

Порівнявши результати, які були отримані в роботі [4], з нашими експериментальними результатами можемо зробити висновок про те, що при збільшенні вмісту самарію в купраті барію-ітрію на графіках залежності вмісту кисню від температури все в більшому ступені виявляється незвичайний в порівнянні з нелегованим купратом барію-ітрію зсув кривих «нагрівання–охолодження», що залежить від швидкості зміни температури і часу ізотермічних витримок. Збільшення вмісту самарію приводить до збільшення величини додаткового окиснення за повільною складовою Δx .

Таким чином, легування купрату барію-ітрію самарієм приводить до впровадження в кристалічні решітки додаткової кількості кисню. Структурно впровадження цього додаткового кисню забезпечується іншим механізмом, чим для кисню в нелегованому купраті. Найбільш яскраво це виявляється у швидкості окислювально-відновних процесів при термоцикуванні: послідовному нагріванні й охолодженні зразка, дозволяючи розрізнити «швидку» і «повільну» складову кисню у ВТНП.

Література

1. Слабосвязанный кислород и сверхпроводимость в $YBa_2Cu_3O_x$ / Приседский В.В., Михеенко П.Н., Иванченко Ю.М. и др. / Физ. низких температур, 1989. — Т. 15. — Вып. 1. — С. 8.
2. Антипов Е.В., Лыкова Л.Н., Ковба Л.М. Кристаллохимия сверхпроводящих оксидов // Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева, 1989. — Т. 34. — Вып. 4. — С. 458.
3. Wu H.K. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure// J.Phys.Rev. Lett., 1987. — V. 58. — N 9. — P. 908–909.
4. Приседский В.В., Удодов И.А., Волкова Е.И., Чумакова Т.В., Власенко Н.Н. «Быстрый» и «медленный» слабосвязанный кислород в купрате $YBa_{2-\delta}Sm_{\delta}Cu_{2.995}Li_{0.005}O_x$ // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2005. — Вип. 95. — С. 25–31.
5. Удодов И.А., Волкова Е.И., Чумакова Т.В., Приседский В.В. Аномальная релаксация кислорода в структуре купрата бария-иттрия с частично замещением бария и меди // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2003. — Вип. 61. — С. 45–48.
6. Li S., Nayri E.A., Ramanujachary K.V., Greenblatt M. Orthorombic to tetragonal transition in $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7+\delta}$ // Phys.Rev.B., 1988. — V. 38. — № 4. — P. 2450–2453.
7. Удодов И.А., Приседский В.В., Волкова Е.И. Влияние ионного радиуса РЗЭ на кислородную стехиометрию купратов $RBa_2Cu_3O_x$, где (R — РЗЭ) // Тезисы докладов II Международной конференции «Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников». — Харьков, 1995. — С. 81–82.

© Приседський В.В., Маркова Н.В., Волкова О.І., Удодов І.О., 2009
Поступила в редакцію 23.02.2009 г.

УДК 547.567

Сердюк А. А., Касянчук М. Г., Богза С. Л., Опейда И. А. (ИнФОУ НАНУ)

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ОКРУЖЕНИЯ АЗОМЕТИНОВОЙ СВЯЗИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СУБСТРАТОВ ПИКТЕ-ШПЕНГЛЕРА

Газоволюмометрическим методом изучена реакция оксидативной циклизации ариламинов с бензальдегидами в среде трифторуксусной кислоты. Показано, что изменение химического окружения С и N азометиновой связи существенно влияет на реакционную способность субстратов реакции Пикте-Шпенглера.

Ключевые слова: реакция Пикте-Шпенглера, оксидативная циклизация, азометиновая связь, кинетика.

