

На правах рукописи



МОСКАЛЕНКО АННА ИОСИФОВНА

α -КАРБОРТУТЬ(КАДМИЙ)СОДЕРЖАЩИЕ СОЛИ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХКАТИОНОВ, ТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ
И η^6 -АРЕН- η^5 -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЖЕЛЕЗА(II)
(СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ)

02.00.03 - органическая химия

02.00.08 — химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Воронеж - 2004

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждений высшего профессионального образования «Липецкий государственный педагогический университет».

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
НИФАНТЬЕВ Эдуард Евгеньевич

доктор химических наук, профессор
УСТЫНЮК Юрий Александрович

доктор химических наук, профессор
ШИХАЛИЕВ Хидмет Сафарович

Ведущая организация: Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний
Новгород

Защита состоится 2 декабря 2004 года в 14.30 часов в ауд. 439 на заседании диссертационного совета Д.212.038.19 в Воронежском государственном университете по адресу: 394693, Воронеж, Университетская пл., 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета.

Автореферат разослан «20» октября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н., доцент



Крысин М.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из важнейших направлений развития современной органической химии являются исследования органических производных различных химических элементов, в том числе и металлоорганических. Среди последних видное место занимают многочисленные ртутноорганические производные, имеющие исторический, теоретический и практический интерес. Начиная с середины 19 века и до настоящего времени исследователи многих стран мира занимались и продолжают заниматься изучением органических соединений ртути. Выдающийся вклад в развитие этого направления, начиная с классических исследований М.Г. Кучерова, внесли работы российских ученых - научные школы академиков РАН А.Н. Несмеянова, К.А. Кочешкова, Г.А. Разуваева, О.А. Реутова, И.П. Белецкой.

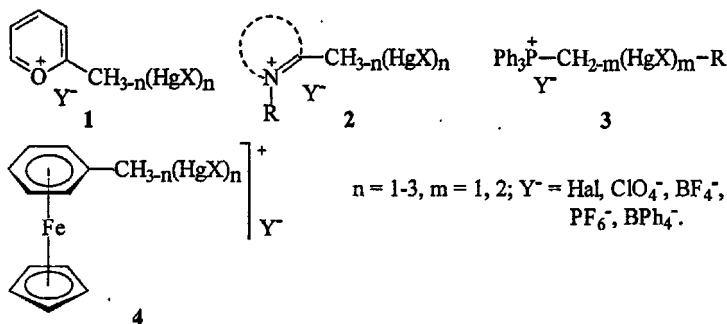
Интерес к ртутноорганическим соединениям обусловлен достаточно широкими возможностями их терапевтического применения при лечении вирусных и микробных заболеваний, а также их использования в качестве инсектицидов, фунгицидов и анти-септиков. В последние годы появилась информация о возможности применения ртутноорганических веществ при лечении рака. Поэтому весьма важной проблемой является поиск таких соединений, в том числе и ртутноорганических, которые обладали бы полезным биологическим действием и в то же время минимальной токсичностью прежде всего в отношении организма человека. Здесь необходимо отметить, что несмотря на длительную историю изучения токсического действия ртутноорганических соединений, механизм его до сих пор остается дискуссионным.

Кроме того, общеизвестна выдающаяся роль органических соединений ртути, которую они сыграли (и продолжают играть) при решении ряда фундаментальных вопросов теоретической органической химии, а также их важное значение в органическом и металлоорганическом синтезах.

Хотя устойчивость разных типов ртутноорганических соединений варьирует в широких пределах, все они отличаются инертностью к воздействию кислорода воздуха и воды. Эта относительная пассивность обуславливает существование большого разнообразия указанных веществ за счет разнохарактерности радикалов в полнозамещенных симметричных R_2Hg и несимметричных $RHgR^1$ соединениях, а также в смешанных ртутноорганических солях $RHgX$ ($X = Hal, CN, OH, OCO R^2, CNS$). Радикалы R, R^1, R^2 могут принадлежать к предельным и непредельным классам ациклических, алициклических, ароматических или гетероциклических соединений.

Однако несмотря на такое разнообразие органических производных ртути некоторые типы соединений данного ряда до начала наших исследований не были известны. Такими, в частности, являются ониевые соли различных катионов 1-4 с анионами Y^- , содержащие в α -положении боковых цепей к катионному центру ртутьсодержащие заместители или другие металлы (например, кадмий), способные образовывать локализованные σ -связи с атомом углерода.





Синтез и исследование свойств данных типов металлоорганических соединений представляет большой теоретический и практический интерес, поскольку новое сочетание металлосодержащих заместителей с различными катионами и анионами в одной молекуле может создать комплекс необычных свойств, отличных от уже известных ртуть- или кадмийорганических соединений.

Весьма интересна и биологическая активность солей типа 1-4, поскольку в них сочетаются гидрофильные и гидрофобные фрагменты, которые могут по-разному относиться к различным частям клетки организма и, следовательно, по-разному проникать через её мембраны, взаимодействуя с её рецепторами при адсорбции. Как известно именно эти факторы лежат в основе избирательной токсичности биологически активных соединений.

Цель работы заключалась в разработке стратегии и тактики синтеза неизвестных ранее α -карборгуть(кадмий)содержащих солей ряда гетероциклических катионов, трифенилфосфония и η^6 -арен- η^5 -циклопентадиенилжелеза; исследовании строения и реакционной способности синтезированных соединений; использовании полученных ртутноорганических органических солей в препаративном органическом синтезе и, наконец, в поиске возможностей практического применения некоторых из синтезированных веществ в качестве противомикробных препаратов.

Материалы и методы исследования. Для достижения намеченной цели объектами исследований были выбраны с одной стороны различные соли гетероциклических катионов, содержащие в α - и γ -положениях гетероциклической системы активные метильные группы, соли трифенилфосфония и катионов η^6 -арен- η^5 -циклопентадиенилжелеза(II) с α -алкильными группами по отношению к катионному центру. С другой стороны в качестве металлирующих реагентов были выбраны соли одновалентной и двухвалентной ртути, в том числе ртутноорганические RHgX , а также трифторацетат кадмия(II).

Идентификацию и доказательство строения полученных соединений осуществляли аналитическими методами, встречным или независимым синтезом, химическими превращениями, методами ИК-, УФ-, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P -спектроскопии, масс-спектрометрии, РСТА.

Научная новизна. Разработаны и систематизированы общие стратегические подходы к синтезу ранее неизвестных 2- и 4-алкилмеркурированных и кадмированных солей гетероциклических катионов (пиридиния, хинолиния, бензимидазолия, бензоксазолия, бензотиазолия), α -меркурированных солей трифенилфосфония и ка-

тионов η^6 -арен- η^5 -циклопентадиенилжелеза(II). Установлено, что во всех случаях синтеза происходит замещение активных атомов водорода в алкильных группах, находящихся в α -положении (или γ -положении для солей пиридиния и хинолиния) к катионному центру при действии ртутирующих реагентов — ацетата или трифторацетата ртути(II) и трифторацетата ртути(I). Найдено, что в зависимости от мольного соотношения реагентов происходит замещение (от 1 до 3 в случае металлической группы) атомов водорода на соответствующую ртутьсодержащую группировку. Обнаружено, что при ртутировании ацетатом или трифторацетатом ртути(II) 1-алкил-2(4)-метилпиридиниевых солей независимо от природы анионов в ходе химической реакции протекает восстановление солей двухвалентной ртути до одновалентной, в результате чего были получены сравнительно устойчивые продукты ртутирования одновалентной (закисной) ртути со связью Hg-Hg.

На основании полуэмпирических квантовохимических методов расчета (MNDO, AM1, PM3) и кинетических исследований реакций ртутирования ряда 2- и 4-метилсодержащих солей гетероциклических катионов предложены экспериментально обоснованные механизмы их протекания. Это позволило разработать еще один (в дополнение к вышеописанному) альтернативный подход к синтезу не только указанных ртутьорганических солей, но и других типов полноразмещенных ртутьорганических соединений - как симметричных, так и несимметричных, а также впервые получить 2- и 4-алкилкадмированные соли гетероциклических катионов. -

На основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C синтезированных ртутьорганических соединений и их корреляционного анализа впервые определены индукционные константы Тафта σ^* для ряда 2- и 4-замещенных гетероциклических катионов.

Методом электронной спектроскопии обнаружена в полярных апротонных растворителях меркуротропная таутомеризация у ряда 2- и 4-метилртутированных солей хинолиния и изучено влияние различных факторов на данный процесс.

С помощью кинетических методов исследована реакция протодеметаллирования 2- и 4-метилртутированных и кадмированных солей некоторых гетероциклических катионов. Установлены закономерности в изменении реакционной способности металлоорганических субстратов по отношению к протонным реагентам, растворителю и добавкам определенных солей в качестве катализатора. Полученные результаты позволили расширить и углубить представления о механизмах взаимодействий исследуемых реагентов в зависимости от их природы и свойств реакционной среды.

Практическая ценность работы. Разработаны удобные методы получения α -карбортугь(кадмий)содержащих органических солей с высокими выходами, которые могут быть использованы в качестве доступных синтонов в синтезе разнообразных функционально замещенных элементоорганических соединений, в том числе и гетероциклических. Установлено, что ряд синтезированных 2- и 4-карбортугьсодержащих солей гетероциклических катионов проявляют высокую противомикробную активность при их относительно низкой токсичности (LD_{50} 150-265 мг/кг) по отношению к теплокровным животным. Поэтому данные вещества являются перспективными в плане их дальнейшей разработки в качестве новых, более эффективных, лекарственных препаратов противомикробного действия.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

- общие методы синтеза ранее неизвестных 2- и 4-алкилртутированных и кадмированных солей гетероциклических катионов (пиридиния, хинолиния, бензимидазолия, бензоксазолия, бензотиазолия), α -ртутированных солей трифенилфосфо-

ния и катионов η^6 -арен- η^5 -циклопентадиенилжелеза(II);

- закономерности протекания реакций меркурирования, кадмирования и их возможные механизмы;

- строение синтезированных соединений и их реакционная способность;

- возможность практического применения 2- и 4-карбортуь(кадмий)содержащих солей гетероциклических катионов в качестве противомикробных препаратов.

Апробация работы. Отдельные результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на V Всесоюзном симпозиуме «Физика и химия полиметиновых красителей» (Москва, 1989), VIII Совещании по проблеме «Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли» (Москва, 1994), V Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Рига, 1991), Региональных научно-технических конференциях «Проблемы химии и химической технологии» (II, 1994, Тамбов; IV, 1996, Тамбов), Всероссийских конференциях по металлоорганической химии (VI, Нижний Новгород, 1995; VII, Москва, 1999), Всероссийской конференции «Современные проблемы и новые достижения металлоорганической химии» (Нижний Новгород, 1997), Областной научно-практической конференции «Изобретательское и инновационное творчество в решении проблем развития Липецкой области» (1996, Липецк), Региональных научных конференциях по органической химии (I, 1997, Липецк; II, 2000, Липецк), Международных Симпозиумах по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (Санкт-Петербург, 1998, 2002), VI Всероссийском координационном совещании «Актуальные проблемы реформирования химико-педагогического образования» (Нижний Новгород, 1998).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 77 работ, из которых 1 обзор в журнале «Успехи химии», 21 статья в отечественных рецензируемых научных журналах и 24 тезиса докладов.

Личный вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоит в выборе и постановке проблемы, теоретическом обосновании поставленных задач и методическом подходе к их решению, а также в разработке путей экспериментального выполнения и в непосредственном участии во всех этапах исследования, включая анализ и интерпретацию полученных результатов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 430 страницах машинописного текста, которые включают введение, пять глав (с 78 таблицами и 46 рисунками), выводы и список цитируемой литературы из 425 наименований.

Первая глава посвящена обзору новых литературных данных по синтезу и свойствам рутноорганических соединений преимущественно за последние 5 лет, а также обзору работ по азотсодержащим гетероциклическим метиленовым основаниям, которые образовывались (или генерировались) в реакциях 2- и 4-метилсодержащих солей гетероциклических катионов с меркурирующими или кадмирующими реагентами. Результаты исследований данных реакций и образующихся при этом продуктов представлены во второй главе. В третьей главе приводятся данные по изучению реакционной способности и химическим превращениям полученных металлоорганических соединений. Четвертая глава посвящена исследованию биологической активности некоторых а-карбортуь(кадмий)содержащих солей гетероциклических катионов. В пятой главе - экспериментальной части - представлены описания методик синтезов, проведения кинетических и спектральных измерений.

Настоящая диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научной работы кафедры химии Липецкого государственного педагогического универси-

тета по теме: «Разработка новых методов синтеза и исследование металлоорганических соединений с потенциальными практически полезными свойствами» (номер государственной регистрации 01.8.70005236).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Синтез и строение α -арбортуть(кадмий)содержащих солей гетероциклических катионов, трифенилфосфония и η^6 -арен- η^5 -циклопентадиенилжелеза(II)

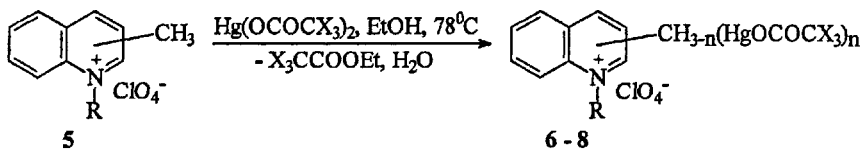
Высокая подвижность α -атомов водорода алкильных групп, связанных с электроакцепторными заместителями общеизвестна. В частности, в солях пяти- и шестичленных моногетероциклических катионов данные алкильные группы находятся во 2-ом и 4-ом положениях гетероцикла, благодаря чему указанные соединения легко вступают в конденсации с различными альдегидами и ортоэфирами, образуя полиметиновые красители; они гладко взаимодействуют с солями диазония с замещением подвижного атома водорода на диазогруппу. Кроме этого 2- и 4-алкилзамещенные соли гетероциклических катионов, а также соли α -метил(метил)трифенилфосфония и катионов η^6 -(алкилбензол)- η^5 -циклопентадиенилжелеза(II) быстро обменивают α -атомы водорода алкильных групп на дейтерий при кипячении в D_2O , что обусловлено их относительно высокой кислотностью. Исходя из вышеизложенного можно было предположить, что перечисленные ониевые соединения могли бы взаимодействовать и с солями ртути в подходящих условиях реакции, которые являются эффективными меркурирующими агентами различных веществ с подвижными атомами водорода.

1.1. Меркурирование 2- и 4-алкилсодержащих солей гетероциклических катионов

Первые исследования по меркурированию с помощью ацетата и трифторацетата ртути(II) 2- и 4-алкилсодержащих солей пирилия и 1,3-диоксолания были проведены в 1981 году. При этом установлено, что меркурирование протекает с замещением подвижных α -атомов водорода алкильных групп на ртутьсодержащие заместители. Причем, в зависимости от мольного соотношения реагентов образовывались продукты моно-, ди- и тримеркурирования с высокими выходами. Затем аналогичные реакции меркурирования были осуществлены с солями других гетероциклических катионов, положивших начало данному диссертационному исследованию.

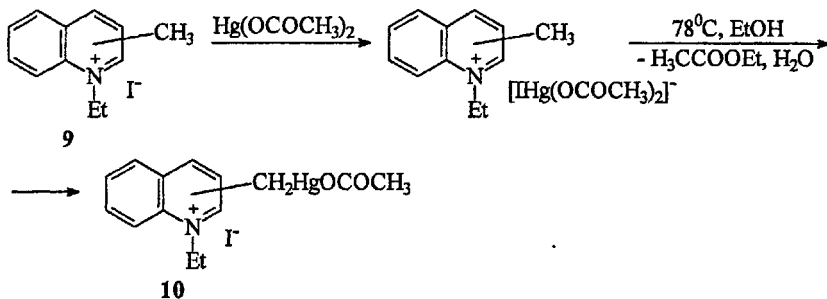
1.1.1.2- И 4-метилмеркурированные соли хинолиния

Нами впервые установлено, что перхлораты хинолиния 5, содержащие во 2 или 4 положениях гетерокольца метильные группы, легко меркурируются ацетатом и трифторацетатом ртути(II), образуя с высокими выходами продукты замещения атомов водорода металлической группы на $HgOCOSX_3$. Реакции проводили при непродолжительном кипячении указанных субстратов в безводном этаноле и, в зависимости от их мольного соотношения, получали продукты моно-, ди- и тримеркурирования 8, а также наблюдали образование уксусной или трифторуксусной кислот, которые в условиях реакции превращались в этиловые эфиры. Их выход по данным ГЖХ составлял от 80 до 95%.

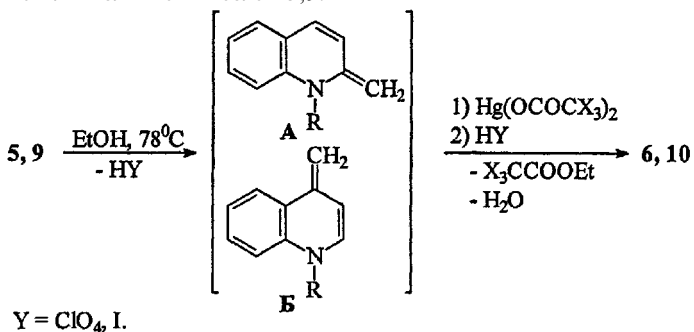


R = Me, Et, CH₂Ph, Ph; X = H, F; n = 1 (6), 2 (7), 3 (8).

