

х. ғ. д., проф., ҚР ҰҒА академигі

М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Абиев Р.Ш. проф. (Ресей)
Абишев М.Е. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Аврамов К.В. проф. (Украина)
Аппель Юрген проф. (Германия)
Баймуқанов Д.А. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Байпақов К.М. проф., академик (Қазақстан)
Байтулин И.О. проф., академик (Қазақстан)
Банас Иозеф проф. (Польша)
Берсимбаев Р.И. проф., академик (Қазақстан)
Велихов Е.П. проф., РҒА академигі (Ресей)
Гашимзаде Ф. проф., академик (Әзірбайжан)
Гончарук В.В. проф., академик (Украина)
Давлетов А.Е. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Джрбашян Р.Т. проф., академик (Армения)
Қалимолдаев М.Н. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Лаверов Н.П. проф., академик РАН (Россия)
Лупашку Ф. проф., корр.-мүшесі (Молдова)
Мохд Хасан Селамат проф. (Малайзия)
Мырхалықов Ж.У. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Новак Изабелла проф. (Польша)
Огарь Н.П. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Полещук О.Х. проф. (Ресей)
Поняев А.И. проф. (Ресей)
Сагиян А.С. проф., академик (Армения)
Сатубалдин С.С. проф., академик (Қазақстан)
Таткеева Г.Г. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Умбетаев И. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Хрипунов Г.С. проф. (Украина)
Якубова М.М. проф., академик (Тәжікстан)

«Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының Хабаршысы».

ISSN 2518-1467 (Online),

ISSN 1991-3494 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы»РҚБ (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде
01.06.2006 ж. берілген №5551-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 2000 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,
www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2016

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Г л а в н ы й р е д а к т о р
д. х. н., проф. академик НАН РК
М. Ж. Журинов

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

Абиев Р.Ш. проф. (Россия)
Абишев М.Е. проф., член-корр. (Казахстан)
Аврамов К.В. проф. (Украина)
Апель Юрген проф. (Германия)
Баймуканов Д.А. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Байпаков К.М. проф., академик (Казахстан)
Байтулин И.О. проф., академик (Казахстан)
Банас Иозеф проф. (Польша)
Берсимбаев Р.И. проф., академик (Казахстан)
Велихов Е.П. проф., академик РАН (Россия)
Гашимзаде Ф. проф., академик (Азербайджан)
Гончарук В.В. проф., академик (Украина)
Давлетов А.Е. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Джрбашян Р.Т. проф., академик (Армения)
Калимолдаев М.Н. проф., чл.-корр. (Казахстан), зам. гл. ред.
Лаверов Н.П. проф., академик РАН (Россия)
Лупашку Ф. проф., чл.-корр. (Молдова)
Моход Хасан Селамат проф. (Малайзия)
Мырхалыков Ж.У. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Новак Изабелла проф. (Польша)
Огарь Н.П. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Полещук О.Х. проф. (Россия)
Поняев А.И. проф. (Россия)
Сагьян А.С. проф., академик (Армения)
Сатубалдин С.С. проф., академик (Казахстан)
Таткеева Г.Г. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Умбетаев И. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Хрипунов Г.С. проф. (Украина)
Якубова М.М. проф., академик (Таджикистан)

«Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан».

ISSN 2518-1467 (Online),
ISSN 1991-3494 (Print)

Собственник: РОО «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов
Министерства культуры и информации Республики Казахстан №5551-Ж, выданное 01.06.2006 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 2000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18.

www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

E d i t o r i n c h i e f

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK

M. Zh. Zhurinov

E d i t o r i a l b o a r d:

Abiyev R.Sh. prof. (Russia)
Abishev M.Ye. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Avramov K.V. prof. (Ukraine)
Appel Jurgen, prof. (Germany)
Baimukanov D.A. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Baipakov K.M. prof., academician (Kazakhstan)
Baitullin I.O. prof., academician (Kazakhstan)
Joseph Banas, prof. (Poland)
Bersimbayev R.I. prof., academician (Kazakhstan)
Velikhov Ye.P. prof., academician of RAS (Russia)
Gashimzade F. prof., academician (Azerbaijan)
Goncharuk V.V. prof., academician (Ukraine)
Davletov A.Ye. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Dzhrbashian R.T. prof., academician (Armenia)
Kalimoldayev M.N. prof., corr. member. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Laverov N.P. prof., academician of RAS (Russia)
Lupashku F. prof., corr. member. (Moldova)
Mohd Hassan Selamat, prof. (Malaysia)
Myrkhalykov Zh.U. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Nowak Isabella, prof. (Poland)
Ogar N.P. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Poleshchuk O.Kh. prof. (Russia)
Ponyaev A.I. prof. (Russia)
Sagiyani A.S. prof., academician (Armenia)
Satubaldin S.S. prof., academician (Kazakhstan)
Tatkeyeva G.G. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Umbetayev I. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Khripunov G.S. prof. (Ukraine)
Yakubova M.M. prof., academician (Tadjikistan)

Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

ISSN 2518-1467 (Online),

ISSN 1991-3494 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 5551-Ж, issued 01.06.2006

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 2000 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/>, <http://bulletin-science.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

A. N. Zakupova¹, A. V. Kazantsev², A. K. Sviderskiy¹, M. Z. Muldakhmetov²

¹Innovative University of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan,

²Central Kazakhstan Academy, Karaganda, Kazakhstan.

E-mail: ainura_khn@mail.ru, iosu8990@mail.ru, katsostyd@rambler.ru

SYNTHESIS AND STUDY OF CARBORANYL CONTAINING PYRANS, PYRYLIUM SALTS AND THEIR NITROGENOUS ANALOGUES

Abstract. This article summarizes the results of studies on the development of preparative convenient methods of synthesis of carboranyl containing 4H-pyrans and pyrylium salts – reactions of the lithium-*o*-carboranes with perchlorates of 2,6-diphenyl pyrylium, 2-methyl-4,6-diphenyl pyrylium and 2-methyl (phenyl) -1,3-benzoxazinones-4 and 2,6-diphenyl pyrylium sulfate difenilpiril and 2,4,6-triphenyl pyrylium iodide. It is shown that the majority of reactions of lithium-*o*-carboranes with perchlorate of 2,6-diphenyl pyrylium easily proceed at room temperature and give the required carboranyl containing 4H-pyrans in high yields. The above compounds have features for chemical transformation in the synthesis and the search for new biologically active substances with broad spectrum of effect. Among the simplest methods of obtaining pyrylium salt from available materials in a single step there are the condensation reaction and acylation of methyl ketones. These results extend and complement the available information on the variety of theoretical issues related to the structure of carboranes and their influence on the properties of the functional and substituting group.

