

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. Сви́дерский¹, М. З. Мулдахметов²

¹Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан,

²Центрально-Казахстанская академия, Караганда, Казахстан

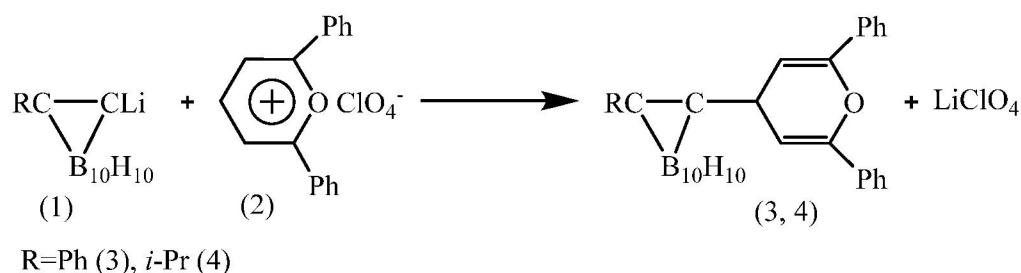
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОРАНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПИРАНОВ, ПИРИЛИЕВЫХ СОЛЕЙ И ИХ АЗОТИСТЫХ АНАЛОГОВ

Аннотация. В обобщенном виде описаны результаты исследований по разработки препаративно удобных методов синтеза карборанилсодержащих 4Н-пиранов и пирилиевых солей – реакции литий-*о*-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-*о*-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.

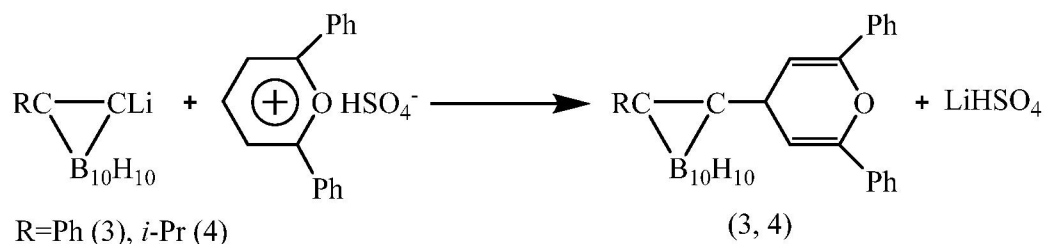
Ключевые слова: карбораны, 4Н-пираны, пирилиевые соли, литий *о*-карбораны.

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:

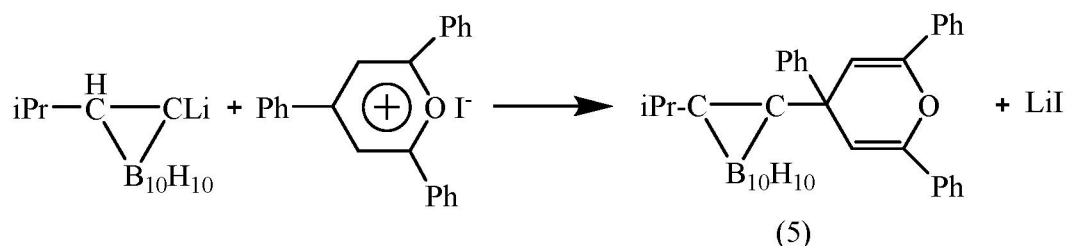


Взаимодействие литий-*o*-карборанов с сульфатом 2,6-дифенилпирилия протекает лишь при нагревании и приводит к более низким выходам целевых продуктов:



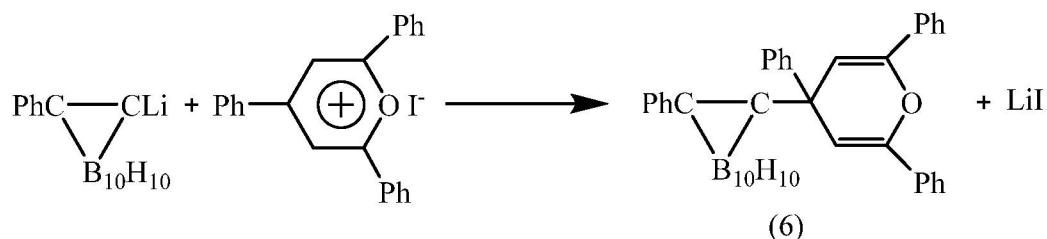
Полученные нами результаты коррелируют с данными работы [7-12, 14] и показывают, что наиболее препаративно удобным методом синтеза карборанилзамещенных 4Н-пиранов является метод, основанный на взаимодействии литий-*o*-карборанов с перхлоратами 2,6-дифенил(алкил)-пирилия. Идентичность синтезированных 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%:

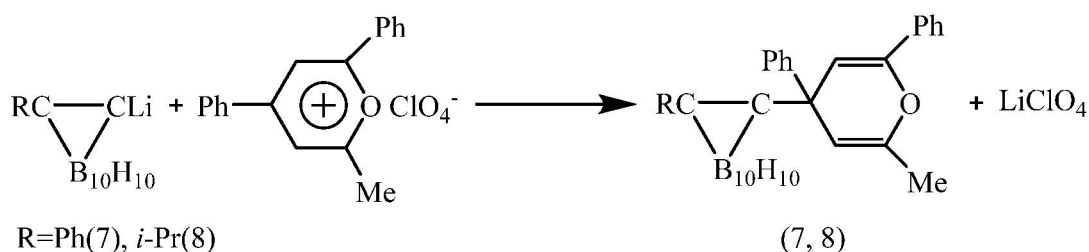


Фенил-*o*-карбораниллитий реагирует с иодидом 2,4,6-трифенилпирилия в более жестких усло-

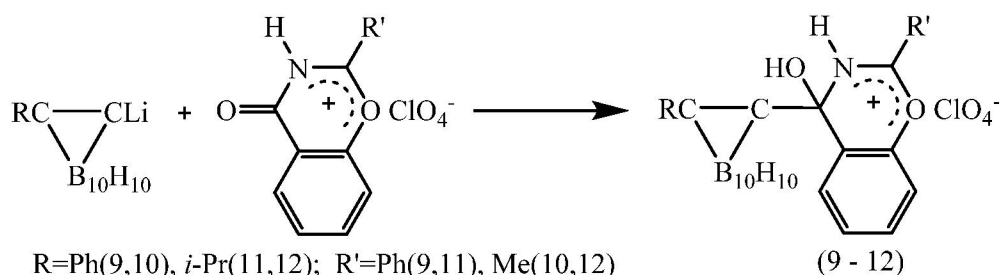
виях и дает соответствующий пиран с выходом не более 10%:



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):

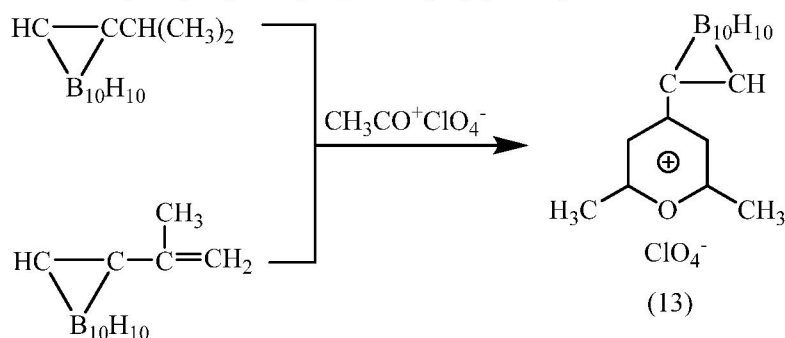


Синтезированные перхлораты бензоксазинов (9-12) представляют собой окрашенные в желтый цвет кристаллические вещества, стабильные при хранении и нагревании, хорошо растворимые в органических растворителях. Они имеют в ИК-спектрах интенсивные полосы поглощения в области 3560, 2600, 1610, 1520-1540 и 1100 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 метил-кетонов. 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

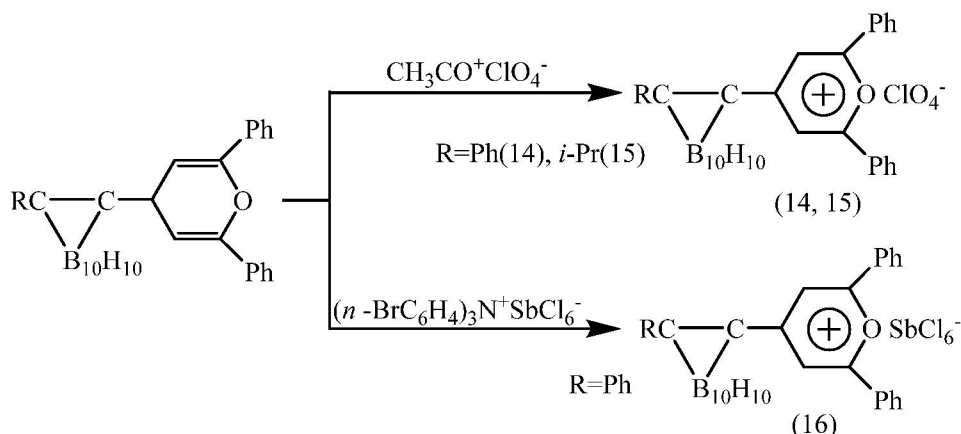
присутствии хлорной кислоты образует с удовлетворительным выходом перхлорат 2,6-диметил-4-фенилпирилия.

