

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ნონო ნიკოლეიშვილი

ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი
ქიმიის მიმართულება

სინთეზური გამოკვლევები იზომერული დიპიროლონაფთალინების სფეროში

ს ა დ ო ქ ტ ო რ ო დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

ხელმძღვანელები:

პროგრამის ხელმძღვანელი:
პროფესორი,
საქართველოს მეცნიერებათა
ეროვნული აკადემიის წევრი,
წ/კორესპონდენტი

შოთა სამსონია

სამეცნიერო ხელმძღვანელები:
სრული პროფესორი,
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი

შოთა სამსონია

ასისტენტ პროფესორი
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი

მარინა ტრაპაიძე



2010 წელი

შინაარსი

	შესავალი	5
თავი 1	ლიტერატურული მიმოხილვა	7
1.1.	სპიროპირანები	8
1.1.1	სპიროპირანების სინთეზი და სტრუქტურის მოდიფიკაცია	8
1.1.1.1.	სპიროპირანების მიღება მეთილენური ფუძეების კონდენსაციით ო-ჰიდროქსიარომატულ ალდეჰიდებთან.	13
1.1.1.2.	სპიროპირანების მიღება ო-ჰიდროქსიარომატული ალდეჰიდების კონდენსაციით აქტიური მეთილენური ჯგუფის შემცველ ჰეტეროციკლურ კათიონთა მარილებთან, შუალედური სტირილური მარილების გამოყოფა და მუავას ელემენტების შემდგომი მოხლეჩა.	13
1.1.2.	სპიროპირანების ჰეტეროანალოგების მიღება	17
1.1.3.	ბის-სპიროპირანები	18
1.1.4	სპიროპირანების გამოყენება	25
1.2.	2-მეთილენინდოლინური ფუძეები	26
1.2.1.	ინდოლისა და ჩანაცვლებული ინდოლების ალკილირების რეაქციები	27
1.2.2	ნაჯერი რიგის არილჰიდრაზონების კეტონების ციკლიზაცია	30
1.2.3	ფიშერის ფუძის აღნაგობა და მისი სპექტრული მონაცემები	34
1.2.4.	ქიმიური თვისებები	35
1.2.4.1.	რეაქციები მუავათა ამიდებთან	36
1.2.4.2	აზოშეუღლება	37
1.3.	ჰიდრაზიდები	39
1.3.1	ჰიდრაზიდების მიღების მეთოდები	39
1.3.2	ჰიდრაზიდების თვისებები	45
1.3.3.	ჰეტეროციკლური ბირთვების შემცველი ჰიდრაზიდები	51
თავი 2	ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯა	53
2.1	ბენზოპიროლოინდოლის ბირთვის შემცველი დიჰიდროინდოლიზინის ტიპის ახალი ბის-სპიროციკლური ნაერთის სინთეზი	53
2.2.	იზომერული ჰექსამეთილდიმეთილენინდოლოინდოლებისა და ტეტრაჰიდროტეტრამეთილ-დიმეთილენდიპიროლო-ბენზოქინოქსალინის, ე.წ. ფიშერის ფუძეები სინთეზი და სტრუქტურის დადგენა	57
2.2.1.	ფიშერის ფუძის ახალი იზომერული ბის-ანალოგების სინთეზი	57
2.2.1.1.	1,3,3,6,8,8-ჰექსამეთილ-2,7-დიმეთილენინდოლინო[7,6-გ]ინდოლინის სინთეზი	58
2.2.1.2.	1,1,3,8,10,10-ჰექსამეთილ-2,9-დიმეთილენინდოლინო[4,5-ე]ინდოლინის სინთეზი	59
2.2.1.3..	1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-2,7-დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის სინთეზი	60
2.2.2.	ფიშერის ფუძის ბის-ანალოგების სტრუქტურის დადგენა	61
2.3.	ფიშერის ფუძის იზომერული ბის-ანალოგების გარდაქმნის რეაქციები	63

2.3.1.	სპიროქრომენული ბის-სპიროციკლური ნაერთების სინთეზი დიპიროლობენზოქინოქსალინის ბაზაზე და მისი ფოტოქრომული თვისებები	63
2.3.2.	ფიშერის ფუძეების ფორმილირება ვილსმაიერის რეაქციით	69
2.3.2.1.	2,7-დი(ფორმილმეთილიდენ)-1,3,3,6,8,8-ჰექსამეთილ-ინდოლინო[7,6-გ]ინდოლინი	69
2.3.2.2.	2,7-დი(ფორმილმეთილიდენ)-1,1,3,6,8,8-ჰექსამეთილ-ინდოლინო[4,5-ე] ინდოლინი	70
2.3.2.3.	1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-2,7-დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის ფორმილირების რეაქცია	71
2.3.3.	ფიშერის ფუძეების ფორმილირების შედეგად მიღებული ინდოლინოიდოლებისა და ბენზოპიროლოქინოქსალინის ახალი ფორმილნაწარმების სპექტრული ანალიზი	
2.3.4.	ფიშერის ფუძეები აზოშეუღლების რეაქციებში	80
2.3.4.1.	აზოშეუღლების რეაქციები ფიშერის ფუძის ბისანალოგების ბაზაზე	81
2.4.	დიპიროლონაფთალინების დიჰიდრაზიდების სინთეზი და გარდაქმნები	84
2.4.1.	დიკარბოჰიდრაზიდინდოლო[5,4-ე]ინდოლის სინთეზი	87
2.4.2.	დიჰიდრაზიდების კონდენსაციის რეაქციები კარბონილურ ნაერთებთან.	88
2.4.2.1.	ჰიდრაზიდების კონდენსაცია მეთილეთილკეტონთან	89
2.4.2.2.	ჰიდრაზიდების კონდენსაცია ციკლოჰექსანონთან	89
2.4.2.3.	ჰიდრაზიდების კონდენსაცია აცეტილადამანტანთან	90
2.4.2.4.	ჰიდრაზიდოჰიდრაზონების სპექტრული ანალიზი	91
2.5.	3,8-დიფორმილ-1H,10H-ბენზო[ე]პიროლო[3,2-გ]ინდოლის დიადა-მანტილანილინის სინთეზი	93
თავი 3	ექსპერიმენტული ნაწილი	98
	დასკვნები	119
	გამოყენებული ლიტერატურა	121

ს ი მ ბ ო ლ ო თ ა გ ა ნ მ ა რ ტ ე ბ ა

ε	შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი
hν	სინათლის კვანტი
c	კონცენტრაცია
λ	ტალღის სიგრძე (ნმ)
δ	ქიმიური წანაცვლება
τ_{1/2}	ნახევარგარდაქმნის დრო
J	სპინ-სპინური ურთიერთქმედების მუდმივა
s	სინგლეტი
br s	გაფართოებული სინგლეტი
d	დუბლეტი
dd	დუბლეტ-დუბლეტი
m	მულტიპლეტი
მნ	ველის მემილიონედი ნაწილი
ჰც	ჰერცი
დმსო	დიმეთილსულფოქსიდი
პყმეე	პიროყურძნის მჟავას ეთილის ეთერი
პფმეე	პოლიფოსფორმჟავას ეთილის ეთერი
დმფ	დიმეთილფორმამიდი
იწ	ინფრაწითელი სპექტროსკოპია
უი	ულტრაიისფერი სპექტროსკოპია
¹H-ბმრ	პროტონულ-მაგნიტური რეზონანსი
¹³C- ბმრ	ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტრი ¹³C ნახშირბადის ატომზე
E	ტრანს-იზომერი
Z	ცის-იზომერი
pH	წყალბადის მაჩვენებელი (წყალბად-იონთა კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის ათობითი ლოგარითმი)
R_f	განაწილების კოეფიციენტი
M⁺	მოლეკულური იონის მასა
Ad	ადამანტანი

შესავალი

ახალი ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების ძიება კვლავინდებურად არ კარგავს თავის აქტუალობას ქიმიკოსებისა და ფარმაკოლოგების სამეცნიერო კვლევებში. ამ მხრივ მეტად საყურადღებოა ჰეტეროციკლური სისტემები, რომლებიც მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ მცენარეული და ცხოველური ორგანიზმების ცხოველქმედების პროცესში. ქიმიკოსთა უახლესი წლების ნაწარმებში ინტენსიურად მიმდინარეობს როგორც ახალი ჰეტეროციკლური სისტემების შექმნა, ასევე უკვე შექმნილი ჰეტეროციკლების უფრო ღრმა და მრავალმხრივი გარდაქმნების განხორციელება, მათი ახალი გამოყენების სფეროების გამოვლენის მიზნით.

თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში უკვე სამი ათეული წელია მიმდინარეობს კვლევები მნიშვნელოვანი ჰეტეროციკლის – ინდოლის ქიმიის მიმართულებით. შექმნილია ინდოლის ახალი სტრუქტურული ანალოგები – როგორც კონდენსირებული, ასევე არაკონდენსირებული ჰეტეროციკლური სისტემები – პიროლოინდოლები, ინდოლოინდოლები, სხვადასხვა აგებულების ბისინდოლები.

შექმნილია ახალი მიმართულება – ინდოლის ანალოგების სინთეზისა და მათი მრავალმხრივი გარდაქმნების სფერო, რომელშიც ჩართულია მეცნიერთა ჯგუფი პროფ. შ. სამსონიას ხელმძღვანელობით. ინდოლის ბირთვის განსაკუთრებულობასა და მის დიდ მნიშვნელობაზე უკვე მრავალჯერ არის მოხსენებული თუნდაც იმ სადისერტაციო ნაშრომებში, რომლებიც შესრულებულია ბოლო წლებში თსუ-ში ორგანული ქიმიის მიმართულებაზე.

ჩვენც მოკლედ ავლიწინავთ, რომ ინდოლისა და მისი ნაწარმების ბიოსინთეზისა და მეტაბოლიზმის პროცესები ინტენსიურად მიმდინარეობს ცოცხალ ორგანიზმში. ინდოლის მრავალი ნაწარმი ხასიათდება მაღალი ბიოლოგიური აქტიურობით. ასევე ისინი ასრულებენ საშენი მასალის როლს სხვადასხვა ბიოორგანული ნივთიერებების სინთეზში. მედიცინაში ინდოლური ნაერთები გამოიყენებიან გულსისხლძარღვთა დაავადებების (რეზერპინი, აიმალინი) ავთვისებიანი წარმონაქმნების (ვინბლასტინი, ვინკრისტინი), ფსიქიური დაავადებების (ინდოფანი, პირაზიდოლი, ინკაზანი) სამკურნალოდ. ანთების საწინააღმდეგო ეფექტური პრეპარატია ინდომეტაცინი, ხოლო არბიდოლ-ლენსი წარმოადგენს თანამედროვე ანტივირუსული და იმუნომასტიმულირებელ საშუალებას. სოფლის მეურნეობაში ინდოლური ნაერთები გამოიყენება პესტიციდებად და მცენარეთა ზრდის რეგულატორებად (ჰეტეროაუქსინი). ინდოლის ბირთვის შემცველი სპიროციკლური სისტემები ხასიათდებიან ფოტოქრომული თვისებებით.

ინდოლის ბირთვის შემცველი ბიფუნქციური სისტემების სინთეზისა და მათი გარდაქმნის შედეგად გამოვლენილია ნაერთები სხვადასხვა ბიოლოგიური აქტიურობით: ანტიმიკრობული, სიმსივნის საწინააღმდეგო, კურარეს მსგავსი აქტიურობა და სხვა.

ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, კვლევების გაგრძელება ინდოლის ბირთვის შემცველი ახალი ბიფუნქციური ნაერთების სინთეზისა და მათი გარდაქმნების სფეროში, აქტუალურ ამოცანას წარმოადგენს.

ჩვენი სამუშაოს მიზანს შეადგენდა ორგანული ქიმიის მიმართულებაზე ჰეტეროციკლური სისტემების – იზომერული დიპიროლონაფთალინების ბირთვის შემცველი ახალი ნაწარმების სინთეზისა და მათი გარდაქმნის რეაქციების შესწავლა განსხვავებული თვისებების მქონე ნაერთების გამოვლენის მიზნით.

სახელწოდება დიპიროლონაფთალინები მოიცავს ტეტრაციკლურ, კონდენსირებულ, აზოშემცველ ჰეტეროციკლურ სისტემებს, რომელთა სინთეზი განხორციელებულია იზომერული ნაფთილენდიჰიდრაზინებიდან, ნაფთალინის ბირთვზე

პიროლის ორი ბირთვის მიშენებით სხვადასხვა მდგომარეობაში. დიჰიდრაზინე-ბიდან, რომლებიც შეიცავენ ჰიდრაზინულ ჯგუფებს ნაფთალინის სხვადასხვა ბირთვში, მიღებულია კონდენსირებული ბისინდოლები, რომელთაც IUPAC ნომენკლატურით ინდოლოინდოლები ეწოდება, ხოლო 2,3-ნაფთილენჰიდრაზინიდან სინთეზირებულია ასევე კონდენსირებული სისტემა – ბენზოპიროლოინდოლი.

სადისერტაციო ნაშრომი შედგება რამდენიმე ნაწილისაგან. იგი მოიცავს ახალი სპიროციკლური ნივთიერებების სინთეზს დიპიროლონაფთალინების ერთერთი იზომერის – ბენზოპიროლოინდოლის ბაზაზე. დისერტაციის მნიშვნელოვანი ნაწილი ეთმობა 2-მეთილენინდოლინების, ე.წ. ფიშერის ფუძეების სტრუქტურული ბისანალოგების სინთეზს ბენზოპიროლოინდოლისა და ინდოლოინდოლების ბაზაზე და მათი გარდაქმნის ზოგიერთი რეაქციის შესწავლას ახალი თვისებების მქონე ნაერთების მიღების მიზნით.

ცნობილია, რომ 2-მეთილენინდოლინები რეაქციისუნარიანი ნაერთებია და ისინი ძირითად ნახევარპროდუქტებს წარმოადგენენ მრავალი საინტერესო ნაერთის სინთეზისათვის. ამიტომ ჩვენ მიზანდასახულად განვახორციელეთ 2-მეთილენინდოლინების იზომერული ბისანალოგების სინთეზი, რადგან მათი შემდგომი გარდაქმნები პერსპექტიულად მიგვაჩნია როგორც ბიფუნქციური, ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების, ასევე საღებრების და ახალი თაობის სპიროციკლური ნაერთების მისაღებად.

2-მეთილენინდოლინების იზომერული ბისანალოგების გარდაქმნიდან ჩვენს მიერ განხორციელებულია ბისპიროქრომენების სინთეზი. ასევე მათ საფუძველზე ჩატარებულია ვილსმაიერისა და აზოშეუღლების რეაქციები.

სამუშაოს შემდგომ ეტაპზე განხორციელებულია იზომერული დიპიროლონაფთალინების დიჰიდრაზიდების სინთეზი და მათი გარდაქმნის რეაქციები; კერძოდ, ჩატარებულია დიჰიდრაზიდების კონდენსაციის რეაქციები კარბონილურ ნაერთებთან და სინთეზირებულია შესაბამისი ბისჰიდრაზიდოჰიდრაზონები, ე.წ. ბისჰიდრაზიდინები.

კვლევის შედეგები გადმოცემულია შემდეგ თავებში “ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯა” და “ექსპერიმენტული ნაწილი”.

ლიტერატურის მიმოხილვაში ჩვენს მიერ მოტანილია მასალა 2-მეთილენინდოლინების – მიღების, თვისებებისა და გამოყენების შესახებ. ასევე განხილულია სპიროპირანების სინთეზის, თვისებებისა და გამოყენების შესახებ არსებული ახალი მონაცემები.

ლიტერატურის მიმოხილვაში (თავი პირველი) ნაერთების და ცხრილის ნუმერაცია დამოუკიდებელია, ხოლო მეორე და მესამე თავებში ნაერთების, ცხრილებისა და ნახაზების ნუმერაცია ერთი და იგივეა. თავი პირველი მოიცავს 52 სქემას, 1 ცხრილს, თავი მეორე (ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯა) მოიცავს 21 სქემას, 3 ნახაზს, 9 ცხრილს, გამოყენებული ლიტერატურა – 118 წყარო.

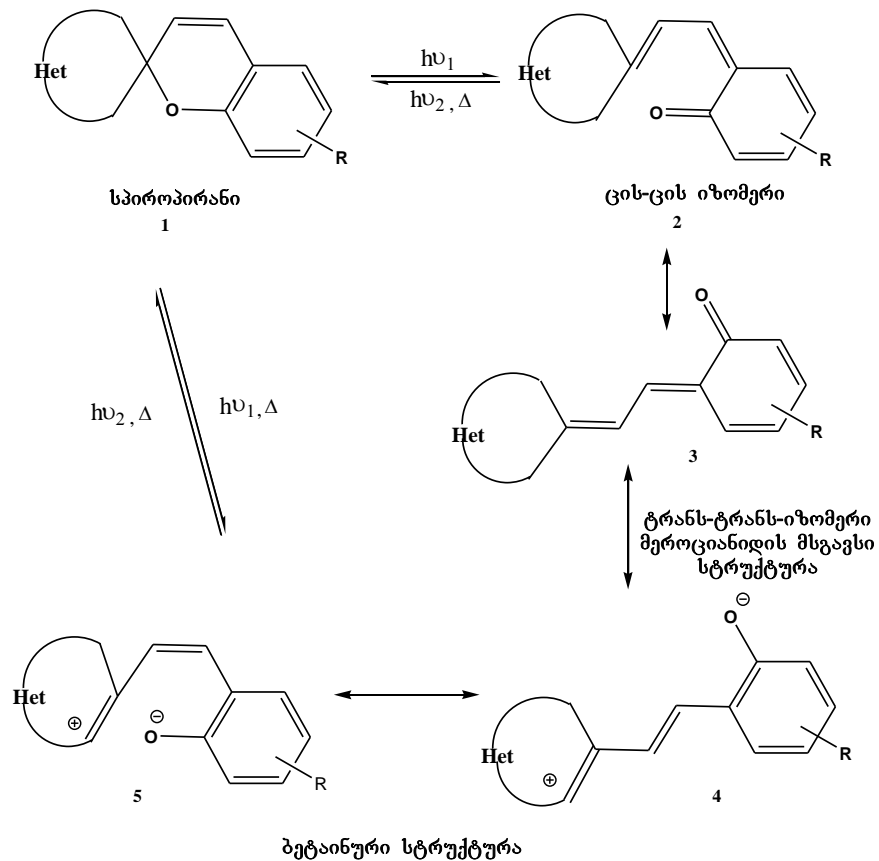
თავი 1. ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1 სპიროპირანები

ბოლო წლებში სულ უფრო და უფრო მეტად გამოიყენება ახალი უვერცხლო ფოტოქრომული მასალები, რომლებიც დასხივების შედეგად შექცევითად იცვლიან შეფერილობას. ეს განპირობებულია იმით, რომ ვერცხლზე ტექნიკური მიზნებისათვის გაზრდილი მოთხოვნების დაკმაყოფილება ვერ ხერხდება, ვერცხლის მსოფლიო მარაგის ამოწურვის გამო.

ამჟამად ორგანული ფოტოქრომების უმთავრეს კლასს მიეკუთვნება სპიროპირანები 1, რომელთაც შესწევთ უნარი ულტრაიისფერი სხივების მოქმედებით წარმოქმნან ქინოიდურ-ბეტაინური სტრუქტურები 2-5, რომელთა დაბრუნება საწყის სპიროფორმაში ხდება ხილული სხივების მოქმედებით, ან სპონტანურად (სქემა 1):

სქემა 1



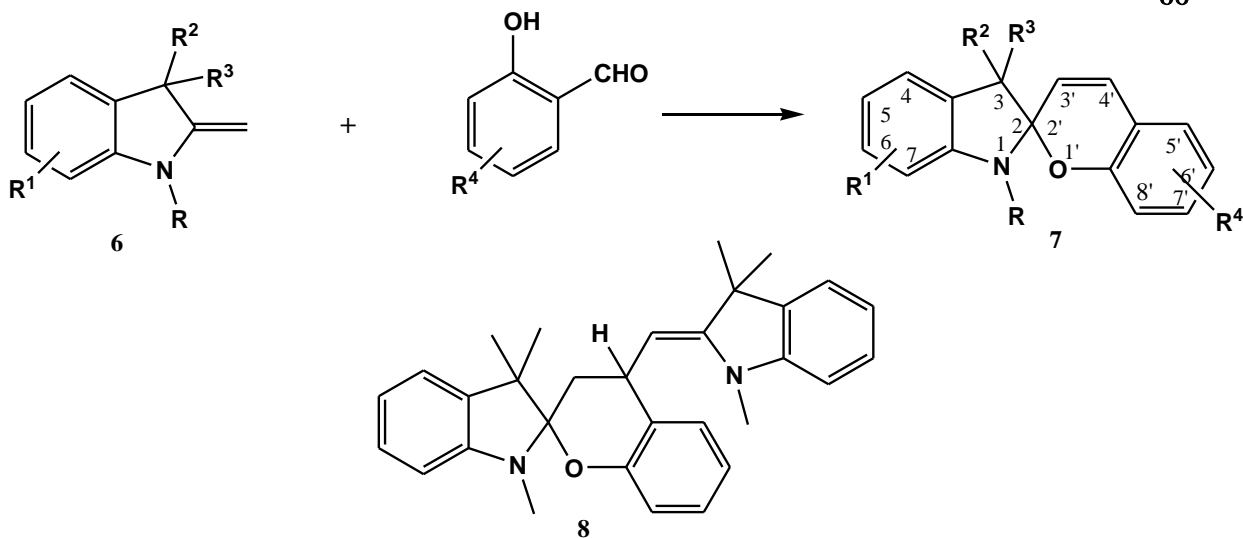
სპიროპირანები ცნობილია XX საუკუნის დასაწყისიდან [1], მაგრამ ფართო ინტერესი მათ მიმართ გაჩნდა XX საუკუნის 20-იან წლებში, მას შემდეგ რაც აღმოჩენილ იქნა მათი შექცევადი თერმოქრომული და ფოტოქრომული თვისებები [2].

1.1.1 სპიროპირანების სინთეზი და სტრუქტურის მოდიფიკაცია

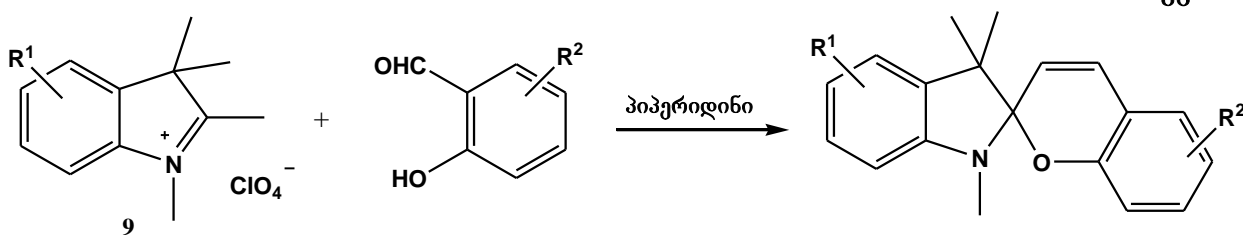
სპიროპირანების სინთეზის სტანდარტული მეთოდები პრაქტიკულად უცვლელია და შეიძლება დაეყოს ორ ძირითად ჯგუფად: 1) მეთილენური ფუძეების კონდენსაცია ო-ჰიდროქსიარომატულ ალდეჰიდებთან და 2) ო-ჰიდროქსიარომატული ალდეჰიდების კონდენსაცია ჰეტეროციკლურ კატიონთა მარილებთან, რომლებიც შეიცავენ აქტიურ მეთილენურ ჯგუფებს, შუალედური სტირილური მარილების წარმოქმნით და შემდგომში მუავას ფრაგმენტის მოხლეჩით.