Keywords: carboranes, 4H-pyrans, pyrylium salt, lithium *o*-carboranes.

УДК 547.7.1.057

А. Н. Жакупова¹, А. В. Казанцев², А. К. Свидерский¹, М. З. Мулдахметов²

¹Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан,

²Центрально-Казахстанская академия, Караганда, Казахстан

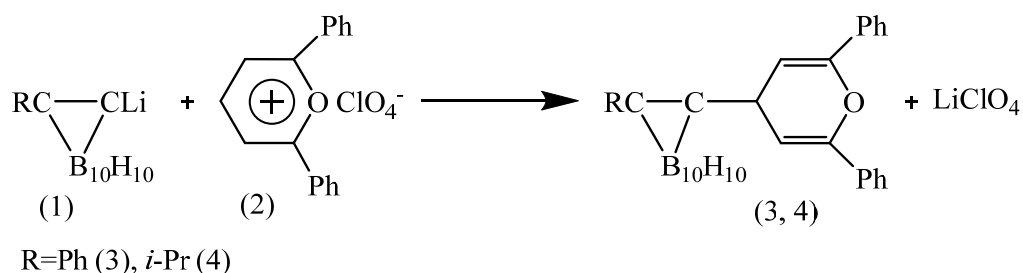
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОРАНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПИРАНОВ, ПИРИЛИЕВЫХ СОЛЕЙ И ИХ АЗОТИСТЫХ АНАЛОГОВ

Аннотация. В обобщенном виде описаны результаты исследований по разработки препаративно удобных методов синтеза карборанилсодержащих 4Н-пиранов и пирилиевых солей – реакции литий-*o*-карборанов с перхлоратами 2,6-дифенилпирилия, 2-метил-4,6-дифенилпирилия и 2-метил(фенил)-1,3-бензоксазинов-4, а также сульфатом 2,6-дифенилпирилия и иодидом 2,4,6-трифенилпирилия. Показано, что в большинстве своем реакции литий-*o*-карборанов с перхлоратом 2,6-дифенилпирилия легко протекают при комнатной температуре и дают искомые карборанил содержащие 4Н-пираны с высокими выходами. Рассмотренные соединения этого класса обладают широкими возможностями для химических трансформации в синтезе и изыскании новых биологически активных веществ широкого спектра действия. К числу наиболее простых методов, позволяющих в одну стадию получить разнообразные соли пирилия из доступных веществ, относятся реакции конденсации и ацилирования метилкетонов. Полученные результаты расширяют и дополняют имеющиеся сведения о многообразии теоретических проблем, связанных со строением карборанов и их влиянием на свойства функциональных групп и заместителей.

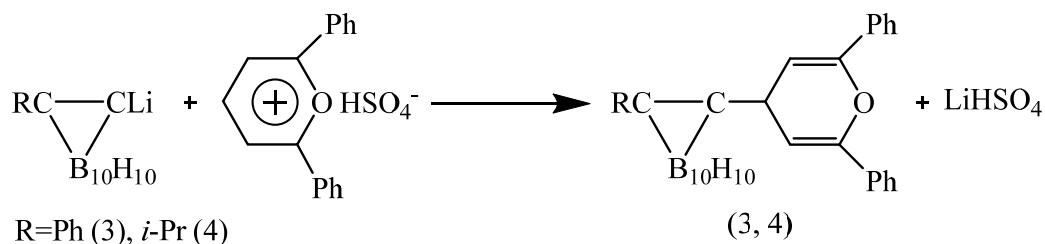
Ключевые слова: карбораны, 4Н-пираны, пирилиевые соли, литий *o*-карбораны.

Химия карборанов, возникшая в начале 60-х годов XX века, не потеряла своего значения и в настоящее время, когда приоритеты научных направлений сместились в сторону прикладных исследований, направленных на изыскание новых типов соединений, обладающих фармакологической активностью и рядом других практически полезных свойств [1-6]. Это обусловлено

многообразием теоретических проблем, связанных со строением карборанов и их влиянием на свойства функциональных групп и заместителей [7-9]. Среди соединения этого класса карборанилсодержащие 4Н-пираны и пирилиевые соли представляют большой научный и практический интерес, являются ценными синтонами в синтезе и изыскании новых биологически активных веществ широкого спектра действия [10-12]. В настоящей работе нами в обобщенном виде описаны результаты своих исследований по разработке препаративно удобных методов синтеза карборанилсодержащих 4Н-пиранов и пирилиевых солей - реакции литий-*o*-карборанов с перхлоратами 2,6-дифенилпирилия, 2-метил-4,6-дифенилпирилия и 2-метил(фенил)-1,3-бензоксазинов-4, а также сульфатом 2,6-дифенилпирилия и иодидом 2,4,6-трифенилпирилия [13]. Как показали наши изыскания, в большинстве своем реакции литий-*o*-карборанов (1) с перхлоратом 2,6-дифенилпирилия (2) легко протекают при комнатной температуре и дают искомые карборанилсодержащие 4Н-пираны (3,4) с высокими выходами:

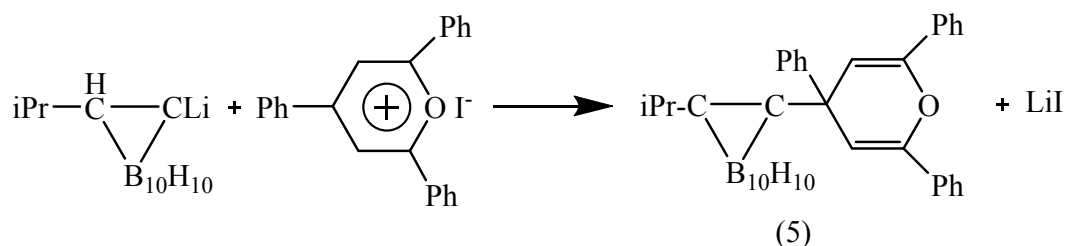


Взаимодействие литий-*o*-карборанов с сульфатом 2,6-дифенилпирилия протекает лишь при нагревании и приводит к более низким выходам целевых продуктов:



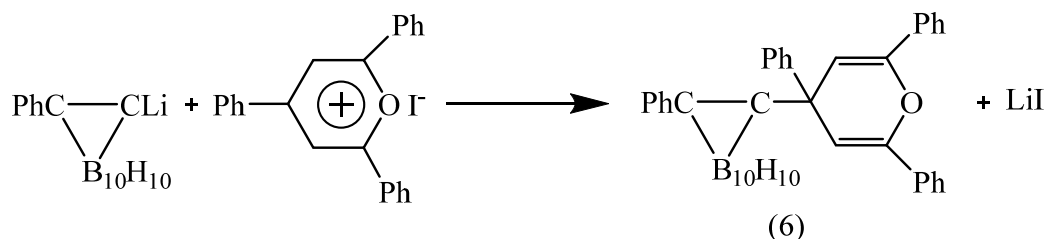
Полученные нами результаты коррелируют с данными работы [7-12, 14] и показывают, что наиболее препаративно удобным методом синтеза карборанилзамещенных 4Н-пиранов является метод, основанный на взаимодействии литий-*o*-карборанов с перхлоратами 2,6-дифенил(алкил)-пирилия. Идентичность синтезированных 4Н-пиранов подтверждена данными элементного анализа, ИК-, ПМР-спектров и ТСХ [13,15-17].

В ИК-спектрах карборанилзамещенных 4Н-пиранов (3, 4) имеются интенсивные полосы поглощения в области 2600, 1690-1700 и 1585-1610 см⁻¹, характерные соответственно для валентных колебаний В-Н-связей карборанового ядра, двойных связей пиранового фрагмента и ароматических колец [15-17]. В спектре ПМР (3) наблюдаются триплет γ- и дублет β-протонов пиранового фрагмента в области 3.92 и 4.52 м.д. Фенильные группы пиранового и карборанового фрагментов дают сложный мультиплет в области 7.49-7.97 м.д. [13] Взаимодействие изопропил-*o*-карбораниллития с иодидом 2,4,6-трифенилпирилия протекает несколько труднее и приводит к продукту γ-присоединения – 4-(изопропил-*o*-карборанил)-2,4,6-трифенилпирану (5) с выходом 44%:

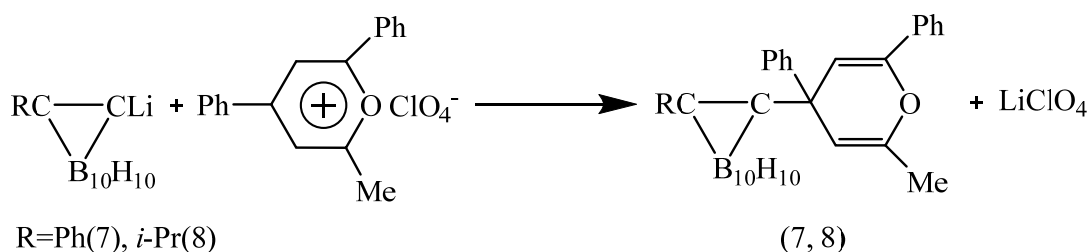


Фенил-*o*-карбораниллитий реагирует с иодидом 2,4,6-трифенилпирилия в более жестких усло-

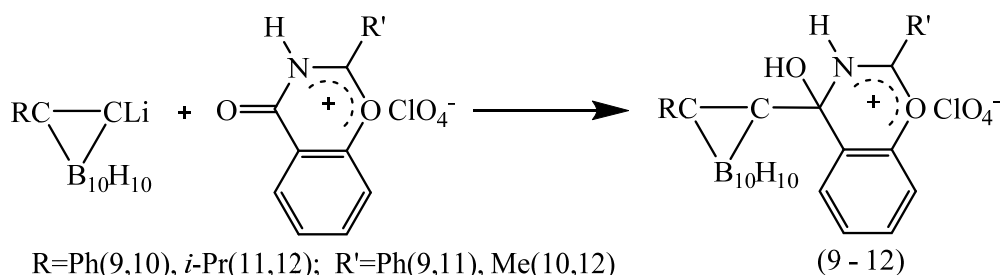
виях и дает соответствующий пиран с выходом не более 10%:



Это указывает на различное влияние стерических факторов изопропильной и фенильной групп, определяющих ход и направление рассматриваемых реакций. Реакции литий-*o*-карборанов с перхлоратом 2-метил-4,6-дифенилпирилия, имеющим стерически незатрудненное положение 2, также протекают по γ -положению и приводят к 2-метил-4,6-дифенил-4-(*R*-*o*-карборанил)пиранам (7, 8):



Взаимодействие литий-*o*-карборанов с перхлоратами 2-метил(фенил)-1,3-бензоксазинов-4 проходит лишь по карбонильной группе с образованием перхлоратов 4-гидрокси-4-(*R*-*o*-карборанил)-2-метил(фенил)-1,3-бензоксазинов (9-12):

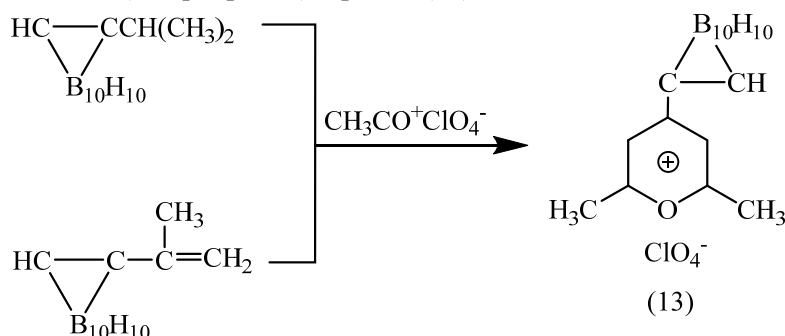


Синтезированные перхлораты бензоксазинов (9-12) представляют собой окрашенные в желтый цвет кристаллические вещества, стабильные при хранении и нагревании, хорошо растворимые в органических растворителях. Они имеют в ИК-спектрах интенсивные полосы поглощения в области 3560, 2600, 1610, 1520-1540 и 1100 cm^{-1} , характерные соответственно для валентных колебаний OH- групп, B-H-связей карборанового ядра, бензоксазинового фрагмента и аниона ClO_4^- [13, 15-17].