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°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 см⁻¹, характерные соответственно для валентных колебаний В-Н связей карборанового ядра пирилиевого кольца и аниона ClO₄⁻.

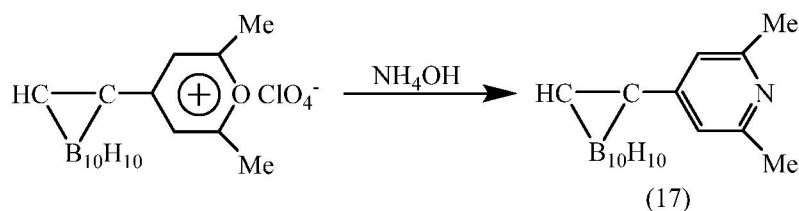
Одним из наиболее характерных свойств 4Н-пиранов является склонность к окислительному дегидрированию и образованию пирилиевых солей. В связи с этим нами изучено окислительное дегидрирование карборанилзамещенных 4Н-пиранов (3, 4). Установлено, что последние при обработке ацетилперхлоратом в уксусном ангидриде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



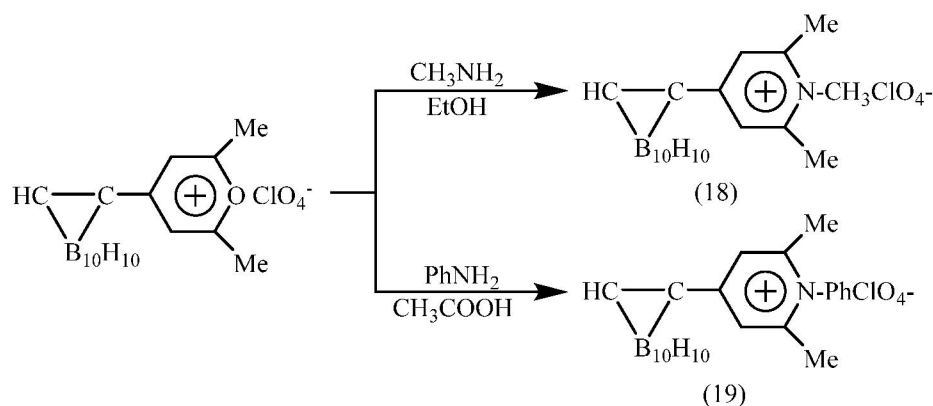
В ИК-спектрах пирилиевых солей имеются интенсивные полосы поглощения в области 2600, 1600-1645, 1530-1540 и 1100 см⁻¹, характерные соответственно для валентных колебаний В-Н-связей карборанового ядра, ароматических и пирилиевых колец, аниона ClO₄⁻ [18-21].

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

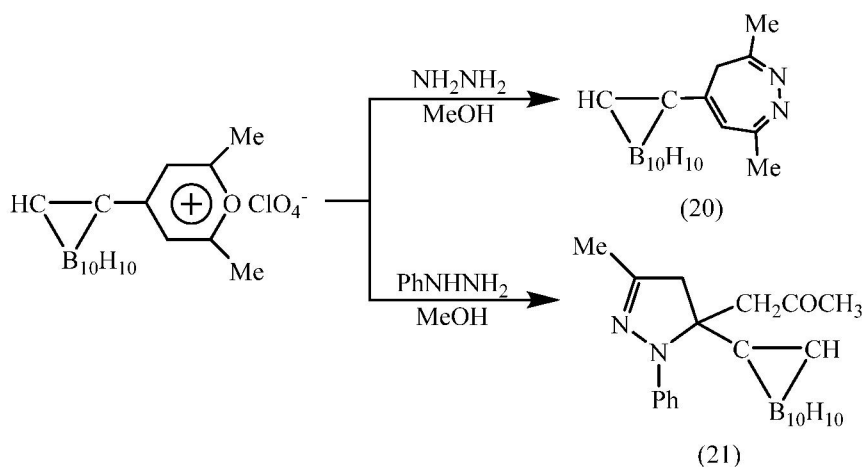
действием нуклеофильных реагентов легко превращаются в разнообразные гетероциклические соединения [3-5]. Особый интерес в ряду гетероциклических соединений представляют азотсодержащие гетерил-*o*-карбораны, обладающие широким спектром физиологической активности (противоопухолевой, противотуберкулезной, 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):