В случае меркурирования иодидов 9 вначале при добавлении к ним ацетата ртути(II) и нагревании до кипения реакционной смеси в течение 1-2 мин наблюдалось выпадение осадков солей хинолина с комплексным ртутьсодержащим анионом (по данным элементного анализа и ЯМР ¹H спектров), которые при последующем кипячении в этаноле превращались в продукты мономеркурирования 10:



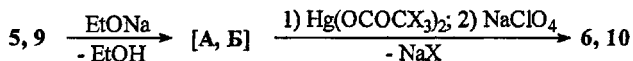
Мы полагаем, что механизм реакции меркурирования солей 5, 9 заключается в присоединении солей ртути(II) по экзоциклической двойной связи третичных аминов (А, Б), которые образуются в момент реакции и являются ангидрооснованиями исходных 2(4)-метилхинолиниевых солей 5,9:



Подтверждением такой схемы механизма реакции меркурирования солей 5, 9 является тот факт, что в процессе реакции предполагается выделение *in situ* сильной минеральной кислоты HY, которая может выступать наиболее вероятным катализатором этерификации этиловым спиртом образующихся в результате меркурирования уксусной и трифторуксусной кислот. А как мы уже отмечали, были обнаружены методом ГЖХ этиловые эфиры этих кислот, образующиеся с высокими выходами.

Вторым фактом, подтверждающим приведенную схему механизма реакции, яв-

ляется способность оснований А, Б очень быстро (практически мгновенно) присоединять соль ртути (II) $\text{Hg}(\text{OCOCX}_3)_2$. При этом основания А, Б, являющиеся нестабильными соединениями, генерировали действием на соли 5, 9 в безводном ацетонитриле спиртового раствора этилата натрия. В результате получались окрашенные в красный цвет, с фиолетовым оттенком, растворы оснований А, Б, которые при добавлении солей $\text{Hg}(\text{OCOCX}_3)_2$ сразу же изменяли окраску до светло-желтой с образованием соответствующих продуктов меркурирования 6, 10.



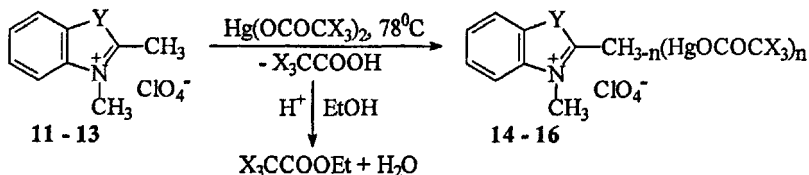
Синтезированные различными методами образцы соединений 6, 10, оказались идентичными по физико-химическим свойствам и спектральным характеристикам.

Меркурированные соли 6-8, 10 представляют собой устойчивые на воздухе светло-желтые или бесцветные твердые вещества, нерастворимые в воде и в неполярных органических растворителях. Мономеркурированные соли растворимы в этаноле, уксусной кислоте, а в таких растворителях как ацетонитрил, ацетон, диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) растворимы все полученные ртутьсодержащие соли.

Изучение свойств полученных соединений 6-8,10 показало, что они обладают рядом характерных особенностей. Так, эти вещества оказались сравнительно устойчивыми к действию протонных кислот и подвергаются протодемеркурированию лишь при кипячении (в течение 0.5 ч и более) в концентрированной соляной кислоте с образованием исходных солей 5, 9. Мономеркурированные соли 6,10 также оказались устойчивыми и к симметризации при кипячении в пиридине в течение 4 ч. При действии таких симметризирующих реагентов как хлористый кальций, йодистый калий, бромистый калий, цианистый калий или роданистый калий на мономеркурированные соединения происходило лишь замещение групп OCOCX_3 ($\text{X} = \text{H}, \text{F}$) на соответствующие анионы перечисленных солей металлов.

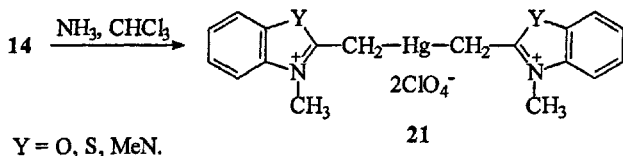
1.1.2.2-Метилмеркурированные соли бензазолиев

Аналогично 2- и 4-метилсодержащим солям хинолиния 5, 9 перхлораты ряда бензазолиев - 1,2-диметилбензоксазолия (II), 1,2-диметилбензотиазолия (12) и 1,2,3-триметилбензимидазолия (13) также меркурируются ацетатом и трифторацетатом ртути(II), образуя с высокими выходами продукты замещения атомов водорода металлической группы во втором положении на HgOCOCX_3 . Реакции проводили в тех же условиях и, в зависимости от их мольного соотношения, получали продукты моно-14, да-15 и тримеркурирования 16.



Y = O(11), S (12), NMe (13); X = H, F; n = 1 (14), 2 (15), 3 (16).

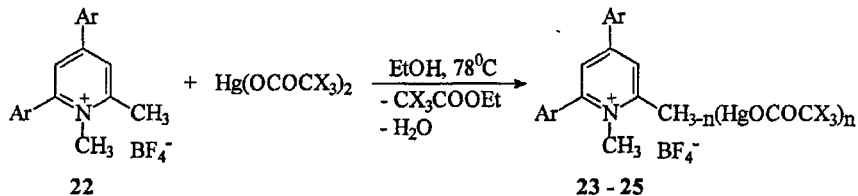
действием на них аммиака в безводном хлороформе. В результате с выходами 58-64% образуются симметричные полноразмещенные ртутьорганические соли 21.



1.1.3. Меркурирование 2- и 4-метилпиридиниевых солей.

Синтез устойчивых 2- и 4-меркурометилпиридиниевых солей ртути (I)

Установлено, что тетрафторбораты 1,2-диметил-4,6-диарилпиридания 22 также легко меркурируются ацетатом или трифторацетатом ртути(II), образуя с высокими выходами продукты замещения атомов водорода активной металльной группы на HgOCOCX_3 . Как и в предыдущих случаях, реакции меркурирования проводили при кипячении реагентов в безводном этаноле в течение нескольких часов и, в зависимости от их мольного соотношения, получали продукты моно- 23, ди- 24 и тримеркурирования 25, а также наблюдали образование соответствующих карбоновых кислот, которые идентифицировали методом ГЖХ в виде этиловых эфиров.



Ar = Ph, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, 4- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$; n = 1 (23), 2 (24), 3 (25).

Здесь следует отметить, что строение указанных соединений 23 — 25 свидетельствует о том, что реакции меркурирования солей 22 протекают, по-видимому, по такой же схеме механизма, что и меркурирование метилсодержащих солей хинолиния или бензазолиев.

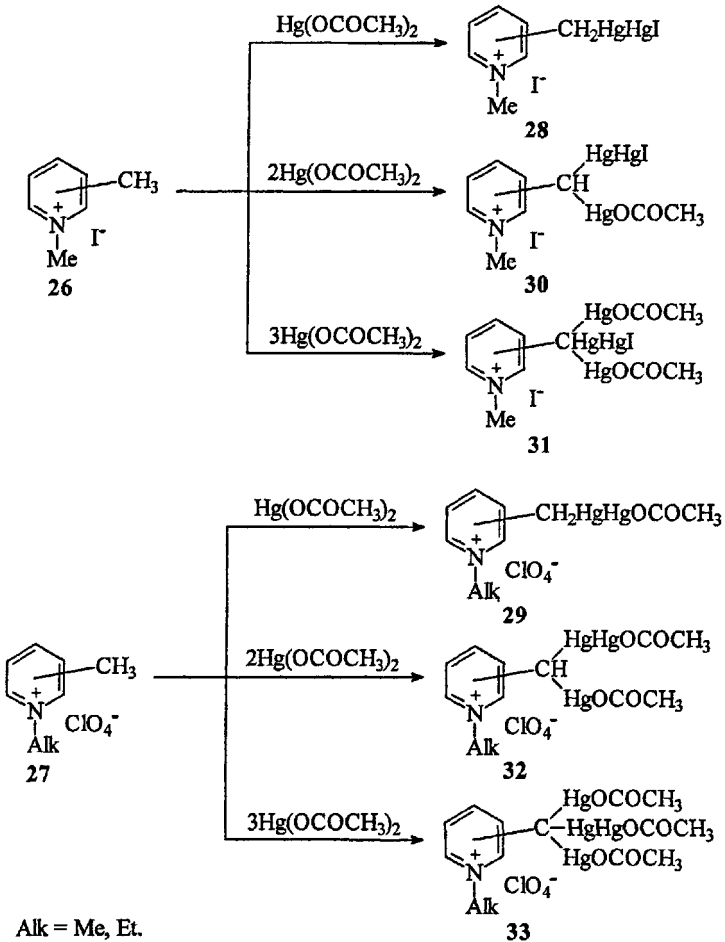
Однако в случае взаимодействия солей пиридиния 26, 27, не содержащих арильных заместителей в гетероцикле, с $\text{Hg}(\text{OCOCX}_3)_2$ в тех же условиях реакции были получены неожиданные (по сравнению с предыдущими) результаты.

Так, при взаимодействии данных солей с ацетатом ртути(II) при мольном соотношении реагентов 1:1 образовывались необычные продукты реакции 28, 29, в которых отношение атомов ртути к пиридиниевому ядру оказалось равным 2:1, а содержание углерода, водорода и азота было соответственно занижено. При соотношении тех же реагентов 1:2 и 1:3 были выделены также необычные продукты реакции 30 - 33, в составе которых содержание ртути было сильно завышенным по сравнению с ожидаемым.

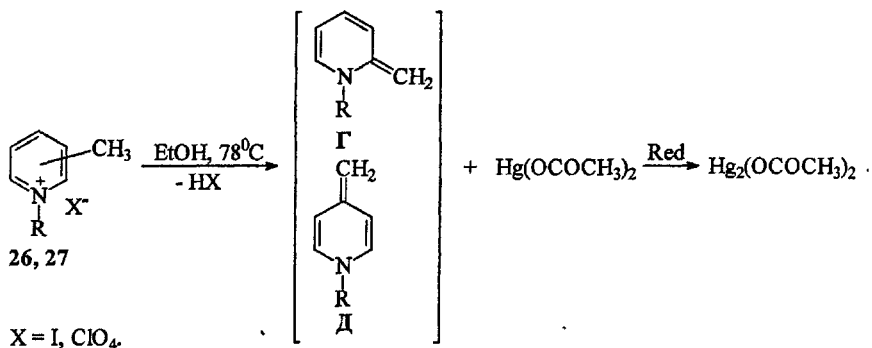
Полученные соединения 28 - 33 представляют собой порошкообразные вещества светло-желтого цвета, устойчивые при хранении в темноте, а при действии света они постепенно разлагаются с выделением ртути, приобретая темно-серую окраску; при нагревании плавятся с разложением. Они умеренно растворимы в этаноле, ацето-

не; хорошо растворимы в ацетонитриле, диметилформамиде, ДМСО, уксусной кислоте и нерастворимы в холодной воде, диэтиловом эфире, бензоле.

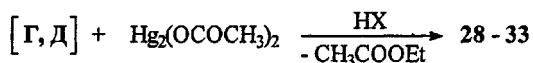
На основании данных ИК, ЯМР ^1H спектров, РСТА и химических превращений для синтезированных соединений 28 - 33 установлена структура 2- и 4-меркурометилпиридиниевых солей, содержащих атомы одновалентной ртути со связью Hg-Hg.



Очевидно, что данные реакции протекают по более сложному механизму, чем при меркурировании солей пиридиния 22 с арильными заместителями в гетероцикле. При этом, несомненно, должны происходить окислительно-восстановительные процессы, приводящие к восстановлению $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ до $\text{Hg}_2(\text{OCOCH}_3)_2$. Наиболее вероятными восстановителями, по-видимому, являются более высокоосновные (по сравнению с соответствующими ангидрооснованиями из метилсодержащих солей хинолина А, Б, бензазолиев В, или 4,6-диарилпиридиния) ангидрооснования Г, Д, образующиеся *in situ* из солей 26, 27.

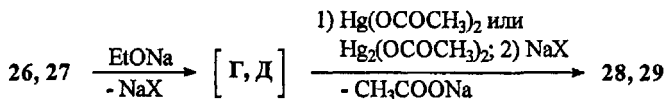


В принципе можно было бы предположить, что другим альтернативным восстановителем является иодид-анион при меркурировании иодидов 26. Однако, как следует из наших опытов, при меркурировании перхлоратов 27 также образовывались соединения 29, 32, 33 с одновалентной ртутью, несмотря на то, что ClO_4^- , в отличие от Γ , практически не обладает восстанавливающими свойствами. Следовательно, только образующиеся из 2- или 4-метилсодержащих солей пиридиния 26, 27 на первой стадии реакции меркурирования достаточно сильные основания Γ , Д способны затем восстанавливать ацетат двухвалентной ртути до $\text{Hg}_2(\text{OCOCH}_3)_2$ с последующим ее присоединением по экзоциклической двойной связи с образованием соединений 28 - 33, содержащих одновалентную ртуть.



В случае использования иодидов 26 также происходило замещение (в ходе реакции) ацетатной группы на иод у одного из атомов ртути с получением солей 28, 30, 31 в качестве конечных продуктов реакции. Такой результат, вероятно, можно объяснить исходя из концепции жестких и мягких кислот и оснований Пирсона.

Возможность протекания реакций в соответствии с предложенной выше схемой, подтверждается независимым синтезом соединений 28, 29 при действии на растворы красного цвета оснований Γ , Д (полученные при взаимодействии этилата натрия с солями пиридиния 26, 27 в безводном ацетонитриле) ацетатов двухвалентной или одновалентной ртути. Причем, в первом случае красный цвет реакционного раствора исчезал практически мгновенно, а во втором случае - только через 2 часа после смешения реагентов.

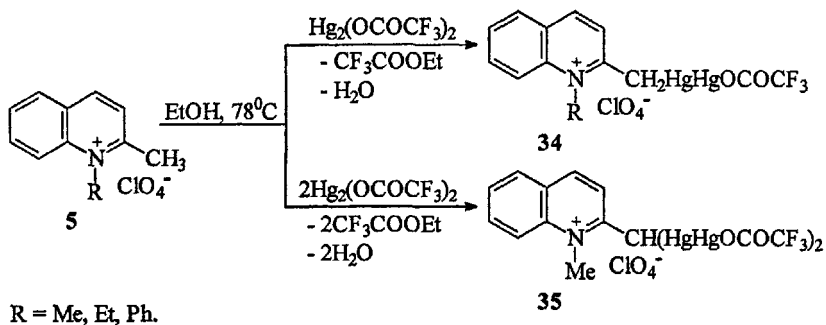


Синтезированные различными методами образцы соединений 28, 29 были идентичными по физико-химическим свойствам, ИК и ЯМР ^1H спектрам.

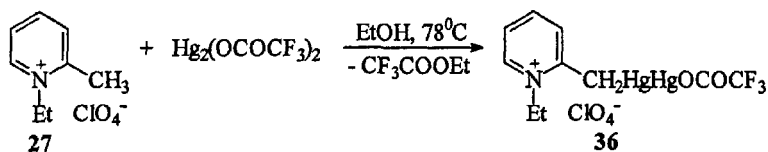
1.1.4. Меркурирование 2-метилсодержащих солей пиридиния и хинолиния трифторацетатом одновалентной ртути

Известно, что трифторацетат двухвалентной ртути является одним из сильнейших электрофильных реагентов, с помощью которого можно меркурировать и полимеркурировать различные органические соединения. В этом отношении $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ в значительной мере превосходит по своей активности такие традиционные меркурирующие реагенты как ацетат двухвалентной ртути или сулему. То есть, введение трифторацетатной группы приводит к существенному увеличению электрофильной активности. Исходя из этого можно было бы предположить, что трифторацетат одновалентной ртути также может обладать повышенной электрофильной активностью в реакциях меркурирования различных субстратов. В результате данных реакций могут быть получены ртутьорганические соединения с одновалентными атомами ртути, которые до настоящего времени являются малоизученными веществами.

Развивая исследования реакций меркурирования солей гетероциклических катионов, содержащих активные металльные группы, мы впервые осуществили меркурирование перхлоратов 2-метилхинолиния 5 трифторацетатом одновалентной ртути. Реакции достаточно гладко протекали, как и в случае с солями двухвалентной ртути, при кипячении реагентов в безводном этаноле в течение 0.5-1.5 ч. Причем, в зависимости от мольного соотношения реагентов образовывались продукты моно- 34 и димеркурирования 35, которые были выделены с выходами около 80%.

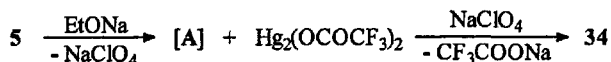


В аналогичных условиях реакции нам также удалось получить соединение 36 с выходом 65% при прямом меркурировании трифторацетатом одновалентной ртути пиридиниевой соли 27.



Мы полагаем, что как и ранее исследованные реакции меркурирования солей хинолиния, указанные выше химические процессы также протекают через промежуточную стадию образования метиленового основания А с последующим присоединением $\text{Hg}_2(\text{OCOCF}_3)_2$ по более активной экзоциклической двойной связи.

На примере соли 5 приведенная схема механизма была реализована в следующей последовательности превращений при комнатной температуре.

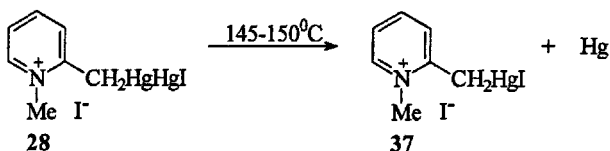


Соединения 34 - 36 представляют собой устойчивые на воздухе бесцветные с серым оттенком вещества, нерастворимые в воде и в неполярных органических растворителях; они малорастворимы в этаноле, ацетоне и умеренно растворяются в таких растворителях как ацетонитрил, диметилформамид и ДМСО.