1.1.1.1 სპიროპირანების მიღება მეთილენური ფუძეების კონდენსაციით ო-ჰიდროქსიარომატულ ალდეჰიდებთან

ინდოლინური სპიროპირანების 7 სინთეზი ცნობილია ვიცინგერის მეთოდის სახელწოდებით. რეაქცია მიმდინარეობს აზოტშემცველი ჰეტეროციკლების მეთილენური ფუძეებისა და ო-ჰიდროქსიარომატული ალდეჰიდების დუდილით შესაფერის გამსწვლავში (ხშირად, სპირტებში). ზოგიერთ შემთხვევაში ამ რეაქციის ჩატარება მოსახერხებელია დიმეთილფორამიდში (დმფა-ში). მაგრამ ამ რეაქციას ხშირად თან ახლავს ნაერთი 8 ტიპის თანამდე პროდუქტების წარმოქმნა [3] (სქემა 2):



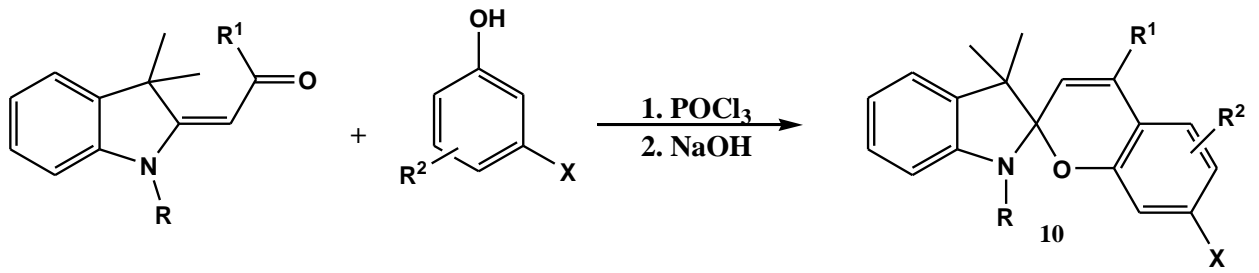
რეაქციის თანამდე პროდუქტის გამოსავლიანობის შემცირებისათვის რეკომენდირებულია, მეთილენური ფუძის მაგივრად გამოყენებულ იქნას ინდოლენინის მეოთხეული მარილისა 9 და ორგანული ფუძის (ყველაზე ხშირად პიპერიდინის) ექვიმოლური ნარევი (სქემა 3):



ინდოლინოსპიროქრომენების უმრავლესობა მიიღება ინდოლინური ფუძეების, ან მათი მარილების კონდენსაციით ო-ჰიდროქსიარომატულ ალდეჰიდებთან, მაგ-

რამ 4' მდგომარეობაში ჩამნაცვლებლების შემცველი ინდოლინური რიგის 10 ტიპის სპიროპირანის მიღება შესაძლებელია მხოლოდ შემდეგი სქემით:

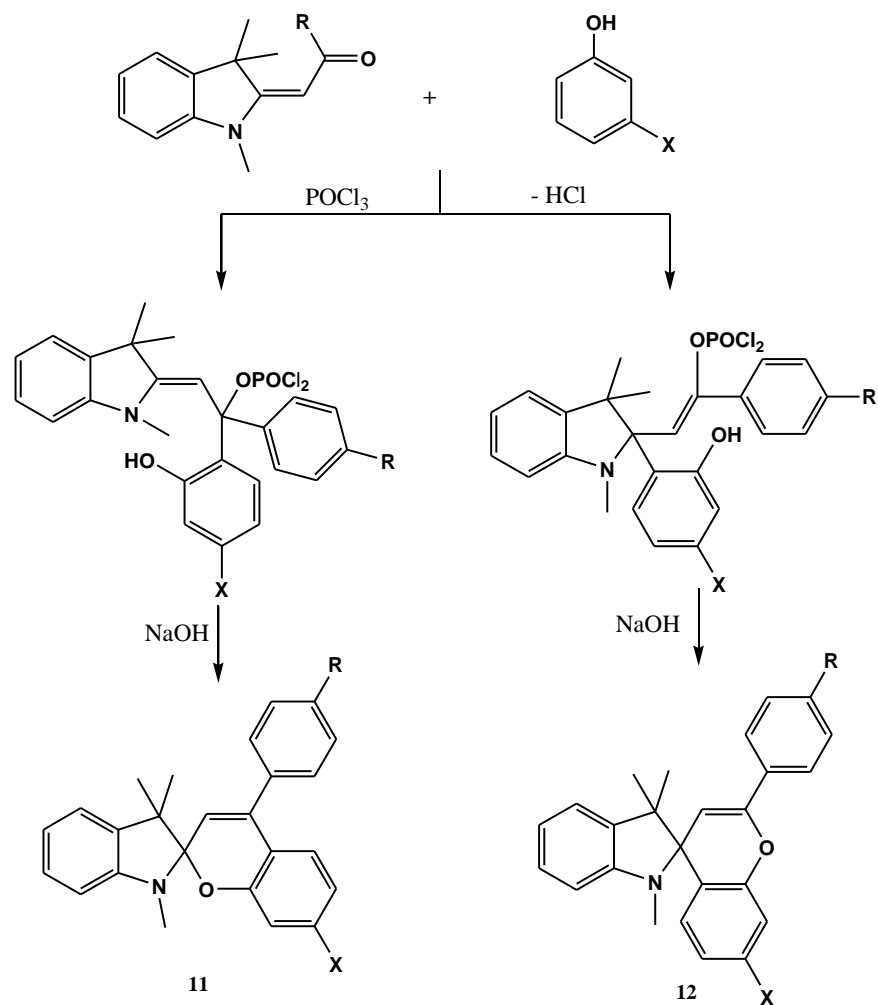
სქემა 4



R,R¹,R²-ალკილი, არილი, ჰეტარილი;
X=OH,NEt₂

ამ რეაქციის შესწავლამ რეზორცინის ნაწარმა მაგალითზე აჩვენა, რომ ფიშერის ფუძის აცილურ ნაწარმებში ორი სარეაქციო ცენტრის არსებობა განაპირობებს 11 და 12 ბენზოპირანების წარმოქმნას, რომელთა შორის ურთიერთდამოკიდებულებას განსაზღვრავს გამსხნელისა და ჩამნაცვლებლის ბუნება [4] (სქემა 5):

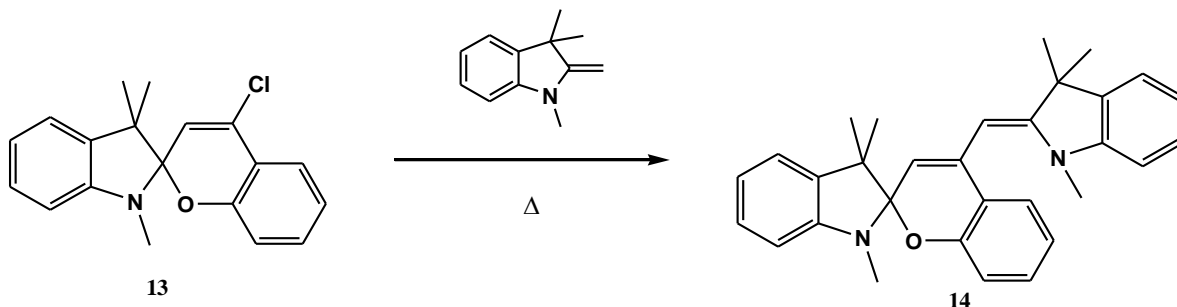
სქემა 5



R = H, OMe; X = OH, NEt₂

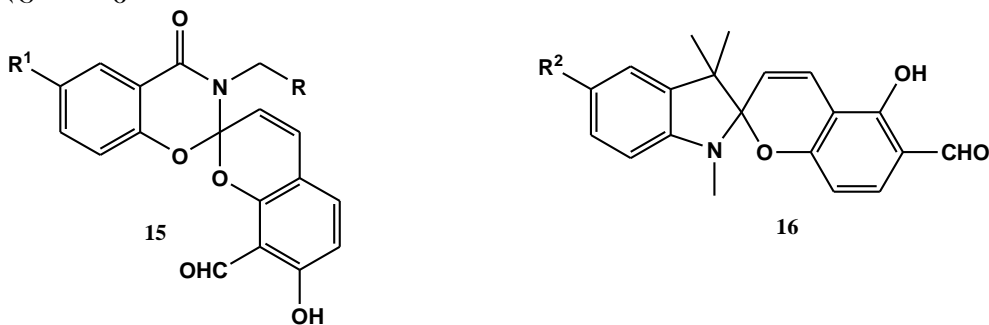
3-(R-2-ჰიდროქსიფენაცილიდენ)-1,3,3-ტრიმეთილინდოლინების რეაქციით ფოს-ფორის ქლოროქსიდთან მიიღება 4'-ქლორჩანაცვლებული ინდოლინოსპიროპირანი **13**, რომლის გახურებით ფიშერის ფუძეებთან წარმოიქმნება სტრუქტურა **14**, რომელიც 4' მდგომარეობაში შეიცავს ინდოლინურ ნაშთს [5] (სქემა 6):

სქემა 6



ზოგიერთი ო-ჰიდროქსიარომატული ალდეჰიდების სინთეზის ეფექტური მე-თოდების შემუშავება ახალი ფოტოქრომული ინდოლინური სპიროპირანების მი-ღების საშუალებას იძლევა. ისინი პირანულ ნაწილში შეიცავენ ფორმილურ, კარბოქსილურ, ბენზოილურ, ჰიდროქსიმეთილურ, ალკილურ, ნიტრო, ჰალოგენურ [6] ჩამნაცვლებლებს და არატრადიციულ π -აქცეპტორულ ჩამნაცვლებლებს [7]. აგრეთვე მოხერხდა სპიროპირანების მიღება, რომელთაც აქვთ თხევადკრის-ტალური ბუნება.

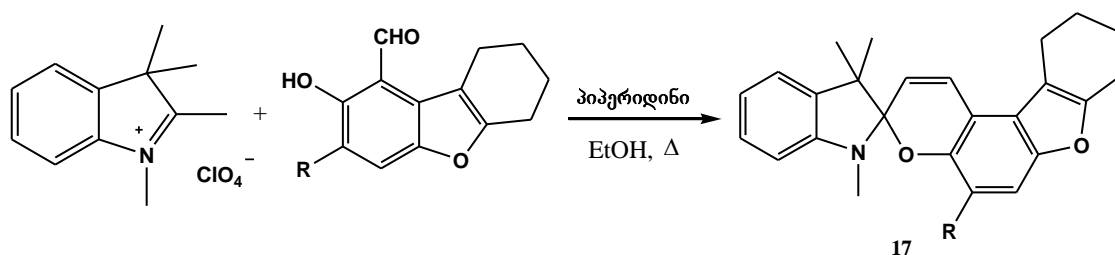
მიღებულია ბენზოქსაზინისა **15** და ინდოლინური **16** რიგის სპიროპირანები 2,4-დიჰიდროქსიიზოფთალის ალდეჰიდის საფუძველზე, რომლებიც [2H]-ქრომენის ფრაგმენტის ბენზოილურ ბირთვში შეიცავენ ჰიდროქსი- და ფორმილის ჯგუფებს ორთო-მდგომარეობაში:



R = H, Ph; R¹, R² = H, Cl

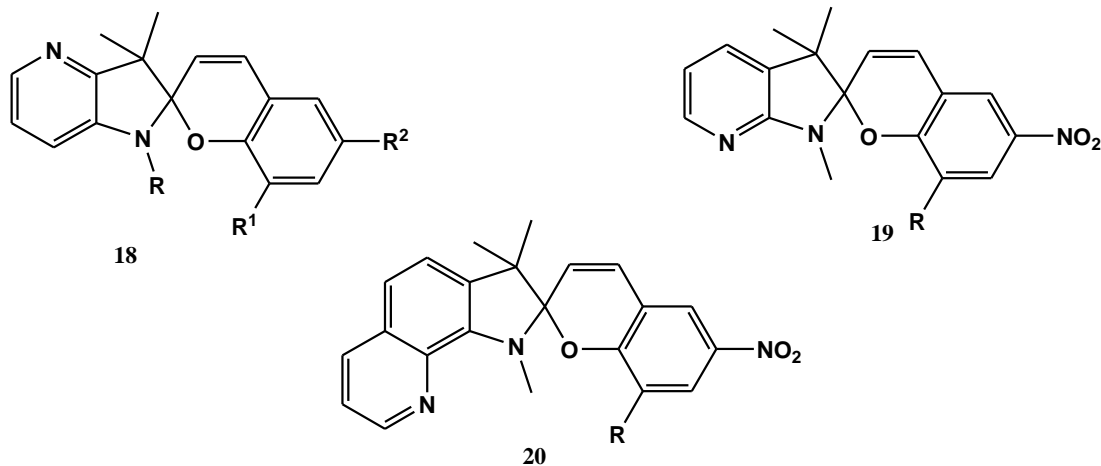
სინთეზირებულია ახალი ინდოლინოსპიროქრომენები **17**, რომლებიც შეიცა-ვენ კონდენსირებულ ფურანულ ფრაგმენტს, ეს უკანასკნელი წარმოადგენს π -დონორულ ჩამნაცვლებლის თავისებურ ანალოგს მოლეკულის ქრომენული ნაწი-ლის 6' მდგომარეობაში [8] (სქემა 7).

სქემა 7

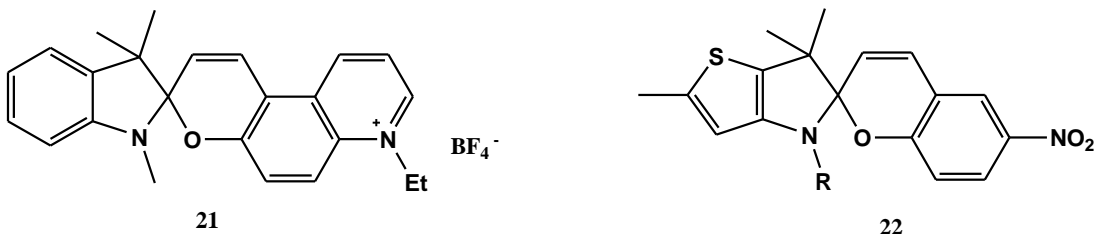


1,3,3-ჩანაცვლებული 2-მეთილენინდოლინების ანალოგთა გამოყენებით შესაძლებელი გახდა ალკილის, ბენზილის, ციკლოჰექსილის, გლუკოზიდური ჯგუფებისა და აგრეთვე აზოტის ატომთან კრაუნ-ეთერული კომპონენტების შემცველი ჩანაცვლებლების მქონე სპიროქრომენების მიღება [9].

ანალოგიურად მიიღება პირიდინული ფრაგმენტის შემცველი სპიროპირანები **18-21** [10, 26], მაგრამ სპიროპირანები თიენო[3,2-*b*]პიროლის **22** ბაზაზე მიღებულ იქნა მხოლოდ 2003 წელს:

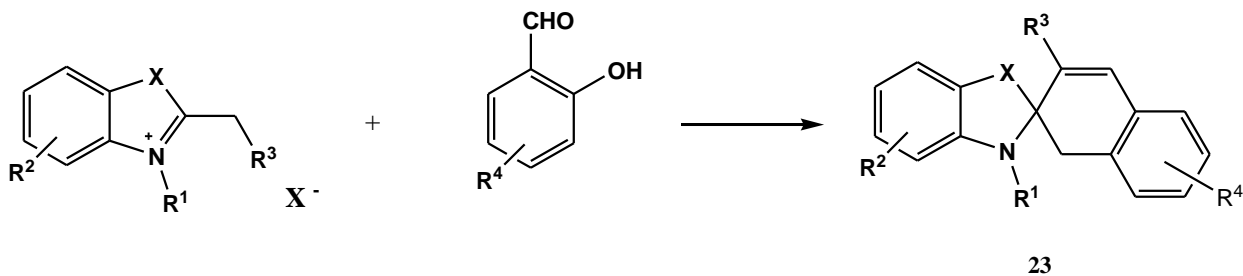


18 R = Me, Et; R¹, R² = H, NO₂, Hal; 19 R = H, OMe, Br; 20 R = H, Br

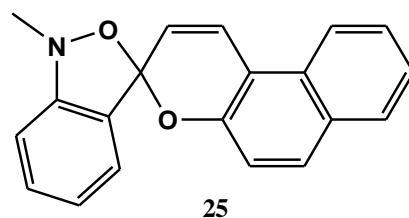
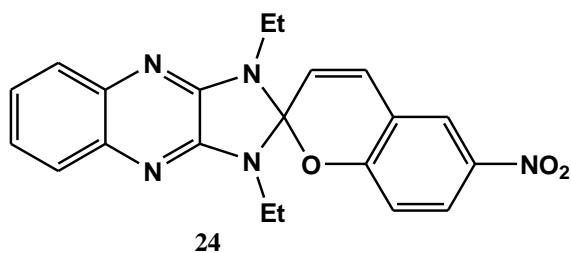


სპიროპირანები საერთო ფორმულით **23** (X=O, X=S, X=Se, X=NR) მიღებულია შესაბამისი ბენზაზოლური მარილების დუილით ო-ჰიდროქსიარომატულ ალდეჰიდებთან პირიდინის ან პიპერადინის თანაობისას (სქემა 8):

სქემა 8

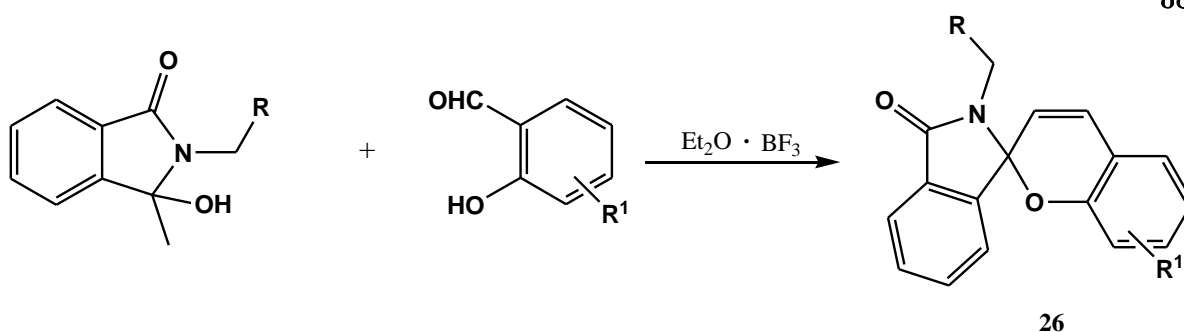


სპიროპირანები **24** იმიდაზოქინოქსალინის ბაზაზე და ბენზოქსალინური რიგის **25** [11] სპიროპირანებიც მიეკუთვნებიან ბენზაზოლური სპიროპირანების ჯგუფს:



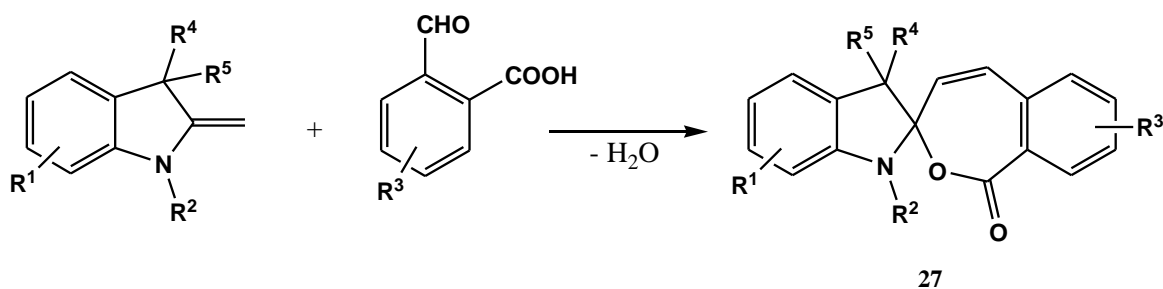
აზაინდანური სპიროპირანების **26** ორიგინალური ერთსტადიანი მიღების მეთოდი ითვალისწინებს დიეთილენგლიკოლში ჩანაცვლებული სალიცილის ალდეჰიდის კონდენსაციას 1-ჰიდროქსი-1-მეთილიზონდოლინ-3-ონ-თან, როგორც შესაბამისი მეთილენური ფუძის თავისებურ პრეკურსორთან. კატალიზატორად გამოიყენება ბორის კომპლექსური ნაერთები (სქემა 9):

სქემა 9



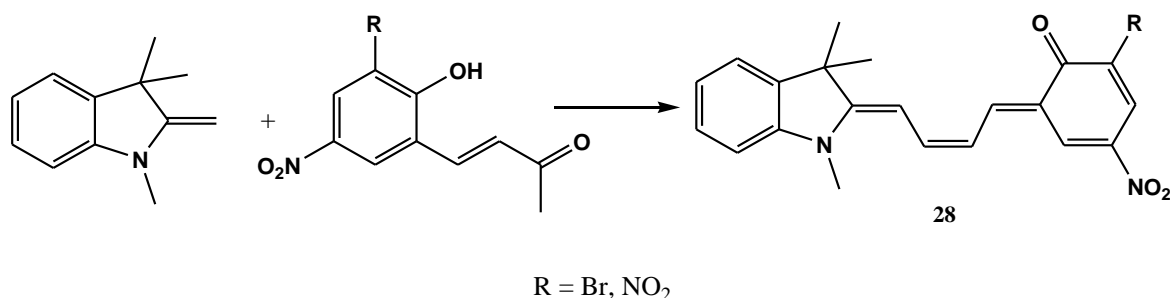
ინდოლინური სპიროპირანების სტრუქტურის მოდიფიკაციის მიზნით, განხორციელებულ იქნა სპიროოქსეპინონების **27** სინთეზი. ეს უკანასკნელი ექვსწევრიანი პირანული ბირთვის ნაცვლად შეიცავენ შეიღწევრიან ციკლს (სქემა 10):

სქემა 10



უშედეგოდ დასრულდა 8-ჰიდროქსი-1-ნაფთალდეჰიდის გამოყენება ისეთი ნაწარმების მისაღებად, რომლებიც არ შეიცავენ კარბონილის ჯგუფს.

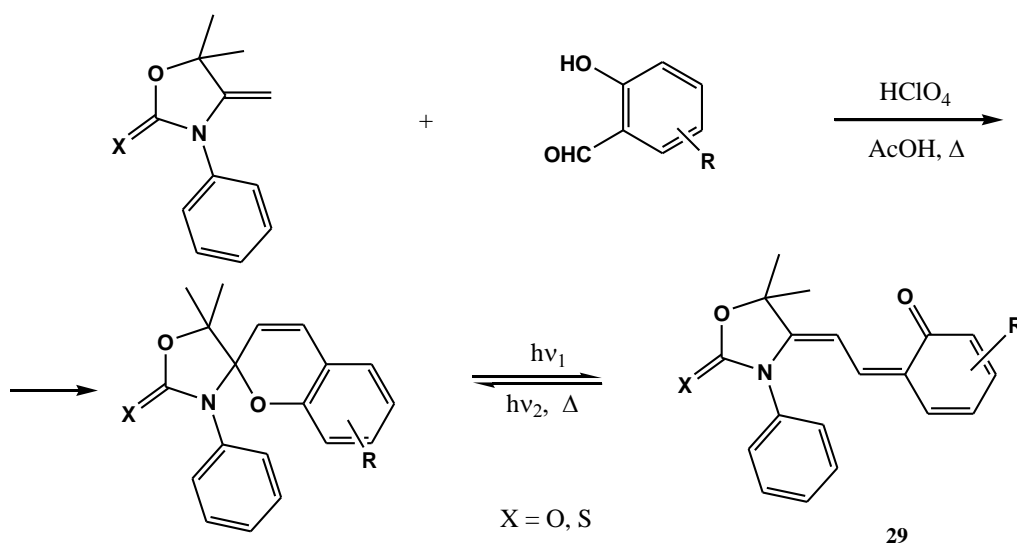
ფიშერის ფუძის ვინილოგების ურთიერთქმედებით სალიცილის ალდეჰიდებთან 8-წევრიანი ოქსაცინური ციკლის შემცველი ნაერთის მიღება ვერ მოხერხდა. ასევე უშედეგო აღმოჩნდა ფიშერის ფუძის ურთიერთქმედება ო-ჰიდროქსიდარიჩინის ალდეჰიდებთან. ამ გზით შესაძლებელია სპიროქრომენების მხოლოდ ღია ფორმების მიღება **28** [12] (სქემა 11):



მონოჰეტეროციკლებისაგან წარმოებული სპიროპირანების კლასი საგრძნობლად გაფართოვდა ნაჯერი აზაჰეტეროციკლების ბაზაზე მიღებული სპიროპირანების ხარჯზე.

მდგრადი მეთილენური ფუძეების 5,5-დიმეთილ-4-მეთილენ-2-ოქსო(თიო)-3-N-ფენილ-1,3-ოქსაზოლიდინების კონდენსაციით ო-ჰიდროქსიარომატულ ალდეჰიდებთან ძმარმუავაში, კატალიზური რაოდენობით მარილმუავას თანაობისას, მოხერხდა შესაბამისი ფოტოქრომული სპიროპირანების მიღება **29** 60-70% გამოსავლიანობით (სქემა 12):

სქემა12

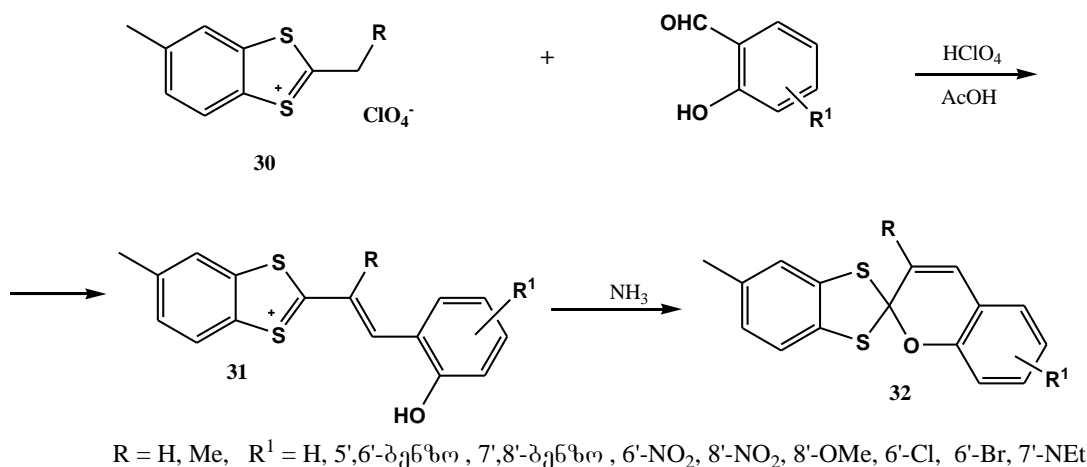


1.1.12 სპიროპირანების მიღება ო-ჰიდროქსიარომატული ალდეჰიდების კონდენსაციით აქტიური მეთილენური ჯგუფის შემცველ ჰეტეროციკლურ კატიონთა მარილებთან: შუალედური სტირილური მარილების გამოყოფა და მუავას ფრაგმენტების შემდგომი მოხლეჩა

ამ შემთხვევაში სტანდარტულ პროცედურად ითვლება ო-ჰიდროქსიარომატული ალდეჰიდების კონდენსაცია აქტიური მეთილენური ჯგუფის შემცველ ჰეტეროციკლურ კატიონთა მარილებთან და მიღებული შუალედური სტირილური მარილებიდან მუავას ფრაგმენტების შემდგომი მოხლეჩა აირადი ამიაკით ან ამინებით.

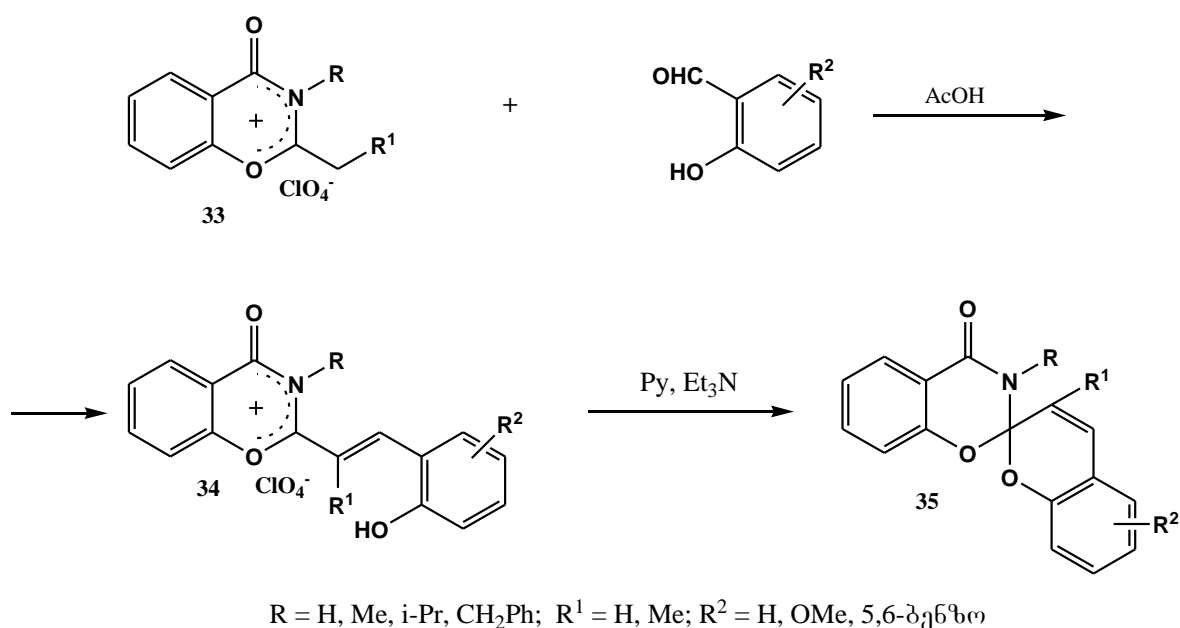
ანალოგიურად იყო განხორციელებული სპიროპირანების **32** სინთეზი; პერ-ქლორატების 2,5-დიმეთილ- და 5-მეთილბენზო-2-ეთილ-1,3-დიტიოლის **30** კონდენსაციით ჩანაცვლებულ არომატულ ო-ჰიდროქსიბენზ(ნაფთ)ალდეჰიდებთან 10-15 წთ გაცხელებით ძმარმუავას არეში 90-100°C ქლორის კატალიზური რაოდენობის თანაობისას (სტირილური მარილების **31** გამოყოფით). სტირილური ნაწარმების **31** გამოსავლიანობაა 60-80%. ისინი წარმოადგენენ შეფერილ კრისტალურ ნივთიერებებს. მათგან ქლორის მუავას ელემენტების მოხლეჩით მიიღება სპიროპირანები **32**. გამოსავლიანობის ზრდას ხელს უწყობს ნაწარმების **31** მშრალი ამიაკის ეთერსნარით ან ბენზოლსნარით დამუშავება:

სქემა 13



როსტოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტის სამეცნიერო კოლექტივის მიერ შემუშავებული იქნა ბენზოქსაზინონის რიგის სპიროპირანების სინთეზის ორიგინალური ორსტადიანი მეთოდის, სტირილური მარილის **34** პრეპარატიული გამოყოფით. ვინილის ფრაგმენტის ტრანს-აღნაგობა დამტკიცებულია ¹H-ბმრ სპექტროსკოპიული მეთოდით. შემდგომში ნაერთიდან **34** მესამეული ამინებით ხდება ქლორმუავას ელემენტების მოხლეჩა, მიიღება სპიროპირანები **35** [13] (სქემა 14):

სქემა 14



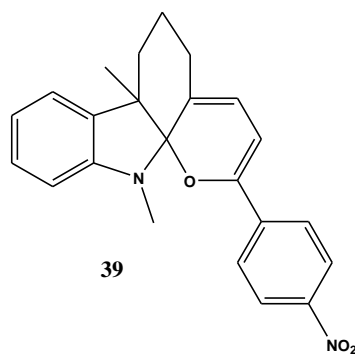
ქლორის მქაავას ელემენტების მოხლეჩისათვის მესამეული ამინების არჩევა, განპირობებულია ბენზოქსაზინონის მაღალი რეაქციისუნარიანობით ამიაკის, პირველადი და მეორადი ამინების მიმართ.