Приступая к синтезу и исследованию других карборанилсодержащих пирилевых солей, мы руководствовались классификацией, подразделяющей методы синтеза пирилевых солей на три основные группы: конденсация карбонильных и циклизация дикарбонильных соединений; ацилирование непредельных соединений и кетонов; превращение систем, содержащих готовый пирановый цикл. К числу наиболее простых методов, позволяющих в одну стадию получить разнообразные соли пирилия из доступных веществ, относятся реакции конденсации и ацилирования метилкетонов. В связи с этим в качестве исходного соединения нами был выбран 1-фенил-2-ацетил-*o*-карборан, напоминающий по строению и свойствам ацетофенон, склонный к конденсации с альдегидами, ортомуравьиным эфиром и халконом с образованием пирилевых солей. Однако попытки провести конденсацию 1-фенил-2-ацетил-*o*-карборана с ортомуравьиным эфиром, бензальдегидом и халконом в присутствии 70% хлорной кислоты оказались безуспешными. Из литературных данных известно [7-12, 18], что изопропилбензол при нагревании с уксусным ангидридом в

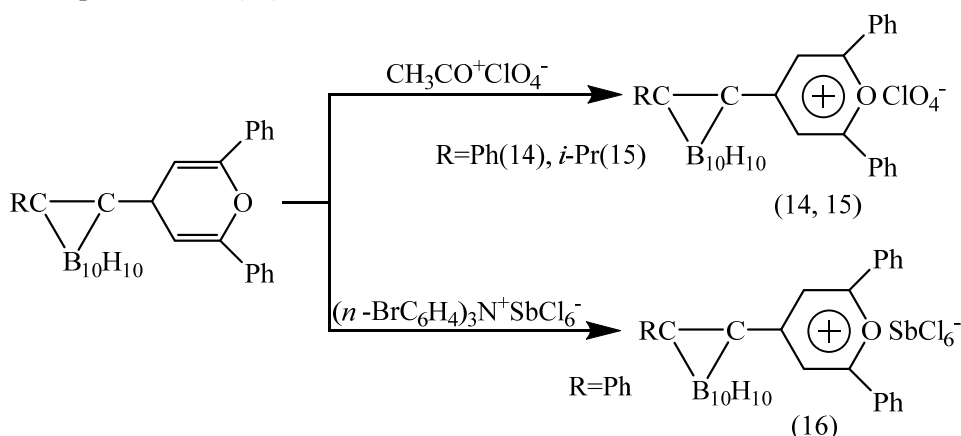
присутствии хлорной кислоты образует с удовлетворительным выходом перхлорат 2,6-диметил-4-фенилпирилия.

Исходя из этого нами в качестве исходных продуктов для получения карборанилпирилиевых солей и их производных были выбраны доступные изопропил- и изопропенил-*o*-карбораны, напоминающие по строению и некоторым свойствам вышеупомянутый изопропилбензол. Проведенные исследования показали, что изопропил- и изопропенил-*o*-карбораны подобно их ароматическим аналогам конденсируются с ацетилперхлоратом, легко образующимся при нагревании уксусного ангидрида с 70%-ной хлорной кислотой, с образованием идентичных по строению и свойствам перхлоратов 2,6-диметил-4-(*o*-карборанил)пирилия (13) [15-17]:



Выход вышеуказанного перхлората (13) существенно зависит от концентрации взятой в реакцию хлорной кислоты, степени очистки уксусного ангидрида и температурного режима. Наилучший выход целевого продукта наблюдается при использовании свежеперегнанного уксусного ангидрида, 70% хлорной кислоты и умеренном нагревании реакционной смеси. Синтезированный нами перхлорат 2,6-диметил-4-(*o*-карборанил)пирилия (13) представляет собой окрашенное в темный цвет кристаллическое вещество, плавящееся выше $350^\circ C$ с разложением. Состав и строение перхлората (13) подтверждены данными ИК-спектров и элементного анализа. В ИК-спектре синтезированного перхлората имеются интенсивные полосы поглощения в области 2600 , 1610 - 1645 , 1520 - 1540 и 1100 cm^{-1} , характерные соответственно для валентных колебаний В-Н связей карборанового ядра пирилиевого кольца и аниона ClO_4^- .

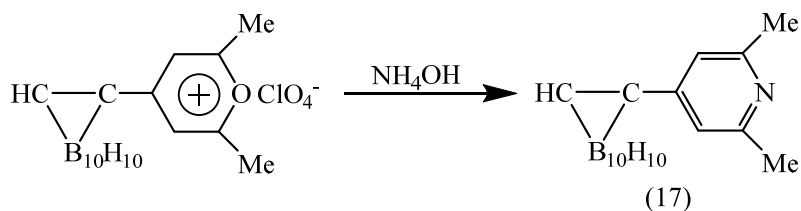
Одним из наиболее характерных свойств 4Н-пиранов является склонность к окислительному дегидрированию и образованию пирилиевых солей. В связи с этим нами изучено окислительное дегидрирование карборанилзамещенных 4Н-пиранов (3, 4). Установлено, что последние при обработке ацетилперхлоратом в уксусном ангидриде и гексахлорантимонатом трис(*n*-бромфенил)аминия в диоксане превращаются с высокими выходами соответственно в карборанилпирилиевые соли (14,15) и гексахлорантимонат (16):



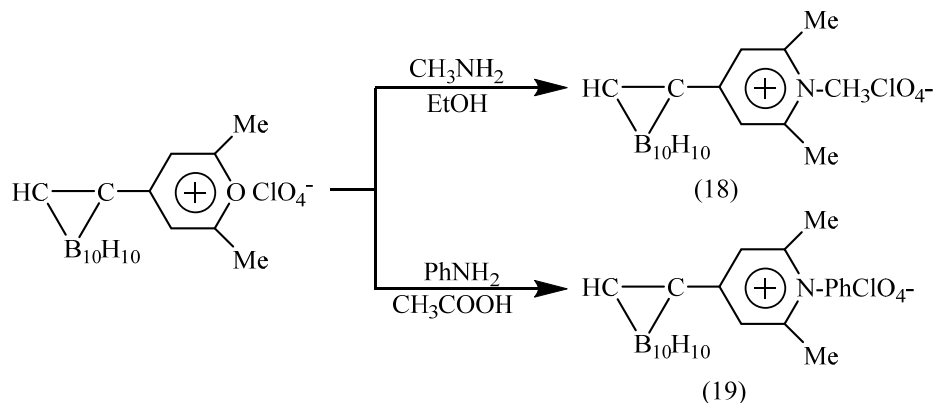
В ИК-спектрах пирилиевых солей имеются интенсивные полосы поглощения в области 2600 , 1600 - 1645 , 1530 - 1540 и 1100 cm^{-1} , характерные соответственно для валентных колебаний В-Н-связей карборанового ядра, ароматических и пирилиевых колец, аниона ClO_4^- [18-21].