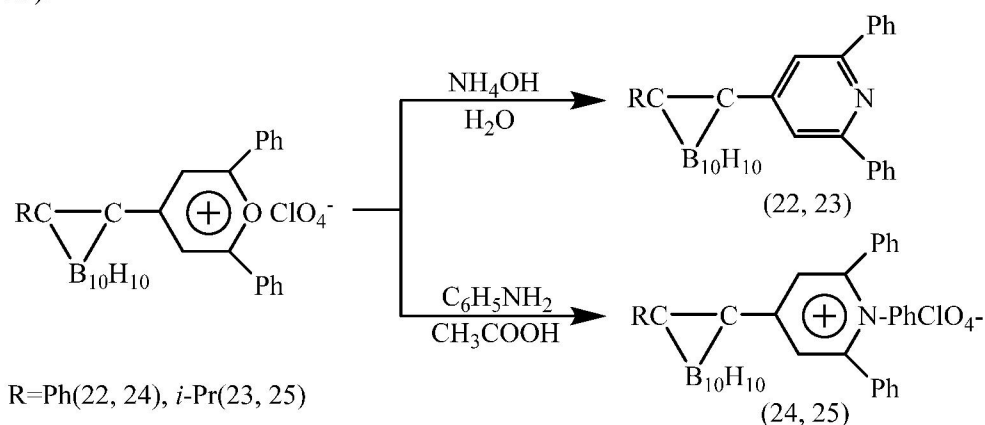
Взаимодействие перхлората 4-(*o*-карборанил)-2,6-диметилпирилия с гидразином и фенилгидразином легко протекает в метаноле и ледяной уксусной кислоте и соответственно приводит к 5-(*o*-карборанил)-3,7-диметил-4Н-1,2-дiazепину (20) и 5-ацетонил-5-(*o*-карборанил)-3-метил-1-фенилпиразолину (21) (таблица):



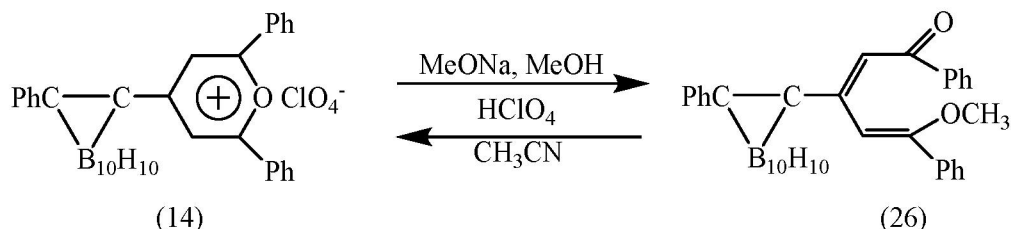
Константы и аналитические данные синтезированных пиранов, пирилиевых солей

№ соед.	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено/Вычислено, %				Брутто-формула	ИК-спектр (ν , см^{-1})
			C	H	B	Cl, N*, P**		
5	176-178	44	57,63 57,75	8,87 9,09	28,79 29,14	—	$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{B}_{10}\text{O}$	2600 (BH), 1570 (C=C), 1595 (C_6H_5)
8	125-127	70	66,51 66,95	6,88 6,43	23,43 23,17	—	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{B}_{10}\text{O}$	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	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{B}_{10}\text{O}_5\text{ClN}$	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	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{O}_5\text{Cl}$	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*	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{N}$	2600 (BH), 1590 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)
18	231	58	32,02 34,38	6,42 6,30	—	9,34 10,02	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{B}_{10}\text{NCl}$	2595 (BH), 1100 (ClO_4^-)
19	258	71	42,68 42,30	5,41 5,68	25,09 25,38	8,37 8,32	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{O}_4\text{NCl}$	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*	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{B}_{10}\text{ON}_2$	2600 (BH), 1700 (C=O), 1660 (C=N)