ყველა ზემოთ ჩამოთვლილი სინთეზის ვარიანტების კომბინაციით მიღებულია კუმარინის რიგის სპიროპირანები **36**. აღდეკიდურ კომპონენტად გამოყენებულია 7-ჰიდროქსი-4-მეთილ-8-ფორმილკუმარინი [14]:

ზოგჯერ მოსალოდნელი სპიროპირანების ნაცვლად მიიღება მხოლოდ ან-ჰიდროფუძეები **37**, რაც ავტორთა აზრით, განპირობებულია იმიდაზოლის ციკლის მეზონასშირბადის ატომის დაბალი ელექტროფილურობით. ელექტროფილურობის გაზრდა ბენზოიმიდაზოლის ფრაგმენტის ბენზოლის ბირთვში π -აქცეპტორული ჩამნაცვლებლების შეყვანის გზით. მიიღება მდგრადი სპიროპირანული სტრუქტურა **38**, 3' მდგომარეობაში ჩამნაცვლებლების არარსებობის შემთხვევაშიც კი. ამასთან, წარმოქმნილი ანჰიდროფუძეები **37** აპროტონულ გამსსნელებში დუღებით გარდაიქმნებიან სპიროპირანულ სტრუქტურებად **38**:

ქვანტურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით დადგინდა, რომ ჰეტეროციკლურ კაციონთა ლოკალიზაციის ენერჯიის $L_a \leq 6,19$ მნიშვნელობა შეესაბამება სპიროციკლურ სტრუქტურას, ხოლო $L_a > 6,39$ კი - მეროციანინურ ფორმას. შესწავლილია ჩამნაცვლებლის გავლენა ბენზოპირანულ ნაწილში. კერძოდ, ნაჩვენებია, რომ 6,7-ბენზოანელირებული ნაწარმები გაცილებით მდგრადნი არიან სპიროპირანულ ფორმაში.

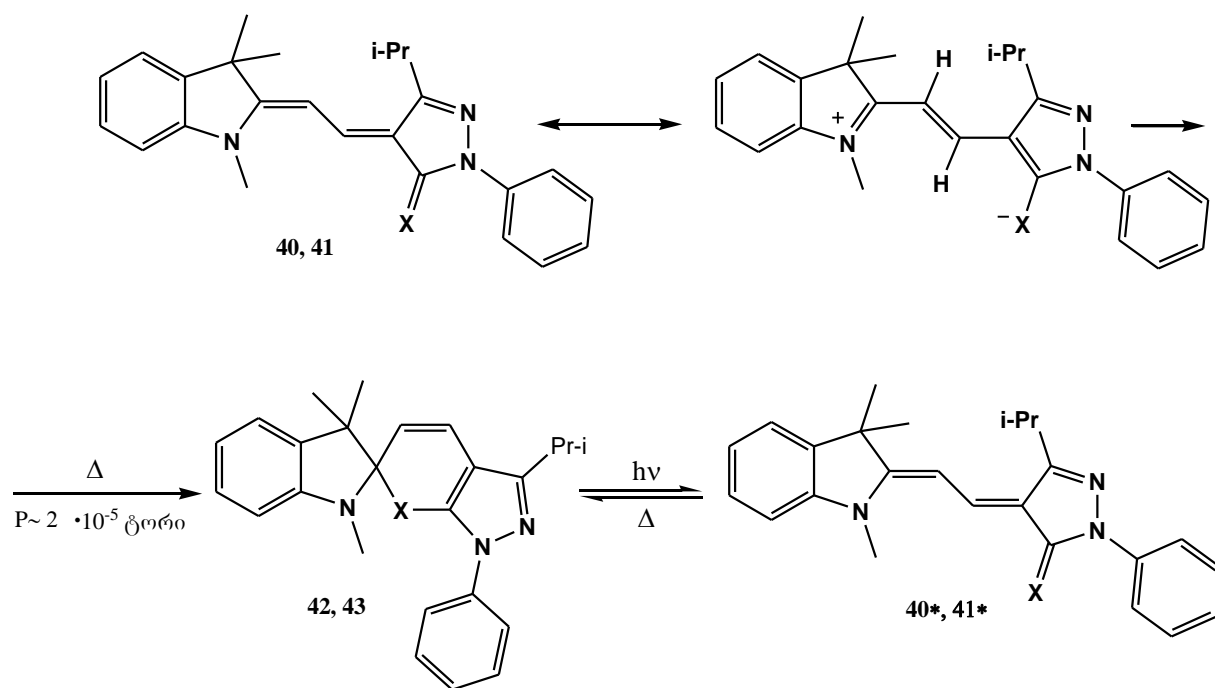
ერთბირთვიანი ჰეტეროციკლების სპიროპირანების სინთეზი საკმაოდ იოლად ხორციელდება, მაგრამ სპირო[2H]პირანის ტიპის "მონოციკლური" სპირონაერთების მიღება ხანგრძლივი დროის მანძილზე ვერ ხერხდებოდა, სავარაუდოდ, მათი მეროციანინურ ფორმაში არსებობის გამო. მხოლოდ მას შემდეგ, რაც შეიჩნა სპიროფორმის მასტაბილირებელი სტრუქტურული ფაქტორები, მოხერხდა ინდოლინური ნაწარმის **39** სინთეზი. ამ ნაერთს არ აღმოაჩნდა ფოტოქრომიული თვისებები. აქედან შესაძლებელია გაკეთდეს დასკვნა, რომ ფოტოქრომიზმის აუცილებელი პირობაა პირანული და არომატული ბირთვების კონდენსაცია [15].



როსტოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის სამეცნიერო-კვლევით ინსტიტუტში დამუშავებულია სპირონაერთების “მყარ-ფაზური” სინთეზის მეთოდი, რომელიც სპიროპირანების მიღების საშუალებას იძლევა იმ შემთხვევაში, როცა მეროციანური იზომერის ენერგია უფრო დაბალია, ვიდრე ციკლურისა და როცა სპიროპირანების მიღების სტანდარტული მეთოდები უშედეგოა. ამგვარად ხდება შესაძლებელი სპიროპირანების მდგრადი “მონოციკლური” ანალოგის მიღება.

1',3',3'-ტრიმეთილსპირო[2H]-1-(ფენილ-3-იზოპროპილპირაზოლო)[4,5-e]თიაპირან-2,2-ინდოლინი-სა (42), და 1',3',3'-ტრიმეთილსპირო[2H]-1-(ფენილ-3-იზოპროპილპირაზოლო)[4,5-e]სელენპირან-2,2'-ინდოლინი-ს (43) მიღება ჩვეულებრივი მეთოდებით არ მოხერხდა. ციკლიზაცია მიმდინარეობს მხოლოდ თერმულ-გაკუმურ პირობებში შესაბამისი 5-იზოპროპილ-2-ფენილ-4-[2-(1',3',3'-ტრიმეთილ-1,3-დიჰიდროინდოლ-2-ილიდენ)ეთილიდენ]-2,4-დიჰიდროპირაზოლ-3-თიონის (40) ან 5-იზოპროპილ-2-ფენილ-4-[2-(1,3,3-ტრიმეთილ-1,3-დიჰიდროინდოლ-2-ილიდენ)ეთილიდენ]-დიჰიდროპირაზოლ-3-სელენონის (41) გაცივებულ ზედაპირზე დაფრქვევით:

სქემა 15



40, 40* 42 X = S, 41, 41* 43 X = Se

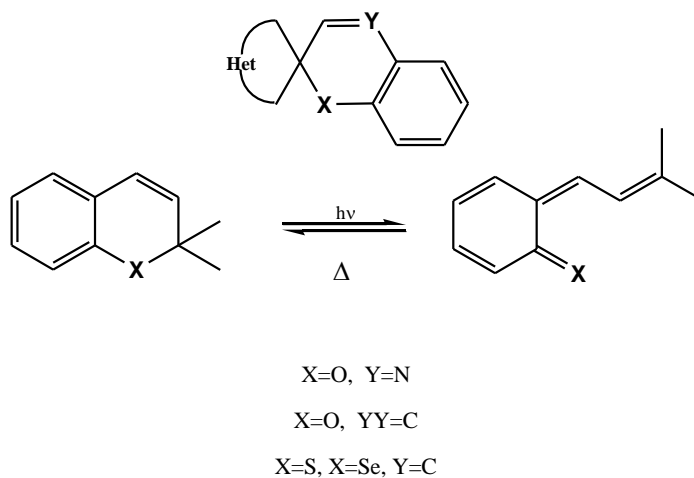
ამასთან, ღია მეროციანინური ფორმა მთლიანად გადადის დახურულ სპიროპირანულში. შემოთავაზებული მეთოდი იძლევა სპირონაერთების მიღების შესაძლებლობას იმ შემთხვევებისათვის, როცა ენერგია ღიაჯაჭვიანი იზომერის ძირითადი ფორმისათვის ნაკლებია ციკლური იზომერის ენერგიაზე.

უი დასხივებისას 42 გადადის "გააქტივებულ" ღია ფორმაში 40*, რომელიც შექცევადი თერმული რეაქციის პირობებში შესაძლოა გადავიდეს ნაერთ 42-ში.

1.1.2 სპიროპირანების ჰეტეროანალოგების მიღება

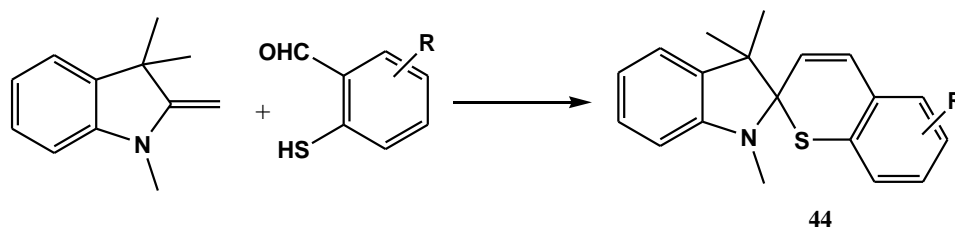
ამჟამად ცნობილია სპიროპირანების ჰეტეროანალოგები ზოგადი ფორმულით – სპიროოქსაზინები (სქემა 16) ($X=O, Y=N$) და სპიროპირანების იზოლოგები (სქემა 16) ($X=O, Y=C$). ამ ნაერთების მიმართ ინტერესი განპირობებულია უპირველეს ყოვლისა იმით, რომ [2H]ქრომენების ($X=O$) და მისი იზოლოგების [2H]თიაქრომენების და [2H]სელენქრომენების ($X=Se$) ფოტოქრომული თვისებების შესწავლამ აჩვენა, რომ ჟანგბადის შეცვლა გოგირდითა და სელენით იწვევს ღია ფოტონდუცირებული ფორმისათვის ძლიერ ბატოქრომულ გადანაცვლებას გრძელტალღოვან შთანთქმის უბანში (სქემა 16).

სქემა 16



ქრომენების, თიაქრომენების, სელენქრომენების სპექტრების დასხივებამდე და დასხივების შემდეგ შედარებამ აჩვენა, რომ ჰეტეროატომის ვარირება მცირე გავლენას ახდენს უფერო ციკლურ ფორმებზე. ხოლო შეფერილი ფოტონდუცირებული ფორმებისათვის O-დან S-ზე გადასვლას მიყვავართ ბატოქრომულ გადანაცვლებამდე 100-ნმ-მდე. სელენქრომენის ღია ფორმისათვის გრძელტალღოვანი შთანთქმის ზოლი სპექტრში 660 ნმ-ზეა, თიაქრომენისთვის (570 ნმ), ხოლო ქრომენისა – 470 ნმ.

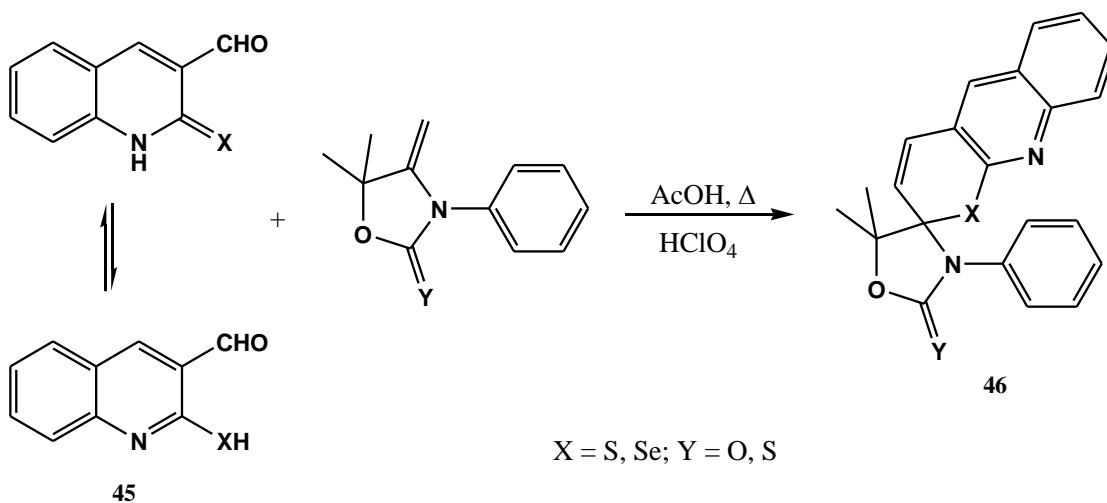
თიოსპიროპირანები 44 წარმოადგენენ ინდოლინოსპიროქრომენების ჰეტეროანალოგებს, რომლებშიც პირანულ რგოლში ჟანგბადი ჩანაცვლებულია გოგირდით. მისი მიღება ხდება ფიშერის ფუძისა და თიოსალიცილის ალდეჰიდის დუღებით მეთანოლში. ამ ნაერთებს, ჟანგბადშემცველ ანალოგებთან შედარებით, შეფერილი ფორმებისათვის ახასიათებთ შთანთქმის გრძელტალღოვან ზოლში ძლიერი ბატოქრომული გადანაცვლება (სქემა 17):



შემუშავებულ იქნა თიასპიროპირანების **44** მიღების მეთოდი ინდოლენილდების მეოთხეული მარილების, თიასალიცილის ალდეჰიდისა და პიპერიდინის ეთანოლში დუღებით.

სპიროსელენპირანების მიღება გართულებულია მდგრადი სელენსალიცილის ალდეჰიდების არარსებობის გამო. მაგრამ მიუხედავად ამისა, სინთეზი განხორციელებულ იქნა 3-ფორმილ-2-(1H)ქინოლინსელენონის ალდეჰიდურ კომპონენტად გამოყენების შემთხვევაში (45, X = Se) [16].

ანალოგიურად იქნა მიღებული კონდენსირებული ქინოლინური ფრაგმენტის შემცველი სპიროპირანები **46** (X=Se) [17] (სქემა 18).



1.1.3 ბის-სპიროპირანები

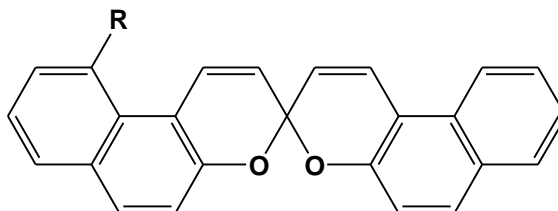
დაგროვილმა სინთეზურმა და თეორიულმა გამოცდილებამ, აგრეთვე მზარდმა ტექნიკურმა მოთხოვნილებამ სპიროპირანებზე, განაპირობა მეცნიერთა დაინტერესება ახალი სტრუქტურებისადმი, რომლებიც შეიცავენ ერთზე მეტ ფოტოქრომულ ცენტრებს, რადგანაც შეუძლებელი ქრომოფორების თეორიების თანახმად, მოსალოდნელია სპექტრალური მახასიათებლების გაუმჯობესება.

ბოლო ათწლეულების განმავლობაში სინთეზირებულ იქნა მთელი რიგი ბისსპიროპირანები და ერთზე მეტი სპიროციკლური ცენტრების შემცველი ნაერთები [88]. მიუხედავად ამისა, მიღებული შედეგების განზოგადება მაინც ვერ მოხერხდა.

ბის-სპიროპირანები საინტერესოა არიან იმ მხრივ, რომ ორივე პირანული ფრაგმენტის ერთდროულად გახსნისას შეუღლებების ჯაჭვი მნიშვნელოვნად იზრდება და ფოტოინდუცირებული ფორმის შთანთქმის ზოლის მაქსიმუმი განიცდის ძლიერ ბატოქრომულ წანაცვლებას.

ბოლო წლებში სრულყოფილ იქნა სპიროპირანების მიღების კლასიკური მეთოდი არომატული ო-ალდეჰიდების კეტონებთან კონდენსაციით, როგორც ერთ-სტადიან, ასევე ორსტადიან მოდიფიკაციებში.

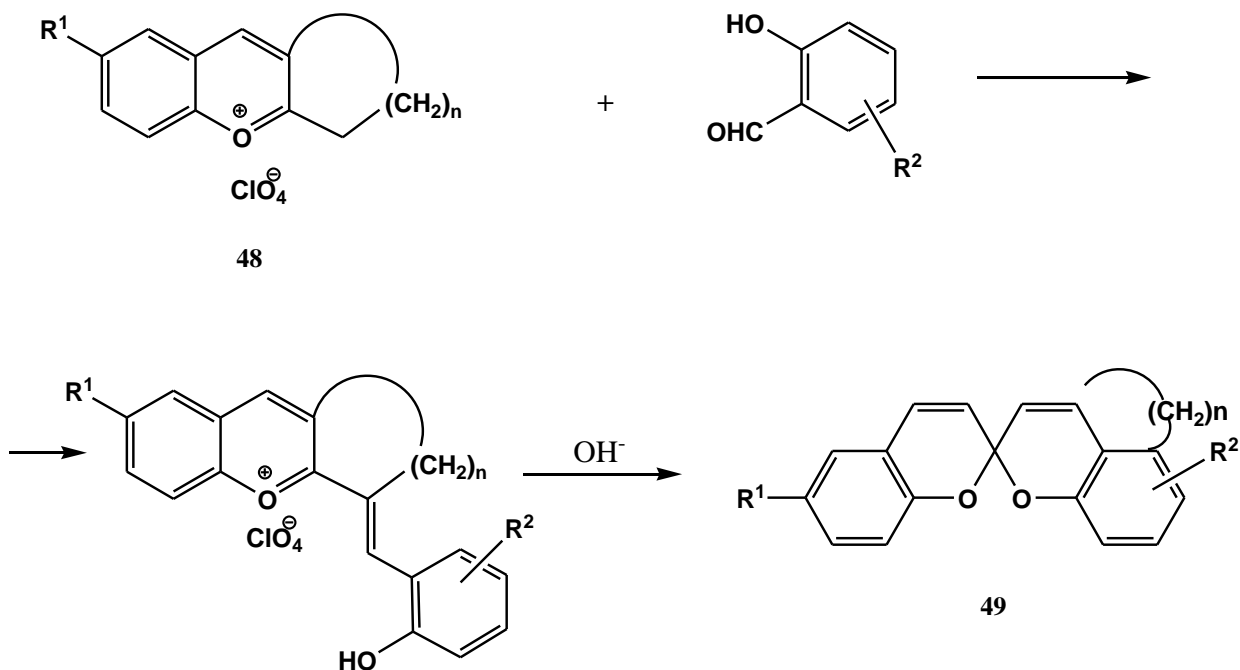
ბის-სპიროსისტემების ტიპური წარმომადგენლები სპიროდინაფთოპირანები (47), რომელშიც ნაფთოპირანული ფრაგმენტი დაკავშირებულია სპირონახშირბადოვანი ატომით.



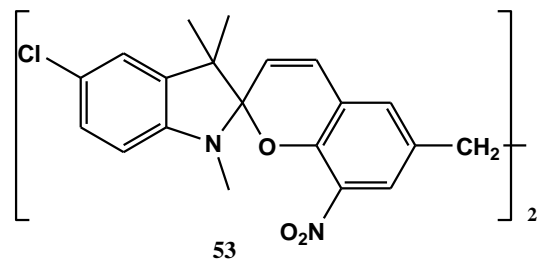
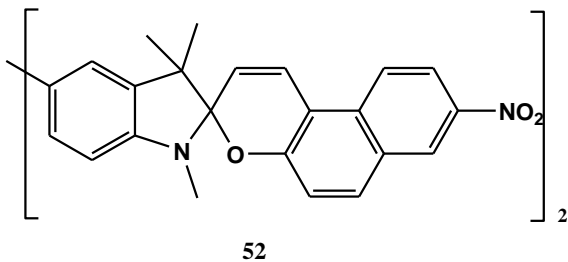
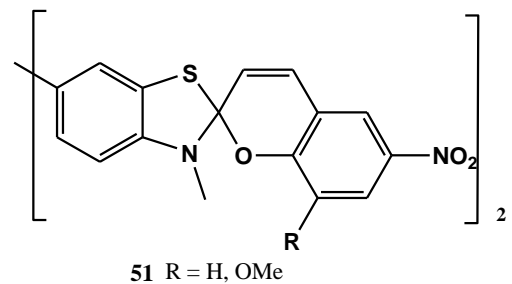
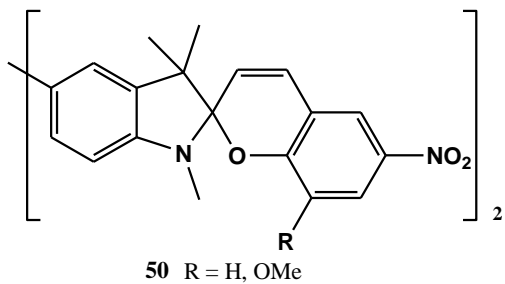
47

მარილიდან 48 მიღებულ იქნა სპიროდინაფთოპირანების საინტერესო ანალოგები 49. ეს მეთოდი იძლევა არასიმეტრიული ბის-სპიროპირანების მიღების საშუალებას (სქემა 19):

სქემა 19



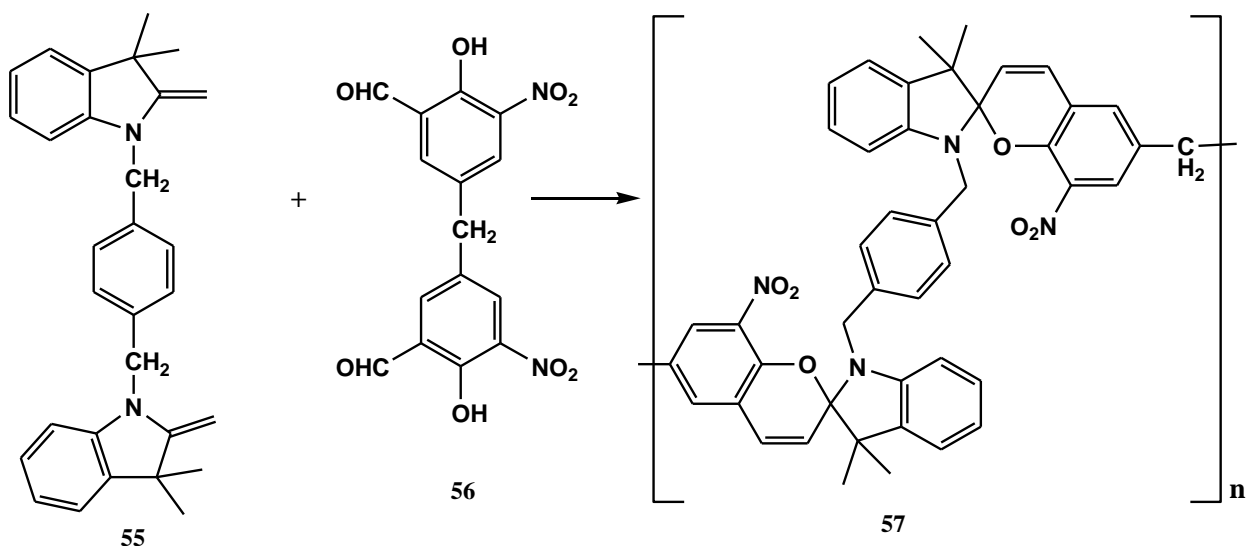
მიღებულ იქნა ერთმაგი ბმით დაკავშირებული ბის-სპიროპირანები, რომლებშიც ორი სპიროპირანული ფრაგმენტი ერთმანეთთან დაკავშირებულია ჰეტეროციკლი (ნაერთი 50-52) ან ბენზოპირანული (ნაერთი 53) კომპონენტით.



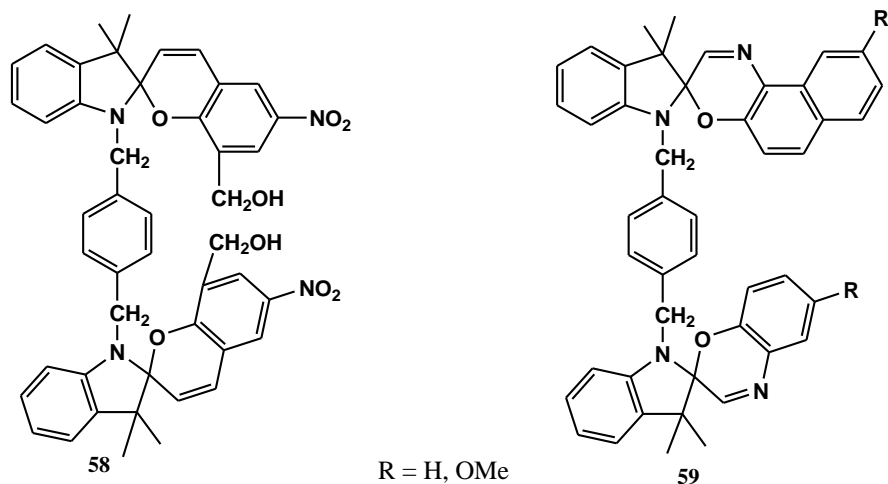
ცნობილია სპირობიპირანი **54** [18], რომლის მისაღებად გაენებულ იქნა ჰექსაჰიდროპიროლო[3,2-f]ინდოლი, თუმცა ღია ფორმის შთანთქმის ზოლი 598 ნმ-ზე მეტყველებს იმაზე, რომ ამ შემთხვევაში იხსნება მხოლოდ ერთი ციკლი [18].