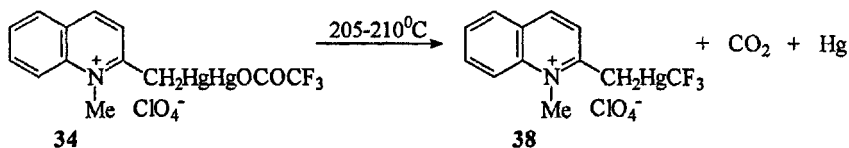
1.1.5. Химические свойства соединений, содержащих одновалентную ртуть

Изучение химических превращений синтезированных пиридиниевых 28 - 33, 36 и хинолиниевых 34,35 солей, содержащих одновалентную ртуть, показало, что они в значительной степени отличаются от таковых для аналогичных соединений с двухвалентной ртутью. Так, указанные соли оказались более устойчивыми к действию протонных кислот и подвергались полному протодемеркурированию лишь при кипячении в концентрированной соляной кислоте в течение 1.5 ч с образованием соответствующих исходных 2- и 4-метилсодержащих солей 5, 26, 27. В то же время соли двухвалентной ртути более устойчивы к действию света и нагреванию, а соли одновалентной ртути при облучении солнечным светом в течение нескольких часов приобретали серую окраску, обусловленную выделением металлической ртути. Растворы данных солей в ацетонитриле, ДМФА или ДМСО оказались неустойчивыми при хранении (более 2 ч) и даже в темноте приобретали темно-серую окраску. При этом, по-видимому, под действием сольватационных эффектов, создаваемых молекулами слабосредних растворителей, происходило разложение меркурированных солей 28 - 36 также с выделением металлической ртути.

На примере солей 28, 34 был осуществлен в атмосфере аргона термолиз, в результате которого данные соединения разлагались с выделением металлической ртути. При этом разложение соли 28 протекало при температуре 145-150°C с образованием соединения 37, содержащего двухвалентную ртуть.

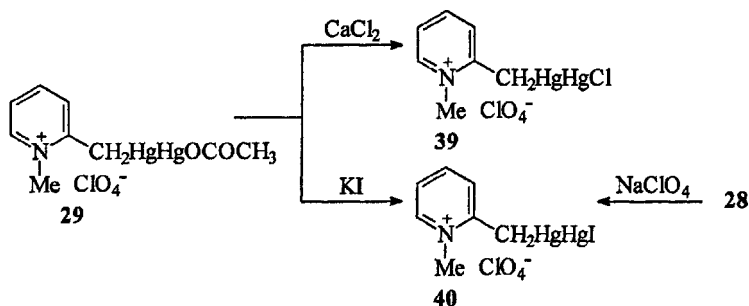


Хинолиниевая соль 34 разлагалась при температуре 205-210°C. В этом случае, наряду с демеркурированием также протекало декарбоксилирование трифторацетатной группы, в результате чего образовывалась ртутноорганическая соль 38 с трифторметильной группой.

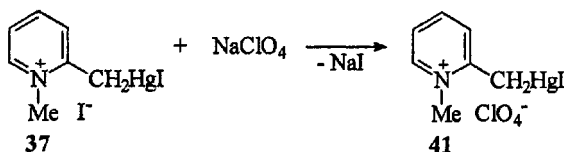


Состав и строение соединений 37, 38 подтверждаются аналитическими и спектральными данными.

При действии водных растворов хлористого кальция или йодистого калия на соль 29 в этаноле происходит замещение ацетатной группы на соответствующий анион без выделения металлической ртути.



Перхлорат 40 также образуется при действии водного раствора NaClO_4 на иодид 28 в результате замещения иодид-аниона на ClO_4^- . В аналогичных условиях реакции происходит обмен Γ на ClO_4^- в соединении 37 с образованием перхлората 41.



Особенно следует отметить реакцию солей, содержащих одновалентные атомы ртути с аммиаком, в результате которой практически сразу же (через 2-3 сек) выделяется мелкоизмельченная металлическая ртуть, окрашивающая реакцию смесь в черный цвет. При действии же аммиака на соли, содержащие только атомы двухвалентной ртути, в тех же условиях этого не наблюдалось. Данные результаты однозначно подтверждают наличие одновалентной ртути в солях 28 - 36, так как известно, что именно реакция с аммиаком используется в аналитической химии для открытия солей закисной ртути.

1.1.6. Строение ртутьсодержащих солей хинолиния, бензазолиев и пиридиния

Комплексный анализ спектральных характеристик (методы ИК, УФ, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии) в сочетании с методом рентгеноструктурного анализа (РСТА) позволил установить и выявить особенности строения синтезированных ртутьорганических солей гетероциклических катионов.

1.1.6.1. ИК спектры

В ИК спектрах ртутьсодержащих хинолиниевых солей 6-8, 10, 34, 35 частоты колебаний хинолиниевго катиона проявляются в области $1615\text{-}1520$ и $1485\text{-}1440 \text{ см}^{-1}$, валентных колебаний ClO_4^- – в области $1100\text{-}1085 \text{ см}^{-1}$ в виде широкой интенсивной полосы поглощения, а также в области $624\text{-}619 \text{ см}^{-1}$. Колебаниям связи C-O соответ-

ствуют частоты в области 1292-1262 и 1243-1211 см^{-1} . Полосы поглощения, характеризующие валентные колебания связи C=O, расположены при 1625–1600 см^{-1} для соединений, содержащих группу OC(O)CH₃, и в области 1693-1683 см^{-1} для солей с трифторацетатными группировками OC(O)CF₃.

ИК спектры ртутированных бензазолиевых солей **14-16** характеризуются теми же группами частот поглощения, что и рассмотренные выше ИК спектры хинолиновых солей.

В ИК спектрах ртутированных пиридиниевых солей **23 - 25, 28 - 33, 36 - 41** с атомами одновалентной и двухвалентной ртути так же, как и в спектрах исходных солей **22, 26, 27**, содержатся частоты в области 1640-1412 см^{-1} , относящиеся к колебаниям C=C- и C=N-связей пиридиниевого цикла. В спектрах соединений **23 - 25, 29 - 33**, в отличие от соединений **28, 37, 39 - 41**, содержатся характеристичные полосы колебаний связей группы CH₃COO, связанной с атомом ртути, в области 1612-1600 см^{-1} (C=O) и 1211-1201 см^{-1} (C-O).

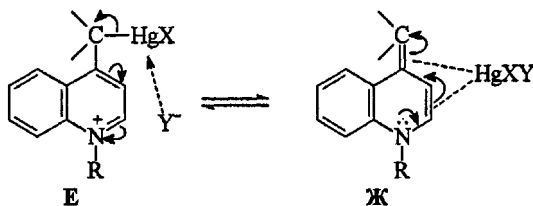
1.1.6.2. УФ спектры

УФ спектры, измеренные в ацетонитриле ртутьсодержащих солей хинолина **6 - 8, 10** характеризуются двумя или тремя полосами поглощения в области 221-355 нм, причем положением максимумов абсорбции и их интенсивность определяются степенью замещенности атомов водорода металлической группы.

Сравнение данных по УФ спектрам исходных солей **5, 9** со спектрами синтезированных соединений показывает, что введение атома(ов) ртути в α -положение к гетероциклическому катиону практически не изменяет характера спектра исходной соли в той области спектра, где ртутьсодержащий заместитель HgX не обладает собственным поглощением, приводя лишь к bathochromному смещению полос поглощения на 5–10 нм с незначительным уменьшением их интенсивности.

Весьма неожиданным было обнаружение слабоинтенсивных полос поглощения в видимой области (633-734 нм) электронного спектра для 4-замещенных и некоторых 2-замещенных солей хинолина **6, 10**.

Наличие этих полос, по-видимому, можно объяснить существованием в растворе ацетонитрила таутомерии (**Е** \rightleftharpoons **Ж**), в результате ионизации ковалентной связи C-Hg с последующим переносом электронной плотности с экзоциклического атома углерода на электронодефицитный атом азота с образованием координационной структуры **Ж**. В последней возможен $n \rightarrow \pi^*$ переход по цепи сопряжения гетероциклической системы, обуславливающий появление длинноволновой полосы поглощения.



Однако, вклад структуры **Ж** в строение ртутированных хинолиновых солей незначителен, что отражается в очень низкой интенсивности найденных полос поглощения.

Установлено, что при добавлении к растворам перхлоратов б в ацетонитриле эквивалентного количества йодистого калия интенсивность длинноволновых полос поглощения усиливается. Повышение интенсивности длинноволновых полос поглощения, вероятно, можно объяснить смещением таутомерного равновесия ($\text{E} \rightleftharpoons \text{Ж}$) в сторону образования координационного комплекса Ж. При этом вполне логично можно предположить, что добавление в растворы перхлоратов б иодид-аниона способствует гетеролизу связи С-Нг за счет эффективной координации «мягкого» основания Г с атомом ртути группы НгХ, согласно концепции ЖМКО Пирсона.

Апротонные полярные растворители также способствуют смещению таутомерного равновесия в сторону образования ртутьсодержащих координационных комплексов Ж. В этом случае растворитель способствует гетеролизу связи Нг-С в исследуемых ртутьсодержащих солях, по-видимому, за счет специфической сольватации ртутьсодержащего фрагмента HgXY ($\text{Y} = \text{ClO}_4, \text{I}$) в комплексах Ж. Причем, эффективность такой сольватации увеличивается с повышением электронодонорного числа растворителя в ряду: ДМСО (29.8) > N,N -диметилформамид (26.6) > ацетонитрил (14.1), что проявляется в симбатно-последовательном усилении интенсивности длинноволновых полос поглощения. Практически в таком же порядке наблюдается и незначительное bathochromное смещение (на 5-11 нм) указанных полос поглощения, что, вероятно, связано с эффектом положительной сольватохромии при увеличении полярности растворителя.

УФ спектры в ацетонитриле ртутьсодержащих солей бензазолиев 14-16 характеризуются тремя полосами поглощения в области 226-358 нм, причем, положение максимумов абсорбции и их интенсивность определяются незначительным влиянием группы HgOCOCX_3 .

1.1.6.3. Спектры ЯМР ^1H

При рассмотрении спектров ЯМР ^1H синтезированных ртутьорганических солей гетероциклических катионов прежде всего следует отметить, что введение ртутьсодержащих заместителей во всех случаях дезэкранирует протоны метиленовой (в мономеркурированных соединениях) и метановой (в димеркурированных соединениях) групп, смещая сигналы на 0.3-1.5 м.д. в сторону слабого магнитного поля по сравнению с протонами 2- и 4-метильных групп в исходных солях соответствующих гетероциклических катионов.

Геминальные константы спин-спинового взаимодействия (KCCB) $^2\text{J}_{199\text{Hg}-^1\text{H}}$ находятся в пределах 180-250 Гц, что типично для подобного типа ртутьорганических солей.

Необходимо также отметить, что заместители HgHgX в солях с одновалентной ртутью дезэкранируют протоны в значительно меньшей степени (на 0.35-0.30 м.д.) по сравнению с таковыми для солей с двухвалентной ртутью. При этом значения KCCB $^2\text{J}_{\text{Hg}-\text{H}}$ для соединений с двухвалентной ртутью оказались в 2.2-2.5 раза больше, чем для соединений аналогичного строения с одновалентной ртутью. Все это свидетельствует о существенном различии природы ртутьсодержащих заместителей HgX и HgHgX , связанных с атомом углерода метиленовой и метановых групп в исследованных соединениях, которое значимо проявляется в спектрах ЯМР ^1H .

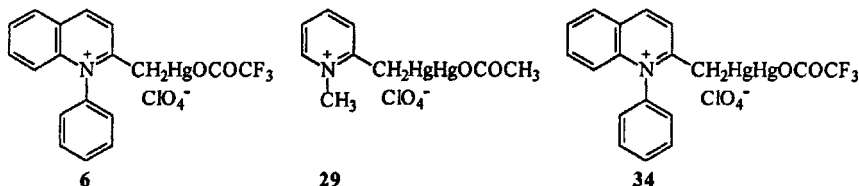
Кроме рассмотренных сигналов протонов $\text{CH}_2\text{Hg-}$ и $\text{CH}(\text{HgX})_2$ -групп, в спектрах ЯМР ^1H синтезированных ртутьсодержащих солей гетероциклических катионов содержатся также сигналы протонов в виде характерных мультиплетов, относящихся к протонам таких групп как: COCH_3 , NCH_3 , NC_2H_5 , фенольных и гетероциклических ядер.

1.1.6.4. Спектры ЯМР¹³C

Данные ЯМР¹³C, снятые при полной спиновой развязке от протонов, для некоторых мономеркурированных солей хинолина 6 и 4,6-диарилпиридиния 23 - 25 подтверждают наличие ковалентной связи С-HgOC(O)СХЗ в исследованных соединениях. В частности, наиболее характерным здесь является наличие прямых КССВ ¹J_{HgC} с величинами в пределах 1876.4-1788.5 Гц, которые являются типичными для такого типа связей. Геминальные ²J_{HgC} и вицинальные ³J_{HgC} КССВ также наблюдались в спектрах ЯМР¹³C с характерными для них величинами 184.4-176 Гц и 106.2-103.4 Гц соответственно. Химический сдвиг сигнала атома углерода, связанного с ртутью, располагается в области 57.3-52.2 м.д., что характерно для его sp³-гибридного состояния. Сигнал атома углерода группы CF₃ проявляется в спектре в виде квартета с прямой КССВ J_{CF}, находящейся для исследованных соединений в диапазоне типичных величин 272.8-263.4 Гц.

1.1.6.5. Молекулярная структура

Для соединений 6, 29, 34, которые удалось получить в кристаллической форме определена молекулярная структура методом РСТА¹⁾



Общий вид молекул представлен на рис. 1-3.

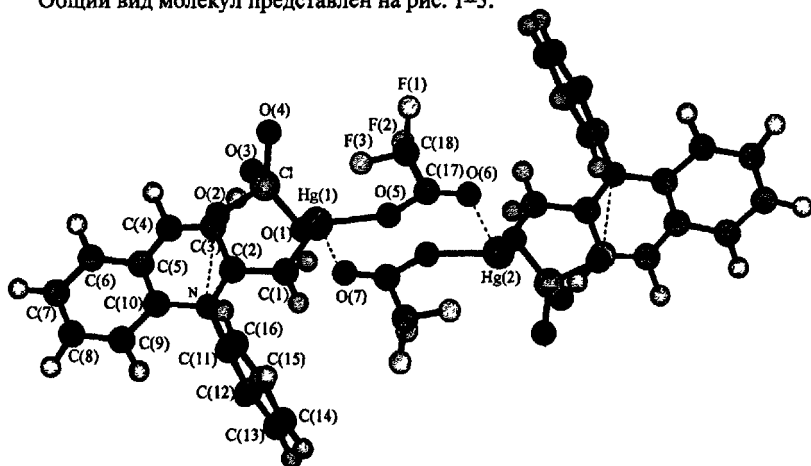


Рис. 1. Молекулярная структура соединения 6

¹⁾ РСТА проведен в научно-исследовательском отделении щелочногалогидных кристаллов Научно-технологического концерна «Институт монокристаллов» Национальной академии наук Украины (Харьков)

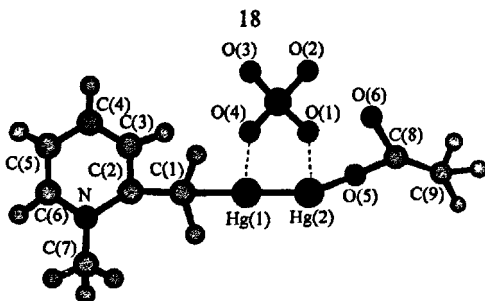


Рис. 2. Молекулярная структура соединения 29

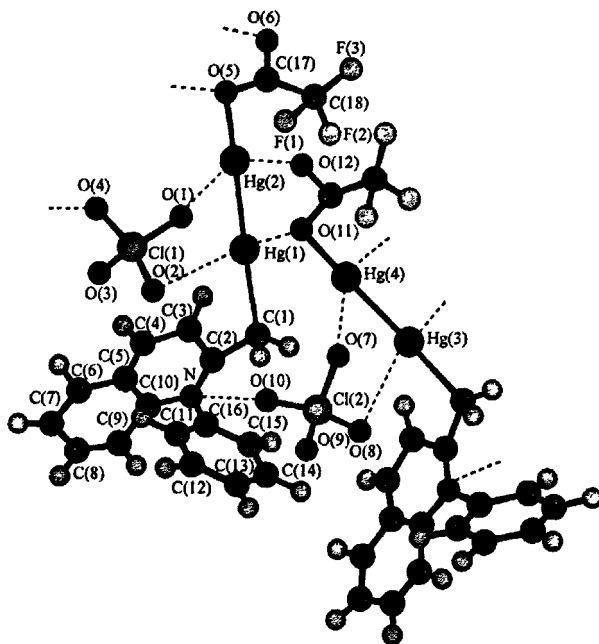


Рис. 3. Молекулярная структура соединения 34

Молекулы соединений 6, 34 в кристалле ассоциируются в димерные centrosимметричные структуры за счет образования относительно слабых координационных связей Hg-O. Напротив, в кристаллической структуре соединения 29 элементарная ячейка мономолекулярна (рис. 2), вероятно, вследствие отсутствия взаимодействия атомов кислорода карбонильных групп с атомами ртути, которые значительно экранированы перхлорат-анионом в результате образования координационных связей Hg—O 2.604 Å и 2.608 Å, являющиеся заметно короче суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов Hg и O.