Реакция Пикте-Шпенглера, включающая циклизацию электрон-насыщенных арильных и гетероарильных групп иминных электрофилов, представляет собой биосинтетический путь и лабораторный метод для синтеза таких структурных элементов природных и синтетических органических компонентов, как тетраизохинолиновые и тетрагидро-бета-карболиновые ароматические системы [1]. Реакция Пикте-Шпенглера [2–5] — одна из широко используемых для синтетических целей в последние 100 лет. Она, в своём базовом варианте (рис. 1), включает конденсацию альдегида с алифатическим амином, прикрепленным к достаточно реакционноспособному ароматическому ядру. В результате образуется протонированный имин (реакция происходит в присутствии брэнстедовских или льюисовских кислот как катализаторов), который претерпевает эндо-циклизацию между углеродным нуклеофилом, как достаточно реакционноспособной ароматической частицей и активированным иминиевым ионом, давая новую С-С связь, формирующую N-гетероциклическое кольцо.

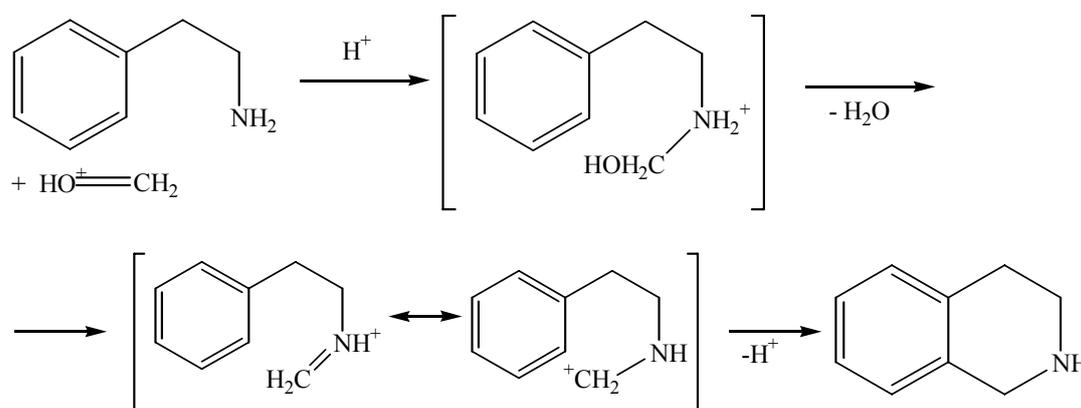


Рис. 1. Классическая реакция Пикте-Шпенглера

В работе [6] β-карболиновые циклические системы, проявляющие выраженную фармакологическую активность, получены путем циклоконденсации 3-(3-аминотриен-2-ил)индолов с соответствующими альдегидами в присутствии BF_3 в среде бензола по протоколу Пикте-Шпенглера (ППШ).

Следует отметить, что большинство известных процессов, протекающих по ППШ, требуют достаточно жёстких условий (многочасовое или даже многодневное кипячение), и лишь немногие из этих реакций идут с высоким выходом при температурах, близких к комнатной.

Известно [7], что электрофильность азометиновой связи является одним из определяющих факторов реализации ППШ. В то же время изменение нуклеофильности ароматического фрагмента — введение метоксигрупп в положения 3 и 4 фенильного либо замена бензольного кольца на азот- и серо-содержащие гетероциклы — активирует процесс [8–10]. Реактивность пяти- и шестичленных гетероциклов зависит от π-нуклеофильного характера этих систем. Так, среди пятичленных азотсодержащих гетероциклов наибольшую активность продемонстрировал пиррол. Этот факт объясняется в литературе электроноакцепторным эффектом, который делает шестичленные

азотсодержащие гетероциклы значительно менее реактивными по сравнению с пятичленными, где азот выступает в качестве донора электронов, активируя кольцо по отношению к электрофильному замещению. Однако введение еще одного азота дезактивирует гетероцикл и появление третьего азота еще более уменьшает π -нуклеофильный характер системы.

Сочетание структурных факторов, повышающих как электрофильность азометиновой связи (введение электронодонорных заместителей, замена фенильного кольца на нафтильное или на тиазольное, изменение карбонильного компонента), так и нуклеофильность ароматического ядра (MeO-группы, замена фенила на азот- или серосодержащий гетероцикл) приводит к тому, что реакция не останавливается на традиционном продукте, а идет дальше с полной ароматизацией (рис. 2), при этом реакционная смесь поглощает кислород [11], что позволяет использовать волюмометрические методы для изучения реакции по ППШ. Ранее было показано, что быстрее всего исследуемый нами процесс протекает в среде трифторуксусной кислоты, при добавлении муравьиной кислоты скорость пропорционально уменьшается. В средах неорганических кислот процесс идет со значительно меньшей скоростью.