ორ ბიფუნქციურ პარტნიორს, ბის-2-მეთილენინდოლინსა **55** და ბის-სალიცილის ალდეჰიდს **56** შორის შეიძლება წარიმართოს პოლიკონდენსაციის რეაქცია, რომელსაც მიყვავართ სპირობიპირანულ რგოლების შემცველ ფოტოქრომულ პოლიმერამდე **57** [88].

სქემა 20

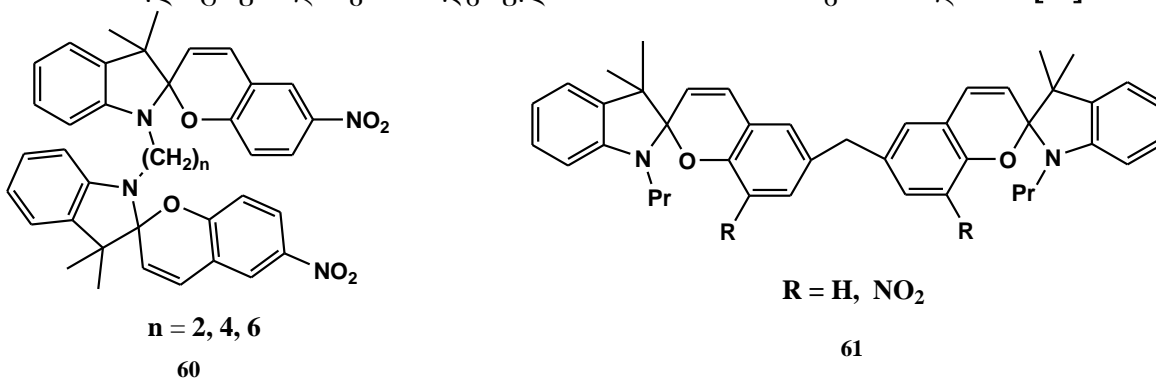


ბის-2-მეთილენინდოლინის გამოყენებით მიღებულია ბის-სპირობიპირანები **58** და მათი ჰეტეროანალოგები – სპიროოქსაზინები **59** [88]:

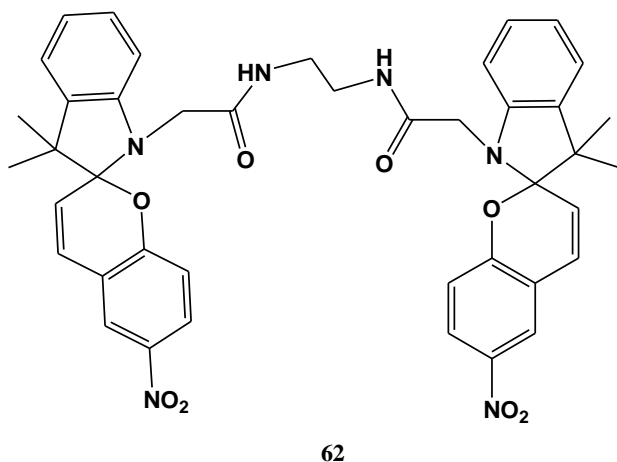


მიღებული ნაერთების ფოტოქრომული თვისებების შესწავლამ აჩვენა უმნიშვნელო განსხვავება მონო- და ბის-სპიროპირანებს შორის. ღია ფორმის შთანთქმის ზოლები მიღებარეობს 580-600 ნმ, რაც მეტყველებს მხოლოდ ერთი ბირთვის გახსნაზე.

ანალოგიურად იქნა მიღებული ბის-სპიროპირანები 60 და 61 [88].

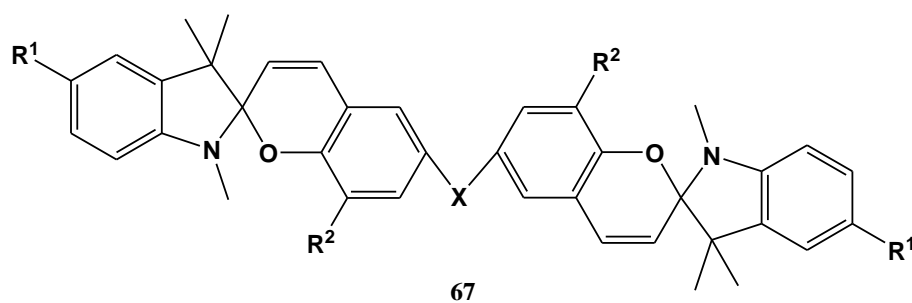


ბის-სპიროპირანი 62 მიღებულ იქნა 2 მოლი 1,2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის, 1 მოლი 1,3-დიქლოაცეტამიდოპროპანისა და 2 მოლი ნატრიუმის იოდიდის ნარევის კონდენსაციით 2 მოლ 5-ნიტროსალიცილის აღდგომითან. კალციუმთან და მაგნიუმთან კომპლექსების წარმოქმნით ხდება ორივე სპიროციკლის გახსნა.



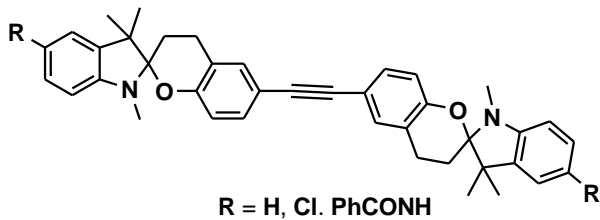
ცნობილია სიმეტრიული ინდოლინური ბის-სპიროპირანები **63-65**, რომელთა მოლეკულებში სპიროციკლური ცენტრები ერთმანეთთან დაკავშირებულია შეუღლებული ბმებით [88]. მაგრამ **63-65** ნაერთების სტრუქტურა არ იქნა დამტკიცებული თანამედროვე ფიზიკო-ქიმიური ანალიზის მეთოდებით. ეჭვს იწვევს დიალდეჰიდი **66**, რადგან ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით, სარეაქციო არიდან მისი გამოყოფა მოხდა პიდრაზონის სახით უმნიშვნელო გამოსავლიანობით.

სინთეზირებულია ახალი თერმო- და ფოტოქრომული თია- და კარბონილ-ბისსპიროპირანები **67**, 5,5'-თიობისსალიცილდეჰიდების ან მათი 5,5-კარბონილური ანალოგების ურთიერთქმედებით ფიშერის ფუძის ნაწარმებთან მოლეკური თანაფარდობით 1 : 2,5. თიაბისსპიროპირანებმა ვერ გამოამჟღავნეს ფოტოქრომული თვისებები, ხოლო კარბონილური ხიდებით დაკავშირებულმა სპიროპირანებმა გამოავლინეს სუსტი თერმო- და ფოტოქრომიზმი.

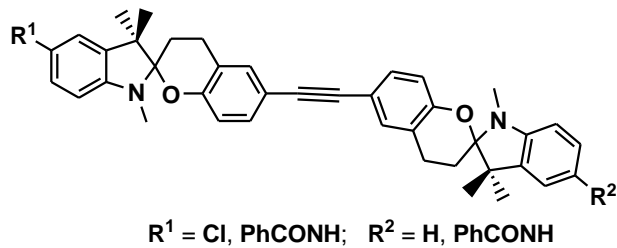


X	R ¹	R ²
S	H	H
CO	H	H
CO	H	Cl
S	NO ₂	H
S	NO ₂	Cl
S	NO ₂	NO ₂

ამავე მეთოდით იქნა სინთეზირებული სიმეტრიული **68** და არასიმეტრიული **69** ბისსპიროპირანები.

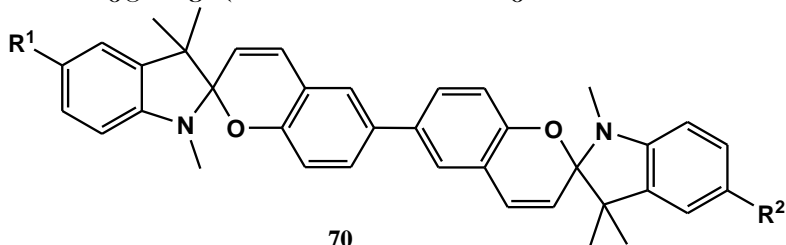


68



69

5,5 - ბისალიცილის ალდეჰიდის ბაზაზე მიღებულ იქნა სიმეტრიული და არასიმეტრიული ბის-სპიროპირანები 70 [19]:



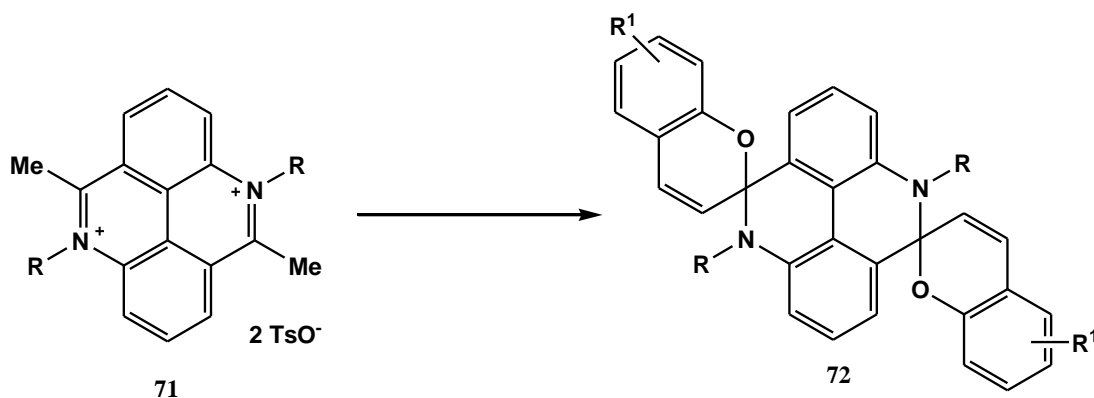
70

R^1	R^2
H	H
H	Cl
H	NHCOMe
Cl	Cl
Cl	NHCOMe
NHCOMe	NHCOMe

აღსანიშნავია, რომ ზემოთ მოყვანილ შრომებში [19] როგორც სიმეტრიული, ასევე არასიმეტრიული ბისსპიროპირანები მიღებულ იქნა ორ სტადიად; თავდაპირველად ახდენენ შესაბამისი ბისალიცილის ალდეჰიდის კონდენსაციას 2-მეთილენ-1,3,3-ტრიმეთილინდოლინის ექვიმოლურ რაოდენობასთან. მეორე სტადიაზე გამოყოფილი მონოსპიროპირანი რეაგირებდა შესაბამის 2-მეთილენ-1,3,3-ტრიმეთილინდოლინის ექვიმოლურ რაოდენობასთან. როგორც ჩანს, ბისალიცილის ალდეჰიდის პირდაპირი კონდენსაციით 2 მოლინდოლინთან, კონდენსაციის ძირითად პროდუქტებს წარმოადგენენ ნაერთის 8 ტიპის ნაერთები [3].

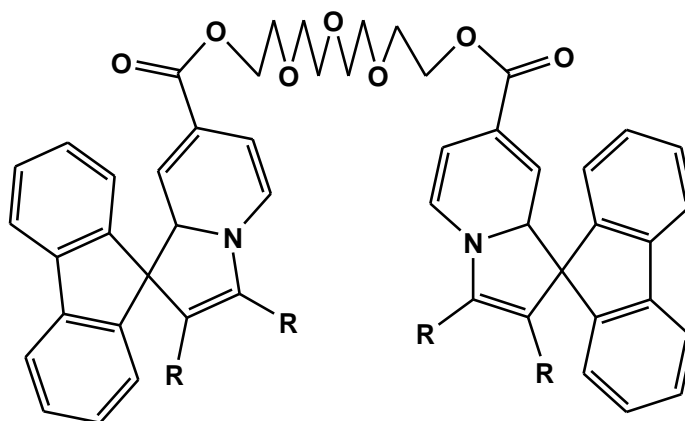
5,10-დიმეთილ-4,9-დიაზაპირენის 71 მეოთხეული მარილების კონდენსაციით ჩანაცვლებულ სალიცილის ალდეჰიდებთან სპირტში ან დმფა-ში გაცხელებისას პიპერადინის დამატებით, მიიღება უფერო სპიროპირანები (72) (სქემა 21):

სქემა 21



$R = Me, Et; R^1 = 6',6''-OMe, 5',6',5'',6''-ბენზო ; 6',6''-Br_2; 6',8',6'',8''-Br_4$

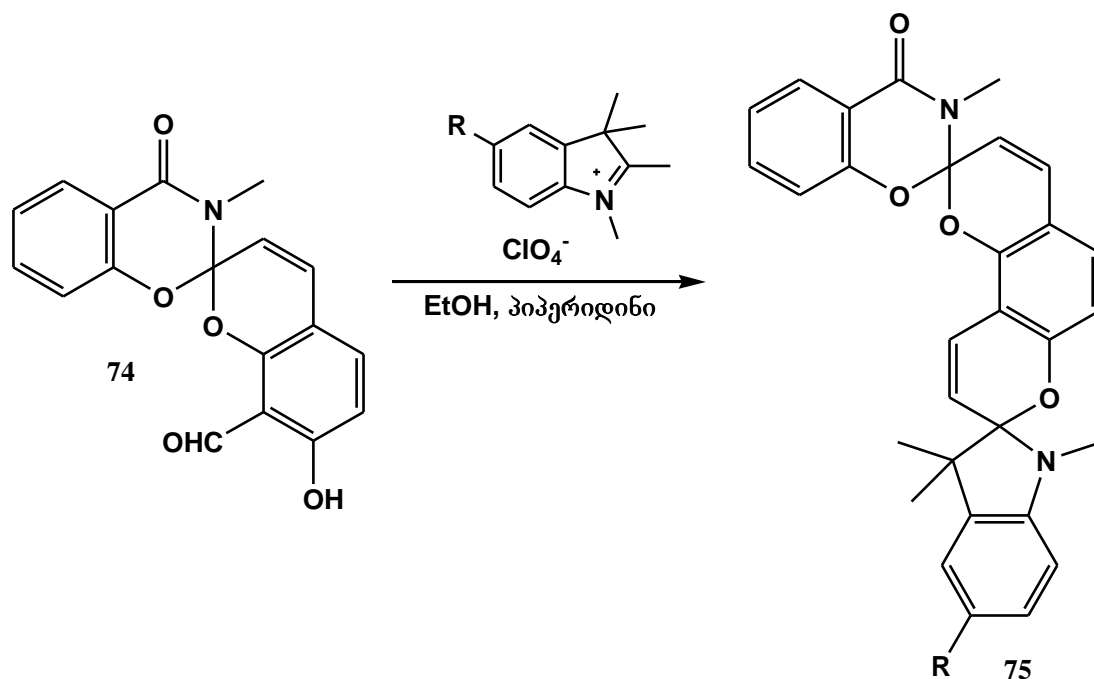
აქტიურად მიმდინარეობს სხვადასხვაგვარი ალტერნატიული ბისსპირონაერთების ძიება, რომელთაც აქვთ ფოტოქრომული თვისებები[88]:



73

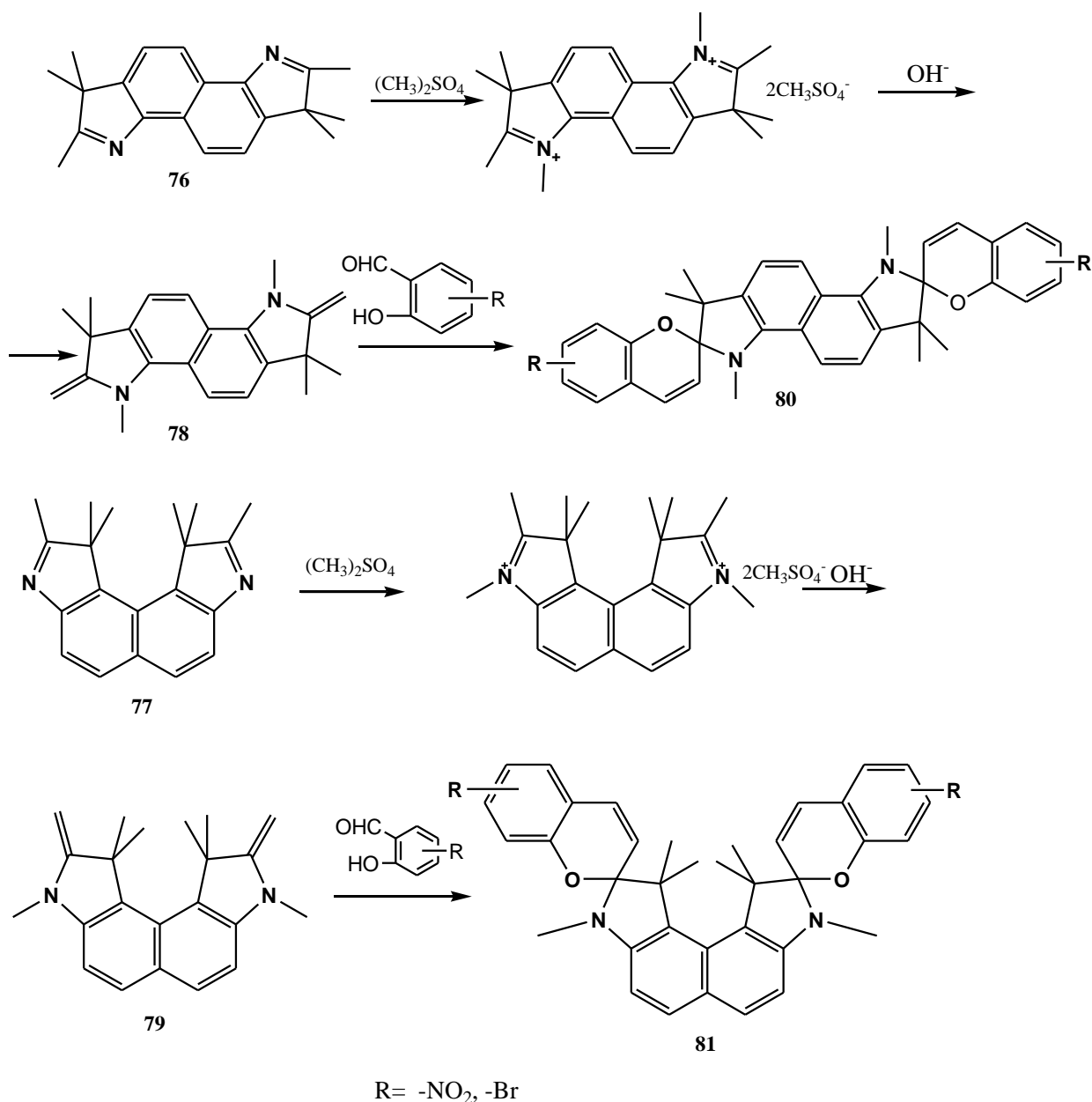
აღწერილია ბისსპიროპირანი 73, მიღებული სპიროპირანის 74 ბაზაზე, რომელიც წარმოადგენს სალიცილის ალდეჰიდის თავისებურ ანალოგს. სინთეზირებულია სპიროპირანი 75. იგი შეიცავს ორ განსხვავებულ სპიროციკლურ ცენტრს და შესაბამისად, მოლეკულაში ორ სხვადასხვა ჰეტარენულ ფრაგმენტს [20] (სქემა 22):

სქემა 22



თსუ ორგანული ქიმიის მიმართულებაზე სინთეზირებულ იქნა ახალი ბის-სპიროპირანული სისტემები იზომერული ჰექსამეტილდიჰიდროინდოლოიდოლებსა და ჩანაცვლებული სალიცილის ალდეჰიდების საფუძველზე, რის შესახებაც მოხსენებულ იყო საერთაშორისო კონფერენციაზე [21].

იზომერული დიჰიდროინდოლოიდოლების 76, 77 საფუძველზე მიღებულია სპიროპირანის ბირთვის შემცველი ფოტოქრომული სისტემები 80, 81. სინთეზირებულია ფიშერის ფუძეების 78, 79 კონდენსაციით სალიცილის ალდეჰიდთან შემდეგი სქემებით [22]:



1.14 სპიროპირანების გამოყენება

სპიროპირანების, სპიროოქსაზინებისა და 2[H]ქრომენების ბაზაზე მიღებული ფოტოქრომული ნაერთები წარმოადგენენ პერსპექტიულ უვერცხლო შექმენობიარე მასალებს ინფორმაციის ოპტიური ჩაწერისათვის, ფოტოგადამრთველების დასამზადებლად, შექვილტრებად, მინიატურული ჰიბრიდული მრავალფუნქციური მასალების დასამზადებლად.

გამოყენება ჰპოვეს ტრადიციულმა ინდოლინურმა და სხვა რიგის სპიროპირანებმა აზოშემცველი ჰეტეროციკლების ბაზაზე, აგრეთვე ინდოლინოსპიროპირანებმა, რომელთათვისაც დამახასიათებელია ფოტოინდუცირებული ფორმის შთანთქმის ზოლის გადანაცვლება ელექტრონული სპექტრის ინფრაწითელ (იწ) უბანში. შექვირების დასამზადებლად იყენებენ პოლიეთერულ ფირებს. დიდი

გამოყენება ჰპოვეს ქაღალდზე დატანილმა სპიროშემცველმა პოლიმერულმა ფირფიტებმა. ფოტოქრომული ღინზების დასამზადებლად გამოყენებულ იქნა სინთეტიკური ფირები გარდატეხის მაღალი მაჩვენებლით. სპიროპირანებმა გამოყენება ჰპოვეს კოსმეტიკაშიც [88].

თანამედროვე ფოტოქრომული მასალების შექმნა ითვალისწინებს ახალი ტიპის სპიროპირანების შერწყმას მოდიფიცირებულ მატარებლებთან; კერძოდ ლენგმიურ-ბლოდჟეტის ფირები შეიცავენ სპიროპირანებს ფოტორეცეპტორების სახით, აგრეთვე როდოფსინს, ფოტოსიგნალის ინტენსიურობის გასაუმჯობესებლად [23].

სპიროპირანების საფუძველზე მიღებული ფოტოქრომული მასალები, რომლებიც მგძნობიარენი არიან ულტრაიისფერი (უი) გამოსხივების მიმართ, გამოიყენება დეტექტორებად, მხედველობის ორგანოების დასაცავად, ფოტოქრომული, მათ შორის ოფთალმოგიური ღინზების დასამზადებლად.

სპიროპირანების ბაზაზე მიღებული მასალების გამოყენებას სხვადასხვა ხელსაწყოებში, მათ შორის თხელ ფირებზე, ოპტიკური ინფორმაციის ჩასაწერად, დაემატა ინფრაწითელი გამოსხივებისადმი მგრძობიარე ახალი საშუალებები [88].

ოპტიკური ინფორმაციის ფიქსაციისა და მისი შენახვის ვადის გაზრდის მიზნით გამოიყენება ფხენილის და ფირის მასალები, რომლებიც მიიღებიან სპიროპირანების იონშემცველი კომპლექსებისა და სპიროპირანული თანაპოლიმერებისაგან.

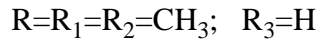
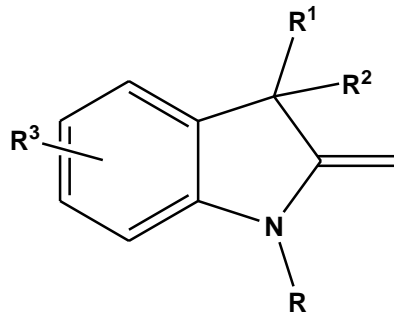
სპიროპირანები გამოიყენებიან ბიოპოლიმერული ნანოსტრუქტურის მქონე ფოტოფირების მისაღებად, აგრეთვე ფოტოქრომულ და ელექტროოპტიკურ ხელსაწყოებში [24] ფოტოგადამრთველებში და მულტიფუნქციონალურ ხელოვნურ რეცეპტორებში. პერსპექტიულია ფოტოქრომული სპიროპირანების გამოყენება სხვადასხვა ტიპის ოპტიკური მეხსიერების შესაქმნელად ქვანტურ კომპიუტერებში [25].

1.2 2-მეთილენინდოლინური ფუძეები

2-მეთილენინდოლინური ფუძეები წარმოადგენენ მნიშვნელოვან შუალედურ პროდუქტებს მრავალი ორგანული ნაერთის სინთეზისათვის. მათგან მიიღება მრავალრიცხოვანი საღებრები, რომლებიც გამოიყენებიან სინთეზური ბოჭკოს, ტყავის, ბამბის შესაღებად [27], ასევე სენსიბილიზატორებად შუქმგრძობიარე მასალებში, თხევადკრისტალურ და ნახევრადგამტარულ ლაზერებში. დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს 2-მეთილენინდოლინებიდან სინთეზირებულ ფოტოდათერმოქრომულ მასალებს, რომლებმაც გამოიყენება ჰპოვეს ფოტოგრაფიაში შუქფილტრების, ასლგადამღები მასალების დასამზადებლად, ინფორმაციის ჩაწერისა და შენახვისათვის. ინფორმაციის ჩასაწერად გამოიყენება მეთილენინდოლინური ფუძეების აზოშეუღლების რეაქციებიც.

2-მეთილენინდოლინური ფუძეების ნაწარმებიდან ცნობილია ნაერთები, რომელთაც აღმოაჩნდათ სიმსივნის საწინააღმდეგო აქტიურობა.

2-მეთილენინდოლინების უმარტივესი წარმომადგენელია ფიშერის ფუძე:



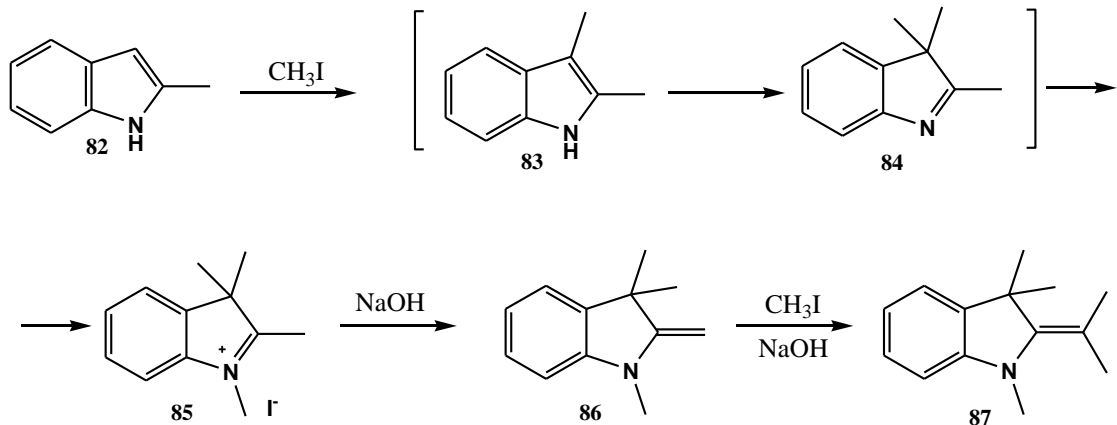
არსებობს 2-მეთილენინდოლინური ფუძეებისა და მათი მეოთხეული მარილების სინთეზის რამდენიმე მეთოდი:

1. ინდოლისა და ჩანაცვლებული ინდოლების ალკილირების რეაქციები;
2. ნაჯერი რიგის კეტონების არილჰიდრაზონების ციკლიზაცია;
3. α -ჰალოგენ და α -ჰიდროქსიკეტონების ურთიერთქმედება ანილინთან.