В исследованных молекулярных структурах соединений 6, 29, 34 длина ковалентной **σ-связи** C—Hg находится в пределах 2.125–2.168 Å, что характерно для ртутноорганических соединений с электроноакцепторными группами.

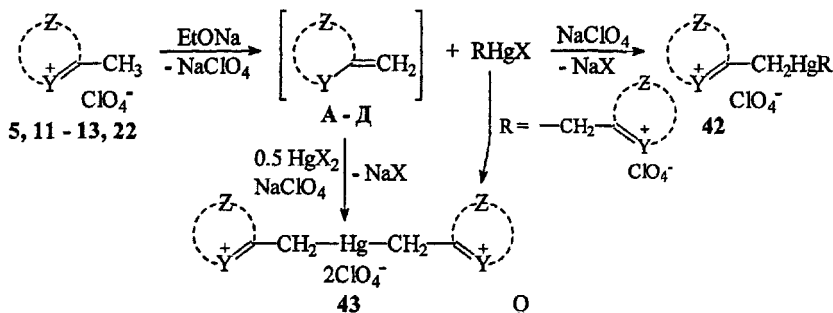
Обращает на себя внимание тот факт, что длины связей C(1)–C(2) 1.502–1.513 Å в соединениях 6, 29, 34 являются более короткими по сравнению с типичными

(1.520 **A**) для такого типа связей величинами. Вероятно, это связано с возможностью дополнительного сопряжения р-электронов атома С(1) с π -электронной системой гетероциклического ядра, что ведет к увеличению порядка связи С(1)-С(2). Именно такое сопряжение нами было обнаружено при изучении УФ спектров солей типа **б** в полярных апротонных растворителях в присутствии иодид-аниона.

II.1.7. Синтез и строение полнзамещенных

2- и 4-метилентруттьсодержащих солей гетероциклических катионов

В предыдущих разделах (1.1.1.-1.1.4.) было показано, что соли ртути HgX_2 , Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{OSOCN}_3, \text{OSOCF}_3$) достаточно легко могут присоединяться по экзоциклической двойной связи гетероциклических метиленовых оснований (А - Д), генерируемых при действии нуклеофильных реагентов на 2- и 4-метилсодержащие соли гетероциклических катионов. В результате образовывались 2- и 4-метилентруттьсодержащие соли хинолиния, бензазолиев и пиридиния. Представляло интерес более широко исследовать синтетические возможности данного метода для получения симметричных и несимметричных полнзамещенных 2- и 4-метилентруттьсодержащих гетероциклических катионов. Суть метода, как ранее было установлено, заключается в последовательном действии эквимолярного количества основания (EtONa , $t\text{-BuOK}$) на метилсодержащие перхлораты гетероциклических катионов в безводном ацетонитриле, а затем эквимолярного количества соли HgX_2 или Hg_2X_2 . Наши последующие исследования показали, что в качестве депротонирующего реагента можно использовать сильные органические основания - диэтиламин или триэтиламин не только в ацетонитриле, но и в других апротонных полярных растворителях - диметилцеллозольве, тетрагидрофуране. Было также установлено, что в качестве ртутьсодержащих реагентов, помимо указанных выше солей, могут быть использованы различные ртутьорганические соли, а в зависимости от мольного соотношения реагентов образовывались как несимметричные **42**, так и симметричные **43** полнзамещенные ртутьорганические соединения. Реакции легко протекали при комнатной температуре в течение 1-2 ч без каких-либо осложнений и с высокими выходами целевых продуктов.



$\text{X} = \text{OSOMe}, \text{OSOCF}_3, \text{Br}, \text{Cl}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{Ph}, (\text{EtO})_2\text{P}=\text{O}$; $\text{Z} = 1\text{-фенилхинолиний-4}, 1\text{-ЭТИЛХИНОЛИНИЙ-2}, 1\text{-метилбензотиазоль-2}, 1\text{-метилбензоксазол-2}, 1,3\text{-диметилбензимидазол-2}, 2\text{-этилбензотиазоль-2}, 2,6\text{-дифенилпиридий-4}, 1\text{-ЭПИХИНОЛИНИЙ-4}, 1\text{-метил-4,6-дифенилпиридиний-2}$; $\text{Y} = \text{O}, \text{NMe}, \text{NEt}, \text{NPh}$.

Очевидно, что схема механизма данных реакций аналогична ранее рассмотренным и она включает присоединение электрофильной ртутьсодержащей соли по высоконуклеофильной экзоциклической двойной связи неустойчивых (интенсивно окра-

шенных в красный или оранжевый цвет) ангидросоединений А - Д, образующихся на первой стадии в результате отщепления HClO_4 от исходных метилсодержащих солей гетероциклических катионов под действием оснований. При последующем добавлении необходимого количества ртутисодержащего реагента интенсивная окраска реакционной смеси сразу или постепенно исчезала, превращаясь в светло-желтую, которая характерна для конечных продуктов реакции 42, 43.

Некоторые из симметричных ртутисодержащих солей 43 были нами также получены независимым синтезом - симметризацией перхлоратов или тетрафторборатов соответствующих 2- и 4-ацетоксимеркуропроизводных гетероциклических катионов при действии аммиака в безводном хлороформе. В этом случае выходы продуктов реакции были на 15-20% ниже по сравнению с рассмотренным выше методом. Образцы симметричных соединений, полученных различными путями, оказались идентичными по физико-химическим свойствам и ИК спектрам.

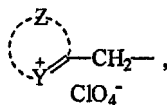
В ЯМР ^1H спектрах соединений 42, 43 содержатся сигналы протонов, относящиеся к CH_2 -группам, связанным с атомом ртути, а также сигналы других протонов в виде характерных мультиплетов, которые характеризуют группировки NC_2H_5 , NCH_3 и соответствующую ароматическую систему. Величины геминальных $\text{KCCB } ^2\text{J}_{\text{Hg-H}}$, равные 105-181 Гц, являются типичными для подобного типа полнозамещенных ртутиорганических соединений.

В спектрах ЯМР ^{13}C полнозамещенных симметричных солей 43 наиболее характерен сигнал резонанса метиленовых углеродов C^1 , находящийся в области 39.4-46.2 м.д. Прямая $\text{KCCB } ^1\text{J}_{\text{HgC}}$ составляет 586-822 Гц, что также является характерным для данного типа ртутиорганических соединений. Кроме указанной KCCB в спектре наблюдались геминальная $^2\text{J}_{\text{HgC}}$ и вицинальная $^3\text{J}_{\text{HgC}}$ KCCB , величины которых составляют 169.2-193.4 Гц и 96.3-108.6 Гц соответственно. Резонансные сигналы всех остальных атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C лежат в характерных для них областях, что однозначно подтверждает предложенное строение синтезированных соединений.

Из литературных данных известно¹⁾, что в производных $\text{R}(\text{RCH}_2)_2\text{Hg}$ ж д у константами $^2\text{J}_{\text{Hg-H}}$ и константа σ^* Тафта для заместителей R, действующих главным образом по индуктивному механизму, наблюдается линейная зависимость, которая в сольватирующих растворителях (пиридин, ДМСО) описывается корреляционным уравнением:

$$^2\text{J}_{\text{Hg-H}} = 38.6 (\pm 2) \sigma^* + 100 (\pm 3) \\ r = 0.989, \quad n = 12, \quad \delta = 5.$$

Используя это уравнение с учетом того, что влияние гетероциклических катионов в указанном типе симметричных ртутиорганических соединений также является преимущественно индуктивным, мы на основании полученных данных по $\text{KCCB } ^2\text{J}_{\text{Hg-H}}$ для симметричных соединений 43, определили ранее неизвестные индукционные σ^* -константы Тафта гетероциклических заместителей



которые находятся в пределах от -0.20 до +2.28.

Кроме того известно¹⁾, что существует линейная зависимость прямых констант $^1\text{J}_{\text{HgC}}$ с σ^* в соединениях того же типа $(\text{RCH}_2)_2\text{Hg}$, которая в сольватирующих растворителях описывается уравнением:

¹⁾ Федоров Л.А. Спектроскопия ЯМР металлоорганических соединений. М.: Наука, 1984. 248 с.

$${}^1J_{\text{Hg-C}} = 135 (\pm 12) \sigma^* + 500 (\pm 20)$$

$$r = 0.983, \quad n = 6, \quad \delta = 50.$$

В соответствии с этим уравнением на основании данных КССВ ${}^1J_{\text{HgC}}$ для тех же симметричных соединений мы также рассчитали значения σ^* , имеющие достаточно хорошее совпадение с указанными выше величинами.

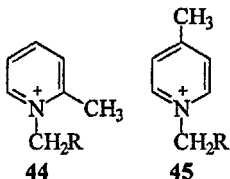
Из полученных данных следует, что почти все заместители, за исключением 2-метилбензимидазолиевого, обладают по сравнению с метильной группой (для которой $\sigma^* = 0$) электроноакцепторным влиянием. Наибольшим таким влиянием обладает 2-метилбензоксазолиевый заместитель ($\sigma^* = +2.28$), а наименьшим - 2-метил-4,6-дифенилпиридиниевый ($\sigma^* = +1.42$). Все эти данные хорошо согласуются с предсказаниями качественных электронных теорий, связанных со строением соответствующих гетероциклических систем.

Если сравнить полученные значения σ^* с известными индукционными константами других заместителей²⁾ то они оказываются близкими к таким электроноакцепторным заместителям как: $-\text{CHF}_2$ ($\sigma^* = +2.05$), $-\text{CHCl}_2$ ($\sigma^* = +1.94$), $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ($\sigma^* = +1.90$), $-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CF}_3$ ($\sigma^* = +1.61$), $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ($\sigma^* = +1.31$). Эти данные также вполне согласуются с объяснениями электронных теорий современной органической химии.

Таким образом, полученные нами σ^* -константы являются количественной характеристикой индукционной силы действия изученного ряда гетероциклических катионов и могут быть использованы в различных направлениях исследования соответствующих гетероциклов.

1.1.8. Изучение реакций меркурирования 2- и 4-метилсодержащих солей гетероциклических катионов квантово-химическими и кинетическими методами

С целью выяснения закономерностей протекания исследуемых реакций меркурирования нами были вычислены энергии (ΔH_r) депротонирования ряда пиридиниевых катионов **44**, **45** с различными заместителями CH_2R у атома азота.



R = H (а), COC_6H_5 (б), CN (в), $\text{COC}_6\text{H}_4\text{-4Br}$ (г), $\text{COC}_6\text{H}_4\text{-4NO}_2$ (д).

Энергия реакции депротонирования вычислялась полуэмпирическим методом AM1 (с помощью программы AMPAC) вычитанием энергий образования исходных катионов **44**, **45** из суммы энергий образования соответствующих метиленовых оснований Г, Д (см. раздел 1.1.3.) и свободного протона.

Из полученных данных следует, что в случае катионов **44а**, **45а** энергия отрыва протона для метильной группы как в положении 2, так и в положении 4 существенно ниже (на 5-6 ккал/моль), чем для 1-метильной группы, связанной с атомом азота. Поэтому реакция меркурирования этих катионов должна протекать преимущественно через стадию образования метиленовых оснований Г, Д с последующим включением

²⁾ Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону: РГУ, 1966.470 с.

атома ртути в металлическую группу, находящуюся в положении 2 или 4 пиридиниевого катиона. Это полностью согласуется с экспериментальными данными. Аналогичные результаты были получены и в отношении 2- и 4-метилсодержащих солей хинолиния.

Депротонирование катионов **44б,г**, **45б,г** через стадию образования интермедиатов Г, Д хотя и является предпочтительным, но разница в энергиях депротонирования по **СН₂Р-группе** незначительна (менее 2 ккал/моль), из чего можно предположить также возможность меркурирования метиленовой группы, связанной с атомом азота. То есть соли катионов **44б,г**, **45б,г** могут обладать двойственной реакционной способностью при меркурировании.

Для катионов **44в,д**, **45в,д** предпочтительным является только депротонирование по **СН₂Р-группе**, что связано с сильным электроакцепторным влиянием радикалов R, приводящим к существенному увеличению кислотности метиленовой группировки по сравнению с 2- и 4-метиленовыми группами в пиридиниевом ядре. Вероятно, в этом случае реакции меркурирования должны преимущественно протекать по заместителю СН₂R у атома азота.

Таким образом, проведенные квантовохимические расчеты позволяют прогнозировать направление протекания реакции меркурирования 2- и 4-метилсодержащих солей гетероциклических катионов.

Для выяснения связи между строением реагентов и их реакционной способностью была изучена кинетика и механизм реакций меркурирования 2- и 4-метилсодержащих солей гетероциклических катионов. Контроль за скоростью реакций меркурирования, протекающих в смеси безводных ацетонитрила и этанола (3 : 1 по объему) в интервале температур 50-70°С осуществляли методом отбора проб из реакционной смеси, в которых определяли содержание образовавшейся кислоты потенциометрическим неводным титрованием эталонным раствором этилата натрия в безводном этаноле.

Изучение кинетики реакций меркурирования солей 5, 9, 12, 22 в указанных условиях при различном соотношении реагирующих веществ (в условиях псевдопервого порядка) указывает на общий второй порядок реакции, первый по каждому из реагентов. Поэтому, используя одинаковые начальные концентрации (10^{-2} - 10^{-3} моль/л) метилсодержащих солей и меркурирующего реагента Hg(OCOCX₃)₂ были определены эффективные константы скоростей ($k_{эф}$) второго порядка.

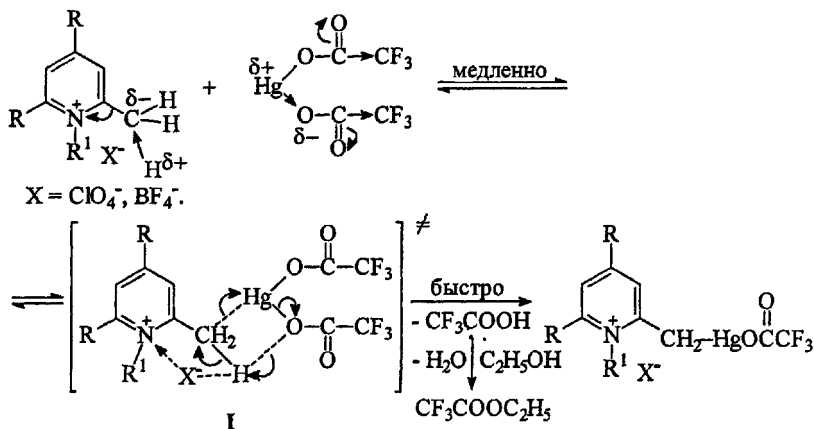
Из полученных значений $k_{эф}$ следует, что N-алкилхинолиновые соли меркурируются медленнее, чем N-фенилхинолиновые. Причем 2-метилзамещенные соли хинолиния оказались более активными в реакции меркурирования по сравнению с 4-метилзамещенными. При этом меркурирующая активность трифторацетата ртути(II) была в 3-10 раз выше, чем ацетата ртути(II), что коррелирует с электрофильной активностью данных соединений.

Реакционная способность 2-метилпиридиниевых солей достаточно близка к таковой солей хинолиния, хотя у последних она иногда оказывается несколько выше. Активность соли бензотиазолия в реакции меркурирования по сравнению с солями хинолиния и пиридиния ниже примерно в 3 раза.

Весьма интересные результаты были получены в условиях кинетического эксперимента при меркурировании трифторацетатом ртути солей хинолиния 9 в виде иодидов. Их активность оказалась очень низкой (~ в 16 раз) по сравнению с перхлоратом подобного строения.

Из температурной зависимости скорости изученных реакций по уравнению Аррениуса были рассчитаны энергия активации реакции ($E_a = 101.40 - 123.60$ кДж/моль) и энтропия активации реакции ΔS^\ddagger , величины которой находились в пределах $\sigma T + 13.4 \pm 1.5$ до -44.3 ± 2.5 Дж/Дмоль К).

На основании полученных экспериментальных данных по изучению кинетики реакции мономеркурирования солей 5, 12, 22 в виде перхлоратов или тетрафторборатов можно предположить, что наиболее вероятным переходным состоянием является четырехцентровое типа I, в котором атом ртути трехкоординирован. Последующее быстрое перераспределение электронной плотности в переходном состоянии I (как показано стрелками на схеме на примере пиридиниевых солей) приводит к соответствующим ртутьсодержащим солям гетероциклических катионов и карбоновой кислоте (CF_3COOH , CH_3COOH), которая хотя бы частично может этерифицироваться этанолом, смещая равновесие в сторону целевых продуктов меркурирования

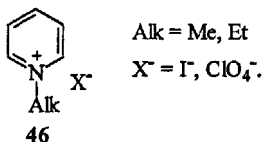


Данная схема механизма реакции наиболее полно объясняет полученные экспериментальные данные. В ней роли переходного состояния I и метиленовых оснований А-Д, лежащих на координате реакции меркурирования 2- и 4-метилсодержащих солей гетероциклических катионов, примерно одинаковые (в соответствующих условиях реакции) и именно скорость их образования наиболее существенно влияет на кинетику всего химического процесса.

Несомненно, что эффективность образования переходного состояния I также зависит и от других многих факторов, роль которых предсказать достаточно сложно.