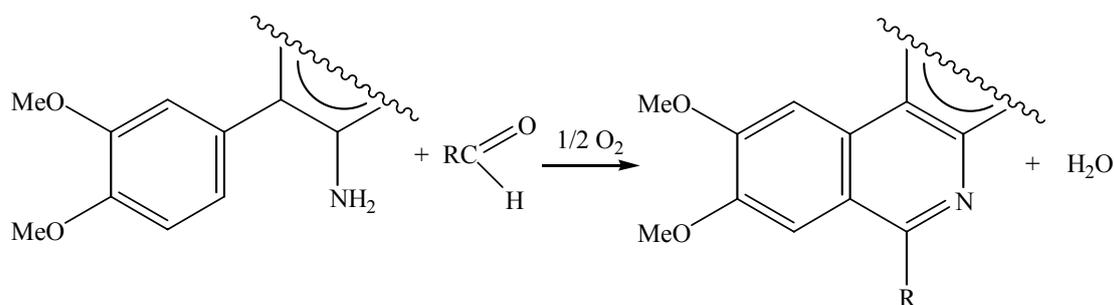
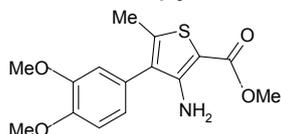


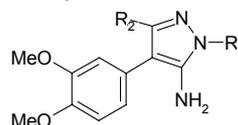
Рис. 2. Исследуемый вариант реакции Пикте-Шпенглера

Целью нашей работы было получение количественных оценок влияния на реакционную способность по ППШ различных факторов (изменение карбонильного компонента, природа ароматического ядра, влияние заместителей в *орто*-положении у аминогруппы), позволяющих регулировать реакции протекающие по ППШ.

Выбор субстратов (рис. 3) обусловлен необходимостью исследовать влияние как окружения атома азота азометина при неизменном заместителе при С, так и окружения азометинового углерода при неизменном окружении N.



1-карбометокси-3-метил-4-(3,4-диметоксифенил)-5-аминотиофен



1- R_1 -3- R_2 -4-(3,4-диметоксифенил)-5-аминопиразол,

где a: R_1 = бензотиазолил, R_2 = Me; b: Ph, H; c: Me, Me;

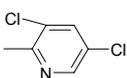
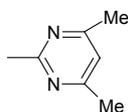
d: H, Et; e: , Me; f: , Me; g: Ph, Et.

Рис. 3. Исследуемые субстраты

Методика

Прямые измерения расходования кислорода были выполнены волюмометрическим методом на установке, описанной в [12]. Реакцию изучали в кинетической области в интервале температур 29–50°C и концентраций субстрата 0,026–0,233 моль/л, парциальное давление кислорода составляло 760 мм. рт. ст. Растворитель — трифторуксусная кислота (ч, Rhodia). TFA и бензальдегиды (98%, Lancaster) использовали без дополнительной очистки. Синтез и очистка аминотиофена и аминопиразолов производились по методике [13]. ПМР-спектры записаны на спектрометре Gemini-200 в DMSO-*d*₆ при комнатной температуре.

Результаты

А. Изменение карбонильного компонента

На скорость поглощения кислорода существенное влияние оказывает структура карбонильного компонента (табл. 1): введение функциональных групп в ароматическое ядро бензальдегида приводит в большинстве случаев к ускорению процесса.