1.2.1 ინდოლისა და ჩანაცვლებული ინდოლების ალკილირების რეაქციები

მეთილენინდოლინური ფუძეების მიღება ხდება ინდოლებისა და ჩანაცვლებული ინდოლების გაცხელებით ჰალოგენალკილებთან მაღალი წნევის პირობებში (სქემა 24):

სქემა 24



ფიშერის ფუძე **86** მიიღება 2-მეთილინდოლის (**82**) მეთილირებით ურთიერთქმედებით მეთანოლის არეში 80%-იანი გამოსავლიანობით. რეაქცია მიმდინარეობს მირჩილულ ამპულაებში ან ავტოკლავში 100°C ტემპერატურაზე [28]. რეაქციის დროს ხდება შუალედური პროდუქტების წარმოქმნა: 2,3,3-დიმეთილინდოლის (**83**); 2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის (**84**) და 2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდმეთილატის (**85**). ეს უკანასკნელი სარეაქციო არიდან გამოიყოფა კრისტალების სახით, რომელსაც ფილტრავენ და ამუშავებენ 10%-იანი ტუტის ხსნარით, რის შედეგად მიიღება ფიშერის ფუძე **86**.

ფიშერის ფუძის ანალოგები მიიღება ინდოლის მოლეკულაში მეთილის რადიკალების სხვა ალკილებით შეცვლისას, ან ბენზოლურ ფრაგმენტში სხვადასხვა ჩამნაცვლებლების შეყვანით. ამ მეთოდით, 2-მეთილ-3-ეთილინდოლის, 5-აცეტილინდოლის, 5-ტრიფთორმეთილ-2,3-დიმეთილინდოლისა და მეთილიოდიდისაგან სინთეზირებულია 1,3-დიმეთილ-3-ეთილ-2-მეთილენინდოლინი, 5-აცეტილ-და 5-ტრიფთორმეთილ-1,2,3,3-ტეტრამეთილინდოლინის იოდიდები [29-30].

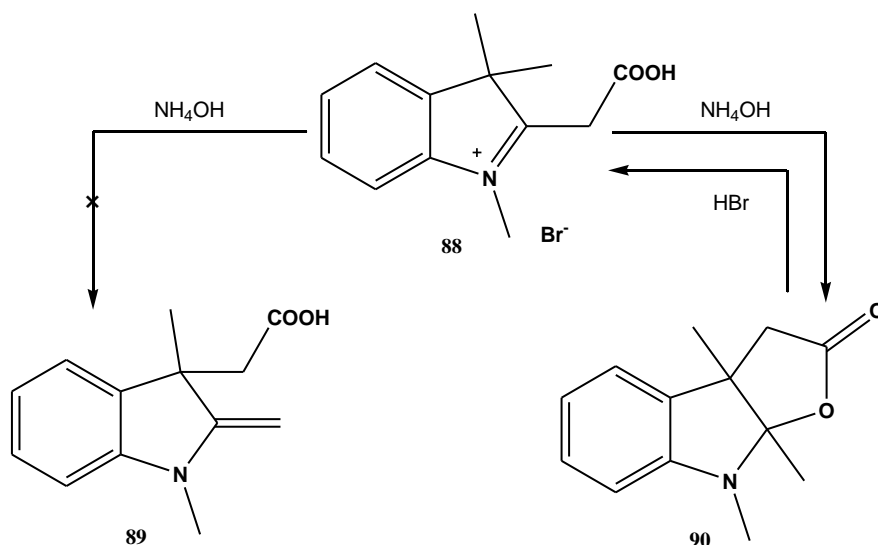
ინდოლების მეთილიოდიდით ალკილირებისას ატმოსფერული წნევის პირობებში ნატრიუმის აცეტატის თანაობისას რეაქცია ჩერდება 2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის წარმოქმნის სტადიაზე. მითითებულ პირობებში 7-ნიტრო-2,3-დიმეთილინდოლის ალკილირებით მიიღება 7-ნიტრო-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინი [31]. მაგრამ 40°C ტემპერატურაზე წყლიანი ტუტით დამუშავებისას ფიშერის ფუძე მთლიანად გარდაიქმნება 1,3,3-ტრიმეთილ-2-იზოპროპილილენინდოლად (87).

2-ფენილინდოლის ალკილირების რეაქცია მეთილიოდიდთან იძლევა 1,2,3-ტრიმეთილ-3-ფენილინდოლენინის იოდიდს [32]. ამ პროცესის დროს ხდება ფენილის ჯგუფის მიგრაცია ინდოლის რგოლის მეორე მდგომარეობიდან მესამე მდგომარეობაში (პლანშეს გადაჯგუფება). ანალოგიური გარდაქმნა დაფიქსირებულ იქნა 1,3,3-ტრიმეთილ-2-ფენილინდოლენინის იოდატის გაცხელებით 120-180°C -ზე [33].

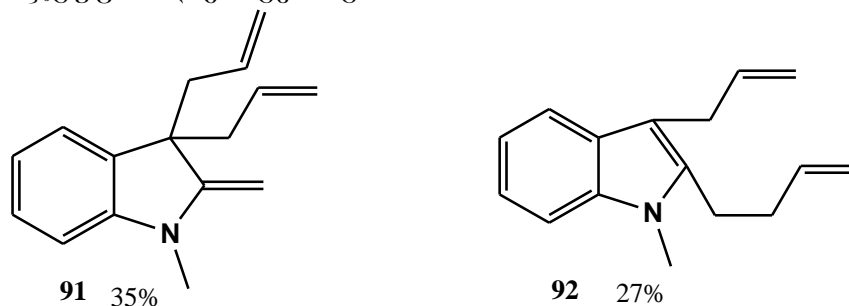
ინდოლის ალკილირების რეაქციის დროს მეთილიოდიდის ნაცვლად გამოიყენება სხვა ჰალოგენალკილებიც, მაგ: ეთილიოდიდი [28]. აღსანიშნავია, რომ ეს უკანასკნელი უფრო ძნელად შედის რეაქციაში 2-ალკილ- და 1,2-დიალკილინდოლებთან, ვიდრე მეთილიოდიდი. თუ 2-მეთილინდოლს და ეთილიოდიდს ეთანოლის არეში გავაცხელებთ მირჩილულ ამპულაში, მაშინ 1,3,3-ტრიმეთილ-2-მეთილენინდოლინი მიიღება დაბალი გამოსავლიანობით 40% [28]. ერიქსონისა და კიმის მიერ [34] აღწერილია 1,2,3-ტრიმეთილინდოლინის ალკილირების რეაქცია ქლორ-აცეტონიტრილით და ბრომაცეტოფენონით.

ინდოლის რგოლში ბის(ალკოქსიკარბონილ)მეთილის ჯგუფის შეყვანა 1,2,3-ტრიმეთილინდოლის ჰალოგენმალონატებთან ურთიერთქმედებით ვერ მოხერხდა [32], მაგრამ 1,2,3-ტრიმეთილინდოლის ბრომმარმეფასთან გაცხელებით მიიღება მეოთხეული მარილი 88 (სქემა 25). სარეაქციო არის ტუტით დამუშავებისას მოსალოდნელი ფიშერის ფუძის 89 წარმოქმნის ნაცვლად აღინიშნება ლაქტონის 90 წარმოქმნა, რომელიც ბრომწყალბადის მოქმედებით კვლავ გარდაიქმნება მეოთხეულ მარილად 88 [34].

სქემა 25



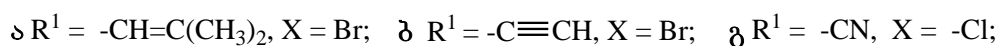
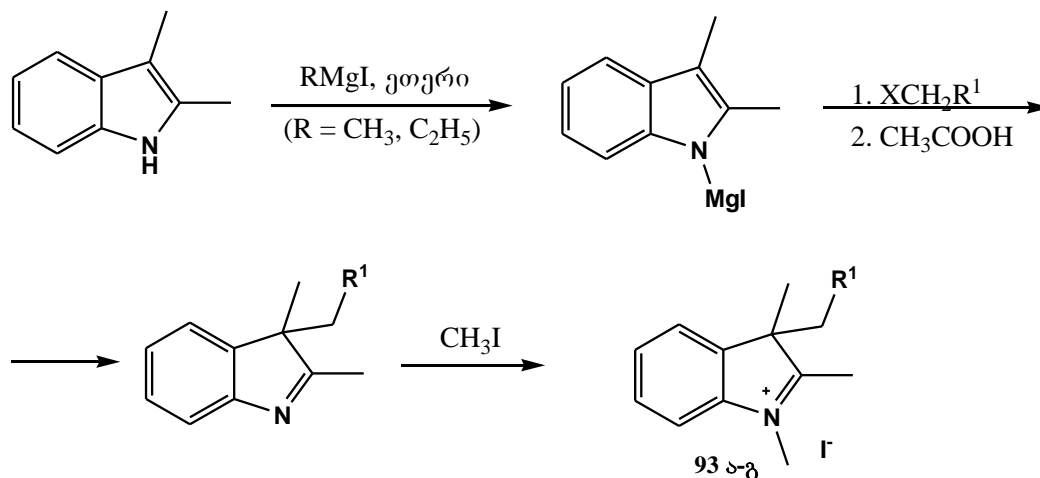
1,2-დიმეთილინდოლის ბრომიან ალილთან ურთიერთქმედებისას აღინიშნება თანამდე რეაქციაც. 2-მეთილენინდოლის (91) წარმოქმნასთან ერთად აღინიშნება ჩანაცვლებული ინდოლის 92 წარმოქმნაც [35], როგორც ჩანს, ენამინის 91 მეთილენური ჯგუფის C-ალკილირებისა და ამ ნაერთის მესამე მდგომარეობიდან ერთი ალილის ჯგუფის დაკარგვის გამო:



თანამდე რეაქცია არ აღინიშნება 2,3-დიმეთილინდოლის ურთიერთქმედებით ალილ- ან პროპილბრომიდთან. ამ შემთხვევაში 61-63% გამოსავლიანობით მიიღება 2,3-დიმეთილ-3-ალილ- და 2,3-დიმეთილ-3-პროპილინდოლენინი [35].

2-მეთილენინდოლების მიღება ხელსაყრელია ინდოლის N-მაგნიუმიოლის ურთიერთქმედებით ალილჰალოგენებთან და მათი შემდგომი მეთილირებით, შუალედური 2,3-დიმეთილ-3-ალკილინდოლენინების წარმოქმნით (სქემა 26):

სქემა 26



რეაქცია მიმდინარეობს შედარებით რბილ პირობებში: ატმოსფერული წნევისა და დაბალი ტემპერატურის დროს. ამ გზით 2,3-დიმეთილინდოლილ-N-მაგნიუმიოლიდიდან და შესაბამისი ჰალოგენალკილებიდან მიიღება ნაერთები 93ა-გ [34-36].

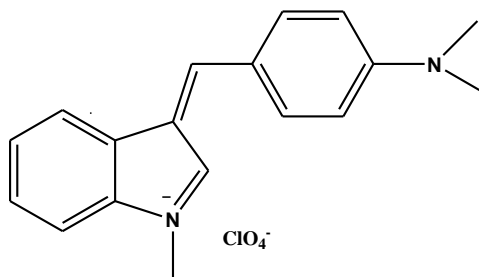
აღსანიშნავია, რომ 2-მეთილენინდოლის ფუძის მიღება ასევე შეიძლება ინდოლების დიჰალოგენკარბენით ალკილირებისას. ასეთი რეაქციის მაგალითად შეიძლება განვიხილოთ 1,2,3-ტრიმეთილინდოლის ურთიერთქმედება დიქლორკარბენტანს, რის შედეგადაც მიიღება 1,3-დიმეთილ-3-დიქლორმეთილ-2-მეთილენინდოლინი. დიქლორკარბენის წარმოქმნა ხდება ქლოროფორმზე ნატრიუმის ეთილატის მოქმედებით, ან ნატრიუმის ტრიქლორაცეტატის თერმული დეკარბოქ-

სილირებით. 1,2,3-ტრიმეთილინდოლის ურთიერთქმედებით დიქლორფთორმეთანთან მწვავე ნატრიუმის ჰიდროქსიდისა და ბენზილტრიეთილამონიუმის ქლორიდის თანაობისას მიიღება 1,3-დიმეთილ-3-ქლორფთორმეთილ-2-მეთილინდოლინი [37] 2,3-დიმეთილინდოლისა და დიქლორ-ქლორფთორკარბენების, როგორც გამოსავალი ნივთიერებების გამოყენების შემთხვევაში მიიღება შესაბამისი ინდოლინები.

2-მეთილინდოლის მეთანოლსა და მარილმჟავასთან ერთად ავტოკლაჟში გაცხელებისას და სარეაქციო არის შემდგომი გატუტიანებით მიიღება ფიშერის ფუძე მაღალი გამოსავლიანობით 75%, ხოლო მეთილის სპირტის ეთილის სპირტით შეცვლისას მიიღება 1,3,3-ტრიეთილ-2-მეთილენინდოლენინი. ინდოლის ალკილირებას დიმეთილსულფატით ან დიეთილსულფატით აწარმოებენ ქლორბენზოლის თანაობისას ან დიალკილსულფატით თუთიის ოქსიდის, კალციუმის კარბონატის და თუთიის თანაობისას. ამ მეთოდით 2,3-დიმეთილინდოლისა და 2-მეთილინდოლის დიმეთილსულფატით დამუშავებისას თუთიის ოქსიდის თანაობისას გამოყოფილ იქნა 1,2,3,3-ტეტრამეთილინდოლენინის მეთოსულფატი 90%-იანი გამოსავლიანობით.

სამეცნიერო ნაშრომებში აღწერილია 2-მეთილინდოლისა და 2,3-დიმეთილინდოლის ალკილირების რეაქციები ბენზოლსულფომჟავასა და პარატოლუოლსულფომჟავას მეთილის ეთერებით, რომლის დროსაც ფიშერის ფუძის გამოსავლიანობა მერყეობს 85-86%-ის ფარგლებში. საუკეთესო შედეგი იქნა მიღწეული ბენზოსულფომჟავას მეთილის ეთერის გამოყენების დროს. დიმეთილსულფატი წარმოადგენს ერთ-ერთ საუკეთესო რეაგენტს ალკილირების რეაქციის დროს, რომლის გამოყენებითაც 2,3-დიმეთილინდოლისაგან მიღებულ იქნა ფიშერის ფუძე 83%-ის გამოსავლიანობით.

2,3-მეთილინდოლის ალკილირებისას 3-დიმეთილამინობენზალდეჰიდით, მარილმჟავას თანაობისას, პირველ სტადიაზე წარმოიქმნება მეოთხეული მარილი 94, რომელიც ამიაკით დამუშავების შემდეგ მეთანოლში გარდაიქმნება შესაბამის 2-მეთილინდოლინად:



94

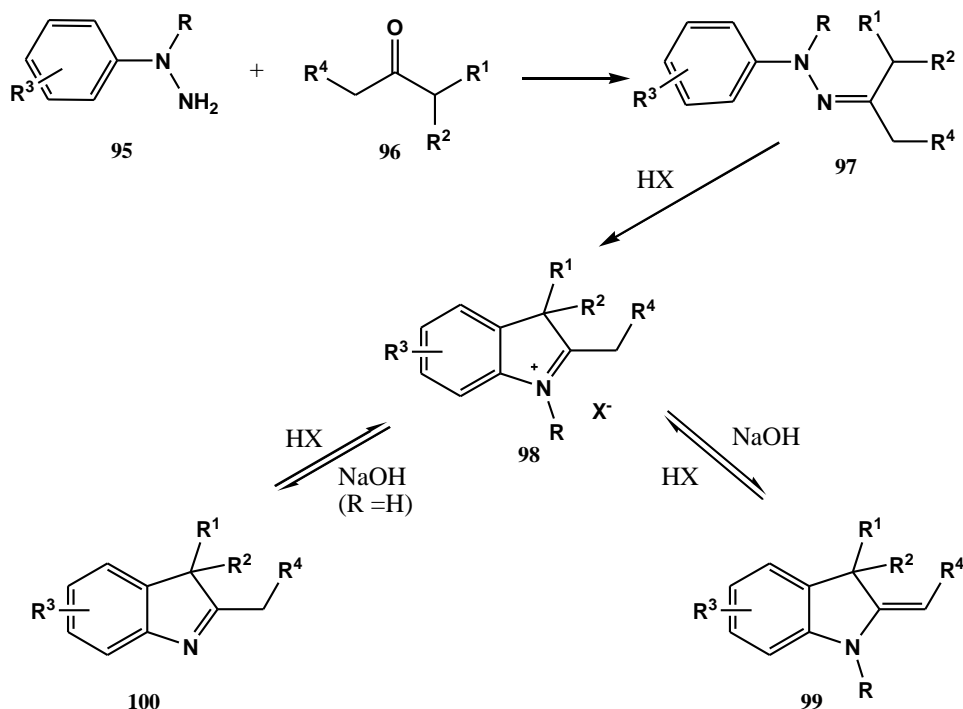
1.2.2 ნაჯერი რიგის კეტონების არილჰიდრაზონების ციკლიზაცია

უფრო ხშირად მეთილენინდოლინური ფუძეები მიიღება არომატული ჰიდრაზონების 97 ციკლიზაციის შედეგად (სქემა 27) მჟავა კატალიზატორების – განზავებული გოგირდმჟავას, კონც. მარილმჟავას [38], ყინულოვანი ძმარმჟავას [39-41], თუთიის ქლორიდის და სხვათა თანაობისას. ჰიდრაზონების 97 ციკლიზაცია შესაძლებელია აგრეთვე კატალიზატორის გარეშე – მაღალი ტემპერატურის პირობებში (~200-210°C).

თუ ჰიდრაზონი 97 შეიცავს წყალბადის გარდა სხვა R-ჩამნაცვლებელს, მისი ციკლიზაციისას წარმოიქმნება მეოთხეული მარილი 98, რომელიც ტუტით დამუ-

შავების შემდეგ გადადის მეთილენინდოლინურ ფუძეში **99**. ასე მაგ. მეთილიზოპროპილკეტონის ურთიერთქმედებით თუთიის ქლორიდთან აბსოლუტურ სპირტში, მიიღება ნაერთი **99** ($R^1=C_6H_5$, $R^2=R=CH_3$) [42].

სქემა 27

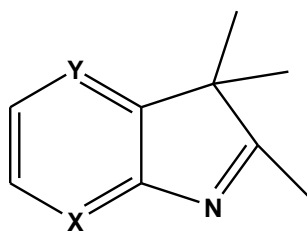


ანალოგიურად შესაბამისი ჰიდრაზონებიდან **97** მიიღება ფუძეები **99** ($R=R^2=CH_3$, $R^1=3-H_3COC_6H_4$, $R^3=R^4=H$ [53]; $R=n-CH_3C_6H_4$, $R^1+R^2=(-CH_2)_5$, $R^3=5-CH_3$, $R^4=H$ [54]).

ფიშერის ფუძეების სინთეზი უშუალოდ ჰიდრაზინიდან **95**, რომელიც წყალბადის ნაცვლად R-ჩამნაცვლებლის შემცველია და კეტონიდან **96**, მიმდინარეობს ჰიდრაზინისა და კეტონის გახურებით ძმარმუჟავაში, ან ძმარმუჟავასა და კეტონის გახურებით დიმეთილფორმამიდში. ამ გზით მიიღება ნაერთი **99**, 42-50% გამოსავლიანობით ($R=C_6H_5$, $R^1=R^2=CH_3$, $R^3=R^4=H$).

ჰიდრაზონების **97** ციკლიზაციისას, რომლებიც შეიცავენ ჩამნაცვლებლებს არომატული ბირთვი მეტა-მდგომარეობაში, შეიძლება წარმოიქმნას როგორც 4-, ასევე 6-ჩანაცვლებული ინდოლენინები. მაგალითად, მეთილიზოპროპილკეტონის მეტა-ტრიფთორმეთილჰიდრაზონის ძმარმუჟავით და სამფთორიანი ბორის ეთერით დამუშავების შემდეგ მიიღება იზომერული 4- და 6-ტრიფთორმეთილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინების ნარევი (44% და 56%, შესაბამისად) [30]. ამავე დროს, მეტანიტროჩანაცვლებული მეთილიზოპროპილკეტონის ჰიდრაზონისაგან სინთეზირებულია მხოლოდ 4-ნიტრო-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინი და მეტა-იზოპროპილკეტონის 3-მეთოქსიჩანაცვლებული ჰიდრაზონისაგან მიიღება 6-მეთოქსი-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინი.

ნაჯერი რიგის კეტონები α და β -ნაფთილჰიდრაზონების მუჟავების მოქმედებით განიცდიან ციკლიზაციას ბენზინდოლენინების წარმოქმნით [43]. 2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინების შესაბამისი ჰეტეროციკლური ანალოგები მიიღება შესაბამისი ჰიდრაზონებისაგან. მეთილიზოპროპილკეტონის 2-პირიდილჰიდრაზონის გახურებით თუთიის ქლორიდთან მიიღება 2,3,3-ტრიმეთილ-7-აზა-ინდოლენინი (**102 ა**) [44]. ანალოგიურად, შესაბამისი ჰიდრაზონიდან მიიღება 2,3,3-ტრიმეთილ-4-აზა-ინდოლენინი (**102 ბ**) [45].

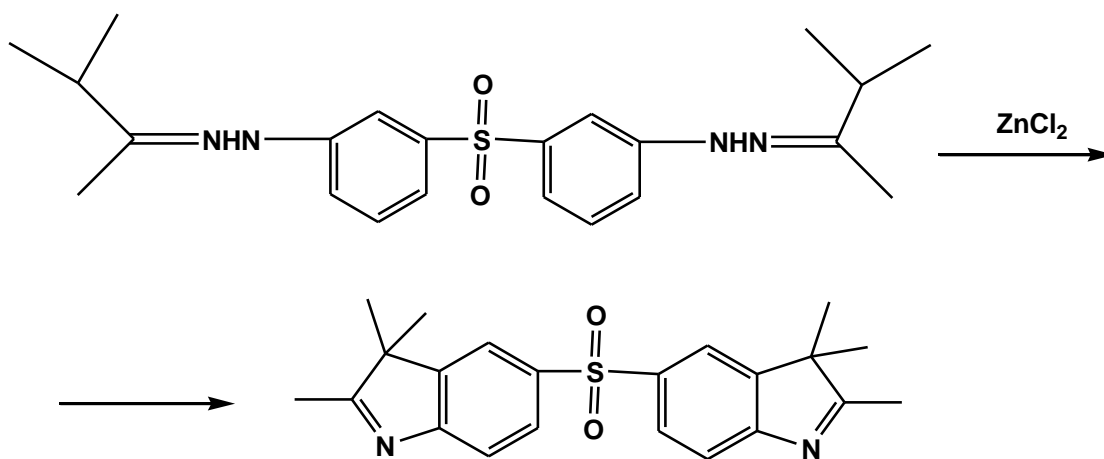


ა) X = N, Y = CH;
 ბ) Y = CH; Y = N

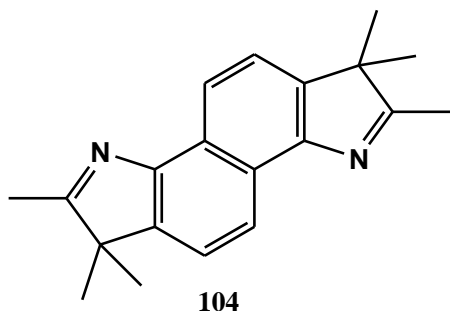
102-ა,ბ

ბისჰიდრაზონების ციკლიზაციას მივყავართ ბისინდოლენინებამდე. ამ მეთოდით სინთეზირებულია ბის(2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინ-5-ილ)სულფონი (103) (სქემა 28), აგრეთვე ნაერთები 104, 105 [46-47]:

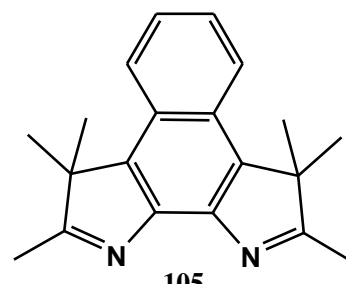
სქემა 28



103



104



105

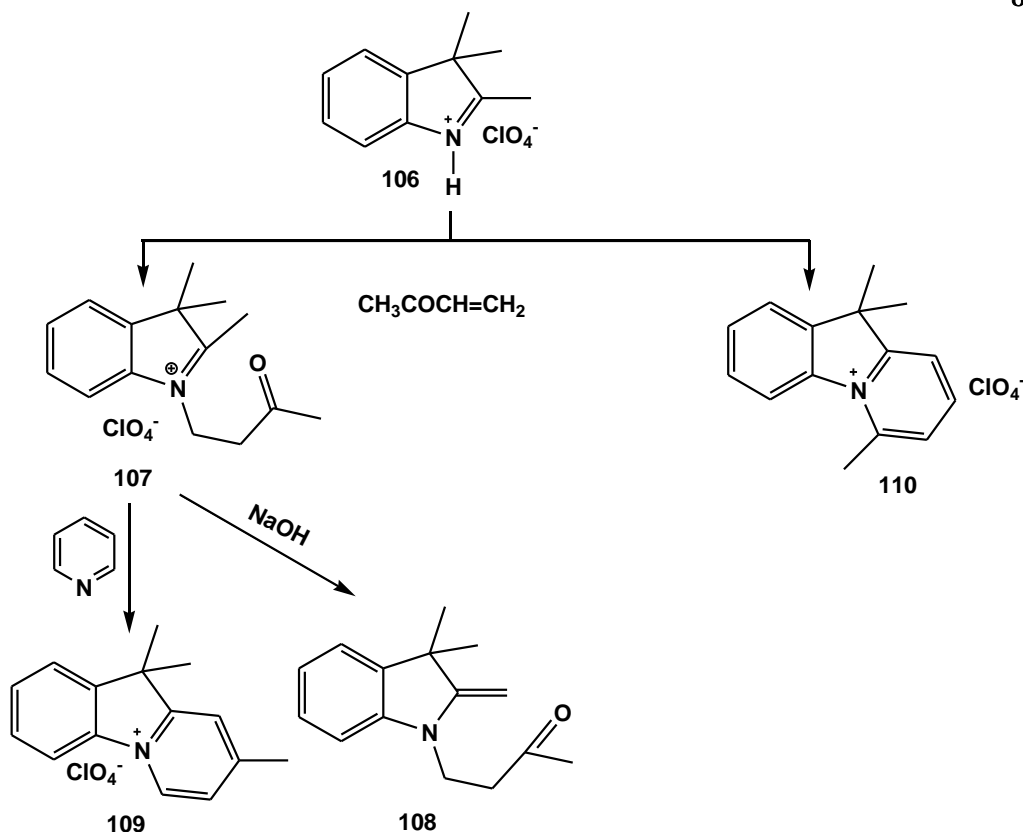
ინდოლენინები 100 შეიძლება მიღებულ იქნას ჰიდრაზინების 95 (R=H) ურთიერთქმედებით კეტონებთან 96 ჰიდრაზონების გამოყოფის სტადიის გარეშე 97 (სქემა 27). ამ რეაქციის მაგალითად გამოდგება 2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის სინთეზი ფენილჰიდრაზინის ურთიერთქმედებით მეთილიზოპროპილკეტონთან კონც. გოგირდმუავას თანაობისას. ინდოლენინები იოდ-, ბრომ- და ქლორ-ალკილების მეშვეობით გადადიან მეთილინდოლენური ფუძეების მეოთხეულ მარტილში. 1,2,3,3-ტეტრამეთილინდოლენინი მიიღება 74% გამოსავლიანობით, 2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის მეთილირდით დამუშავების შედეგად.