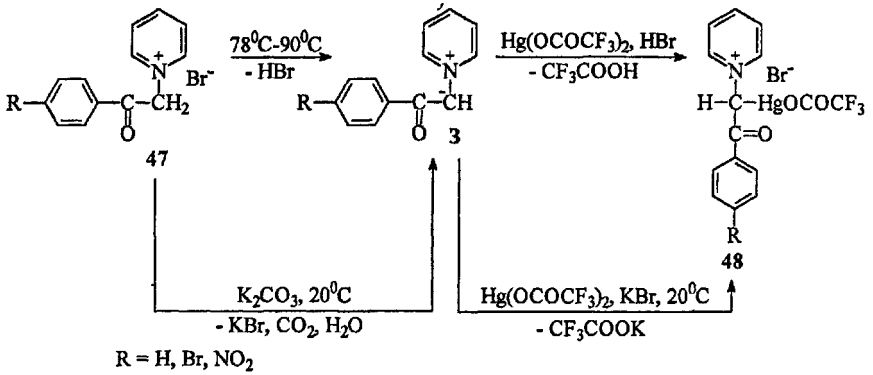
1.1.9. Меркурирование N-ароилметиленипиридиниевых и хинолиниевых солей. Синтез ртутьсодержащих илидов пиридиния и хинолиния

В отличие от N-алкилпиридиниевых солей 46, которые не реагировали с солями двухвалентной ртути, N-ароилметиленипиридиниевые соли 47 при нагревании с трифторацетатом ртути(II) (ТФАР) легко взаимодействовали не только в безводном этаноле, но и в воде с образованием ртутьсодержащих пиридиниевых солей 48.

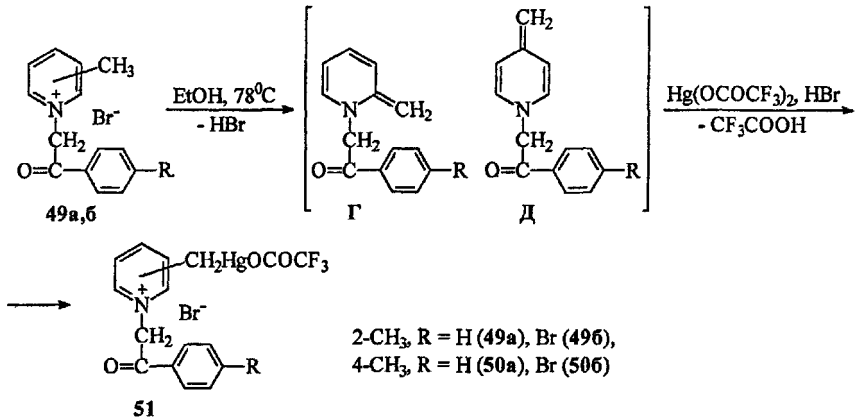


Эти же соединения были синтезированы и при взаимодействии соответствующих илидов пиридина 3, полученных отдельно по известному методу, с ТФАР при

комнатной температуре, которое протекало очень быстро. Данные факты, вероятно, можно рассматривать как подтверждение механизма меркурирования солей 47, реализующегося через первоначальную стадию образования илидов пиридина 3, красная или оранжевая окраска которых наблюдалась в ходе реакции при нагревании, а затем исчезала

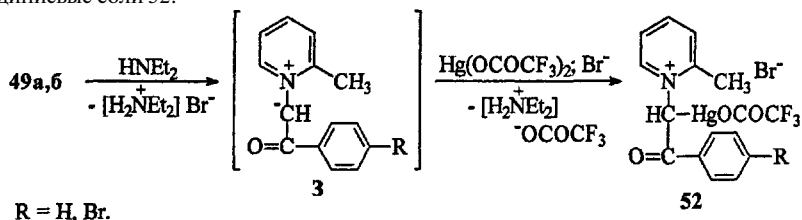


Меркурирование 2- и 4-метилсодержащих солей 49, 50 с помощью ТФАР протекало неоднозначно и зависело как от условий реакции, так и от строения исходных реагентов. При кипячении эквимольных количеств солей 49а,б, 50а,б с ТФАР в этаноле меркурирование протекало по метильным группам, находящимся во 2-ом и в 4-ом положениях пиридиниевого ядра с образованием соединений 51 с невысокими выходами



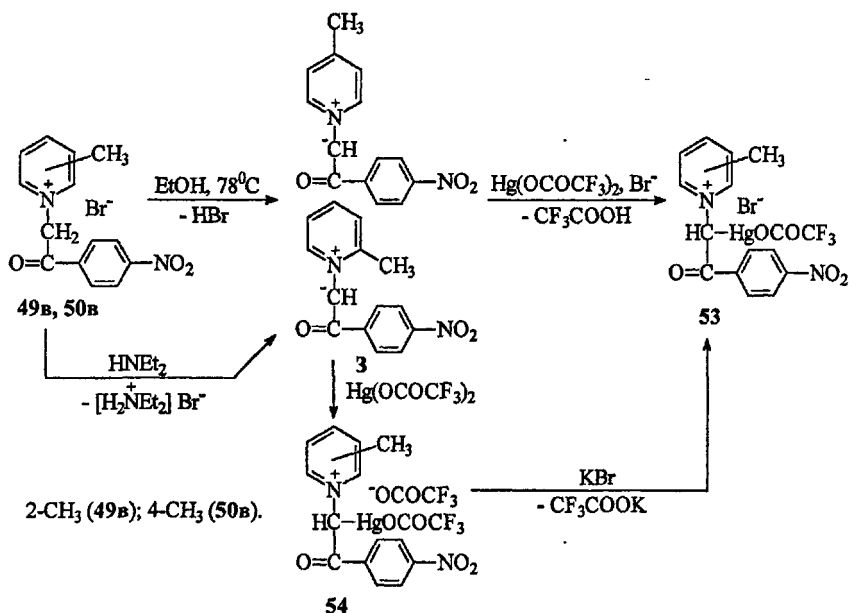
Как и в случае других солей пиридиния, механизм реакции меркурирования указанных выше солей также заключается в присоединении ТФАР по экзоциклической двойной связи третичных аминов Г, Д, которые образуются в момент реакции. Это подтверждается опытами по генерированию метиленовых оснований Г, Д при действии на N-арилпиридиниевые соли 49а,б, 50а,б эквимольного количества диэтиламина с последующим присоединением к ним ТФАР. Однако было установлено, что в случае 4-метилсодержащих солей пиридиния 50 а,б действительно образовывались основания Д красного цве-

та, которые затем практически мгновенно взаимодействовали с ТФАР, давая выше представленные соединения 51. При действии диэтиламина на 2-метилсодержащие соли 49а,б генерировались не метиленовые основания Г, а илidy пиридина типа 3 оранжевого цвета, превращающиеся затем, при взаимодействии с ТФАР, в новые ртутьсодержащие пиридиновые соли 52.



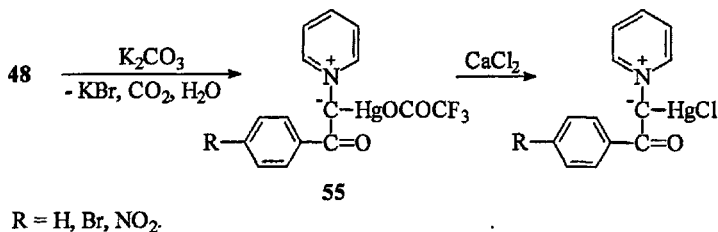
Полученные результаты, вероятно, можно объяснить более высокой кинетической кислотностью атомов водорода ароилметиленовой группировки в солях 49а,б по сравнению с протонами 2-CH₃-группы.

При меркурировании солей 49в, 50в ТФАР как при нагревании, так и при комнатной температуре (предварительно действуя HNEt₂), получены одни и те же соединения 53. Очевидно, что при этом в ходе реакций, независимо от условий, образуются интермедиаты илидной природы типа 3 благодаря сильному электроноакцепторному влиянию пара-нитрогруппы, приводящему к существенному увеличению кислотности метиленовой группировки в солях 49в, 50в, по сравнению с группами 2-CH₃ и 4-CH₃. В данном случае илidy были также получены по известным методикам в индивидуальном состоянии, и они очень легко, как и другие илidy типа 3, взаимодействовали с ТФАР при комнатной температуре, образуя трифторацетаты солей 54, которые при обработке водным раствором KBr превращались в соли 53.



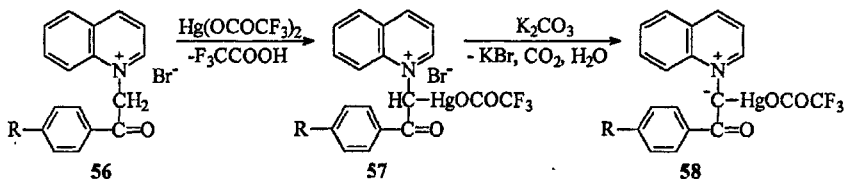
Следует отметить, что ни в одной из исследуемых реакций меркурирования N-ароилметиленовых солей мы не наблюдали каких-либо окислительно-восстановительных процессов, аналогичных тем, которые протекали при меркурировании 2-метил- и 4-метил-N-алкилпиридиниевых солей. Отсутствие данных процессов, вероятно, связано с низкой основностью образующихся в ходе меркурирования интермедиатов, неспособных восстанавливать ТФАР до трифторацетата одновалентной ртути.

Состав и строение синтезированных соединений 48, 51 - 54 подтверждаются данными элементного анализа, ИК, ЯМР¹H спектроскопии, а также химическими превращениями. В частности, при обработке солей 48 в ацетонитриле 10%-ым водным раствором карбоната калия с высокими выходами синтезированы ртутьсодержащие илidy 55, которые являются весьма перспективными синтонами в различных химических превращениях.



Все полученные ртутьсодержащие пиридиниевые соли и илidy при кипячении в 10%-ной соляной кислоте подвергались протодемеркурированию с образованием соответствующих исходных пиридиниевых солей, что наиболее характерно для ртутьорганических соединений.

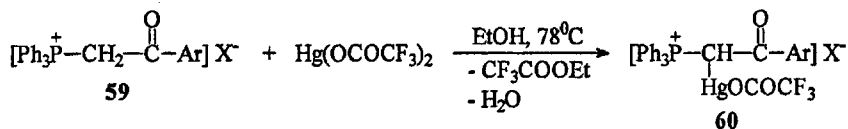
N-ароилметиленихинолиниевые соли 56 также реагировали с ТФАР аналогично соответствующим солям пиридиния 47 с образованием ртутьсодержащих соединений 57, которые при обработке карбонатом калия превращались в илidy хинолиния 58.



1.2. α -Карбортутьсодержащие соли трифенилфосфония

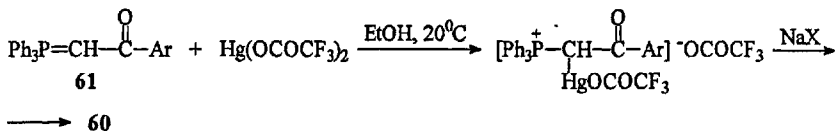
Успешно осуществленные реакции меркурирования солей пиридиния и хинолиния с электроноакцепторными заместителями у атома азота позволили нам предположить, что в подобную реакцию могли бы вступать и соли трифенилфосфония с аналогичными заместителями у атома фосфора. Поэтому с целью выяснения синтетических возможностей исследуемой нами реакции меркурирования ониевых соединений мы установили, что аналогичные реакции возможны и для солей ароилметилентрифенилфосфония 59, которые при кипячении с эквимолярным количеством ТФАР в безводном этаноле подвергались меркурированию с замещением атома водорода метилено-

вой группы на HgOCOCF_3 . При этом выходы продуктов реакции 60 были практически количественными.



$\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{X} = \text{Br}, \text{ClO}_4$.

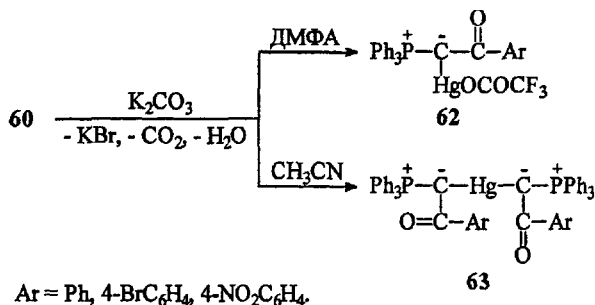
Эти же соли нами были получены (после обработки реакционной смеси NaBr или NaClO_4) путем присоединения ТФАР к соответствующим известным ароилметинфосфоранам 61 при комнатной температуре.



Состав и строение соединений 60 подтверждаются данными элементного анализа, ИК и ЯМР ^1H спектров, а также химическими превращениями.

В частности, доказательством ковалентного характера связи $\text{C}-\text{Hg}$ в солях 60 является наличие спин-спинового взаимодействия между метановым протоном и ядрами ^{199}Hg в спектрах ЯМР ^1H , а также сдвиг его сигнала в слабое поле вследствие влияния магнитной анизотропии, обусловленной влиянием ртутисодержащего заместителя.

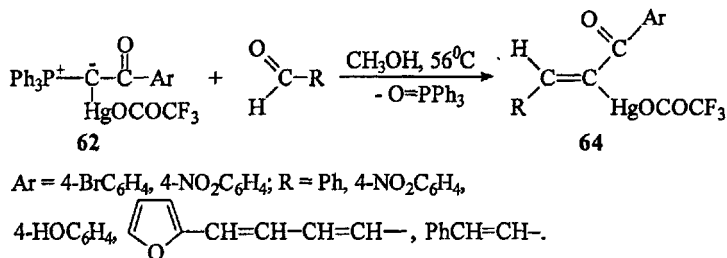
Достаточно убедительным химическим доказательством ковалентного характера связи $\text{C}-\text{Hg}$ в полученных солях 60 является также образование меркурированных фосфорилидов 62, 63 при действии водного раствора карбоната натрия.



В ИК спектрах илидов 62, 63 полоса поглощения карбонильной группы ароильного фрагмента в значительной степени смещена в область низких частот $1570\text{-}1560 \text{ см}^{-1}$, по сравнению с исходными солями 60, что характерно для соединений подобного типа. В спектрах ЯМР ^1H отсутствует сигнал метанового протона, а сигналы ароматических протонов смещены на $0.1\text{-}0.2$ м.д. в область сильного поля в связи с уменьшением положительного заряда на атоме фосфора.

Известно, что трифенилфосфониевые илиды широко применяются в реакции Виттига с карбонильными соединениями для получения олефинов различного строе-

ния. Мы также изучили реакцию Виттига между несимметричными илидами 62 и ароматическими альдегидами, в том числе содержащими двойные связи. При этом установлено, что наиболее оптимальными условиями проведения реакции являются кипячение эквимолярных количеств реагентов в минимальном объеме метанола в течение 1-2 ч. В результате образовавшиеся непредельные ртутьсодержащие соединения при охлаждении реакционной смеси выпадали в осадок, а окись трифенилфосфина оставалась в растворе. Выходы продуктов реакции 64 составляли 30-72%.



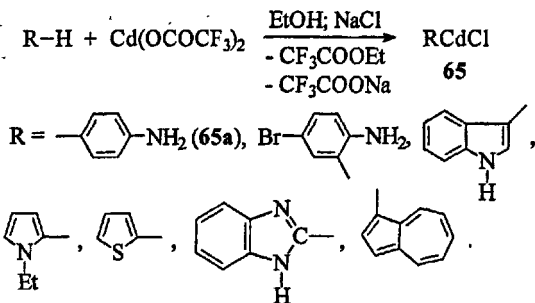
В спектрах ЯМР ¹H соединений 64 сигнал протона у β-углеродного атома проявлялся в интервале 6.89-7.02 м.д. с большой КССВ на ядрах ¹⁹⁹Hg (³J_{HgH}). составляющей 634-586 Гц. Именно такие значения ³J_{HgH} характерны для трансoidalного расположения атомов водорода и ртути у двойной C=C-связи непредельного соединения. Следовательно, синтезированные соединения 64 можно отнести к Z-изомерам.

1.3. Кадмийсодержащие соли гетероциклических катионов

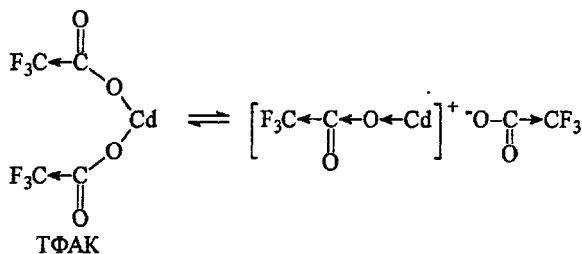
Мы также попытались распространить разработанную стратегию синтеза для получения ранее неизвестных кадмийорганических соединений, в том числе и кадмийсодержащих солей гетероциклических катионов. Такой подход нам казался вполне логичным, поскольку кадмий является изоэлектронным аналогом ртути и по многим своим свойствам подобен ей, хотя в целом кадмийорганические соединения являются более реакционноспособными, чем соответствующие ртутьорганические производные.

1.3.1. Взаимодействие трифторацетата кадмия(II) с активированными ароматическими соединениями - новая реакция прямого металлизации (кадмирания)

В развитие исследований реакций прямого электрофильного металлизации, в частности меркурирования, различных органических соединений с помощью ТФАР, мы исследовали реакции подобного типа с использованием в качестве электрофильного реагента трифторацетата двухвалентного кадмия (ТФАК). При этом было установлено, что безводный ТФАК достаточно эффективно взаимодействует с такими активированными ароматическими соединениями как: анилин, 4-броманилин, индол, N-этилпиррол, тиофен, бензимидазол и азулен. Во всех реакциях происходило замещение водорода, связанного с наиболее нуклеофильным атомом углерода, на группу CdOCOCF₃ с образованием (после обработки реакционной массы хлоридом натрия) кадмийсодержащих соединений 65.



Мы полагаем, что данные реакции протекают по механизму электрофильного замещения в ароматических соединениях. Очевидно, что ТФАК является, подобно ТФАР, эффективным электрофильным реагентом благодаря повышенной склонности (по сравнению, например, с ацетатом двухвалентного кадмия, который в тех же условиях не реагировал с указанными ароматическими соединениями) к приобретению ионной структуры, вследствие сильного электроноакцепторного влияния трифторметильных групп.