Перхлораты 4-(изопропил-*o*-карборанил)- и 4-(фенил-*o*-карборанил)-2,6-дифенилпирилия при взаимодействии с NH_4OH и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ соответственно в воде и ледяной уксусной кислоте образуют с хорошими выходами карборанилзамещенные пиридины (22, 23) и перхлораты N-фенилпиридиния (24, 25):



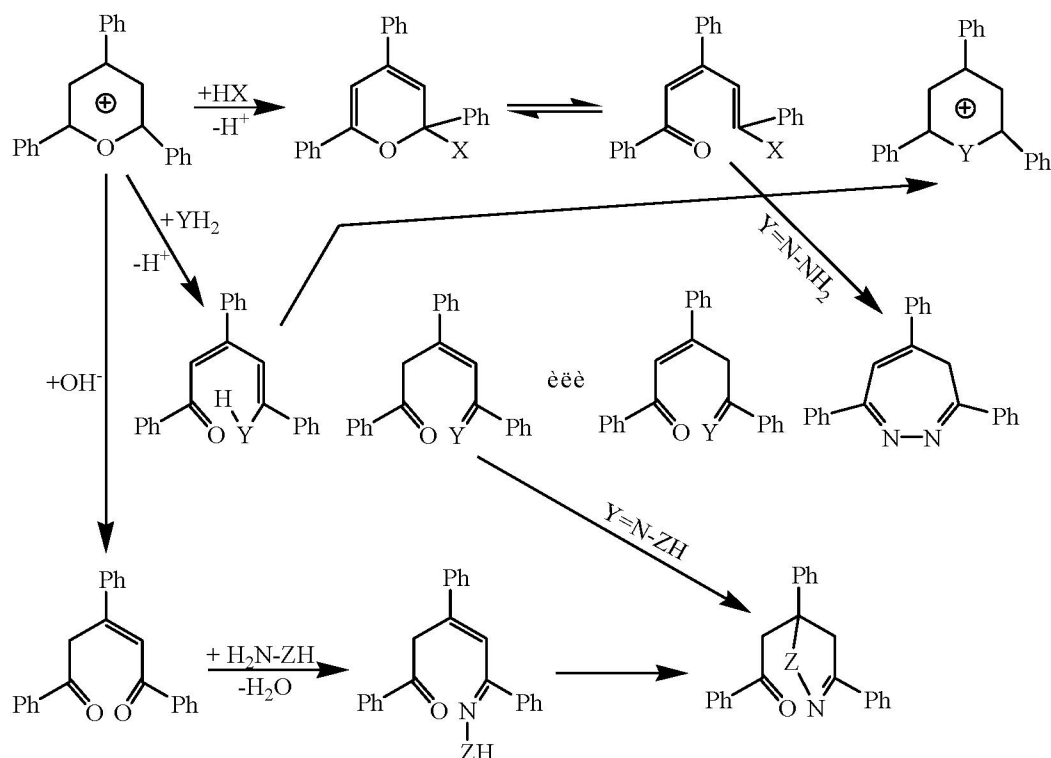
Перхлорат 4-(фенил-*o*-карборанил)-2,6-дифенилпирилия (14) при действии метилата натрия в метаноле легко превращается в енольный метиловый эфир пентендиона (26), который в присутствии мочевины, триэтиламина, бензальанилина и других оснований не проявляет склонности к превращению в другие гетероциклические системы, а при обработке 70%-ной хлорной кислотой в ацетонитриле количественно переходит в исходную пирилиевую 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 $2595\text{--}2600\text{ см}^{-1}$, характерные валентным колебаниям В–Н-связей карборанового ядра. В ИК-спектрах пиридинов имеются полосы поглощения в области $1590\text{--}1600$ и $1550\text{--}1560\text{ см}^{-1}$, 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 ВН-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 перереклицизации, до настоящего времени не выявлены. Было лишь показано, что реакции 2,4,6-трифенилпирилевой соли со щелочью и сульфидом натрия проходят стадию образования пирилевого 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 карбоксониевый 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 гексахлорантимоанаты карборанилпирилевых, 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-Isopropenylcarborane 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. 1097p.
- [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] Struchkov Yu.T., Kirillova N.I., Stanco V.T. X-ray structural investigation of new derivatives of *clos*o 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 4Н-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, PB_3 , $SOCl_2$, H_3BO_3 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. 1097p.
- [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] Struchkov 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. С.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. Сви́дерский¹, 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 онтайлы 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.

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