Известно, что карборанилзамещенные пирилиевые соли, как и их ароматические аналоги, под

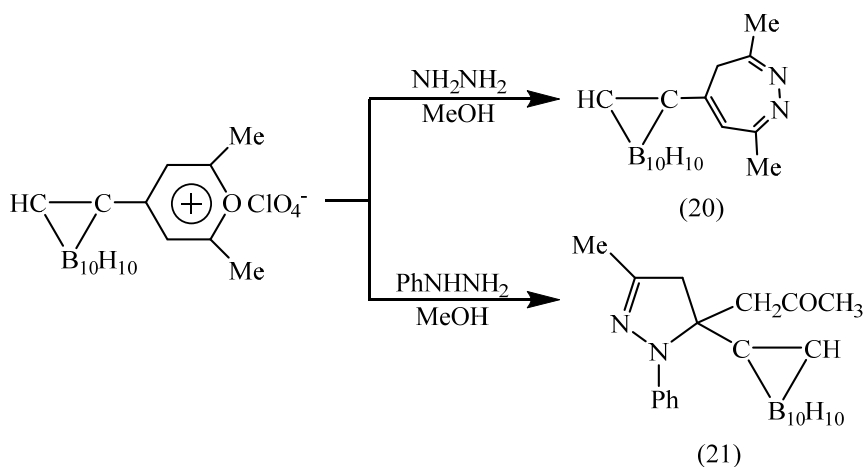
действием нуклеофильных реагентов легко превращаются в разнообразные гетероциклические соединения [3-5]. Особый интерес в ряду гетероциклических соединений представляют азотсодержащие гетерил-*o*-карбораны, обладающие широким спектром физиологической активности (противоопухолевой, противотуберкулезной, нейротропной и др.) и рядом других практически полезных свойств. В связи с этим и поиском новых азотсодержащих производных *o*-карборанов с выраженной противоопухолевой активностью нами изучено взаимодействие перхлората 4-(*o*-карборанил)-2,6-диметилпирилия с водным раствором аммиака, метиламином, анилином, гидразином и фенилгидразином [18-21]. При этом найдено, что перхлорат 4-(*o*-карборанил)-2,6-диметилпирилия при взаимодействии с водным раствором аммиака легко и с высоким выходом превращается в 4-(*o*-карборанил)-2,6-диметилпиридин (17):



Реакции перхлората 4-(*o*-карборанил)-2,6-диметилпирилия с метиламином и анилином избирательны к природе растворителя. Первая наиболее легко протекает в этаноле, вторая – в ледяной уксусной кислоте. Конечными продуктами реакции являются перхлораты 4-(*o*-карборанил)-2,6-диметил-1-метилпиридиния (18) и 4-(*o*-карборанил)-2,6-диметил-1-фенилпиридиния (19):



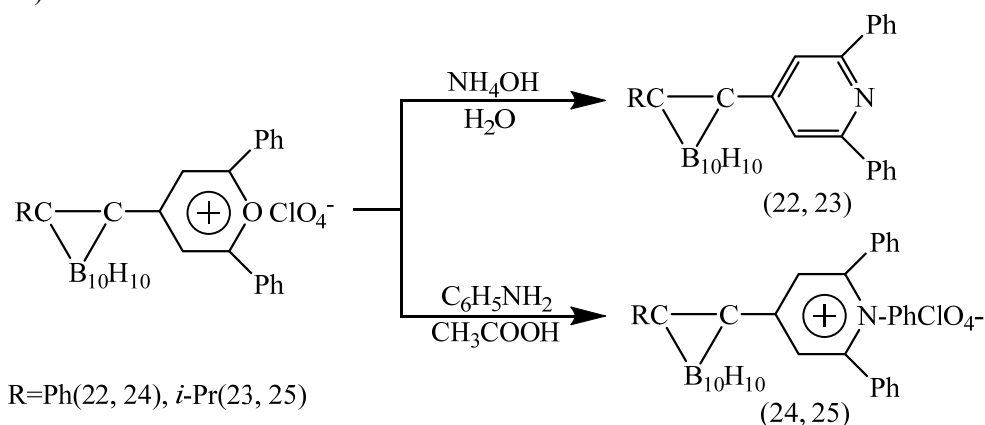
Взаимодействие перхлората 4-(*o*-карборанил)-2,6-диметилпирилия с гидразином и фенилгидразином легко протекает в метаноле и ледяной уксусной кислоте и соответственно приводит к 5-(*o*-карборанил)-3,7-диметил-4Н-1,2-дiazепину (20) и 5-ацетонил-5-(*o*-карборанил)-3-метил-1-фенилпиразолину (21) (таблица):



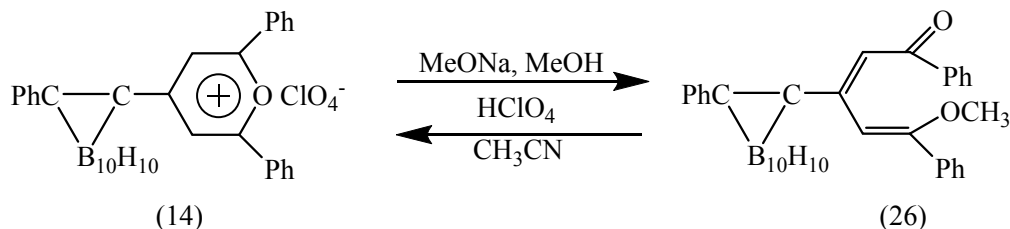
Константы и аналитические данные синтезированных пиранов, пирилиевых солей

№ соед.	Т. пл., °С	Выход, %	Найдено/Вычислено, %				Брутто-формула	ИК-спектр (ν, см ⁻¹)
			С	Н	В	Cl, N*, P**		
5	176-178	44	57,63 57,75	8,87 9,09	28,79 29,14	–	C ₂₈ H ₃₄ B ₁₀ O	2600 (BH), 1570 (C=C), 1595 (C ₆ H ₅)
8	125-127	70	66,51 66,95	6,88 6,43	23,43 23,17	–	C ₂₆ H ₃₀ B ₁₀ O	2595 (BH), 1605 (C=C)
9	78-80	52	40,58 40,21	6,01 6,22	26,17 25,66	8,17 8,50	C ₁₄ H ₂₆ B ₁₀ O ₅ ClN	3500 (OH), 2600 (BH), 1100 (ClO ₄ ⁻)
13	> 350	28	30,42 30,81	5,44 5,42	30,51 30,82	9,88 10,13	C ₉ H ₁₉ B ₁₀ O ₅ Cl	2600 (BH), 1100 (ClO ₄ ⁻)
17	122-123	75	55,12 55,40	9,23 9,31	31,75 31,11	3,90* 4,00*	C ₉ H ₁₉ B ₁₀ N	2600 (BH), 1590 (C ₅ H ₅ N)
18	231	58	32,02 34,38	6,42 6,30	–	9,34 10,02	C ₁₀ H ₂₂ B ₁₀ NCl	2595 (BH), 1100 (ClO ₄ ⁻)
19	258	71	42,68 42,30	5,41 5,68	25,09 25,38	8,37 8,32	C ₁₅ H ₂₄ B ₁₀ O ₄ NCl	2600 (BH), 1100 (ClO ₄ ⁻)
21	119-120	55	49,93 50,28	7,01 7,26	29,88 30,17	7,60* 7,81*	C ₁₅ H ₂₆ B ₁₀ ON ₂	2600 (BH), 1700 (C=O), 1660 (C=N)