Кроме этого также следует иметь ввиду, что поскольку трифторуксусная кислота является сильной, то сопряженное с ней основание F_3CCOO^- является относительно слабым, и поэтому введение данного аниона в координационное окружение катиона кадмия способствует повышению его электрофильной активности.

Отмеченные особенности ТФАК, вероятно, и обеспечивают возможность протекания указанных выше реакций прямого металлирования (кадмирования) ароматических субстратов в относительно мягких условиях - при нагревании эквимольных количеств реагентов в безводном этаноле в течение нескольких часов или без растворителя при температуре 100–120°C в течение 5–10 мин.

В отличие от ТФАР ТФАК не реагировал с менее активированными ароматическими соединениями - бензолом, толуолом, анизолом и даже с ферроценом. Так, после кипячения эквимольных количеств реагентов в безводном этаноле в течении 10 часов были выделены лишь исходные вещества, а продуктов кадмирования (по данным ТСХ) не обнаружено.

Синтезированные соединения **65** представляют собой достаточно устойчивые на воздухе гигроскопические вещества бесцветные или с желтоватым оттенком, кроме

производного азулена, которое окрашено в темно-синий цвет с зеленым оттенком. В воде при комнатной температуре соединения **65** медленно разлагаются с образованием ионов Cd^{2+} . При нагревании некоторые соединения плавятся с разложением при высоких температурах ($> 350^\circ\text{C}$), что, вероятно, свидетельствует о значительном вкладе ионных структур в формирование кристаллической решетки данных веществ. Образование ионных структур, по-видимому, обусловлено высокой степенью поляризацией связей $\text{Cd}\rightarrow\text{Cl}$ и $\text{Cd}\rightarrow\text{C}$.

Состав и строение соединений **65** подтверждаются данными элементного анализа, ИК, УФ, ЯМР ^1H спектроскопии, РСТА (рис. 4), выполненного для вещества (**65a**), а также химическими превращениями.

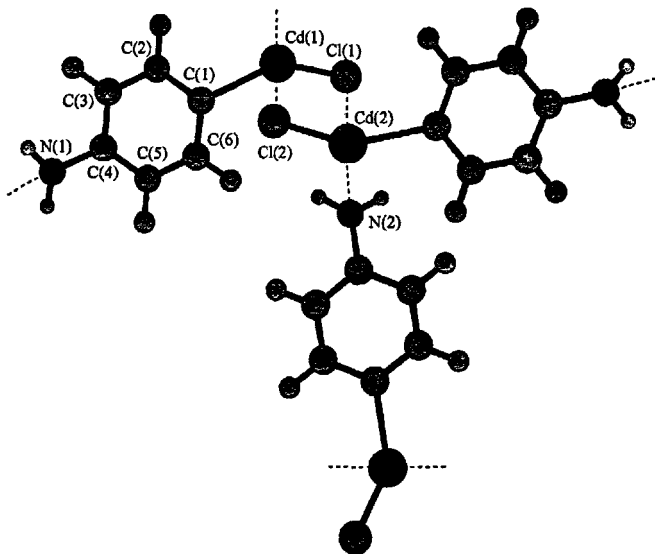


Рис. 4. Молекулярная структура соединения (**65a**)

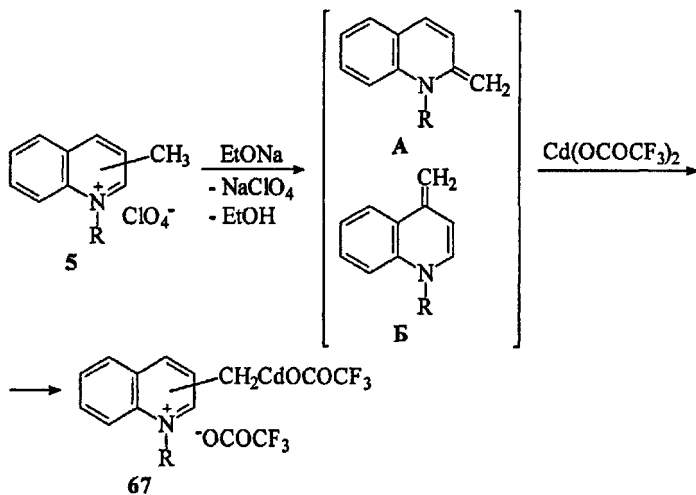
Молекулы соединения **65a** в кристалле ассоциируются в полимерные структуры за счет образования сравнительно сильных межмолекулярных координационных связей $\text{Cd}\cdots\text{Cl}$ и $\text{Cd}\cdots\text{N}$, расстояния которых составляют 2.736 и 2.546 Å соответственно, что существенно короче суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов Cd (1.4 Å), Cl (1.8 Å) и N (1.5 Å). По-видимому, образование данных координационных связей обуславливает высокую температуру плавления кристаллов вещества **65a** и способствует стабилизации связи $\text{C}-\text{Cd}$, длина которой равна 2.015 Å. Это расстояние вполне согласуется с величинами, наблюдавшимися в других кадмийорганических соединениях с ковалентной связью $\text{C}-\text{Cd}$.

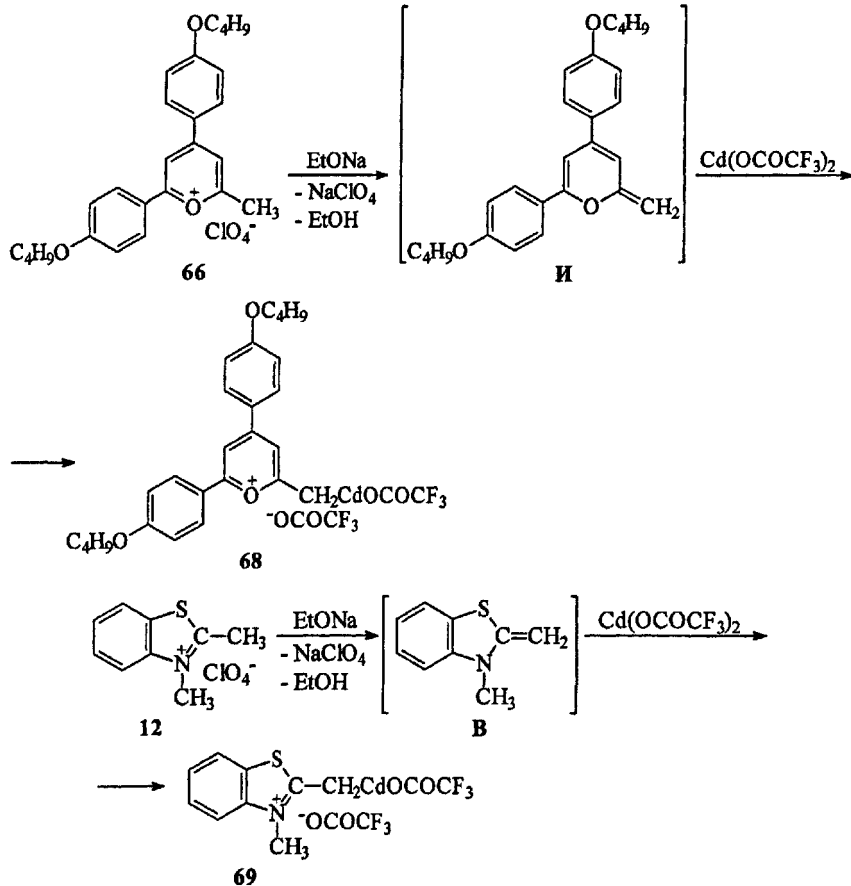
По своим химическим свойствам синтезированные кадмийорганические соли **65** являются типичными металлоорганическими соединениями с локализованной ковалентной σ -связью $\text{C}-\text{Cd}$, которая достаточно легко расщепляется при действии различных электрофильных реагентов (HCl , CH_3COCl , Br_2).

1.3.2. Синтез и свойства кадмийсодержащих ониевых солей гетероциклических катионов

Из предыдущих исследований следует, что соли гетероциклических катионов, содержащие активные метильные группы в положениях 2 и 4 гетероциклической системы, легко меркурируются солями ртути. Мы попытались осуществить аналогичные реакции металлирования с использованием ТФАК, который, как показано в предыдущем разделе, обладает повышенной электрофильной активностью по сравнению с другими солями кадмия.

Однако в условиях «прямого» меркурирования 2- и 4-метилсодержащие соли гетероциклических катионов не взаимодействовали с ТФАК при кипячении эквимольных количеств реагентов в безводном этаноле. Поэтому была использована методика «непрямого» меркурирования для получения кадмийсодержащих солей таких гетероциклических катионов как хинолиния, пирилия и бензотиазолия. При этом вначале на соответствующие соли хинолиния 5, перхлораты 2-метил-ди(4-н-бутоксифенил)пирилия (66) и 1,2-диметилбензотиазолия (12) в безводном ацетонитриле действовали эквимольным количеством этилата натрия, получая интенсивно окрашенные растворы нестабильных метиленовых оснований А-В, И. Затем, после отделения перхлората натрия, к фильтрату, содержащему основания А-В, И, прибавляли эквимольное количество безводного ТФАК. В результате окраска реакционной смеси резко изменялась в течение 2-3 мин, что, по-видимому, свидетельствовало о протекании химической реакции. Действительно, после соответствующей обработки реакционной смеси с выходом 80-97% были получены кадмийсодержащие соли хинолиния 67, пирилия 68 и бензотиазолия 69 в виде трифторацетатов, которые оказались весьма гигроскопичными веществами, обводняющимися при хранении на воздухе.





Мы полагаем, что данные реакции протекают в результате электрофильного присоединения ТФАК по наиболее нуклеофильной (по данным квантовохимических расчетов) экзоциклической двойной связи метиленовых оснований А-В, И.

Состав и строение полученных соединений 67 - 69 подтверждаются данными элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H , ^{19}F , масс-спектрометрии, РСТА, а также химическими превращениями.

В ЯМР ^1H спектрах кадмийсодержащих солей 67 - 69 сигналы протонов метиленовой группы, так же как и в аналогичных производных ртути, смещены на 0.5-0.9 м. д. в слабое магнитное поле по сравнению с протонами группы CH_3 в исходных соединениях. Кроме этого помимо основного сигнала протонов метиленовой группы, в слабом и сильном полях наблюдаются два симметрично расположенных сателлита, обусловленные спин-спиновым взаимодействием ядер ^1H и природных изотопов ^{111}Cd и ^{113}Cd с $\text{KCCB } ^2\text{J}_{\text{CdH}}$ находящимися в пределах 72-159 Гц.

Спектры ЯМР ^{19}F синтезированных соединений **67** - **69** содержат два рядом находящихся синглета в области -76 м. д., относящихся к атомам фтора (по 3F) каждого га фрагментов F_3CCOO^- и F_3CCOOCd .

В масс-спектрах катионной части хинолиниевых солей **67** пик молекулярного иона низкой интенсивности наблюдался только для некоторых соединений. Отсутствие $[\text{M}]^+$ в масс-спектре других солей, вероятно, связано с исключительно легкой фрагментацией по связи C-Cd с образованием наиболее интенсивных ионов $[\text{M}-\text{CdOCOCF}_3]^+$ (100%) во всех случаях. Дальнейший распад этих ионов происходил по обычным для производных хинолина направлениям.

Для соединения **67a**, которое удалось получить в кристаллической форме, определена молекулярная структура методом РСТА (рис. 5).

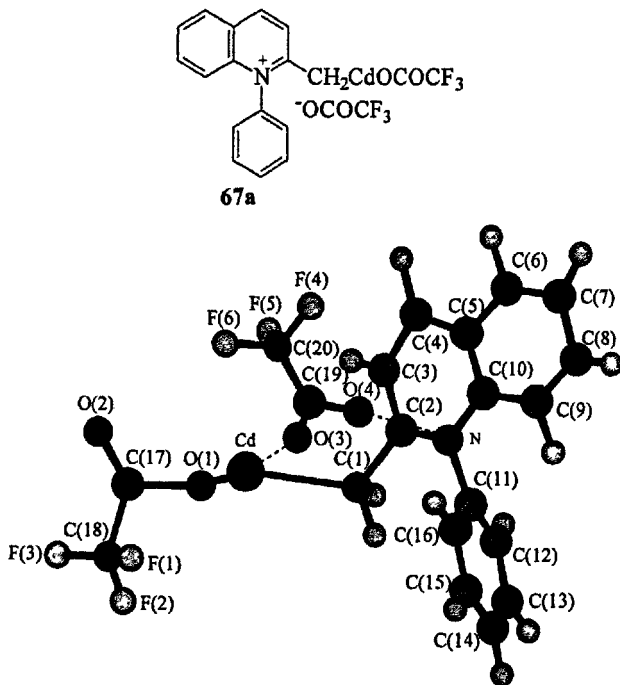


Рис. 5. Молекулярная структура соединения (**67a**)

Молекулы соединения **67a** в кристалле мономерные за счет образования относительно слабых внутримолекулярных координационных связей $\text{Cd}\dots\text{O}$ и $\text{N}\dots\text{O}$. Длина ковалентной σ -связи C-Cd равна 2.012 \AA и это вполне согласуется с величинами, которые ранее наблюдались в кристаллах других кадмийорганических соединений. Валентный угол с атомом кадмия в центре, равный 172.6° , также является типичным для подобного типа структур металлоорганических соединений. Атом углерода [C(1)], с которым непосредственно связан Cd, находится в sp^3 -гибридном состоянии, что следует из значения величины валентного угла Cd-C(1)-O(1) 109.5° .

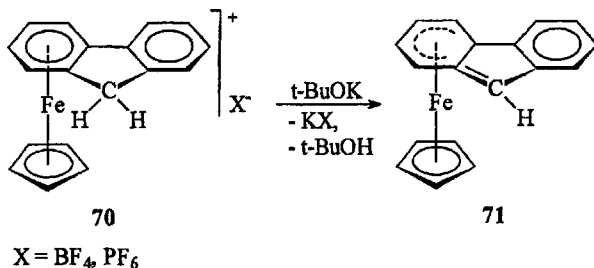
Как и в случае аналогичных по строению ртутьорганических соединений, обращает на себя внимание тот факт, что длина связи C(1)-C(2) 1.498 Å в соединении 67a значительно короче по сравнению с типичными (1.520 Å) для такого типа связей величинами. Вероятно и здесь, за счет поляризации связи $C \leftarrow Cd$, появляется возможность дополнительного сопряжения р-электронов атома C(1) с π -электронной системой хинолининового ядра, что ведет к увеличению порядка связи C(1)-C(2).

Как и следовало ожидать, полученные кадмийорганические соединения 67 - 69 оказались более реакционноспособными по сравнению с ртутьорганическими солями аналогичного строения. Так, они легко подвергались гидролитическому распаду не только при действии соляной кислоты, но и в водном растворе перхлората натрия (в отличие от ртутьорганических солей) с образованием исходных веществ 5,12, 66, которые были идентифицированы по температурам плавления и ИК спектрам.

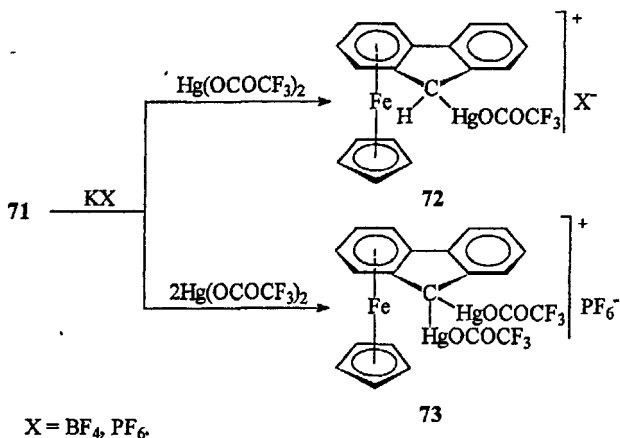
1.4. Синтез и свойства ртуть- и кадмийсодержащих катионных π -комплексов (η^6 -арен- η^5 -циклопентадиенил)железа(II)

Известно, что производные катионов η^6 -арен- η^5 -циклопентадиенилжелеза(II), содержащие в α -положении к ареновому лиганду атом(ы) водорода, могут сравнительно легко депротонироваться при действии оснований. В результате этого образуются весьма устойчивые, но высокореакционноспособные производные циклогексадиенил- η^5 -циклопентадиенилжелеза(II) с экзоциклической двойной связью.

Учитывая это, мы впервые осуществили синтез ртутьсодержащих производных солей 70 монокатиона η^6 -флуорен- η^5 -циклопентадиенилжелеза(II). При этом на первой стадии синтеза проводили α -депротонирование катиона солей 70 действием трет-бутилата калия в смеси безводных 1,2-диметоксиэтана и ацетонитрила (1:1) при 0°C в атмосфере аргона. В этих условиях реакция протекает практически мгновенно (судя по изменению окраски реакционной смеси) и с высоким выходом метиленового основания 71.

