2,2,6(7 ԿԱՄ 8)-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-4-ՕՔՍՈ-2,3-ԴԻՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆՈ /3,2-b/ ԻՆԴՈԼՆԵՐԻ N-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈԱԼԿԻԼԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ս. Գ. ՓԻԼՈՍՅԱՆ, Վ. Վ. ԴԱԲԱԵՎԱ, Շ. Պ. ՄԱՄԲՐԵՑՅԱՆ և Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2,2-դիմեթիլ-5-ֆորմիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնի նատրիումական աղը ռեակցվում է ֆենիլհիդրազոնիումի քլորական աղերի հետ՝ առաջացնելով համապատասխան 5-/o,մ,պ/-տոլիլհիդրազոններ (I—III), որոնք 10% քլորաջրածնի սպիրտային լուծույթում ենթարկվում են ցիկլացման՝ առաջացնելով կոնդենսված /3,2-b/ ինդոլներ (IV—VI)։ Վերջիններիի նատրիումական ածանցյալները դիալկիլամինոալկիլքլորիդների հետ բերում են ինդոլի N-դիալկիլամինոալկիլային ածանցյալների առաջացմանը, կոնդենսված տետրահիդրոպիրանի օղակի հետ (VII—XVIII)։

SYNTHESIS OF N-DIALKYLAMINOALKYL DERIVATIVES OF 2,2,6 (7 OR 8)-TRIMETHYL-4-OXO-2,3-DIHYDRO-PYRANO/3,2-b/INDOLES

S. G. PILOSSIAN, V. V. DABAYEVA, Sh. P. MAMBREYAN and A. S. NORAVIAN

It has been shown that sodium salts of 2-substituted-5-oxymethylene-4-ketones react with phenyl diazonium chlorides forming corresponding 5-phenylhydrazones which undergo cyclization in 10% hydrogen chloride ethanolic solutions yielding condensed/3,2-b/indoles. The sodium derivatives of the latter with N-dialkylaminoalkylchlorides lead to the formation of N-dialkylaminoalkyl derivatives of indoles condensed with tetrahydropyran rings.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. И. Шведов, Л. Б. Алтухова, И. Н. Андреева, М. Д. Машковский, А. Н. Гринез,* Хим.-фарм. ж., 6, 14 (1972).
2. *И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. Н. Терехова,* Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.
3. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, III изд., Изд. «Мир» 1965, стр. 518.

Армянский химический журнал, т. 38, № 12, стр. 751—755 (1985 г.)

УДК 547.796.1+541.227

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ

В. Г. ХАРАТЯН, В. Б. ГАВАЛЯН, Н. Ш. МАИЛЯН, Г. В. АСРАТЯН, О. Н. БУБЕЛЬ, Е. М. РАХМАНЬКО, Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

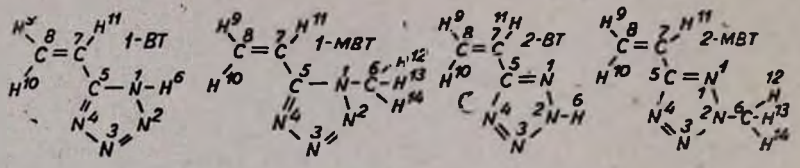
Поступило 22. VII 1985

Методом MNDO с полной оптимизацией геометрических параметров рассчитаны электронные структуры 1-Н 5-винилтетразола (1—ВТ), 2-Н-5-винилтетразола (2-ВТ), 1-метил-5-винилтетразола (1-МВТ) и 2 метил-5-винилтетразола (2-МВТ). Согласно данным расчета, наиболее вероятными центрами для электрофильной атаки из атомов N(2), N(3) и N(4) в 1-ВТ и 1-МВТ, и из атомов N(1), N(3) и N (4) в 2-ВТ и 2-МВТ являются атомы N(4). Сделано предположение о том, что по реакционной способности винильной группы 1-ВТ и 1-МВТ близки и отличаются от 2-ВТ и 2-МВТ.

Табл. 3, библ. ссылок 6.

Интерес к тетразолу и его производным обусловлен большими возможностями и перспективой их применения в медицине, сельском хозяйстве, полимерной химии и других областях [1]. Винильные производные тетразола можно рассматривать как системы, потенциально способные к полимеризации и к химическим превращениям. Изучению электронного строения и реакционной способности моно- и дизамещенных тетразолов посвящен ряд работ [2, 3]. Однако винильные производные тетразола остаются пока мало исследованными, а взаимосвязь их электронного строения и реакционной способности не обсуждалась.

Исходя из вышеизложенного нами методом MNDO [4] с полной оптимизацией геометрических параметров выполнены квантовохимические расчеты 1-ВТ, 1—МВТ, 2-ВТ и 2-МВТ.



Основные геометрические параметры, полученные в результате оптимизации для 1-ВТ, 1-МВТ, 2-ВТ и 2-МВТ, приведены в табл. 1. Следует отметить, что по результатам оптимизации геометрических параметров во всех рассчитанных системах тетразольное кольцо имеет плоское строение. Атомы H(6), C(6) находятся во всех случаях в плоскости, а атом C(8) выходит из плоскости тетразольного кольца на 2°, 9°, 3° и 3° в 1-ВТ, 1-ВМТ, 2-ВТ и 2-МВТ, соответственно.