Перхлораты 4-(изопропил-*o*-карборанил)- и 4-(фенил-*o*-карборанил)-2,6-дифенилпиридия при взаимодействии с NH₄OH и C₆H₅NH₂ соответственно в воде и ледяной уксусной кислоте образуют с хорошими выходами карборанилзамещенные пиридины (22, 23) и перхлораты N-фенилпиридиния (24, 25):



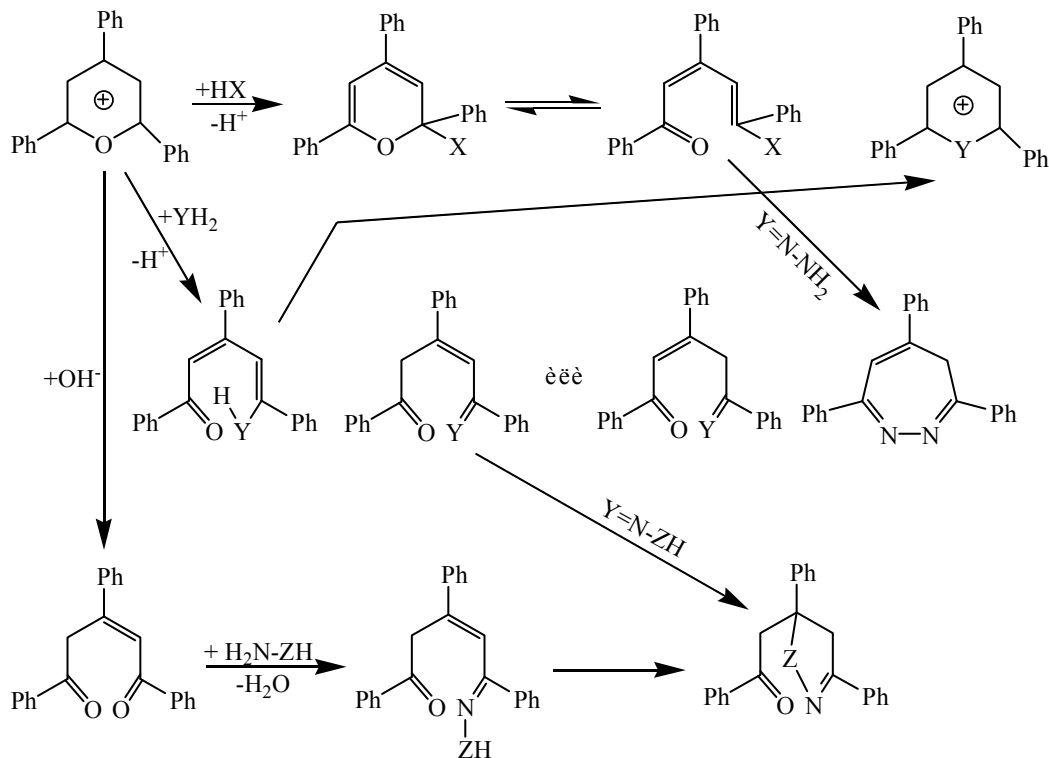
Перхлорат 4-(фенил-*o*-карборанил)-2,6-дифенилпиридия (14) при действии метилата натрия в метаноле легко превращается в енольный метиловый эфир пентендиона (26), который в присутствии мочевины, триэтиламина, бензальанилина и других оснований не проявляет склонности к превращению в другие гетероциклические системы, а при обработке 70%-ной хлорной кислотой в ацетонитриле количественно переходит в исходную пиридиевую соль:



Строение синтезированных карборанилзамещенных пиридинов (17, 22, 23) и перхлоратов пиридиниев (18, 19 и 24, 25) подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. Все они имеют полосы поглощения в области 2595-2600 см⁻¹, характерные валентным колебаниям В–Н-связей карборанового ядра. В ИК-спектрах пиридинов имеются полосы поглощения в области 1590-1600 и 1550-1560 см⁻¹, характерные для валентных колебаний пиридинового

кольца [20,21].

В ИК-спектрах перхлоратов пиридиния присутствуют широкая полоса в области 1100 см^{-1} , характерная для аниона (ClO_4^-), а также полосы в области $1610\text{--}1630$ и $1570\text{--}1585\text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями пиридиниевых катионов. ИК-спектр метилового эфира пентендиона (26) характеризуется полосами поглощения в области 2600 , 1690 , 1640 , 1580 см^{-1} , свойственными соответственно валентным колебаниям VH -связей, α , β -ненасыщенных кетонов и их енольных форм. В спектрах ПМР соединений (17-19, 22-25) все протоны пиридинового кольца проявляются в области слабого поля в виде синглета с $\delta=8,37$ м.д. На схеме предложенной А. Т. Балабаном для 2,4,6-трифенилпирилиевого катиона [18], показаны возможные превращения продуктов, образующихся при взаимодействии катиона с нуклеофилами:



Механизмы реакций пирилевых солей с нуклеофилами, приводящие к раскрытию пирилевого цикла, а также к перециклизации, до настоящего времени не выявлены. Было лишь показано, что реакции 2,4,6-трифенилпирилевой соли со щелочью и сульфидом натрия проходят стадию образования пиранильного радикала [13]. Таким образом, проведенные нами исследования подтверждают склонность карборанилзамещенных пирилевых солей к реакциям нуклеофильного замещения и образованию азотистых гетероциклов, содержащих карборанильные заместители, непосредственно связанные с гетероциклом. Это обусловлено тем, что катион пирилия представляет собой стабильный карбоксоновый катион ароматического характера, несущий, вследствие деформирования π -электронного облака электроотрицательным атомом кислорода, положительные заряды на атомах углерода в положениях 2,4,6. Следует отметить также, что гексахлорантимонаты карборанилпирилевые, вследствие побочных превращений, вызванных присутствием комплексного противоиона SbCl_6^- , оказались непригодными для проведения рассматриваемых реакций [20, 21].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Захаркин Л.И., Станко В.И., Братцев В.А., Чаповский Ю.А., Охлобыстин Ю.А. Синтез нового класса борорганических соединений. $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ (барена) и его производных // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. №12. С.2238.
- [2] Fein M.M., Bobinski I., Mayers N., Cohen M.S. Carboranes. 1. The Preparation and Chemistry of 1-Isopropylcarborane and its Derivatives (A New Family of Stable Clovoboranes) // Inorg. Chem. 1963. Vol. 2. №6. P.1111-1115.