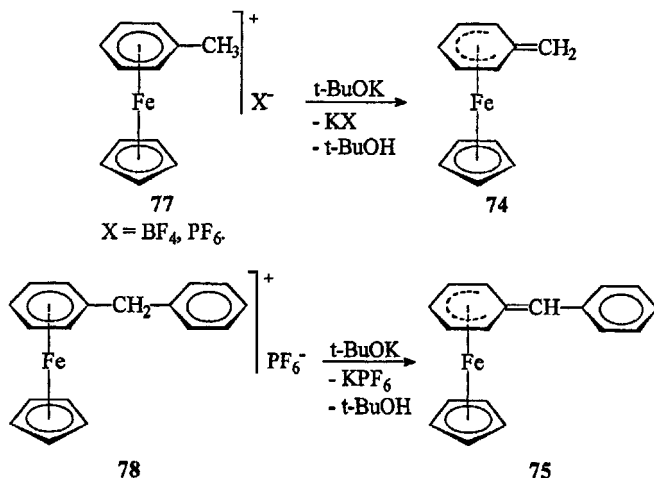


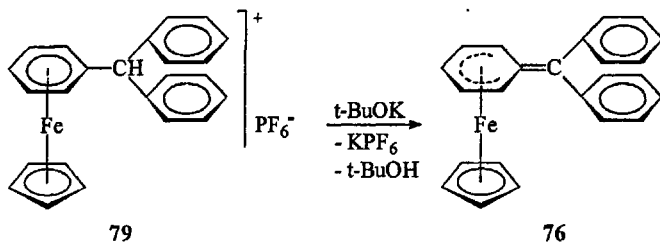
Образовавшийся раствор с основанием 71 отделяли от избытка депротонирующего агента и затем вводили в реакцию с ТФАР. В результате быстро (в течение 20-30 сек) протекала реакция электрофильного присоединения с образованием ртутьсодержащих комплексов 72. При мольном соотношении реагентов 1 : 2 : 2 в тех же условиях реакции образуется с высоким выходом димеркурированная соль 73.



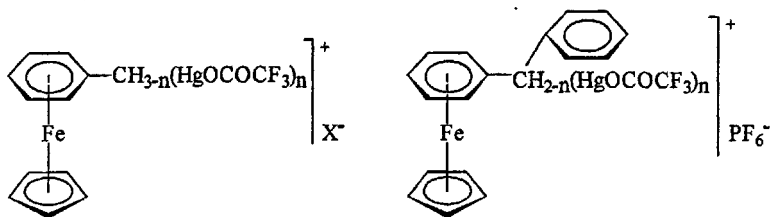
Необходимо отметить, что прямое меркурирование солей 70 ТФАР при кипячении реагентов в безводном этаноле, подобно меркурированию 2- и 4-метилсодержащих солей гетероциклических катионов, осуществить не удалось. По-видимому, это связано с недостаточной подвижностью атомов водорода метиленовой группы, не способных отщепляться с образованием метиленового основания 71 в качестве переходного состояния в реакции прямого меркурирования.

Продолжая исследование ртутисодержащих катионных комплексов η^6 -арен- η^5 -циклопентадиенилжелеза(II) нами было также изучено взаимодействие ряда депротонированных соединений 74 - 76 ТФАР. Генерирование данных субстратов осуществляли, как и в предыдущем случае, действием небольшого избытка трет-бутилата калия на соответствующие соли катионов толуол- 77, дифенилметан- 78 и трифенилметанциклопентадиенилжелеза 79 в смеси безводных 1,2-диметоксизтана и ацетонитрила (1:1) в атмосфере аргона при 0°C.





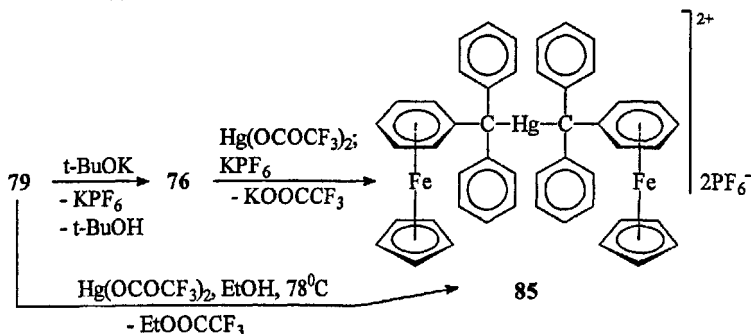
Полученные растворы с основаниями 74 - 76 фильтровали в атмосфере аргона, отделяя от избытка депротонирующего агента и неорганической соли, и затем добавляли к ним необходимое количество ТФАР. В зависимости от мольного соотношения реагентов в реакциях с солями 77, 78 были получены продукты моно- 80, 83, ди- 81, 84 и тримеризования 82.



$X = \text{BF}_4, \text{PF}_6; n = 1 \text{ (80)}, 2 \text{ (81)}, 3 \text{ (82)}$.

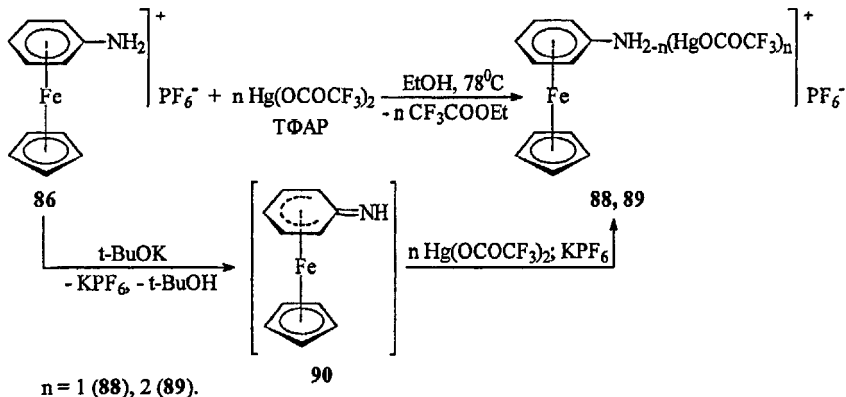
$n = 1 \text{ (83)}, 2 \text{ (84)}$.

В результате реакции с солью 79 через интермедиат 76, независимо от соотношения трет-булата калия и ТФАР, был выделен только симметричный продукт реакции 85, образование которого, по-видимому, можно объяснить более высокой СН-кислотностью соли 79 под влиянием двух фенильных групп у α -углеродного атома аренового лиганда.

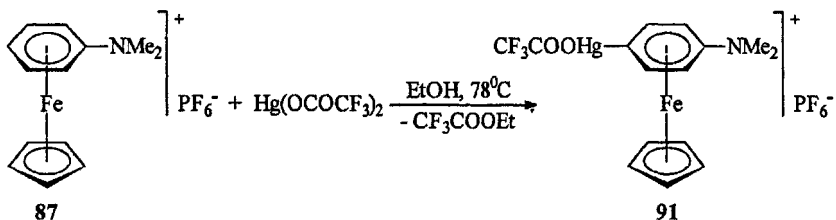


Действительно, в отличие от солей 70, 77, 78, нам удалось осуществить прямое меркурирование соли 79 с помощью ТФАР при кипячении эквимольных количеств реагентов в безводном этаноле в течение 3 ч. При этом с выходом 87% был получен только симметричный продукт меркурирования 85, образование которого, как и в предыдущей реакции, практически не зависело от соотношения реагентов, в частности, от увеличения количества ТФАР.

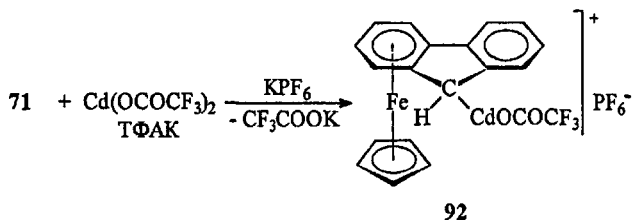
Также установлено, что ТФАР может непосредственно взаимодействовать с гексафторфосфатами катионных комплексов — известного (η^6 -анилино- η^5 -циклопентадиенил)железа (86) и впервые нами полученного по реакции Несмеянова-Волькенау-Болесовой (η^6 -N,N-диметиланилино- η^5 -циклопентадиенил)железа (87) при нагревании в безводном этаноле. При этом комплекс 86 меркурировался по аминогруппе с образованием продуктов моно- 88 и димеркурирования 89, в зависимости от мольного соотношения реагентов, с выходами 76-77%. Данные соединения были нами также получены путем депротонирования соли 86 трет-бутилатом калия по ранее разработанной методике через стадию образования интермедиата 90 с последующим присоединением ТФАР. В этом случае выходы комплексов 88, 89 составляли 65-72%.



В отличие от соединения 86, меркурирование комплекса 87 происходило с трудом при более длительном кипячении реагентов в безводном этаноле. В результате этого был выделен продукт меркурирования 91 с выходом 10%.

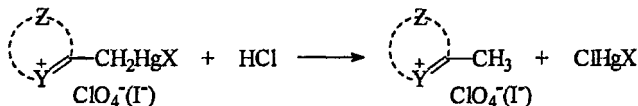


По аналогии с описанными выше реакциями меркурирования, было найдено, что подобно ТФАР, трифторацетат кадмия (ТФАК) также способен взаимодействовать с депротонированными комплексами 71, 74 - 76 с образованием соответствующих аддуктов 92 - 95.



леза(II) содержат несколько активных центров, что предопределяет их богатую и разнообразную реакционную способность. В диссертации представлены исследования, которые демонстрируют широкие синтетические возможности полученных металлоорганических соединений в органическом синтезе.

С целью количественной оценки реакционной способности синтезированных веществ была измерена скорость реакции протодемеркурирования некоторых 2- и 4-метилмеркурированных солей гетероциклических катионов в 90%-ном (по объему) водном ацетонитриле в интервале температур 45-55°C.



Найденные константы скоростей по кинетическому уравнению второго порядка (первый по каждому реагенту) соизмеримы с аналогичными данными для полнозамещенных симметричных алифатических и ароматических соединений ртути или бензилмеркурхлорида, однако они значительно выше (на 2-3 порядка) по сравнению с константами скоростей протодемеркурирования алифатических ртутноорганических солей AlkHgCl .

Сравнение реакционной способности ртутьсодержащих солей гетероциклических катионов в зависимости от заместителя X у атома ртути приводит к следующему ряду снижения скоростей реакций: $\text{Ph} > \text{Cl} > \text{OCOCF}_3 > \text{OSOCCH}_3$.

На основании проведенных кинетических исследований можно сделать вывод, что по своей реакционной способности 2- и 4-метилмеркурированные соли гетероциклических катионов аналогичны ртутноорганическим соединениям ароматического ряда, которые, как известно, широко применяются в качестве удобных синтонов в препаративном органическом синтезе.

В диссертации осуществлены и изучены следующие реакции синтезированных ртуть- и кадмийорганических соединений с такими реагентами, как:

- с KI и CaCl_2 в водно-спиртовой среде, приводящие к замещению ацильных групп у атома ртути на йод и хлор, а в случае кадмийорганических субстратов - к расщеплению связи C-Cd с регенерацией исходных веществ;

- с аммиаком в безводном хлороформе, приводящие к симметризации ртутноорганических соединений с двухвалентной ртутью и к разложению с выделением металлической ртути соединений со связью Hg-Hg;

- с этилатом натрия или с K_2CO_3 , приводящие к соответствующим ртутьсодержащим метиленовым основаниям гетероциклических аминов или к трифенилфосфориладам, являющихся перспективными синтонами в органическом синтезе;

- с реактивами Гриньяра, солями щелочных металлов CH-, NH-, SH- и PH-кислот, приводящие к получению полнозамещенных (вместо ацильных групп у атома ртути) несимметричных α -карбортутьсодержащих солей гетероциклических катионов, трифенилфосфония и η^6 -арсен- η^5 -циклопентадиенилжелеза(II);

- с альдегидами, приводящие к ртутьсодержащим диметиновым (стириловым) красителям или алкенам в случае реакции Виттига с меркурированными трифенилфосфориладами;

- с сульфотриоксидом, протекающие с внедрением SO_3 по связям C-Hg, C-Cd и образованием 2- и 4-метиленсульфоновых солей ртути и кадмия гетероциклических

катионов, способных к дальнейшим химическим превращениям по сульфогруппе;

- с бромом, галогенангидридами карбоновых и сульфокислот, хлористым триметилсиланом, галогеналкилами в присутствии палладиевых катализаторов, приводящие к разрыву связи C-Hg с последующим замещением ртутисодержащего радикала на соответствующую функциональную группу.

Таким образом, в результате выполненных исследований найдены и разработаны общие стратегические и тактические подходы к функционализации ониевых соединений, содержащих алкильные группы в α -положении к катионному центру.

III. Противомикробная активность α -карбортугь(кадмий)-содержащих солей гетероциклических катионов

С целью оценки перспективности поиска новых противомикробных средств, среди синтезированных соединений, нами совместно с другими организациями¹⁾, были проведены исследования противомикробной активности и токсичности некоторых 2- и 4-метилмеркурированных (кадмированных) солей гетероциклических катионов (24 соединения).

Из полученных результатов следует, что минимальные ингибирующие концентрации (МИК) стафилококков и стрептококков изученных препаратов находятся в пределах от 1.0 до 62.5 мкг/мл. Вульгарный протей, кишечная и синегнойная палочки чувствительны к изучаемым соединениям в дозах 1.9-250 мкг/мл. Рост дрожжеподобных грибов рода *Candida* ингибируется при концентрации препаратов от 3.9 до 250 мкг/мл. Выявлены определенные зависимости МИК от строения испытанных соединений.

Для наиболее активных соединений с противомикробными свойствами была определена их острая токсичность в отношении теплокровных организмов. Из полученных данных по LD_{50} следует, что согласно современной классификации токсичности веществ, испытанные соединения относятся к среднетоксичным с LD_{50} 150-265 мг/кг.

Выводы

1. Разработаны общие методы синтеза ранее неизвестных 2- и 4-алкилмеркурированных и кадмированных солей гетероциклических катионов (пиридиния, хинолиния, бензимидазолия, бензоксазолия, бензотиазолия), α -меркурированных солей трифенилфосфония и катионов η^6 -арен- η^5 -дипентаденилжелеза(II). Установлено, что во всех реакциях происходит замещение активных атомов водорода в алкильных группах, находящихся в α -положении (или γ -положении) к катионному центру при действии меркурирующих агентов.
2. Найдено, что в зависимости от мольного соотношения реагентов происходит последовательное замещение (от 1 до 3 в случае металльной группы) атомов водорода на соответствующую ртутисодержащую группировку $-HgOCOSX_3$ ($X = H, F$), $HgHgOCOSCF_3$.
3. Обнаружено, что при меркурировании ацетатом или трифторацетатом ртути(II) 1-алкил-2(4)-метилпиридиниевых солей независимо от природы аниона (ClO_4^- , Γ^-) в

1) Исследования биологической активности проводились совместно с кафедрой микробиологии Новокузнецкого института усовершенствования врачей и Харьковским НИИ вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова под руководством доктора медицинских наук, профессора Волянского Ю.Л.

- ходе химической реакции протекает восстановление солей двухвалентной ртути до одновалентной с образованием сравнительно устойчивых продуктов ртутирования одновалентной (закисной) ртути со связью Hg-Hg.
4. На основании полумпирических квантовохимических методов расчета (MNDO, AM1, PM3) и кинетических исследований реакций ртутирования ряда 2- и 4-метилсодержащих солей гетероциклических катионов предложены экспериментально обоснованные механизмы их протекания. Это позволило разработать еще один, альтернативный, подход к синтезу как указанных выше ртутноорганических солей, так и других типов полнозамещенных ртутноорганических соединений, а также впервые получить 2- и 4-алкилкадмированные соли гетероциклических катионов.
 5. Установлено, что безводный трифторацетат кадмия(II) обладает электрофильными свойствами, благодаря чему он способен взаимодействовать с активированными ароматическими соединениями (анилином, индолом, N-этилпирролом, азуленом и др.) с замещением водорода у наиболее нуклеофильного атома углерода ароматической системы на группу CdOCOCF_3 .
 6. На основании данных спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C синтезированных ртутноорганических соединений и их корреляционного анализа впервые определены индукционные константы Тафта σ^* для ряда 2- и 4-замещенных гетероциклических катионов.
 7. Методом электронной спектроскопии обнаружена в полярных апротонных растворителях ртутиротропная таутомеризация у ряда 2- и 4-метилртутированных солей хинолина и изучено влияние различных факторов на данный процесс.
 8. Кинетическими методами исследована реакция протодерртутирования 2- и 4-метилртутированных и кадмированных солей некоторых гетероциклических катионов и на основании этого проанализированы закономерности в проявлении их реакционной способности.
 9. Выявлены основные направления химических превращений синтезированных α -карбортуть(кадмий)содержащих солей гетероциклических катионов, трифенилфосфония и η^6 -арен- η^5 -циклопентадиенилжелеза при взаимодействии с разнообразными нуклеофильными и электрофильными реагентами, что позволило разработать общие стратегические и тактические подходы к функционализации описываемых соединений, содержащих алкильные группы в $\alpha(\gamma)$ -положениях к катионному центру.
 10. Получено более 350 новых ртути- и кадмийсодержащих соединений, состав и строение которых изучены методами ИК, УФ, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.
 11. Некоторые из синтезированных 2- и 4-карбортуть(кадмий)содержащих солей гетероциклических катионов проявляют высокую противомикробную активность при их относительно низкой токсичности LD_{50} (150-265 мг/кг) по отношению к теплокровным организмам.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Боев В.И., Москаленко А.И., Боев А.М. Успехи в области методов синтеза органических соединений ртути. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 9. С. 874-900.
2. Боев В.И., Москаленко А.И. 2-Метилртутированные соли бензазолиев. // ЖОрХ. 1994. Т. 30. Вып. 3. С. 435-439.
3. Боев В.И., Москаленко А.И. Синтез полнозамещенных 2- и 4-метилртути-содержащих соединений.