Таблица 1. Зависимость начальной скорости поглощения кислорода от структуры карбонильного компонента в реакции 1-карбометокси-3-метил-4-(3,4-диметоксифенил)-5-аминотиофена с рядом альдегидов в трифторуксусной кислоте

Субстрат	$W_0 \cdot 10^5$, моль/л·с
2,4-дихлорбензальдегид	2,76
3-метоксибензальдегид	2,24
2,4-диметоксибензальдегид	1,54
3-бромбензальдегид	1,12
2-гидроксибензальдегид	0,81
3-метокси-4-бензилоксибензальдегид	0,45
бензальдегид	$<10^{-2}$
формальдегид	$<10^{-2}$

Из представленных данных следует, что электроноакцепторные заместители в *орто*- и *пара*-положениях активируют процесс оксидативной циклизации сильнее, чем электронодонорные заместители в этих же положениях. В *мета*-положении электронодонорные заместители лучше активируют процесс. При использовании формальдегида и ацетофенона процесс идет с очень низкими скоростями ($<10^{-2}$).

Точной корреляции между рассчитанной квантовохимическими методами электронной плотностью на электрофильном центре бензальдегидов и реакционной способностью не прослеживается, что, возможно, связано с тем, что исследуемая реакция проходит в растворе. Расчет энтальпии реакции протонирования карбонильного компонента показал, что эти величины практически не различаются.

Б. Влияние заместителей в орто-положении у аминогруппы

Изменение электрофильности азометиновой связи может осуществляться не только варьированием карбонильного компонента, но также и изменением окружения азометинового азота. В табл. 2 приведены начальные скорости поглощения кислорода при использовании в качестве аминного компонента реакции ПШ орто-замещённых аминопиразолов.

Таблица 2. Начальные скорости поглощения кислорода при взаимодействии 2,4-дихлорбензальдегидом в трифторуксусной кислоте с аминопиразолами (C = 0,47 M)

1-R ₁ -3-R ₂ -4-(3,4-диметоксифенил)-5-аминопиразол	W ₀ ·10 ⁵ , моль/л·с
3-этил-4-(3,4-диметоксифенил)-5-аминопиразол	8,9
1,3-диметил-4-(3,4-диметоксифенил)-5-аминопиразол	5,7
1-фенил-4-(3,4-диметоксифенил)-5-аминопиразол	1,5
1-фенил-3-этил-4-(3,4-диметоксифенил)-5-аминопиразол	1,5
1-бензтиазолил-3-метил-4-(3,4-диметоксифенил)-5-аминопиразол	0,3

Видно, что начальные скорости максимальны, если в пиразольном кольце есть алкильные заместители, тогда как введение арильных заместителей резко снижает скорость. Следует отметить, что все испытанные заместители в пиразольном кольце являются донорами, при этом чем больше введено заместителей, тем медленнее идёт реакция, что хорошо согласуется с гипотезой о ведущей роли электрофильности азометиновой связи в протекании реакции ПШ (донорные заместители уменьшают электрофильность реакционного центра).

ПМР-спектры реакционной смеси при проведении реакции с алифатическими и ароматическими заместителями в положении N1 пиразольного ядра свидетельствуют, что аминопиразолы с алифатическими заместителями при N1 количественно превращаются в соответствующие пиразолоизохинолины, тогда как аминопиразолы с ароматическими заместителями при N1 дают сложную смесь продуктов в результате протекания побочных реакций. С этим можно сопоставить кинетические данные: в случае аминопиразолов с алифатическими заместителями при N1 поглощение кислорода в реакции идёт быстро и селективно, тогда как в случае аминопиразолов с ароматическими заместителями при N1 кислород поглощается медленно, либо не поглощается вовсе.

В. Природа ароматического ядра, соединённого с аминогруппой

Взаимодействие аминопиразолов с 2,4-дихлорбензальдегидом в TFA в отличие от аминотиофена вызывает значительно более медленное поглощение молекулярного кислорода (W₀ = 0,00001 и 0,002 моль/л·с соответственно). По-видимому, ядро тиофена имеет более электронодонорный характер, чем ядро пиразола.