- [3] Heying T.L., Ager J.W., Clark S.L., Mangold P.I., Goldstein H.J., Hillman M., Polak K.J., Szymanski I.W. A New Series of Organoboranes. I. Carboranes from the Reaction of Decaborane with Acetylenic Compounds // *Inorg. Chem.* 1963. Vol.2. №6. P.1089-1093.
- [4] Grafstein D., Dvorak J. Neocarboranes, a New Family of Stable Organoboranes, Isomeric with the Carboranes // *Inorg. Chem.* 1963. Vol.2. №6. P.1129-1135.
- [5] Heying T.L., Ager J.W., Clare S.L., Alexander R.P., Papetti S., Reid J.A., Trotz S.I. A New Series of Organoboranes. III. Some Reactions of 1,2-Dicarbaclododecaborane (12) and its Derivatives // *Inorg. Chem.* 1963. №2. P.1097.
- [6] Захаркин Л.И. Исследование некоторых реакций *o*-карборанов // *Вестник АН СССР.* 1974. №11. С.16.
- [7] Hoffman R., Lipscomb W.N. A New Series of Organoboranes. II. About the structure of Some Organoboranes // *J. Chem. Phys.* 1962. 36. P. 3489.
- [8] Struchkow Yu.T., Kirillova N.I., Stanco V.T. X-ray structural investigation of new derivatives of closo and nido-carboranes // *Asta Crystallog.* 1978. A 34. P. 127.
- [9] Drygina O.V., Dorofeenko G.N., Okhlobystin O.Ju. 4H-Pirans and pyrylium salts of carborane series // VIII International Conference on Organometallic Chemistry. Kyots. Japan, 1977. P. 511-515.
- [10] Drygina O.V., Dorofeenko G.N., Okhlobystin O.Ju. 4-*o*-carboranilpyrylium and frestable radicals on their basis // IX International Conference on Organometallic Chemistry. Dijon. France, 1979. P. 321-325.
- [11] Fein M.M., Bobinski J., Mayes N., Schwarts N.N., Cohen M.S. Carboranes I. The Preparation and Chemistry of 1-Isorgopenylcarborane and its Derivatives (a New Family of Stable cloroboranes) // *Inorg. Chem.* 1963. 2. P.1111-1115.
- [12] Heying T.L., Ager J.W., Clare S.L., Alexander R., P. Papettis., Reid J.A., Trotz S.I. A New Series of Organoboranes. III. Some Reactions of 1,2-Dicarbaclododecaborane (12) and its Derivatives // *Inorg. Chem.* 1963. №2. P.1097.
- [13] Казанцев А.В., Жакупова А.Н., Аксартов М.М., Казанцев Ю.А. О синтезе и некоторых свойствах кислород- и азотсодержащих гетерил-*o*-карборанов // *Вестник КарГУ, сер. хим. – Караганда,* 2005. №1(37). С. 39-42.
- [14] Дрыгина О.В., Панов Б.В., Охлобыстин О.Ю. Перхлораты 4-*o*-карборанилпирилийев и стабильные свободные радикалы на их основе // *Хим.гет.соед.* 1980. №2. С. 185-188.
- [15] Казанцев А.В., Жакупова А.Н., Аксартов М.М., Казанцев Ю.А., Аксартова Л.М. Синтез и некоторые превращения карборанилзамещенных пиранов и пирилийевых солей // *Матер. межд. научн. – практ. конф. «Физико-химические процессы в газовых и жидких средах».* Караганда, 2005. С.45-48.
- [16] Казанцев А.В., Жакупова А.Н., Горин Е.Г. О некоторых превращениях карборанилзамещенных пирилийевых солей // *Материалы межд. науч. – практ. конф. «Валихановские чтения-11».* Кокшетау, 2006. С.155-157.
- [17] Казанцев А.В., Жакупова А.Н., Горин Е.Г. О синтезе и некоторых свойствах карборанилсодержащих 4H-пиранов и пирилийевых солей // *Материалы межд. науч. – практ. конф. «Валихановские чтения-11».* Кокшетау, 2006. С. 145-147.
- [18] Balaban A.T., Silhan W. NMR Spectra of 5-substituted 1,3,5-triphenyl-2,4-pentadiene-1-ones and of 1,3,5-Triphenyl-5-imino-3-penten-1-ones / Magnetic Non-Equivalence of Phenacyl Methylene Protons in 3,5-diphenyl-5-phenacyl-2-pyrazolines. *Tetz.*, 1970. V.26. №3. P. 743-749.
- [19] Казанцев А.В., Жакупова А.Н. О конденсации 1,2-бис(оксиметил)-*o*-карборана с карбонильными соединениями, PBr₃, SOCl₂, H₃BO₃ и синтезе новых карборанилсодержащих гетероциклических соединениях // *Материалы межд. науч.–практ. конф. «Наука и образование в XXI веке».* Павлодар: ПаУ. 2006. С. 201-203.
- [20] Казанцев А.В., Жакупова А.Н., Горин Е.Г., Ерастов О.И. Синтез и некоторые превращения хелатного циклического эфира – ди(*o*-карборано-1,2-диметил)бората // *Вестник КарГУ.* Караганда, 2005. №4. С. 34-37.
- [21] Казанцев А.В., Жакупова А.Н., Аксартов М.М. О некоторых методах синтеза гетероциклических производных *o*-карборанов // *Химический журнал Казахстана,* 2005. №3(8). С. 220-224.