- жащих солей гетероциклических катионов. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 6. С. 1028–1031.
4. Боев В.И., Москаленко А.И. 2- и 4-метилртутированные соли хинолина. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 7. С. 1128–1133.
 5. Боев В.И., Москаленко А.И. Меркурирование 2- и 4-метилпиридиниевых солей. Синтез устойчивых 2- и 4-ртутиметилпиридиниевых солей ртути(II). // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 8. С. 1516–1522.
 6. Боев В.И., Москаленко А.И., Даева Е.Д. Синтез и противомикробная активность 2- и 4-метилртутированных солей гетероциклических катионов. // Хим.-фарм. ж. 1995. Т. 29. № 11. С. 29–31.
 7. Боев В.И., Боев А.М., Москаленко А.И., Пилько Е.И. Синтез и превращения ртути-, кремний- и фосфорсодержащих производных монокациона флуоренциклопентадиенилжелеза(II). // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 4. С. 637–641.
 8. Невструев А.Н., Москаленко А.И., Боев В.И. Меркурирование М-(арилметил)пиридиниевых солей и синтез ртутисодержащих илидов пиридина. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 6. С. 1009–1016.
 9. Боев В.И., Москаленко А.И. Новые реакции перртутирования производных ферроцена трифторацетатом ртути. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 2. С. 313–319.
 10. Боев В.И., Москаленко А.И. Синтез и свойства ртутисодержащих диметинных красителей. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 3. С. 443–447.
 11. Москаленко А.И., Боев В.И. Меркурирование 1,3,3-триметил-2-метиленидолина. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 3. С. 448–452.
 12. Боев В.И., Денисов С.П., Москаленко А.И., Стамова Л.Г., Гулин А.В. Взаимодействие трифторацетата кадмия(II) с активированными ароматическими соединениями - новая реакция прямого металлирования. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 11. С. 1924–1925.
 13. Денисов С.П., Москаленко А.И., Боев В.И., Стамова Л.Г., Гулин А.В. Синтез и свойства кадмийсодержащих солей хинолина и пиридина. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 7. С. 1136–1141.
 14. Копасева Н.А., Москаленко А.И., Красникова Е.М., Боев В.И. Синтез несимметричных полнозамещенных тетразолсодержащих 2- и 4-метилртутированных солей хинолина. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 6. С. 950–951.
 15. Невструев А.Н., Москаленко А.И., Боев В.И., Полеников В.В. Меркурирование хлористого трифенилбензилфосфония ацетатом и трифторацетатом ртути(II). Некоторые превращения продуктов реакции. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 10. С. 1593–1594.
 16. Маторкина И.А., Москаленко А.И., Боев В.И. Взаимодействие 2- и 4-метилртутированных солей хинолина с этилатом натрия. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 10. С. 1595–1596.
 17. Боев А.М., Москаленко А.И., Боев В.И. Взаимодействие трифторацетата ртути(II) с депротонированными комплексами η^6 -толуол-, η^6 -дифенилметан- и η^6 -трифенилметан- η^5 -циклопентадиенилжелеза(II). Меркурирование некоторых катионных комплексов аренилциклопентадиенилжелеза(II). // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 10. С. 1660–1668.
 18. Боев А.М., Москаленко А.И., Боев В.И. Меркурирование трифторацетатом ртути(II) гексафторфосфатов [η^6 -анилино(N,N-диметиланилино)- η^5 -циклопентадиенил]железа(II). // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 10. С. 1600–1604.

19. Красникова Е.М., Москаленко А.И., Копаева Н.А., Боев В.И. а-Ферроценилалкилирование 1,5-дизамещенных тетразолов и некоторые превращения продуктов реакции. //ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 9. С. 1554-1561.
20. Ласкателев Е.В., Москаленко А.И., Боев В.И. Квантовохимическое исследование реакций ртутирования 2- и 4-метилсодержащих солей гетероциклических катионов. //ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 299-303.
21. Невструев А.Н., Москаленко А.И., Боев В.И., Порохня С.Н. Новый метод синтеза ртутьсодержащих трифенилфосфониевых солей с электроноакцепторными группами у атома фосфора и некоторые их превращения. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 581-586.
22. Ядровский С.В., Москаленко А.И., Боев В.И. Изучение кинетики реакций ртутирования 2- и 4-метилсодержащих солей гетероциклических катионов. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 5. С. 835-839.
23. Боев В.И., Москаленко А.И. Методы получения элементосодержащих органических солей как полупродуктов в синтезе полиметиновых красителей. // V Всесоюзный симпозиум «Физика и химия полиметиновых красителей». Тезисы докладов. М., 1989. С. 41-43.
24. Москаленко А.И., Боев В.И. О возможности образования внутримолекулярных КПЗ в 4-метилртутированных солях хинолина. // VIII Совещание по проблеме «Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли». Тезисы докладов. М., 1994. С. 15.
25. Боев В.И., Москаленко А.И. 2- И 4-метилртутированные соли гетероциклических катионов. // V Всесоюзная конф. по металлоорганической химии. Тезисы докладов. Рига, 1991. С. 93.
26. Гречишкин С.А., Москаленко А.И., Боев В.И. УФ- и ИК-спектры 2- и 4-метилртутированных солей гетероциклических катионов. // Тезисы 6-ой Межвузовской научной конференции молодых ученых. Липецк, 1992. С. 152.
27. Красникова Е.М., Москаленко А.И., Боев В.И. Спектры ЯМР ^1H α -ртутированных гетероциклических катионов. // Там же. С. 168.
28. Боев В.И., Москаленко А.И. Новый метод синтеза кадмийорганических соединений. // Тезисы докладов 2-ой региональной научно-технической конф. «Проблемы химии и химической технологии». Тамбов, 1994. С. 60-61.
29. Боев В.И., Москаленко А.И. 2- И 4-а-алкилметаллированные соли гетероциклических катионов. // VI Всероссийская конф. по металлоорганической химии. Тезисы докладов. Н. Новгород, 1995. Т. 1. С. 49.
30. Боев А.М., Боев В.И., Москаленко А.И. Новые реакции замещения атомов водорода α -алкильных групп аренового лиганда в катионах толуол- и флуоренциклопентадиенилжелеза. // Там же. С. 204.
31. Боев В.И., Боев А.М., Красникова Е.М., Быканов А.С., Невструев А.Н., Москаленко А.И., Пилько Е.И. Новые синтезы металлоорганических соединений. // Тезисы докладов 4-й региональной конф. «Проблемы химии и химической технологии». Тамбов: ТГУ, 1996. С. 39-40.
32. Денисов С.П., Москаленко А.И., Боев В.И. Синтез и свойства кадмийсодержащих солей хинолина. // Первая региональная научная конф. по органической химии. Материалы конф. Липецк: ЛГПИ, 1997. С. 40-42.
33. Невструев А.Н., Москаленко А.И., Боев В.И. Синтез ртутьсодержащих трифенилфосфониевых солей и соответствующих им илидов. Применение последних в реак-

- ции Виттига. // Там же. С. 42-43.
34. Боев А.М., Боев В.И., Москаленко А.И. Меркурирование катионов аренциклопентадиенилжелеза. // Там же. С. 45-48.
 35. Москаленко А.И., Боев В.И. Реакции прямого металлирования некоторых органических субстратов трифторацетатами кадмия и никеля. // Там же. С. 78-79.
 36. Боев В.И., Москаленко А.И., Боев А.М. О взаимодействии трифторацетата ртути с N,N-диметиламинометилферроценом и с гексафторфосфатом [η^6 -(N,N-диметиламинофенил)- η^5 -циклопентадиенил]железа. // Там же. С. 80-81.
 37. Боев В.И., Москаленко А.И., Волянский Ю.Л. Противомикробная активность некоторых металлоорганических соединений. // Там же. С. 99-100.
 38. Боев В.И., Москаленко А.И., Денисов С.П., Невструев А.Н., Копаева Н.А., Маторкина И.А. Реакции 2- и 4-метиленмеркурированных(кадмированных) солей гетероциклических катионов с электрофильными реагентами. // VII Всероссийская конференция по металлоорганической химии. Тезисы докладов. М., 1999. Т. П. С. 168.
 39. Боев В.И., Боев А.М., Москаленко А.И. Прямое меркурирование трифторацетатом ртути катионных комплексов - гексафторфосфатов [η^6 -анилино(N,N-диметиламино)- η^5 -циклопентадиенил]железа. // Там же. С. 170.
 40. Копаева Н.А., Москаленко А.И., Боев В.И. Новый синтез полнозамещенных несимметричных меркуропроизводных с гетероциклическими радикалами. // Вторая региональная научная конф. по органической химии. Материалы конф. Липецк: ЛГПУ, 2000. С. 47.
 41. Москаленко А.И., Боев В.И. Новые реакции демеркурирования ртутьорганических соединений с гетероциклическими катионами в присутствии комплексов палладия. // Там же. С. 61-63.
 42. Маторкина И.А., Москаленко А.И., Боев В.И. Реакции 2- и 4-метилмеркурированных солей N-фенилхинолина с этилатом натрия. // Там же. С. 81-82.
 43. Ядровский С.В., Москаленко А.И., Боев В.И. Эффективные константы скорости реакций меркурирования 2- и 4-метилсодержащих солей гетероциклических катионов. // Там же. С. 83-85.
 44. Ласкателев Е.В., Ядровский С.В., Москаленко А.И., Боев В.И. Изучение СН-кислотности солей гетероциклических катионов методами квантовой химии. // Там же. С. 94-97.
 45. Боев В.И., Москаленко А.И. О возможности реализации металлotropии в ряду 2- и 4-метиленметаллированных солей гетероциклических катионов. // Там же. С. 98-100.
 46. Ядровский С.В., Москаленко А.И., Боев В.И. О кислотности хинолиниевых, пиримидиновых и бензотиазолиевых солей. // Там же. С. 107-108.
 47. Невструев А.Н., Москаленко А.И., Боев В.И. О путях синтеза металлосодержащих пиримидиновых солей и илидов. // Материалы IX-ой Межвузовской научной конф. преподавателей, аспирантов и студентов. Липецк, 1995. С. 84.
 48. Москаленко А.И., Боев В.И. ИК-спектры ртутьсодержащих гетероциклических соединений. // Вопросы естествознания. Липецк: ЛГПИ, 1996. Вып. 4. С. 56.
 49. Боев В.И., Боев А.М., Москаленко А.И., Красникова Е.М., Быканов А.С., Невструев А.Н., Денисов С.П., Пилько Е.И. Новые достижения в синтезе и исследовании металлоорганических соединений. // Вопросы естествознания. Липецк: ЛГПИ, 1997. Вып. 5. С. 80-82.
 50. Денисов С.П., Москаленко А.И., Боев В.И. О синтезе 4-метиленкадмированных солей хинолина. // Там же. С. 88-89.

51. Боев В.И., Москаленко А.И. Противомикробная активность ртутьсодержащих гетероциклических соединений. // Материалы областной научно-практической конференции «Изобретательский и инновационное творчество в решении проблем развития Липецкой области». Липецк, 1996. Ч. 1. С. 60-61.
52. Невструев А.Н., Быканов А.С., Красникова Е.М., Боев А.М., Москаленко А.И., Боев В.И. Синтез ртутьсодержащих пиридиниевых солей и илидов. // Там же. С. 71-72.
53. Боев А.М., Пилько Е.И., Москаленко А.И., Боев В.И. Синтез и С.Войства ртуть-, кремний- и фосфорсодержащих производных катиона флуоренциклопентадиенилжелеза. // Там же. С. 73-76.
54. Боев В.И., Москаленко А.И. О возможности реализации **σ-π,ρ**-металлотропии в ряду 2- и 4-метиленмеркурированных солей гетероциклических катионов. // Сборник научных трудов 6-го Всероссийского координационного совещания «Актуальные проблемы реформирования химико-педагогического образования». Н. Новгород, 1998. С. 167-169.
55. Боев А.М., Москаленко А.И., Боев В.И. Синтез кадмийсодержащих производных катиона η^6 -**флуорен-η⁵**-циклопентадиенилжелеза. // Там же. С. 169-170.
56. Боев В.И., Невструев А.Н., Боев А.М., Москаленко А.И. Синтез новых металлосодержащих трифенилфосфониевых солей и илидов на их основе. // Сборник научных трудов «Петербургские встречи - 98. Химия и применение фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений». С-Петербург, 1998. С. 251.
57. Денисов С.П., Боев В.И., Москаленко А.И. Взаимодействие трифторацетата кадмия с 2-метил-4,6-диарилпиридиевыми солями. // Вопросы естествознания. Липецк: ЛГПИ, 1999. Вып. 7. С. 227-229.
58. Копаева Н.А., Маторкина И.А., Москаленко А.И., Боев В.И. Новые реакции меркурирования солей 2-метилхинолина и синтез на их основе ртутьсодержащих производных тетразола. // Там же. С. 236-238.
59. Ласкателев Е.В., Москаленко А.И., Боев В.И. Исследование реакций меркурирования 2- и 4-метилпиридиниевых солей методами квантовой химии. // Там же. С. 240-243.
60. Москаленко А.И., Боев В.И. Реакции 2- и 4-метилметаллированных солей гетероциклических катионов с электрофильными реагентами. // Там же. С. 245-246.
61. Невструев А.Н., Москаленко А.И., Боев В.И. Синтез ртутьсодержащих солей хинолина. С.Войства ртутьсодержащих илидов пиридина и 4-пиколина. // Там же. С. 247-248.
62. Копаева Н.А., Москаленко А.И., Боев В.И. Синтез и исследование С.Войств полнорамешенных несимметричных меркуропроизводных с гетероциклическими радикалами. // Вопросы естествознания. Липецк: ЛГПУ. Вып. 8. С. 168-169.
63. Ласкателев Е.В., Ядровский С.В., Москаленко А.И., Боев В.И. Исследование СН-кислотности некоторых гетероциклических катионов методами квантовой химии. // Там же. С. 171-174.
64. Маторкина И.А., Москаленко А.И., Боев В.И. Взаимодействие 2- и 4-метилмеркурированных солей N-фенилхинолина с этилатом натрия. // Там же. С. 174-176.
65. Москаленко А.И., Боев В.И. Реакции демеркурирования ртутьорганических соединений в присутствии комплексов палладия - эффективный путь к α -функциональнозамещенным в боковой цепи гетероциклам. // Там же. С. 176-179.
66. Ядровский С.В., Москаленко А.И., Боев В.И. Измерение величины pK_a хиноли-

- ниевых, пирилиевых, бензотиазолиевых солей. // Там же. С. 183-184.
67. Копаева Н.А., Москаленко А.И., Маторкина И.А., Боев В.И. Разработка новых подходов к синтезу ртутьсодержащих солей хинолиния с тетразольными радикалами. // Вопросы естествознания. Липецк: ЛГПУ, 2001. Вып. 9. С. 115-117.
 68. Москаленко А.И., Боев В.И., Маторкина И.А. Влияние растворителя на электронные спектры поглощения в видимой области 2- и 4-метиленмеркурированных солей хинолиния. // Там же. С. 117-121.
 69. Ядровский С.В., Москаленко А.И., Боев В.И. Кинетика и механизм реакции меркурирования 2- и 4-метилсодержащих солей гетероциклических катионов. // Там же. С. 124-131.
 70. Москаленко А.И., Боев В.И., Маторкина И.А., Порохня С.Н., Поленников В.В. Синтез и реакции 2- и 4-метилсульфопроизводных солей хинолиния. // Сборник научных трудов. 4-й Международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (ISPM - IV). С-Петербург, 2002. С. 283.
 71. Копаева Н.А., Москаленко А.И., Красникова Е.М., Боев В.И. Синтез полнозамещенных ртутьорганических пирилиевых солей с тетразольными радикалами. // Вопросы естествознания. Липецк: ЛГПУ, 2002. Вып. 10. С. 106-107.
 72. Москаленко А.И., Боев В.И. Протодемеркурирование 2- и 4-метилентрутнорганических солей с гетероциклическими катионами. // Там же. С. 108-110.
 73. Поленников В.В., Бухтияров В.В., Москаленко А.И., Боев В.И. Меркурирование 2-метилсодержащих солей хинолиния трифторацетатом одновалентной ртути. // Там же. С. 115-118.
 74. Поленников В.В., Москаленко А.И., Бухтияров В.В., Боев В.И. О некоторых особенностях меркурирования солей 1-этил-2-метилпиридиния. // Там же. С. 118-120.
 75. Поленников В.В., Москаленко А.И., Порохня С.Н., Боев В.И., Бухтияров В.В. Синтез трифторацетата одновалентной ртути как потенциального меркурирующего реагента органических субстратов. // Там же. С. 121-122.
 76. Копаева Н.А., Самойлов С.В., Красникова Е.М., Москаленко А.И., Боев В.И. Синтез фосфорсодержащих полнозамещенных ртутьорганических солей хинолиния. // Вопросы естествознания. Липецк: ЛГПУ, 2003. Вып. И. С. 195-196.
 77. Москаленко А.И., Боев В.И. О корреляционных зависимостях ${}^2J_{\text{HgH}}$ в 2- и 4-метиленмеркурированных солях хинолиния. // Там же. С. 197-200.

Работы под №№ 1-22 опубликованы в издательствах, соответствующих списку ВАК.

Москаленко Анна Иосифовна

**α -Карбортуль(кадмий)содержащие соли
гетероциклических катионов, трифенилфосфония
и η^6 -арен- η^5 -циклопентадиенилжелеза(II)
(синтез, строение и реакционная способность)**

Подписано в печать **6.10.2004 г.**
Формат 60 x 84 1/16. Бумага офсетная.
Усл.-печ. л. 3. Тираж 100 экземпляров.
Заказ № **120.**

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Липецкий государственный педагогический университет»
г. Липецк, ул. Ленина, 42

Отпечатано в РИЦ ЛГПУ

20103