ინდოლენინების 100 ურთიერთქმედება ალკილჰალოგენიდებთან მიმდინარეობს ორგანულ გამხსნელებში (ეთანოლი, ტოლუოლი, ქლოროფორმი [48] და

სხვ.) გაცხელებით ან მაალკილირებელი აგენტის ჭარბად აღებისას [30, 49]. როგორც წესი, რეაქცია მიმდინარეობს ატმოსფერული წნევის პირობებში, მაგრამ ზოგჯერ რეაქციას ატარებენ მირჩილულ ამპულაში ან ავტოკლავში. მეოთხეული მარილი **98** გადაჰყავთ 2-მეთილინდოლინებში **99** კალიუმის ან ნატრიუმის ტუტით [38], სოდით [39], ტრიეთილამინებით ან სხვა ფუძეებით დამუშავებით.

ინდოლენინებისა და მათი მარილების ალკილირებისათვის გამოიყენება დიმეთილსულფატი [46-49], დიეთილსულფატი, ბენზოსულფომუჟავას ეთერები [50], პ-ტოლუოლსულფომუჟავები [51], აგრეთვე კარბონილური ჯგუფის შემცველი ელექტროფილური ოლეფინები.

სქემა 29



2,3,3-ტრიმეთილ-3H-ინდოლენინის პერქლორატის **106** გაცხელებით ორთქლის აბაზანაზე მეთილვინილკეტონთან, ან მითითებული რეაგენტების ურთიერთქმედებით ოთახის ტემპერატურაზე აცეტონიტრილში, იღებენ მეოთხეულ მარილს **107**. ეს უკანასკნელი NaOH-ით დამუშავების შედეგად გადადის მეთილენინდოლინში **108**. ხოლო პირიდინში გაცხელებით წარმოქმნის ნაერთ **109** [43]. მეოთხეული მარილის **106** ურთიერთქმედებით მეთილვინილკეტონთან ოთახის ტემპერატურაზე დიმეთილაცეტამიდში, მიიღება ნაერთი **110** (სქემა 29).

2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის **111** დიეთოქსიკარბონილციკლოპროპენდიბენზოფურანით დამუშავების შედეგად მიიღება 2-მეთილენინდოლინი **113** (სქემა 30). რეაქცია მიმდინარეობს ცვიტერ-იონის წარმოქმნით **112** [52].



ნაშრომში [53] განხილულია 2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის 111 გადასვლა ფიშერის ფუძეში **86**, **111**-ის სულფონატი და ცეზიუმის ფთორიდით თანდათანობითი დამუშავების შედეგად. სავარაუდოდ, რეაქცია მიმდინარეობს შუალედური პროდუქტის **114** წარმოქმნით.

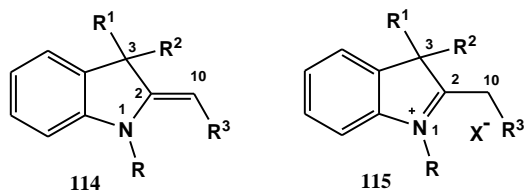
1.2.3. ფიშერის ფუძის აღნაგობა და მისი სპექტრული მონაცემები

ფიშერის ფუძეს **86**, რომელიც მიღებული იყო 2-მეთილინდოლის მეთილიოლიდით დამუშავების შედეგად (სქემა 24) [28], თავდაპირველად შეცდომით მიაწერეს დიმეთილდიჰიდროქინოლინის სტრუქტურა. მოგვიანებით შესაძლებელი გახდა დაედგინათ, რომ მიღებული პროდუქტი იყო არა ქინოლილინი, არამედ 1,3,3-ტრიმეთილ-2-მეთილენინდოლი [54]. ამჟამად ფიშერის ფუძისა და მისი ანალოგების აღნაგობა დადასტურებულია სპექტრული გამოკვლევებით.

2-მეთილენინდოლინების ^1H -ბმრ სპექტრებში ($\text{R}^3=\text{H}$) მეთილენის ჯგუფის პროტონები გვხვდება სინგლეტის სახით ჩვეულებრივ 3,3-4,2 მნ უბანში, რაც მიუთითებს მათ ექვივალენტურობაზე.

ფიშერის ფუძის **86** აღნიშნული პროტონები დეიტეროქლოროფორმში იძლევიან სინგლეტს 3,85 მნ.

114 ა-ბ ნაერთების ეგზოციკლური ორმაგი ბმის პროტონები არიან არაექვივალენტურები და სპექტრზე შეინიშნება ორი დუბლეტური სიგნალი სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტით $J \sim 2,3-2,5$ ჰც. ^1H -ბმრ სპექტრული მეთოდებით დადგინდა, რომ მეთილენის ჯგუფით ჩანაცვლებული ენამინები **114** გ, დ წარმოადგენს (E)- და (Z) იზომერების ნარევს თანაფარდობით 10:1 (**114**გ) ნაერთისათვის ან 4:1 (**114** გ ნაერთისათვის) [56].



- ა $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_5$, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$;
 ბ $R = R^1 = \text{COCF}_3$, $R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$
 გ $R = R^1 = R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R^3 = \text{H}$
 დ $R = R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{Br}$

საგარაუდოდ, E ფორმის წარმოქმნა აიხსნება მისი თერმოდინამიკური მდგრადობით, რაც განპირობებულია R^3 ჩამნაცვლებლის მოხვედრით ჰემ-მეთილური ჯგუფების სივრცეში. 1,3,3-ტრიმეთილ-2-მეთილენინდოლინისა და მისი ჩამნაცვლებლების სპექტრებში მეთილენური ფრაგმენტის პროტონების სიგნალების ახლოს არის N-მეთილისა და ექვივალენტური C-მეთილის ჯგუფების სიგნალები. (შესაბამისად, 2,5-3,2 და 1,2-1,4 მნ-ზე)..

ინდოლინის მეოთხეული მარილების 115 ($X = \text{Br}$) ^1H -ბმრ სპექტრებში N-CH ჯგუფის სიგნალი გადაწეულია უფრო სუსტ ველში ჩაუნაცვლებელი ფიშერის ფუძის შესაბამის სიგნალთან შედარებით და მქდავდება სინგლეტის სახით 3,6-4,8 მნ უბანში [34, 40]. ეს აიხსნება აზოტის ატომზე დადებითი მუხტის ნაწილობრივი ლოკალიზაციით. მეოთხეულ მარილში 115 ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$) ექვივალენტური ჰემ-მეთილური ჯგუფები იძლევა სინგლეტს 1,2-1,8 მნ უბანში, ხოლო 2-მეთილის ჯგუფის პროტონები აღინიშნება 1,7-3,2 მნ უბანში [34].

2-მეთილენინდოლინების 114 ($R = R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$) ^{13}C სპექტრები ხასიათდება ნახშირბადატომების სიგნალებით შესაბამისად 73-79, 161-163 და 43-44 მნ უბანში. CH_3 და ჰემ-მეთილის ჯგუფების სიგნალები ნაპოვნია 28-29 და 29-30 მნ უბანში [51].

მეოთხეული მარილების 115 ($R = R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$) ნახშირბადატომი C(10) გვაძლევს სიგნალს 14-17 მნ უბანში. ხოლო N-მეთილის ჯგუფი, C(30) ატომი და ჰემ-მეთილური ჯგუფები შეინიშნება ~ 34, 54-65 და ~ 22 მნ უბანში.

2-მეთილენინდოლინური ფუძის 114 იწ სპექტრში აღინიშნება ევზოციკლური ორმაგი ბმის შთანთქმის ზოლი 1635-1655 სმ^{-1} უბანში [37]. ხოლო მეოთხეულ მარილებში $\text{C}=\text{N}^+$ ბმის შთანთქმა აღინიშნება 1610-1635 სმ^{-1} , რომელიც ხშირ შემთხვევაში იხლიჩება შთანთქმის რამდენიმე ზოლად.

2-მეთილენინდოლინების უი სპექტრებში (ფენოლი, წყალი) შთანთქმის მაქსიმუმი აღინიშნება 280-283 ნმ [34, 44, 50]. ხოლო მეოთხეული მარილების სპექტრებში (ეთანოლში, წყალში) ეს მაქსიმუმი გადაწეულია 272-278 ნმ უბანში.

1.2.4 2-მეთილენინდოლინური ფუძეების ქიმიური თვისებები

2-მეთილენინდოლინები მიეკუთვნებიან ენამინების კლასს. ამ ნაერთების რეაქციისნარიანობა განპირობებულია π -ელექტრონული სისტემის პოლარიზაციით და მეთილენის ჯგუფის ნახშირბადის ატომის უარყოფითი მუხტის ნაწილობრივი ლოკალიზაციით. ამის გამო 2-მეთილენინდოლინები მეთილენის ჯგუფის საშუალებით შედიან რეაქციაში მრავალ ელექტროფილებთან, ხოლო ბენზოლის ბირთვის არსებობა განაპირობებს ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებსაც.

ფიშერის ფუძეები ურთიერთქმედებენ ნუკლეოფილებთანაც ნახშირბადის (2) ატომთან. განიცდიან შიდამოლეკულურ გადაჯგუფებას, დაუანგვასა და აღდგენას.

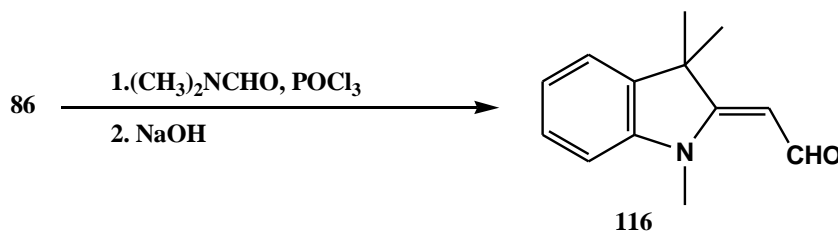
2-მეთილენინდოლებს აქვთ ფუძე თვისებები. 1,3,3-ტრიმეთილ-2-მეთილინდოლინის pH არის 8,0. 2-მეთილენინდოლინების ფუძე თვისებები განპირობებულია წყალხსნარებში ენამინებისა **99** და ამონიუმის მეოთხეულ ფუძეებს **98** შორის არსებული წონასწორობით (იხ. სქემა 27). როგორც ფუძეები, ისინი მოქმედებენ მჟავებთან და წარმოქმნიან ინდოლენინის მარილებს. ლიტერატურიდან [56] ცნობილია 2-მეთილენინდოლინის ტეტრაფთორბორატები ($X = F_3$), სულფატები, პერქლორატები, ქლორიდები და სხვა მეოთხეული მარილები, რომელთა წარმოქმნა ადვილად მიმდინარეობს მაღალი გამოსავლიანობით. ინდოლენინური მარილები **98** გარდაიქმნიებიან ფიშერის ფუძეებად ტუტის, სოდის და ორგანულ ფუძეებთან გაცხელებით ატმოსფერული წნევის პირობებში [57]. ნაერთები **98** მონაწილეობენ ანიონის გაცვლით რეაქციებშიც. ფიშერის ფუძის და მათი წარმოებულების მეთილენური ჯგუფის მაღალი ნუკლეოფილურობა განაპირობებს ალდეჰიდების კარბონილის ჯგუფთან კონდენსაციის რეაქციებს. ამ რეაქციათა საბოლოო შედეგი დამოკიდებულია ალდეჰიდის აღნაგობაზე.

ცნობილია ფიშერის ფუძეთა რეაქციები ნახშირბადის ჰალოგენწარმოებულებთან, უჯერ ნახშირწყალბადებთან, არომატულ ალდეჰიდებთან, კეტონებთან, ქინოლებთან, რთულ ეთერებთან, მჟავათა ამიდებთან, იზოციანატებთან და სხვა ნაერთებთან.

1.2.4.1 რეაქციები მჟავათა ამიდებთან

2-მეთილენინდოლინები მეთილენის ჯგუფის საშუალებით იოლად შედიან ფორმილირების რეაქციებში დიმეთილფორმამიდისა და ფოსფორქლოროქსიდის კომპლექსთან. ამ მეთოდით ფიშერის ფუძიდან **86** მიიღება ფიშერის ალდეჰიდი - *o*-ფორმილ-1,3,3-ტრიმეთილ-2-მეთილენინდოლინი (**116**), სქემა 31), [58] უმნიშვნელოვანესი ნახევარპროდუქტი ციანინური და ჰემიციანინური საღებარების სინთეზისათვის:

სქემა 31

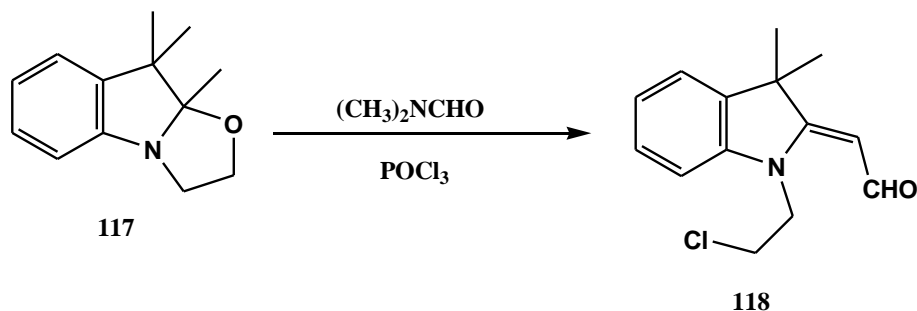


ფიშერის ალდეჰიდი და მისი ჩამნაცვლებლები მიღებულ იქნა აგრეთვე მეთილფორმანილიდის გამოყენებით. ფოსფორის ქლოროქსიდის ნაცვლად შესაძლებელია ფოსგენის, თიონილქლორიდის ან სულფურილქლორიდის გამოყენება. ანალოგიურად მიმდინარეობს მეთილენურ ჯგუფში ჩანაცვლებული ინდოლინური ფუძეების ფორმილირება. მაგ. 1,3,3-ტრიმეთილ-2-მეთილენინდოლ- და 1,3,3-ტრიმეთილ-2-ციანომეთილენინდოლინი [58].

საინტერესოა შრომები [55], სადაც *o*-ფორმილ-1-(β -ქლორეთილ)-3,3-დიმეთილ-2-მეთილენინდოლინი **118** სინთეზირებულია 3*a*,4,4-ტრიმეთილოქსაზოლიდინო[3,2-*a*]ინდოლინზე **117** ვილსმაიერის კომპლექსის მოქმედებით (სქემა 32) რეაქციის მსვლელობისას თავდაპირველად ხდება ოქსაზოლიდინური ბირთვის გახსნა, ხოლო შემდეგ წარმოქმნილი მეთილენური ფუძის ფორმილირება. ამავდროულად

β-ჰიდროქსიეთილის ნაშთში ჰიდროქსილის ჯგუფი ჩაინაცვლება ქლორის ატომით.

სქემა 32



ვილსმაიერის რეაქციაში მეთილენინდოლინური ფუძის ორჯერადი სიჭარბით ადების შემთხვევაში, მიიღება კარბოციანინური საღებარი. ამ უკანასკნელის მიღება შეიძლება მეთილენინდოლინური ფუძისა და ამიდის ექვივალენტური რაოდენობით ადების შემთხვევაშიც და ამიდის სიჭარბის დროსაც, ინდოლენინის მარილების გახურებით დიმეთილფორმამიდისა და ფოსფორის ქლოროქსიდთან ტრიეთილამინის თანაობისას, ან ბის(ტრიმეთილსილილ)ფორმამიდთან უკატალიზატოროდ.

დიდ პრაქტიკულ ინტერესს იწვევს მეთილენინდოლინური ფუძეების რეაქციები N-ეთილ-4-ფენილსულფონილნაფთოლაქტამ-1,8-თან, (1,3,3-ტრიმეთილინდოლინილიდენ-2)აცეტანილიდთან, N-ფორმილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლინთან, რომლებსაც მიყვავართ ციანინური საღებარების წარმოქმნამდე 119 (იხ. ცხრილი 1).

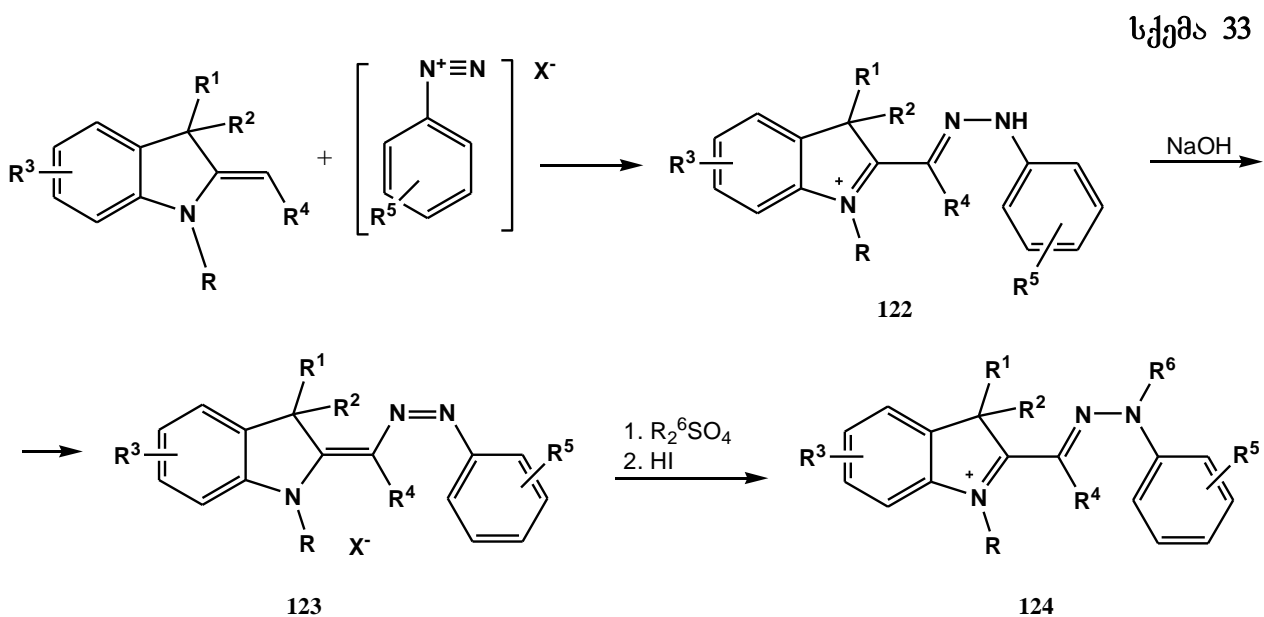
ცხრილი 1

ამიდი	რეაქციის პროდუქტი

მეოცეულო და კარბოციანური საღებარების მისაღებად გამოიყენება 2-მეთილინდოლების მეოთხეული მარილების ურთიერთქმედების რეაქციები ძმარ-მუავას ამიდებთან, რომელსაც თან ახლავს აცეტამიდური ჯგუფის მოხლეჩა. მაგ. 1-ეთილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდი 5-აცეტანილიდომეთილენ-3-ეთილ-როლანინთან გვაძლევს მეოცეულონის 120. ანალოგიურადაა სინთეზირებული ნაერთი 121 (იხ. ცხრილი 1).

1.2.4.2 აზოშეუღლების რეაქციები

2-მეთილენინდოლინები აზოშეუღლებაში შედიან დიაზონიუმის მარილებთან 122 ტიპის ჰიდრაზონების წარმოქმნით. ამ უკანასკნელთა ტუტით დამუშავებით მიიღება აზონაერთები 123, რომლებიც შემდგომი ალკილირებით გადადიან კაციონურ ჰიდრაზონულ საღებრებში 124. ქვემოთ მოყვანილი სქემის მიხედვით, ფიშერის ფუძისა და ქლორიანი ბენზოლდიდიაზონიუმისაგან მიიღება აზონაერთი 123 ($R=R'=R^2=CH_3$, $R^3=R^4=R^5=H$), რომლის ალკილირებით მიიღება 124 ($R=CH_3$, $Y=CH_3SO_4$) (სქემა 33).

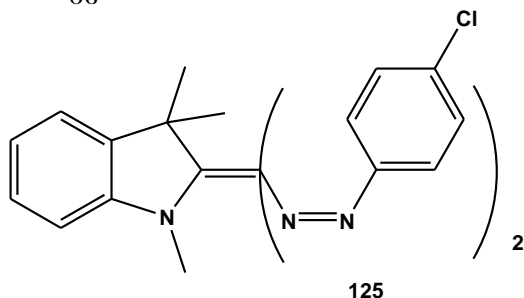


ანალოგიურად მიღებულია საღებრები 1,3,3-ტრიმეთილ-2-ეთილინდოლენინდან და ქლორიანი პ-მეთოქსიბენზოლდიდიაზონიუმიდან, ასევე ფიშერის ფუძიდან და კარბაზოლის რიგის მარილებიდან, დიბენზოთიოფენიდან, დიბენზოთიოფენიდან, დიფენილმეთანის 4,4'-ბისდიაზოწარმოებულებიდან და სხვა ჩანაცვლებული მეთილინდოლენური ფუძეებიდან და დიაზონიუმის სხვადასხვა მარილებიდან. კაციონურმა ჰიდრაზონულმა საღებრებმა გამოყენება ჰპოვეს სინთეზური ქსოვილების, ტყავის, ბამბის, საბეჭდი პასტების და ბურთულებიანი ავტოკალმების დამზადებაში და სხვა მიზნებისათვის.

მეთილინდოლენური ფუძისა და დიაზონიუმის მარილების ურთიერთქმედება მიმდინარეობს 0-5°C განზავებულ ძმარმუავაში ან მარილმუავაში. აზონაერთს 123 გამოყოფენ სარეაქციო ნარევის ნეიტრალიზაციით ნატრიუმის ტუტით ან ნატრი-

უმის აცეტატით. აღკვირებას კი ატარებენ დიმეთილსულფატით ორგანულ გამსხნელებში (დიქლორეთანში, ქლორბენზოლში) ან წყალში მჟავადამჭერ აგენტთა – მაგნიუმის ოქსიდის, ტრიიზოპროპილამინის, მწვავე ნატრიუმის და სოდის თანაობისას. დიმეთილსულფატთან ერთად ზოგჯერ იყენებენ სხვა დიალკილსულფატებს, აგრეთვე ეთილენის ოქსიდს. უკანასკნელ შემთხვევაში აღკვირებას ატარებენ ძმარმჟავაში, კატიონურ საღებარს **124** ($R^6=C_2H_4OH$) გამოყოფენ სარეაქციო არის ნატრიუმის ქლორიდით დამუშავებით.

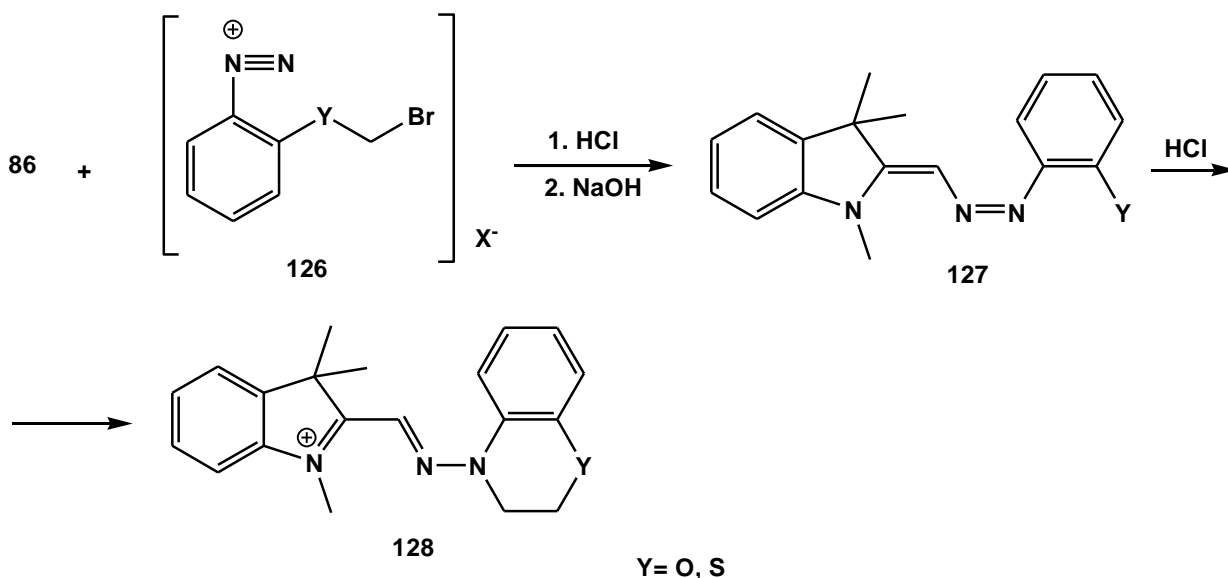
ინდოლენინის მარილთა აზოშეუღლებას, განსხვავებით თავისუფალი ფუძეებისაგან, ატარებენ პირიდინის არეში. აღწერილია ბის-აზონაერთის **125** სინთეზი, რომელიც მიმდინარეობს 2 მოლი პ-ქლორფენილდიაზონიუმის ქლორიდსა და 1 მოლ 1,2,3,3 – ტეტრამეთილინდოლენინის მეთოსულფატს შორის, წყლის, პირიდინისა და აცეტონის ნარევიში.



კატიონური საღებარი **124** მიიღება 3a,4,4-ტრიმეთილოქსაზოლიდინო[3,2-a]ინდოლინის ქლორიან პ-მეთოქსიფენილდიაზონიუმთან ურთიერთქმედებით. როგორც ჩანს, რეაქციის დროს ხდება საწყისი ჰეტეროციკლის ოქსაზოლიდინური ციკლის გახსნა და შუალედური 1-(β-ჰიდროქსიეთილ)-3,3-დიმეთილ-2-მეთილენინდოლინის წარმოქმნა.

საინტერესო შედეგებია მიღებული ფიშერის ფუძის შეერთებით **126** სტრუქტურის მარილებთან:

სქემა 34



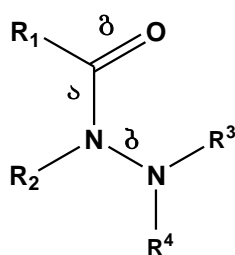
რეაქციის პროდუქტების ნატრიუმის ტუტით დამუშავებით მიიღება **127** ნაერთები. შემდგომი დამუშავებით ხდება ჰეტეროციკლის შეკვრა და კატიონური საღებარების **128** წარმოქმნა (სქემა 34).