REFERENCES

- [1] Zacharkin L.I., Stanko V.I., Brattsev V.A., Chapovskiy Yu.A., Okhlobystin Yu.A. *Izvestiya AN USSR. Ser. chim.* 1963. 12. P.2238.
- [2] Fein M.M., Bobinski I., Mayers N., Cohen M.S. *Inorg. Chem.* 1963. 2. 6. P.1111-1115.
- [3] Heying T.L., Ager J.W., Clark S.L., Mangold P.I., Goldstein H.J., Hillman M., Polak K.J., Szymanski I.W. *Inorg. Chem.* 1963. Vol. 2. 6. P.1089-1093.
- [4] Grafstein D., Dvorak J. *Inorg. Chem.* 1963. 2. 6. P.1129-1135.
- [5] Heying T.L., Ager J.W., Clare S.L., Alexander R.P., Papetti S., Reid J.A., Trotz S.I. *Inorg. Chem.* 1963. 2. P.1097.
- [6] Zacharkin L.I. *Vestnik AN USSR.* 1974. 11. P.16.
- [7] Hoffman R., Lipscomb W.N. *J. Chem. Phys.* 1962. 36. P. 3489.
- [8] Struchkow Yu.T., Kirillova N.I., Stanco V.T. *Asta Crystallog.* 1978. A 34. P.127.
- [9] Drygina O.V., Dorofeenko G.N., Okhlobystin O.Ju. VIII International Conference on Organometallic Chemistry. Kyots. Japan, 1977. P. 511-515.
- [10] Drygina O.V., Dorofeenko G.N., Okhlobystin O.Ju. IX International Conference on Organometallic Chemistry. Dijon. France, 1979. P. 321-325.
- [11] Fein M.M., Bobinski J., Mayes N., Schwarts N.N., Cohen M.S. Carboranes I. *Inorg. Chem.* 1963. 2. P.1111-1115.
- [12] Heying T.L., Ager J.W., Clare S.L., Alexander R., P. Papettis., Reid J.A., Trotz S.I. *Inorg. Chem.* 1963. 2. P.1097.
- [13] Kazantsev A.B., Zhakupova A.N., Aksartov M.M. Kazantsev Yu.A. *Vestnik Kargu. Ser. chim.* 2005. 1(37). P.39-42.
- [14] Drygina O.V., Panov B.V., Okhlobystin O.Yu. *Chim.get. soed.* 1980. 2. C.185-188.
- [15] Kazantsev A.B., Zhakupova A.N., Aksartov M.M. Kazantsev Yu.A., Aksartova L.M. *Materials. Int. scientific. - Pract. Conf. "Physical and chemical processes in the gas and liquid environments."* Karaganda, 2005. P.45-48.

- [16] Kazantsev A.B., Zhakupova A.N., Gorin E.G. Materials Intl. scientific. - Pract. Conf. "Valihanovskie reading-11.". Kokchetau. **2006**. P.155-157.
- [17] Kazantsev A.B., Zhakupova A.N., Gorin E.G. Materials Intl. scientific. - Pract. Conf. "Valihanovskie reading-11.". Kokchetau. **2006**. P.145-147.
- [18] Balaban A.T., Silhan W. NMR *Tetz.*, **1970**. 26. 3. P.743-749.
- [19] Kazantsev A.B., Zhakupova A.N. Materials Intl. scientific. - Pract. Conf. "Science and education in the twenty-first century". Pavlodar. **2006**. P. 201-203.
- [20] Kazantsev A.B., Zhakupova A.N., Gorin E.G., Erastov O.I. *Vestnik Kargu*. **2005**. 4. P. 34-37.
- [21] Kazantsev A.B., Zhakupova A.N., Aksartov M.M. *Chimicheskiy journal Kazakhstana*, **2005**. 3(8). P.220-224.

А. Н. Жакыпова¹, А. В. Казанцев², А. К. Свидерский¹, М. З. Молдахметов²

¹Инновациялық Евразия университеті, Павлодар, Қазақстан,

²Орталық -Қазақстандық академия, Қарағанды, Қазақстан

КАРБОРАНИЛҚҰРАМДЫ ПИРАНДАРДЫҢ, ПИРИЛИЙЛІК ТҰЗДАРДЫҢ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ АЗОТТЫ ҰЙҚАСТАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ МЕН ОЛАРДЫ ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Мақалада тұжырымдалған жағдайда – литий о-карборандардың 2,6-дифенилпирилийлердің перхлораттарымен, 2-метил-4,6-дифенилпирилийдің және 2-метил(фенил)-1,3-бензоксазин-4-термен, сондай-ақ 2,6-дифенилпирилийді сульфатымен және 2,4,6-бензоксазиндер-4-дің иодидтерімен әрекеттесу реакцияларын зерттеу нәтижелері негізінде карборанқұрамды 4Н-пирандарды және пирилийлік тұздарды препаративті оңтайлы әдістемелерін жасауды зерттеу нәтижелері қарастырылған. Литий о-карборандардың 2,6-дифенилпирилиймен реакциялары көптеген жағдайларда бөлме температурасында оңайлау реакцияға түседі және мақсатты карборанилқұрамды 4Н-пирандардың жоғары шығымына әкеледі. Қарастырылып отырған заттардың химиялық трансформациялау арқылы биологиялық әсерлері кең жаңа заттардың кластарын синтездеу мен іздестіруде кең мүмкіншіліктері бар. Алынуы оңай қолданыстағы заттардан әр түрлі пирилийдің тұздарын бір сатылы реакциялар арқылы алу әдістемелеріне метилкетондарды ацилдеу реакциялары да жатады. Алынған нәтижелер карборандардың құрылысы мен олардың функционалды топтар мен орынауыстырған топтарға әсерлері туралы мәліметтерді кеңейтеді және осы бағыттағы теориялық мәселелер туралы мәліметтерді толықтырады.

Тірек сөздер: карборандар, 4Н-пирандар, пирилийлік тұздар, литий о-карборандар.

Сведения об авторах:

Жакупова Айнура Ныгметуловна – к.х.н., доцент; Инновационный Евразийский университет, г.Павлодар, ул. Ломова, 45. Инд. 140000; Зав. кафедрой химии.

Казанцев Александр Васильевич – Центрально-Казахстанская академия, Караганда, ул.Бухар-жырау, 20; профессор кафедры.

Свидерский Александр Константинович – д.х.н., профессор; Инновационный Евразийский университет, г.Павлодар, ул. Ломова, 45. инд. 140000; профессор кафедры химии.

Мулдахметов Марат Зайнулович – д.х.н., проф., член-корр. НАН РК; Институт органического синтеза и углехимии РК, г. Караганда, ул. Алиханова, 1, инд 100012; ведущий научный сотрудник.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

ISSN 2518-1467 (Online), ISSN 1991-3494 (Print)

<http://www.bulletin-science.kz/index.php/ru/>

Редакторы *М. С. Ахметова, Д. С. Аленов, Т. М. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 11.10.2016.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

17,9 п.л. Тираж 2000. Заказ 5.