Таблица 1

Основные геометрические параметры, полученные в результате оптимизации

Длина (Å) и угол (°) связи	1-ВТ	1-МВТ	2-ВТ	2-МВТ
N (1)—N (2)	1,324	1,322	1,266	1,260
N (2)—N (3)	1,275	1,273	1,337	1,349
N (3)—N (4)	1,340	1,345	1,329	1,337
N (4)—C (5)	1,400	1,409	1,359	1,359
C (5)—N (1)	1,360	1,358	1,417	1,416
C (5)—C (7)	1,459	1,456	1,457	1,454
C (7)—C (8)	1,345	1,346	1,344	1,346
N (1)—H (6)	1,004	—	—	—
N (1)—C (6)	—	1,472	—	—
N (2)—H (6)	—	—	1,013	—
N (2)—C (6)	—	—	—	1,482
C (8)—C (7)—C (5)	125°	125°	126°	125°
C (7)—C (5)—N (4)	129	128	125	126
C (5)—N (1)—H (6)	122	—	—	—
C (5)—N (1)—C (6)	—	121	—	—
N (3)—N (2)—C (6)	—	—	124	—
N (3)—N (2)—C (6)	—	—	—	125

Результаты расчетов показывают (табл. 2), что распределение зарядов на атомах тетразольного кольца сходно для 1-ВТ и 1-МВТ и отличается от такового для 2-ВТ и 2-МВТ. Так, атомы N(3) заряжены отрицательно (-0,039,-0,038), а атомы C(5) положительно 0,084, 0,088, в 1ВТ и 1-МВТ (соответственно). В противоположность этому в 2-ВТ и 2-МВТ атом N(3) имеет положительное (0,024, 0,026), а атом C(5) отрицательное (—0,011, —0,011) значения зарядов. Интересно, что заряды на атомах N(1) в 1-ВТ и 1-МВТ имеют значения —0,215 и —0,244, а на атомах N (2) в 2-ВТ и 2-МВТ —0,149 и —0,187, соответственно. Однако наибольший по величине отрицательный заряд, из атомов N(2), N(3) и N(4) в 1-ВТ и 1-МВТ и из атомов N(1), N(3) и N(4) в 2-ВТ и 2-МВТ несут атомы N(4).

Таблица 2

Распределение заряда на атомах

№ атома	1-ВТ	1-МВТ	2-ВТ	2-МВТ
	Q, e			
1	—0,215	—0,244	—0,102	—0,103
2	—0,030	—0,033	—0,149	—0,187
3	—0,039	—0,038	0,024	0,026
4	—0,167	—0,170	—0,142	—0,144
5	0,084	0,088	—0,011	—0,011
6	0,248	0,225	0,269	0,241
7	—0,090	—0,086	—0,055	—0,052
8	0,033	0,029	—0,002	—0,006
9	0,068	0,068	0,060	0,060
10	0,047	0,046	0,044	0,043
11	0,061	0,061	0,070	0,070
12		0,010		0,026
13		0,010		0,016
14		0,040		0,029

Необходимо отметить также сходство в распределении зарядов на атомах винильной группы в 1-ВТ и 1-МВТ. Такое же сходство наблюдается для 2-ВТ и 2-МВТ.

Значительные положительные заряды на атомах H(6) в 1-ВТ и 2-ВТ соответственно указывают на их «кислотный характер», что по предположению авторов [5] может быть причиной спонтанной полимеризации ВТ в растворах.

По данным, приведенным в табл. 3, значения порядков связей C(7)-C(8) в 1-ВТ и 1-МВТ ниже по сравнению со значениями порядков тех же связей в 2-ВТ и 2-МВТ. Значение порядка связей C(5)—C(7) в 1-МВТ заметно выше, чем значения порядков той же связи в 1--ВТ, 2-ВТ и 2-МВТ. Если принять значения порядков связей винильной группы как меру реакционной способности, то можно предположить, что в рассчитанных системах по реакционной способности винильной группы 1-ВТ и 1-МВТ близки и отличаются от 2-ВТ и 2-МВТ.

Сопоставление величин порядков связей в тетразольном кольце для исследуемых систем показывает, что по характеру чередования величин порядков связей в кольце 2-ВТ и 2-МВТ близки и заметно отличаются от 1-ВТ и 1-МВТ. Для 1-ВТ и 1-МВТ прослеживается более плавное изменение значений порядков связей в тетразольном кольце и, принимая выровненность связей как показатель ароматичности гетероцикла [6], можно предположить, что ароматичность тетразольного кольца в 1-ВТ и 1-МВТ выше, чем в 2-ВТ и 2-МВТ.