მეთილენინდოლინური ფუძეების აზოშეუღლების რეაქციები გამოიყენება ინფორმაციის ჩასაწერად ქაღალდზე დაიტანება კომპოზიცია, რომელიც შეიცავს დიაზონიუმის მარილისა და 2-მეთილ-1,3,3-ტრიალკილინდოლენინის მარილის ნარევს. გახურებით ინდოლენინის მარილი გარდაიქმნება თავისუფალ ფუძედ, რომელიც შეუღლდება დიაზონიუმის მარილთან. ქაღალდზე ჩნდება შეღებილი ანაბეჭდი.

1.3 ჰიდრაზიდები

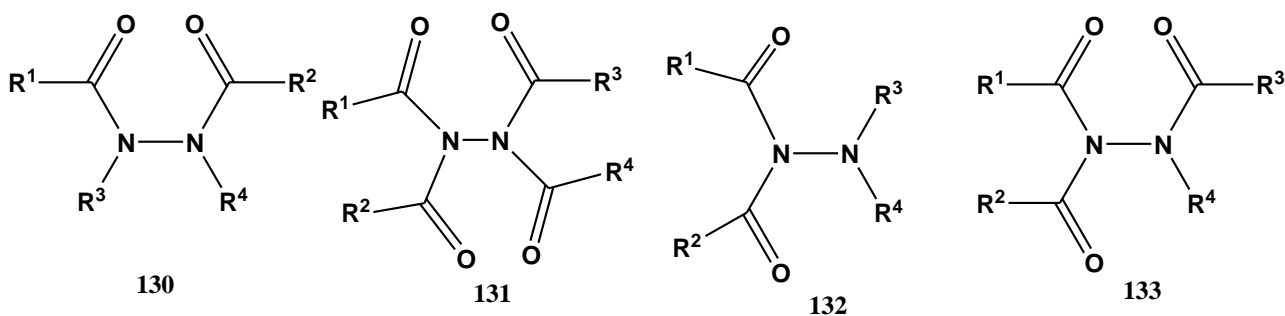
1.3.1 ჰიდრაზიდების მიღების მეთოდები

კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდები ამიდების მსგავსი ნაერთებია, ვინაიდან ისინიც ერთ ამიდურ ბმას მაინც შეიცავენ. მონოაცილჰიდრაზინი **129** (მარტივი ჰიდრაზიდები) შეიძლება განვიხილოთ როგორც N-ამინოამიდი.



129

მეტად აცილირებული ჰიდრაზინები შეიძლება ჩანაცვლებული იყოს სიმეტრიულად. მაგ. 1,2-დიაცილჰიდრაზინი **130** ან 1,1,2,2-ტეტრააცილჰიდრაზინი **131**, და არასიმეტრიულად, მაგ. 1,1-დიაცილჰიდრაზინები **131**. ცნობილია აგრეთვე 1,1-დიაცილჰიდრაზინები **132** ანუ იმიდების N-ამიდოწარმოებულები და 1,1,2-ტრიაცილჰიდრაზინები **133**.



ყველა ჰიდრაზიდს, გარდა მარტივი ჰიდრაზიდებისა, ჰიდრაზინის წარმოებულებს უწოდებენ.

მარტივ ჰიდრაზიდებს ახასიათებთ ჰიდროქსამის მჟავების ანალოგიური რეაქციები. რადგანაც ტერმინალური, ანუ β-აზოტი წარმოადგენს მეტად ნუკლეოფილურ ატომს O-C-N-N – ჯაჭვში. ჩანაცვლება შესაძლებელია განხორციელდეს O-თან და α-თან, მაგრამ ეს პროცესი ძალზედ გაძნელებულია.

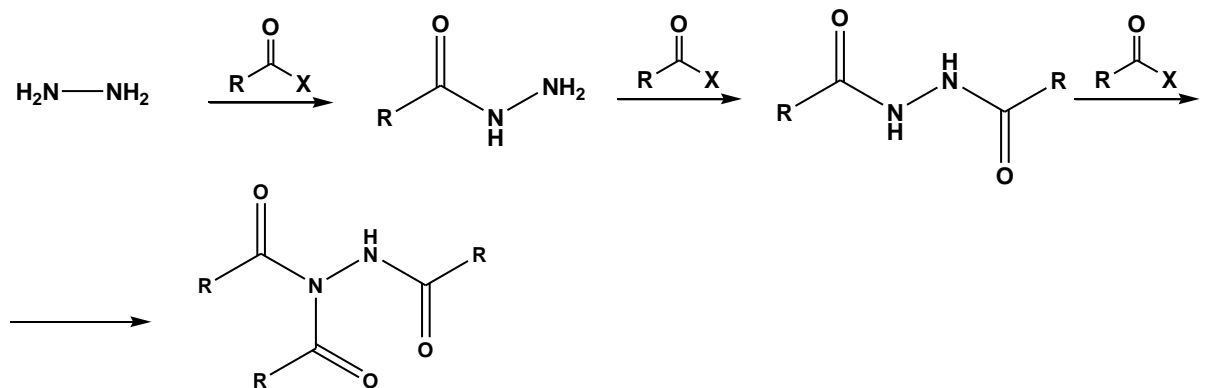
მრავალ ჰიდრაზიდს ახასიათებს ფიზიოლოგიური აქტიურობა, რაც კიდევ უფრო ზრდის მკვლევართა ინტერესს მათ მიმართ. ჰიდრაზიდების მიღების ზოგადი მეთოდები შეიძლება დაიყოს სამ ძირითად ჯგუფად: [59].

1. მეთოდები, რომლის დროსაც ხდება ახალი C(O)-N ბმის (ბმა (ა) 129-ში) წარმოქმნა.
2. მეთოდები, რომლის დროსაც ხდება (ჰიდრაზიდებისათვის სპეციფიური N-N ბმის (ბმა (ბ) 129-ში) წარმოქმნა.
3. მეთოდები, რომლის დროსაც ჯაჭვში R-C-N-N< ხდება კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის შეყვანა (ბმა (გ) 129-ში).

ჰიდრაზიდების მიღების მეტად გავრცელებული მეთოდია ჰიდრაზინის ან მისი ალკილ- და არილ- წარმოებულების აცილირება მაცელირებელი აგენტებით. ასეთი მაცელირებელი ნივთიერებებია: მჟავას ანჰიდრიდი და ესტერები. სინთეზის ამ მეთოდის გამოყენების დროს ხდება ახალი C(O)-N ბმის წარმოქმნა და იგი ამინების აცილირებით ამიდების სინთეზის ანალოგიურია. განსაზღვრულ პირობებში შეიძლება წარმოქმნილი ჰიდრაზიდის შემდგომი აცილირება დი-, ტრი-, და ტეტრააცილჰიდრაზინების მიღებამდე, თუ ჰიდრაზიდში ერთი ან ორივე აზოტის ატომი ჩაუნაცვლებელია.

ჰიდრაზინები უფრო ნუკლეოფილური ნივთიერებებია, ვიდრე ამინები. ამიტომ ჰიდრაზინების აცილირება ნაკლებ აქტიური კარბომჟავების ესთერებით საუკეთესო მეთოდია მარტივი ჰიდრაზიდების მისაღებად, მაშინ როცა ქლორ-ანჰიდრიდი და მჟავას ანჰიდრიდი წარმოადგენს შესაბამის რეაგენტებს არააქტიური ჰიდრაზინების აცილირებისათვის ან დი-, ტრი-, ტეტრააცილჰიდრაზინების მისაღებად, რაც ნაჩვენებია შემდეგ სქემაზე:

სქემა 35



კარბომჟავების ესთერები ხშირად სპონტანურად ურთიერთქმედებენ ჰიდრაზინჰიდრატთან, მაგრამ ზოგ განსაკუთრებულ შემთხვევაში რეაქციას სჭირდება გახურება. რეაქციის მიმართულება დამოკიდებულია სტერიულ ფაქტორებზე. ჩანაცვლება მონოაცილჰიდრაზინში შეიძლება წავიდეს ნებისმიერ აზოტის ატომთან, რის შედეგადაც წარმოიქმნება იზომერული ჰიდრაზიდები 134 135.

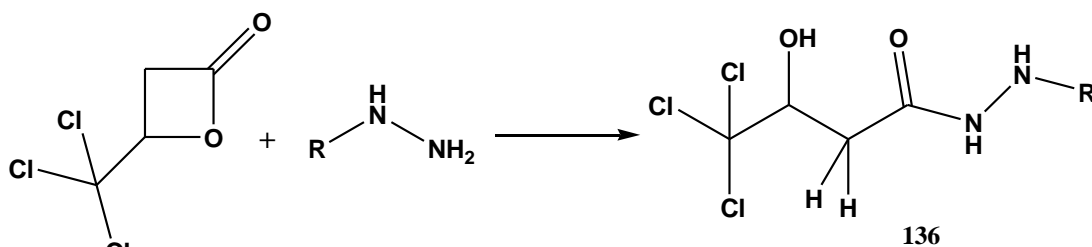


აღსანიშნავია, რომ სივრცობრივად დაბრკოლებული იზომერები 134 წარმოიქმნება მხოლოდ ფორმიატებისაგან.

R და R- რადიკალების ზომების გაზრდით რეაქციის სიჩქარე ეცემა და იზრდება პროდუქტის 134 რაოდენობა 135-ის ხარჯზე [60]. ასე მაგ. მეთილჰიდრაზინის ურთიერთქმედება ესტერებთან გვაძლევს ძირითად პროდუქტს 134 და პირიქით, ქლორანჰიდრიდით აცილირების დროს ძირითადი პროდუქტია 135, რადგან მეთილის ჯგუფის ელექტროდონორული თვისებები ამ შემთხვევაში პროდუქტის აგებულების განმსაზღვრელი ძირითადი ფაქტორია. 1,1-დიანაცვლებული ჰიდრაზინები, მაგ. 1,1-დიმეთილჰიდრაზინები, სტერიული დაბრკოლების გამო, რთულ ეთერებთან არ ურთიერთქმედებენ. გამონაკლისია გააქტიურებული ეთერები, რომლებიც შეიცავენ ციანო-, ნიტრო-, ან ჰალოგენჩანაცვლებებს [61].

ჰიდრაზინების აცილირება ციკლური ეთერებით (ლაქტონებით) მიმდინარეობს O-აცილის ბმის გაწყვეტით და ჰიდროქსიჩანაცვლებული ჰიდრაზიდის 136 წარმოქმნით (სქემა 36):

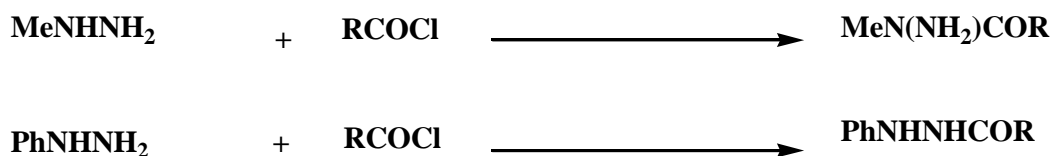
სქემა 36



ეს რეაქცია შეიძლება გამოყენებულ იქნას ბუნებრივი ლაქტონების იდენტიფიკაციისათვის [62].

ჰიდრაზინების აცილირებას მუავათა ჰალოგენანჰიდრიდებით, როგორც წესი, ატარებენ პირიდინში, ტუტის წყალხსნარში ან ორგანულ გამხსნელში Na_2CO_3 -ის თანაობისას. ნაკლებად აქტიურ რეაგენტებთან რეაქციის ჩატარებისას საჭიროა მაღალი ტემპერატურა. მონოაცილდიჰიდრაზინის აცილირების შესაჩერებლად პირველ სტადიაზე წარმატებით გამოიყენება სხვადასხვა მეთოდები, მაგ. რეაგენტის განზავება ინერტული გამხსნელებით ან ჰიდრაზინის დამატება წვეთობით დაბალ ტემპერატურაზე.

თუ რეაქციაში შეჰყავთ არასიმეტრიულად ჩანაცვლებული ჰიდრაზინები, აცილირების მიმართულება დამოკიდებულია ჩანაცვლებული ჯგუფის ბუნებაზე. მაგ. მონოალკილჰიდრაზინის აცილირებისას აცილის ჯგუფი ჯდება ჩანაცვლებულ აზოტთან [62], მაშინ როცა მონოფენილდიჰიდრაზინების შემთხვევაში აცილირებას განიცდის ჩაუნაცვლებელი აზოტის ატომი [63].



ასეთი მოქმედება მოსალოდნელია, თუ გავითვალისწინებთ სხვადასხვა ჩანაცვლებელი ჯგუფის ელექტრონულ ეფექტს [63].

მუავათა ქლორანჰიდრიდების ურთიერთქმედებისას სტერიულ ეფექტს უფრო ნაკლები მნიშვნელობა აქვს, გარდა ისეთი დიდი მოცულობის სუბსტრატებისა, როგორცაა ჰიდრაზობენზოლი, რომელთანაც რეაქციის დროს მეორე აცილის ჯგუფის ჩანაცვლება არ ხდება [63].

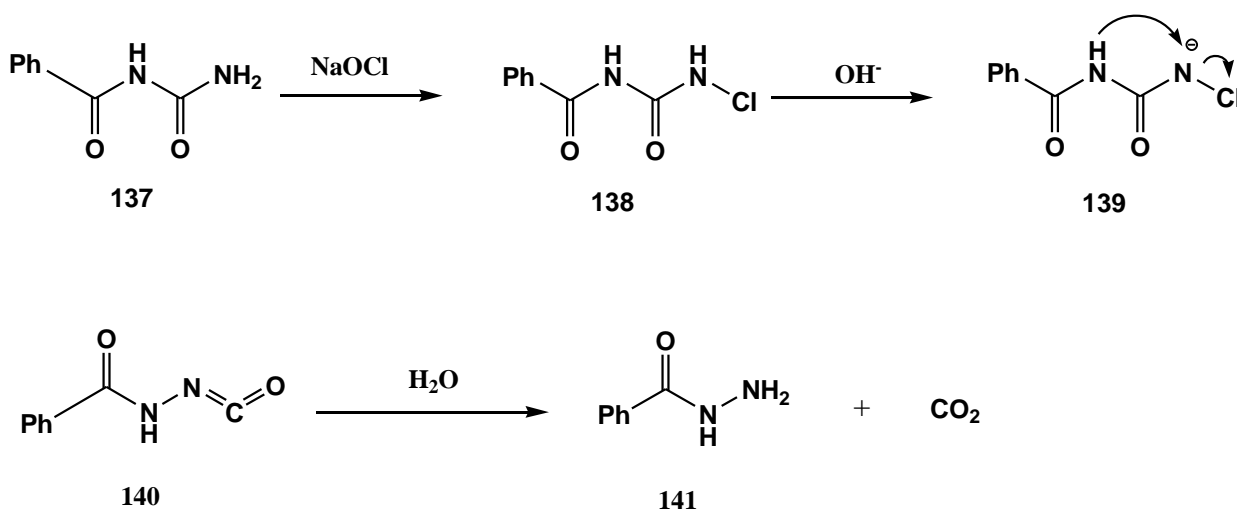
ჰიდრაზინების მათემატიკურ აგენტებად შეიძლება გამოყენებულ იქნას აგრეთვე ამიდები, მაგრამ რეაქციის ჩატარებისათვის საჭიროა შედარებით მაღალი ტემპერატურა და ხანგრძლივი დრო, ვიდრე ესტერების ან მუავათა ქლორანჰიდრიდების შემთხვევაში. ამასთან, ჰიდრაზიდების გამოსავლიანობა მცირეა [64].

ჰიდრაზინების აცილირება შესაძლებელია კარბონმუავებით. აქაც, ისევე როგორც ამიდებში, კარბონმუავებისა და ჰიდრაზინის მარილების პირდაპირმა გაცხელებამ არ ჰპოვა ფართო გამოყენება [65]. მაგრამ რეაქცია შეიძლება განხორციელდეს ოთახის ტემპერატურაზე. მადეჰიდრირებელ აგენტად გამოიყენება N,N-დიციკლოჰექსილკარბოდიმიდი. ამ ტიპის რეაქციებში ჩანაცვლებული ჯგუფის ორიენტაცია მონოჩანაცვლებულ ჰიდრაზინებში ისეთივეა, როგორც მუავათა ქლორანჰიდრიდების შემთხვევაში (ე.ი. მნიშვნელოვანია ელექტრონული და არა სტერიული ფაქტორი).

აცილირება ძალზე აქტიური კეტენებით მიდის რბილ პირობებში. ფენილჰიდრაზინთან რეაქციას მიყვავართ 1-აცილ-2-ფენილჰიდრაზინის წარმოქმნად რაოდენობრივი გამოსავლიანობით. თუმცა მეთილჰიდრაზინი დიფენილკეტონთან ურთიერთქმედებისას გვაძლევს 1,2-დიაცილწარმოებულს მაშინ, როცა მონოაცილწარმოებულის გამოყოფა არ ხდება. [64, 66].

ჰიდრაზიდების მიღების მეორე გზა არის N-N ბმის წარმოქმნა, რომელიც სხვადასხვა მეთოდებით შეიძლება განხორციელდეს. პირველი მეთოდია მონოაცილწარმოვანას 137 დამუშავება ნატრიუმის ჰიპოქლორიდით. როგორც ვარაუდობენ, რეაქცია (შოსტაკოვის რეაქცია) მიდის შუალედური პროდუქტის N-ქლორწარმოვანას 138 წარმოქმნით. ამ ნაერთის დამუშავება ფუძით იძლევა ანიონს უარყოფითი მუხტით აზოტზე 139, რომელშიც ხდება N-Cl ბმის გახლეჩა ამიდური ჯგუფის სინქრონული მიგრაციით. ამ დროს წარმოიქმნება ჩანაცვლებული იზოციანატი 140, რომელიც ჰიდროლიზის შედეგად გვაძლევს ჰიდრაზიდს 141 სქემატურად ეს ასე გამოისახება:

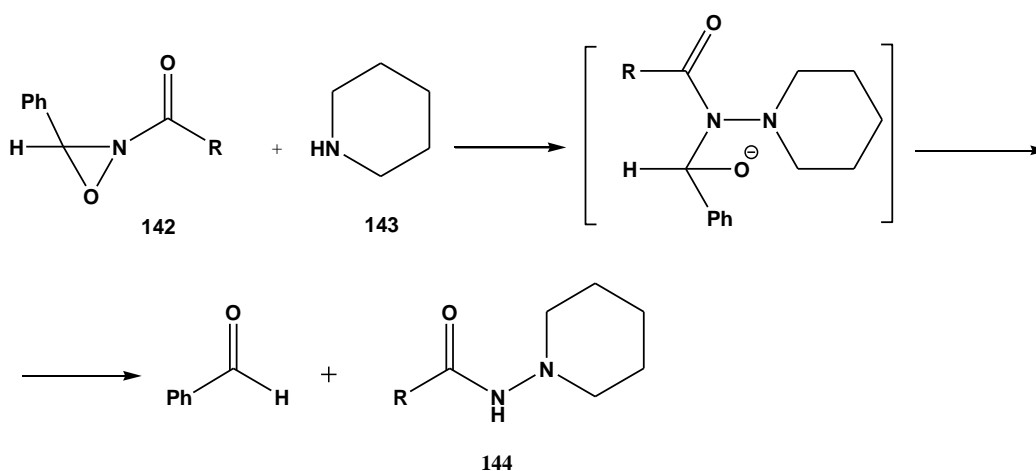
სქემა 37



N-N ბმის წარმოქმნის სხვა მეთოდებს მიეკუთვნება აგრეთვე N-ნიტროამიდების აღდგენა და N-ქლორამიდების დამუშავება ნატრიუმის ამიდით ან მეორადი ამიდის ანიონით, რომლებსაც მიყვავართ შესაბამისად მონო- და 1,2-დიაცილჰიდრაზინის მიღებამდე.

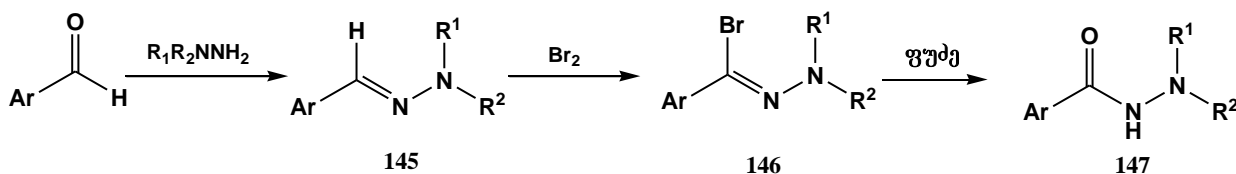
N-N ბმის წარმოქმნის ახალ მეთოდს მიეკუთვნება N-ციკლოაზირიდინის **143** დამუშავება აზოტოვანი ფუძით **142**, მაგ. პიპერიდინით. აქ ნუკლეოფილური შეტევა აღვილად ხორციელდება დაძაბული სამწევრიანი ციკლის გასხნის შედეგად. ოქსაზირიდინები **144** – ხელმისაწვდომი ნაერთებია და 3-ფენილოქსაზირიდინთან რეაქციის გამოსავლიანობა საკმაოდ მაღალია. სასურველი აგებულების ჰიდრაზიდი შეიძლება მიღებულ იქნას შესაბამისი ფუძის შერჩევით. გარდაქმნის სქემა ასეთია (სქემა 38) :

სქემა 38

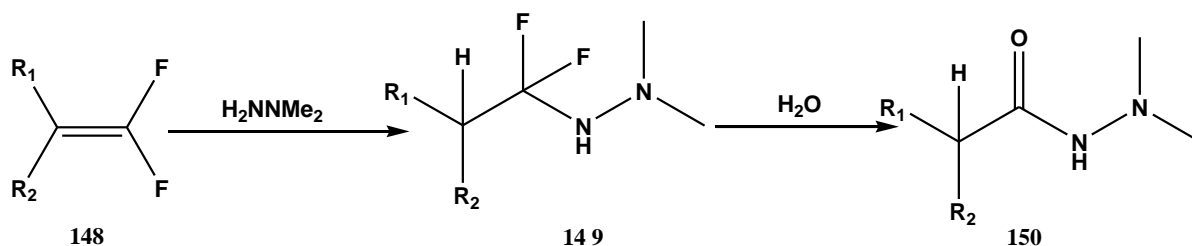


ჰიდრაზიდების მიღების მეთოდების მესამე ჯგუფს მიეკუთვნება C-N-N ჯაჭვში ჟანგბადის ატომის შეყვანა. ეს გარდაქმნა რამდენიმე მეთოდით შეიძლება განხორციელდეს. მაგ. ჰიდრაზონების დაჟანგვის გზით ზემარმუავით ან ჰიდრაზონების **145** გარდაქმნის გზით – ბრომთან რეაქციის შედეგად ჰიდრაზიდ-ბრომიდად **146** და მისი შემდგომში ჰიდროლიზით ზომიერად ფუძე გამსხნელში **[67]** (სქემა 39).

სქემა 39



პირიქით, დიფთოროლფენების **148** კონდენსაციას ჰიდრაზინებთან მიყვავართ 1,1-დიფტორჰიდრაზინის **149** წარმოქმნამდე, რომელიც ჰიდროლიზის შედეგად იძლევა, ჰიდრაზიდს **150**, თუმცა შემდგომმა კონდენსაციის რეაქციებმა შეიძლება დასწიონ პროდუქტის გამოსავლიანობა **[68]** (სქემა 40):



1.3.2 ჰიდრაზიდების თვისებები

ჰიდრაზიდები რეაქციისუნარიანი ნაერთებია. ისინი განიცდიან გარდაქმნებს, რომელთა საფუძველზეც შესაძლებელია მიღებულ იქნას მრავალი საინტერესო აგებულების ნაერთი. მრავალი ჰიდრაზიდი ფიზიოლოგიურად აქტიურია და ეს ზრდის მათი გამოყენების სფეროს.

ჩვენ განვიხილავთ უფრო დაწვრილებით მარტივი ჰიდრაზიდების, მონოაცილჰიდრაზინების ზოგიერთ გარდაქმნებს.

მონოაცილჰიდრაზინებში კარბონილის ჯგუფის მეზობელი აზოტი აღინიშნება, როგორც 1- ან α აზოტის ატომი, ხოლო შემდეგი აზოტის შესაბამისად 2- ან β -აზოტის ატომი. მარტივ ჰიდრაზიდებში O-C-N-N ჯაჭვში ყველაზე ნუკლეოფილურია β -აზოტის ატომი და რეაქციები მიდის ამ ატომთან. თუმცა შესაძლებელია ჩანაცვლება უანგბადისა და α -N-ატომებთანაც, მაგრამ ეს პროცესები უფრო ძნელად მიდის.

ჰიდრაზიდები ამიდების მსგავსი ამფოტერული ნაერთებია. β -აზოტის ატომის პროტონირების შედეგად ისინი უფრო ძლიერი ფუძეები არიან, ვიდრე ამიდები, მაგრამ უფრო სუსტი ფუძეები, ვიდრე ჰიდრაზინები. ფენილის ჯგუფის ჩანაცვლება ჰიდრაზიდებში β -აზოტის ატომთან იმდენად ამცირებს მის ფუძიანობას, რომ ისინი აღარ იხსნებიან მჟავებში. მეორე მხრივ, ჰიდრაზიდები სუსტი მჟავებია, უფრო სუსტი, ვიდრე ჰიდროქსამის მჟავები, მაგრამ მნიშვნელოვნად ძლიერი, ვიდრე ამიდები [59]. α -NH-ის იონიზაცია ხდება უფრო ადვილად, ვიდრე β -NH-ის ბმისა, რადგან ალკილირება ძლიერ ტუტე არეში მიდის α -N აზოტის ატომთან. 1,2-დიაცილჰიდრაზინებიც ასევე სუსტ მჟავებს წარმოადგენენ და წარმოქმნიან მონო- და დი-ნატრიუმის მარილებს [69].

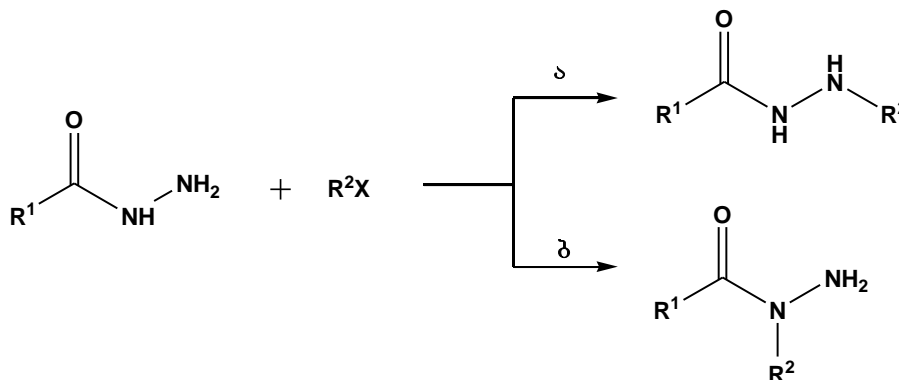
ჰიდრაზიდები შედიან როგორც კარბონილის ჯგუფთან ნუკლეოფილური მიერთების რეაქციებში, (მაგ. ჰიდროლიზის დროს), ასევე ურთიერთქმედებენ ელექტროფილურ რეაგენტებთან (მაგ. არაორგანული მჟავების ალკილ- და აცილჰალოგენიდებთან და კარბონილურ ნაერთებთან), სამივე ჰეტეროატომით (O, α -N და β -N). ნეიტრალურ და სუსტ ტუტე გამხსნელებში ჩანაცვლება ხდება β -ატომთან, ხოლო ძლიერ ტუტე არეში, პირიქით, ჩანაცვლება ხდება α -N-თან. ჰიდრაზიდები ადვილად იუანგებიან და აღდგებიან.