Литература

1. Gitto R., Barreca M. L., De Luca L., De Sarro G., et al. Discovery of a Novel and Highly Potent Noncompetitive AMPA Receptor Antagonist // J. Med. Chem., 2003. — Vol. 46. — P. 197–200.
2. Pictet-Spengler tetrahydroisoquinoline synthesis. — Springer Berlin Heidelberg, 2007. — P. 462–463.

3. Srinivasan N., Ganesan A. Highly efficient Lewis acid-catalysed Pictet–Spengler reactions discovered by parallel screening // Chem. Commun., 2003. — P. 916–917.
4. Tietze L. F., Zhou Y., Toepken E. Synthesis of Simple Enantiopure Tetrahydro-beta-carbolines and Tetrahydroisoquinolines // Europ. J. Org. Chem., 2000. — Vol. 12. — P. 2247–2252.
5. Yan S., Lam K.T., Mo K. T., Wong W. Y., et al. Chiral Acetylenic Sulfoxide in Organic Synthesis: Addition of Chiral Secondary Amines // Lett. Org. Chem., 2005. — Vol. 2. — P. 33–36.
6. Kayed A. A. S., Basem A. M., Mustafa M. E., Salim S. S., Voelter W. Pictet–Spengler Synthesis of Some Thiophene[c]-Fused β -Carbolines // Monatshefte fur Chemie., 2008. — Vol. 139. — P. 147–151.
7. Cox E. D., Cook J. M. The Pictet–Spengler Condensation: A New Direction for an Old Reaction // Chem. Rev., 1995. — Vol. 95. — P. 1797–1842.
8. Saha B., Sharma S., Sawant D., Kundu B. Application of the Pictet–Spengler reaction to aryl amine substrates linked to deactivated aromatic heterosystems // Tetrahedron, 2008. — Vol. 64. — P. 8676–8684.
9. Testa M. L., Lamartina L., Mingoia F. A new entry to the substituted pyrrolo[3,2-c]quinoline derivatives of biological interest by intramolecular heteroannulation of internal imines. — 2004. — Vol. 60. — P. 5873–5880.
10. David E., Lejeune J., Pellet-Rostaing S., Schulz J., et al. Synthesis of fluorescent rhodamine dyes using an extension of the Heck reaction // Tetrahedron Letters, 2008. — Vol. 49. — P. 1860–1864.
11. Богза С. Л., Суйков С. Ю., Дуленко В. И., Касянчук М. Г., Опейда И. А. Об участии молекулярного кислорода при циклизации 5-арилметиленамино-4-(3,4-диметоксифенил)пиразолов // Журн. орг. химии, 2002. — Т. 38. — № 4. — С. 637–638.
12. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. — М., Изд-во «Наука», 1973. — С. 42–44.
13. Богза С., Зінченко С. Сучасні альтернативи реакції Пікте-Шпенглера // Вісник Львів. ун-ту.: Сер. хім., 2008. — № 49. — С. 3–17.

© Сердюк А. А., Касянчук М. Г., Богза С. Л., Опейда И. А., 2009
Поступила в редакцию 10.12.2008 г.

УДК 547.56:547.233:541.127/128

Лящук С.Н., Дорошенко Т.Ф. (ИнФОУ НАНУ)

СИНТЕЗ АЗАСУЛЬТОНОВ РЕАКЦИЕЙ СУЛЬФЕНОВ С ДИАРИЛНИТРОНАМИ

Реакция монозамещенных сульфенов с диарилнитронами в органических растворителях вместо 1,2,5-оксатиазол-2,2-диоксидов приводит к азосультонам. Выход продуктов зависит от природы заместителя в сульфене и увеличивается при понижении температуры реакции и увеличении полярности среды.

Ключевые слова: сульфены, циклоприсоединение, нитроны, азосультоны, поверхность потенциальной энергии.

Введение

Известно, что сульфены, которые образуются при реакции галогенангидридов алкансульфоокислот с триалкиламинами, реагируют с олефинами, активированными электронодонорными заместителями. Например, енамины и ацетали кетена используют в качестве соединений-«ловушек» сульфенов, что приводит по реакции [2+2]-циклоприсоединения к образованию тиетан-1,1-диоксидов [1].