Таблица 3

Значения порядков связей

Связь	1-ВТ	1-МВТ	2-ВТ	2-МВТ
N (1)—N (2)	1,134	1,121	1,165	1,154
N (2)—N (3)	1,492	1,623	1,167	1,145
N (3)—N (4)	1,262	1,257	1,628	1,646
N (4)—C (5)	1,618	1,342	1,188	1,174
C (5)—N (1)	1,163	1,146	1,551	1,502
C (5)—C (7)	0,999	1,172	1,063	0,998
C (7)—C (8)	1,904	1,905	1,915	1,915
N (1)—H (6)	0,883	—	—	—
N (1)—C (6)	—	0,876	—	—
N (2)—H (6)	—	—	0,870	—
N (2)—C (6)	—	—	—	0,854

Рассчитанные значения дипольных моментов 1-ВТ, 2-ВТ, 1-МВТ и 2-МВТ равны 5.27, 1.45, 5.51 и 1.85D, соответственно, и удовлетворительно согласуются с экспериментально определенными значениями дипольных моментов для 1- и 2- замещенных тетразолов [1].

Таким образом, результаты квантовохимических расчетов 5-винилтетразолов свидетельствуют о том, что замена атомов водорода в положениях 1 или 2 тетразольного кольца на метильную группу приводит к некоторым изменениям в распределении заряда в системе, тогда как при переходе заместителей из положения 1 в положение 2 распределение заряда в системе меняется существенно. По реакционной способности винильной группы 1-ВТ и 1-МВТ близки и отличаются от 2-ВТ и 2-МВТ, предпочтительными же центрами протонирования из атомов N(2), N(3) и N(4) в 1-ВТ и 1-МВТ и из атомов N(1), N(3) и N(4) в 2-ВТ и 2-МВТ являются атомы N(4).

5-ՎԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Վ. Հ. ՆԱՒԱՍՅԱՆ, Վ. Բ. ՂԱՎԱԼՅԱՆ, Ն. Շ. ՄԱՒԼՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Օ. Ն. ԲՈՒՐԵԼ, Ե. Մ. ՌԱԽՄԱՆԿՈ, Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Երկրաչափական պարամետրերի օպտիմալացմամբ, MNDO մեթոդով հաշվարկված են 1-Н-5-վինիլտետրազոլի (1-ՎՏ), 2-Н-5-վինիլտետրազոլի (2-ՎՏ), 1-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի (1-ՄՎՏ) և 2-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի

(2-ՄՎՏ) էլեկտրոնային կառուցվածքները։ Հաշվարկային տվյալների համաձայն էլեկտրոֆիլային հարձակման ամենահավանական կենտրոնը տետրազոլային օղակում 4 դիրքի ազոտի ատոմն է։ Ենթադրվում է, որ վինիլ խմբի ռեակցիոնունակությամբ 1-ՎՏ-ն և 1-ՄՎՏ-ն մոտ են և տարբերվում են 2-ՎՏ-ից և 2-ՄՎՏ-ից։

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF 5-VINYLTETRAZOLES

V. H. KHARATIAN, V. B. GHAVALIAN, N. SH. MAILIAN, G. V. ASRATIAN, O. N. BOOBEL, E. M. RAKHMANKO, E. G. DARBINIAN and S. G. MATSOYAN

The electronic structures of 1-H-5-vinyltetrazole (I-VT), 2-H-5-vinyltetrazole (2-VT), 1-methyl-5-vinyltetrazole (I-MVT), and 2-methyl-5-vinyltetrazole (2-MVT) have been estimated by the MNDO method with complete optimization of geometrical parameters. According to calculation data the most probable center for the electrophilic attack in the tetrazole ring appears to be the nitrogen atom in position 4. It is assumed that by the reactivity of their vinyl groups I-VT and 1-MVT are similar and differ from 2-VT and 2-MVT.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. И. Колдобский, В. А. Островский, В. С. Поплавский,* ХГС, 1981, 1299.
2. *В. А. Островский, Н. С. Панина, Г. И. Колдобский, Б. В. Гидаспов, И. Ю. Широбоков,* ЖОрХ 15, 844 (1979).
3. *Г. И. Колдобский, В. А. Островский, Б. В. Гидаспов,* ХГС, 1980, 867.
4. *M. J. S. Dewar, W. Thiel,* J. Am. Chem. Soc., 99, 4899 (1977).
5. *В. А. Круглова, В. Н. Кижняев,* ВМС, 27Б, 243 (1985).
6. *Е. С. Кронгауз, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, В. В. Коршак,* ДАН СССР, 179, 94 (1968).

Армянский химический журнал, т. 38, № 12, стр. 755—756 (1985 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.315.592+678.769

ОРГАНИЧЕСКИЙ ПОЛУПРОВОДНИК—$[CH(LiAlH_4)_y]_x$

В. Х. КСИПТЕРИДИС

Ереванский государственный университет

Поступило 22 XI 1983

Полимерам, проявляющим свойства полупроводников и преобразователей солнечной энергии, в последние годы уделяется особое внимание. Большой интерес представляют полимеры на основе ацетилена, т. к. он является самым доступным и дешевым сырьем.

На основе полиацетилена нам удалось получить полупроводниковый материал с общей формулой $[CH(LiAlH_4)_y]_x$ [1]. Такой комплекс впервые получен авторами работы [2] способом, предложенным ими в