ჰიდრაზიდების მნიშვნელოვან თვისებას წარმოადგენს ჰეტეროციკლური ნაერთების წარმოქმნის უნარი, როგორც შიდამოლეკულური ციკლიზაციით, ისე პოლიფუნქციონალურ რეაგენტებთან კონდენსაციის შედეგად.

მარტივი ჰიდრაზიდები იჩენენ მდგრადობას როგორც მჟავების, ისე ფუძეების მოქმედების მიმართ ოთახის ტემპერატურაზე. ჰიდრაზიდების ჰიდროლიზი შესაბამისი კარბომჟავასა და ჰიდრაზინის წარმოქმნით მიმდინარეობს ხანგრძლივი დუღილის შედეგად მჟავების ან ფუძეების წყალხსნარებში.

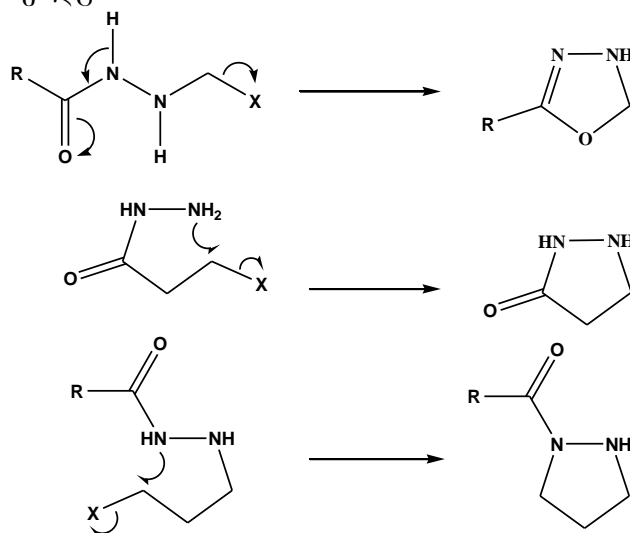
ჰიდრაზიდები განიცდიან ალკილირებას, რომელიც რეაქციის პირობების მიხედვით შეიძლება წავიდეს α - ან β -აზოტის ატომთან. მაგ: (სქემა 41)

სქემა 41



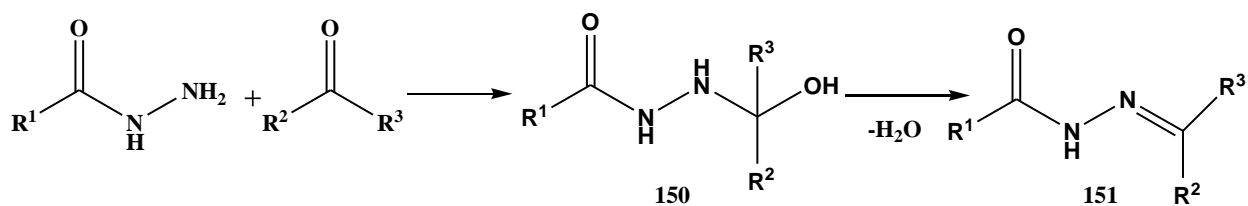
ნეიტრალურ ხსნარებში ალკილირდება β -აზოტის ატომი (მიმართულება (ა)), ხოლო ძლიერი ფუძეების თანაობისას (Na ან NaOMe) ჩანაცვლების ადგილი დამოკიდებულია გამხსნელზე: აპროტონულ გამხსნელებში (ეთერი, ბენზოლი) ჩანაცვლება ხდება α -ატომთან (მიმართულება (ბ)), ხოლო პროტონულ გამხსნელებში (ეთანოლი) - β -N აზოტის ატომთან (მიმართულება (ა)).

ჰიდრაზიდის სამივე ნუკლეოფილურ ატომს შეუძლია მონაწილეობა მიიღოს შიდამოლეკულურ ალკილირების რეაქციებში, სადაც წარმოქმნიან ოპტიმალური ზომის ციკლს. მაგ., ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლური ნაერთის წარმოქმნა შეიძლება ასე წარმოვიდგინოთ:



ექვსწევრიანი ციკლებიც ანალოგიურად წარმოიქმნება. ეს გარდაქმნები წარმოადგენენ ჰიდრაზიდების გამოყენების ერთ-ერთ ძირითად გზას ჰეტეროციკლური ნაერთების სინთეზისათვის.

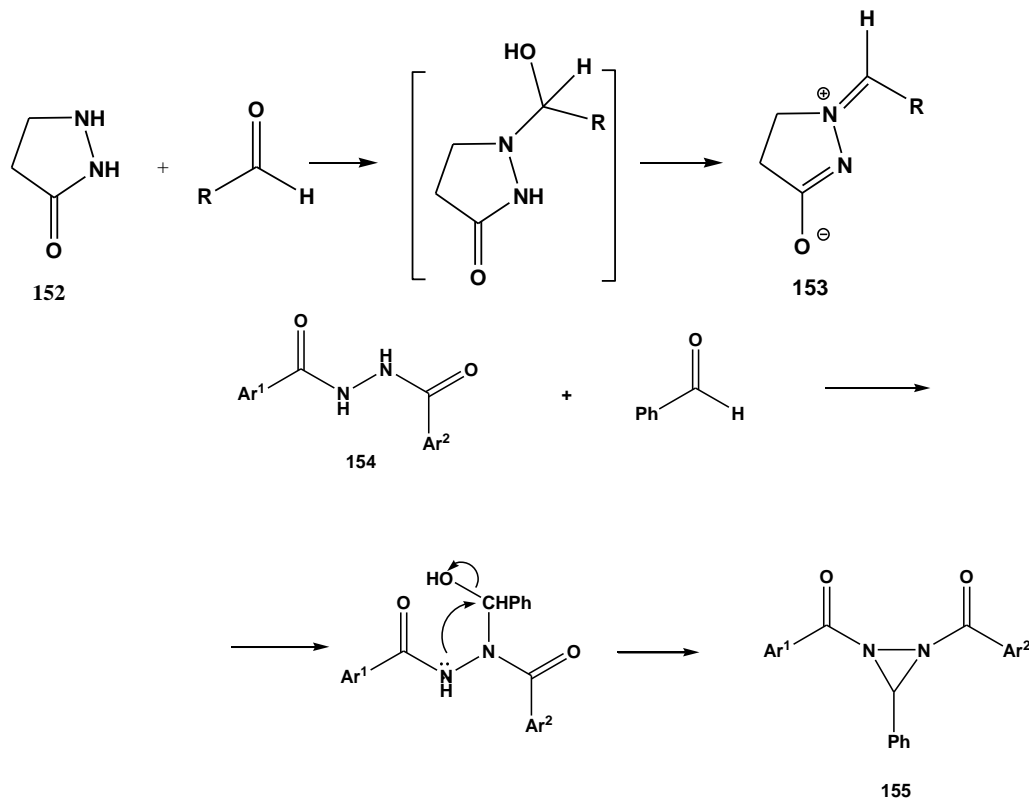
მარტივი ჰიდრაზიდები ადვილად რაგირებენ კარბონილურ ნაერთებთან. ნეიტრალურ არეში უფრო აქტიურია ტერმინალური აზოტის ატომი და უმეტესად წარმოიქმნება კარბინოლამინის ნაწარმი **151**, რომლიდანაც სწრაფად ელიმინირდება წყალი და იძლევა ჰიდრაზონს **152** (სქემა 42).



როგორც ამიდების შემთხვევაში, რეაქციის სიჩქარე მაქსიმალურია ზომიერი PH-ის პირობებში, მუავა არეში რეაქცია შექცევადია [70]. როგორც მონათესავე არილჰიდრაზონები, აცილჰიდრაზონებიც კარგად კრისტალიზებადი ნივთიერებებია, რომელთაც იყენებენ კარბონილური ნაერთების იდენტიფიკაციისათვის. ჰიდრაზიდები, რომელთაც აქვთ განსაზღვრული აღნაგობა, გამოიყენება კარბონილური ნაერთების გამოსაყოფად სხვადასხვა ნარევებიდან.

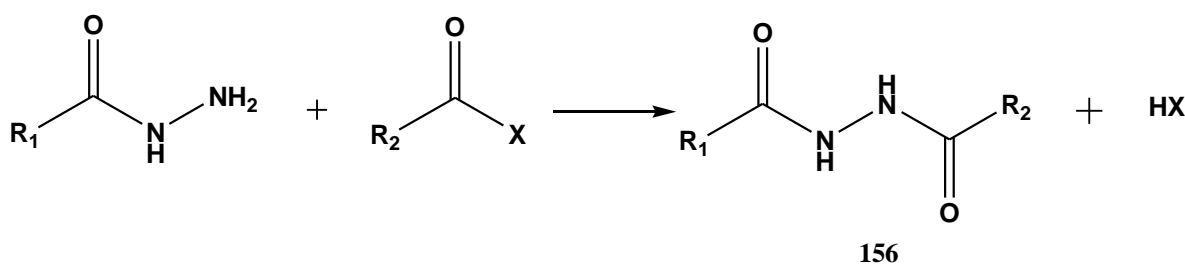
მაგ., ჟირარის რეაქტივი $\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{CONHNH}_2\text{Cl}^\ominus$ წარმოქმნის წყალში ხსნად აცილჰიდრაზონს და ამგვარად საშუალებას იძლევა კარბონილური ნაერთები გამოიყოს რთული ორგანული ნაერთებიდან [71].

კარბონილურ ნაერთებთან რეაგირებს აგრეთვე β -N-ალკილჰიდრაზიდი 152 და 1,2-დიაცილჰიდრაზინი. სავარაუდოდ, დასაწყისში წარმოიქმნება აგრეთვე კარბინოლამინი, მაგრამ რადგან წყლის მოხლეჩვა შეუძლებელია, მიმდინარეობს სხვა ტიპის მოხლეჩა. საბოლოოდ კი, β -N-ალკილჰიდრაზიდიდან წარმოიქმნება ბეტაინი 153 [72], ხოლო 1,2-დიაცილჰიდრაზინიდან 154 – დიაზირიდი 155 (სქემა 43).



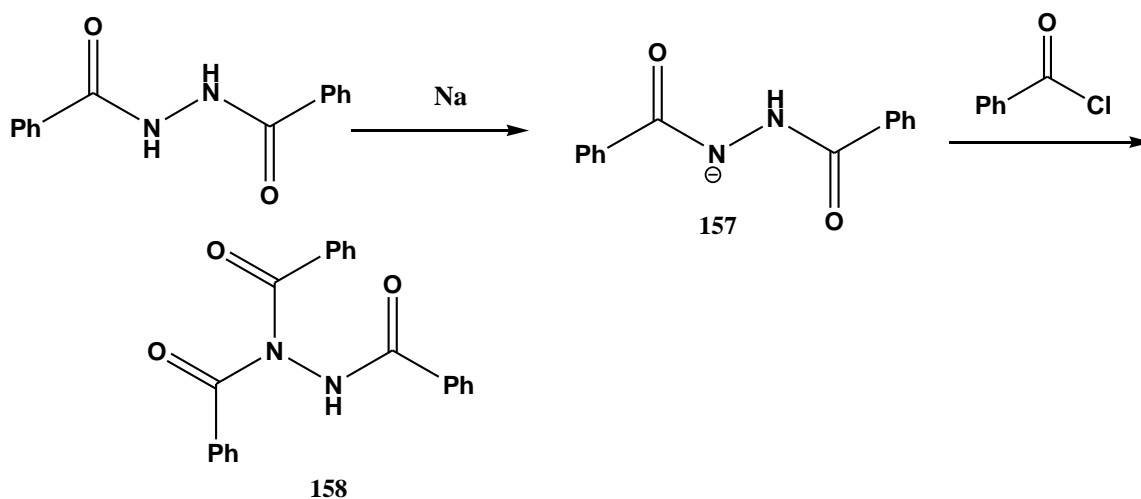
მარტივი ჰიდრაზიდები განიცდიან აცილირებას როგორც ჰალოგენანჰიდრიდებით, ასევე მჟავების ანჰიდრიდებით, რის შედეგადაც წარმოიქმნება უფრო მეტად ჩანაცვლებული აცილჰიდრაზინები. პირველადი ჩანაცვლება, რომელსაც მიეყვართ შესაბამის 1,2-დიაცილჰიდრაზინთან 156, როგორც წესი, მიდის დაბალ ტემპერატურაზე, ინერტულ ან სუსტ ფუძე არეში, მაღალი გამოსავლიანობით [61] (სქემა 44).

სქემა 44

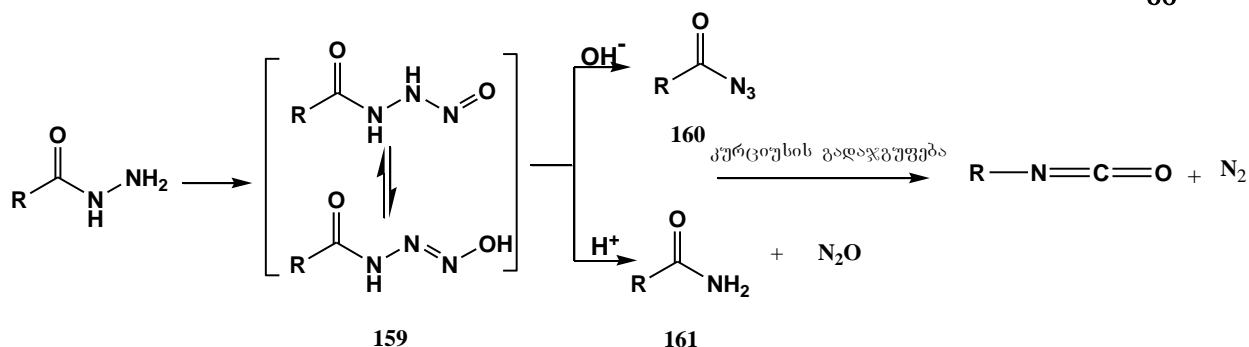


შემდგომში ჩანაცვლება მიდის ტრი- 157 და ტეტრააცილჰიდრაზინების 158 წარმოქმნით. ეს რეაქცია მიდის უფრო ძნელად და მოითხოვს ან უფრო ძლიერი ფუძის არსებობას, ან მათემატიკური აგენტის სიჭარბეს და მაღალ ტემპერატურას (სქემა 45):

სქემა 45



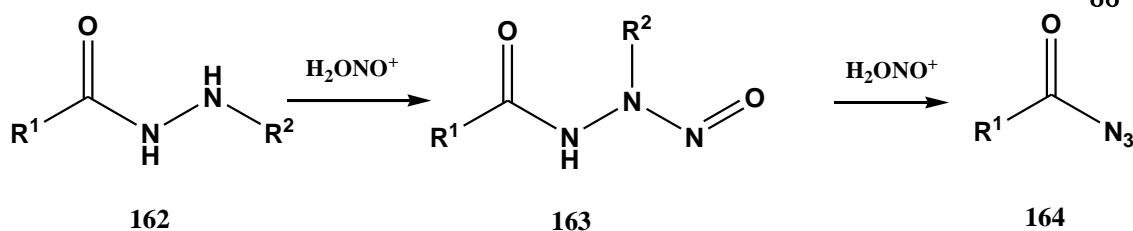
ჰიდრაზიდების კლასის ნაერთთა ერთერთი მნიშვნელოვანი ჩანაცვლების რეაქციაა მარტივი ჰიდრაზიდების ნიტროზირება. რეაქცია მიდის ჰიდრაზიდის ურთიერთქმედებით მჟავე ნიტრიტთან, დაბალ ტემპერატურაზე (სქემა 46):



წარმოქმნილი შუალედური პროდუქტი, β-N-ნიტროზოჰიდრაზიდი 159, შეიძლება გამოიყოს რეაქციის პირობების მიხედვით, ორი მიმართულებით: ფუძე არეში პირველად წარმოიქმნება აცილაზიდები 160, რომლებიც განიცდიან ცნობილ კურციუსის გადაჯგუფებას ამინების წარმოქმნით [73]. კურციუსის გადაჯგუფების დროს აცილაზიდი გარდაიქმნება იზოციანატად. შემდეგ იზოციანატი რეაგირებს წყალთან ამინის წარმოქმნით. ხოლო შუალედური პროდუქტის გაცხელებით ან ძლიერი მჟავებით დამუშავების დროს წარმოიქმნება პირველადი ამიდი 161 და აზოტის ოქსიდი.

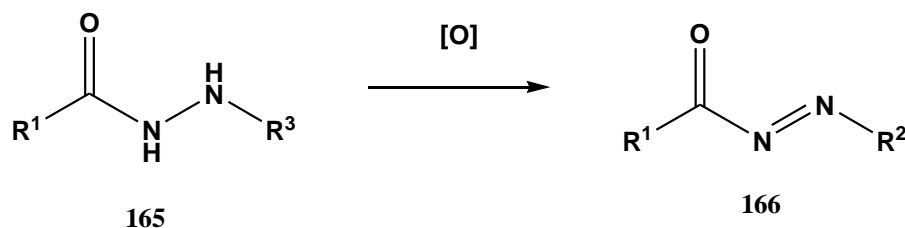
ასევე 2,2-დიალკილჰიდრაზიდების 162 ურთიერთქმედებით მჟავე ნიტრიტთან ხდება ნიტროზირება β-აზოტის ატომთან, რაც საბოლოოდ სრულდება აცილაზიდის წარმოქმნით [74] (სქემა 47).

სქემა 47



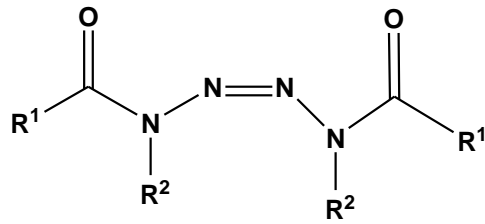
ჰიდრაზიდები 165, რომლებიც შეიცავენ წყალბადს აზოტის თითოეულ ატომთან, დამუხანგვებლის (უანგბადი, FeCl₃, Ag₂O, ჰალოგენები) მოქმედებით ადვილად იუანგებიან დიმიდებამდე 166 (სქემა 48):

სქემა 48



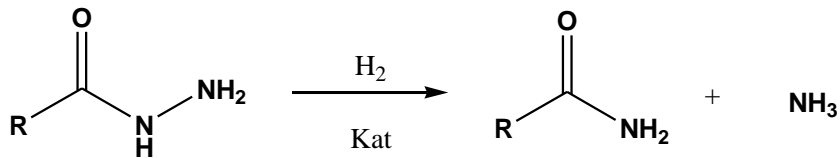
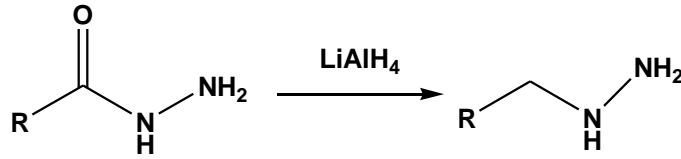
დიმიდები შეიძლება გამოყოფილ იქნან, მაგრამ აზოტთან ჩაუნაცვლებელი დიმიდები შეიძლება გამოყენებულ იქნან, როგორც ჰიდრაზიდების ან ამიდების მაცელირებელი აგენტები. სიმეტრიულად ჩაუნაცვლებულმა დიმიდებმა - R²=R¹=C=O - გამოყენება ჰპოვეს პეპტიდების სინთეზებში.

ჩაუნაცვლებელი ჰიდრაზიდები იოდთან ან N-ბრომსუქცინიმიდთან ურთიერთქმედებისას იძლევიან აცილდიაზონიუმის მარილებს RCON₂⁺, მაშინ, როცა α-N-ჩაუნაცვლებული ჰიდრაზიდების დაუანგვისას პერმანგანატით ან ჰიპობრომიდით ხდება დიმერიზაცია ტეტრაზინების 167 წარმოქმნით [75].



167

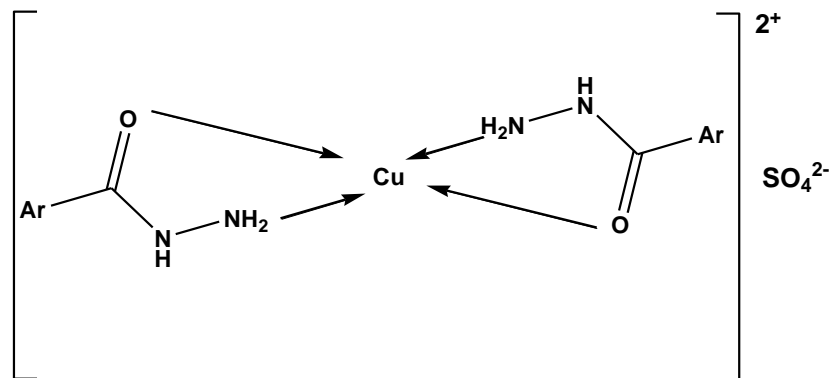
ჰიდრაზინების აღდგენას მეტალთა კომპლექსური ჰიდრაზიდებით [LiAlH₄, NaBH₄] მიყვავართ ჰიდრაზინის მიღებასთან, მაშინ, როცა კატალიზური ჰიდრირების დროს (რენეს ნიკელი ეთანოლში) ხდება N-N ბმის გახლეჩა, ამიდების და ამიაკის წარმოქმნით. 1,1- და 1,2-დიაცილჰიდრაზინების შემთხვევაში რეაქცია მიდის უფრო ნელა და გამოსავლიანობაც ნაკლებია.



მონო- და დიაცილჰიდრაზინების კიდევ ერთი საინტერესო თვისებაა ის, რომ მათ შეუძლიათ გამოვიდნენ ლიგანდების როლში კომპლექსნაერთების წარმოქმნისას გარდამავალ მეტალებთან (Cu(II), Ca(II), Fe(II), Mn(II)) და ასევე ლუისის მჟავებთან (SbCl₅, TiCl₄, SnBr₄).

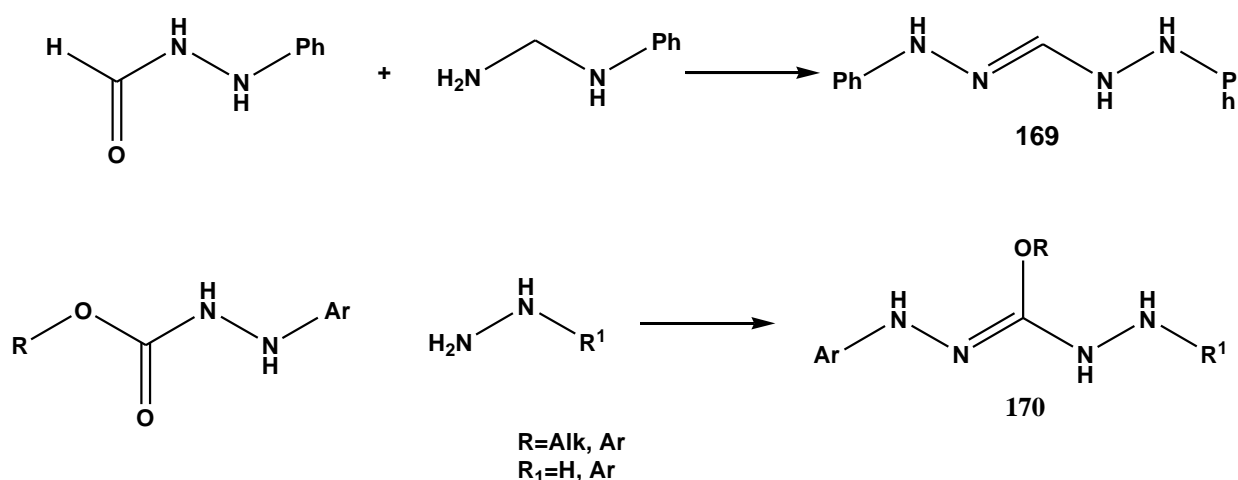
გარდამავალ მეტალებთან კომპლექსის სტრუქტურა 168 ასე გამოისახება (სქემა 49):

სქემა 49



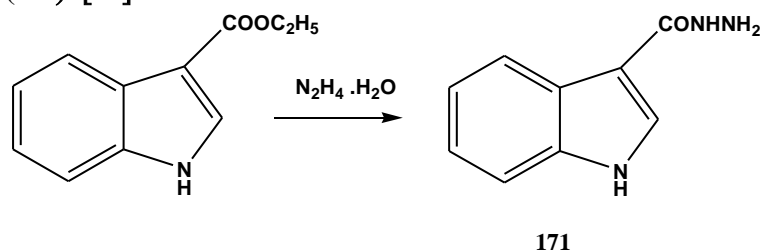
168

ჰიდრაზიდები წარმოქმნიან აგრეთვე ჰიდრაზონებს, რომელთა მოლეკულებში ჰიდრაზონული ფრაგმენტის ნახშირბადატომთან მახასიათებელი ჯგუფის სახით დაკავშირებულია ჰიდრაზინული ნაშთი. ასეთ ჰიდრაზიდოჰიდრაზონებს ეწოდებათ ჰიდრაზიდინები 169, 170 (სქემა 50) [76].



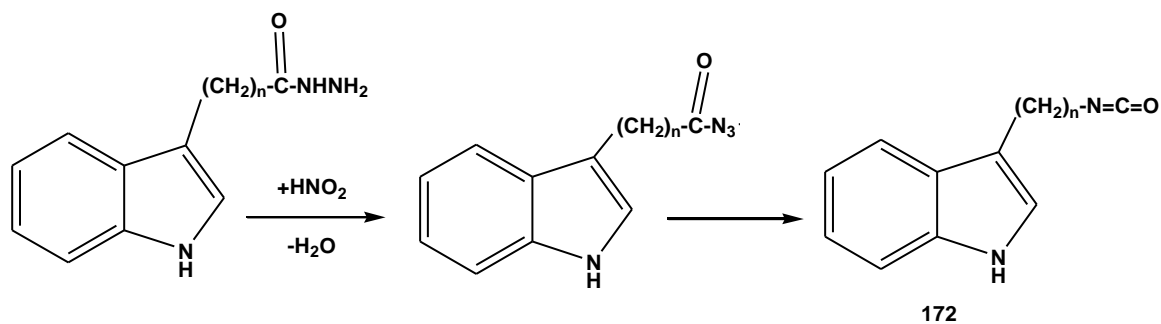
1.3.3. ჰეტეროციკლური ბირთვების შემცველი ჰიდრაზიდები

ცნობილია ინდოლის ბირთვის შემცველი ჰიდრაზიდები, რომელთა საფუძველზეც მიღებულია მრავალი საინტერესო ნაერთი. ასე მაგ., ალუმანის, ბერნაბეს, ლიბერმანისა და ბენინის მიერ მიღებულია (ინდოლილ-3)-კარბოჰიდრაზიდი (171) [78].



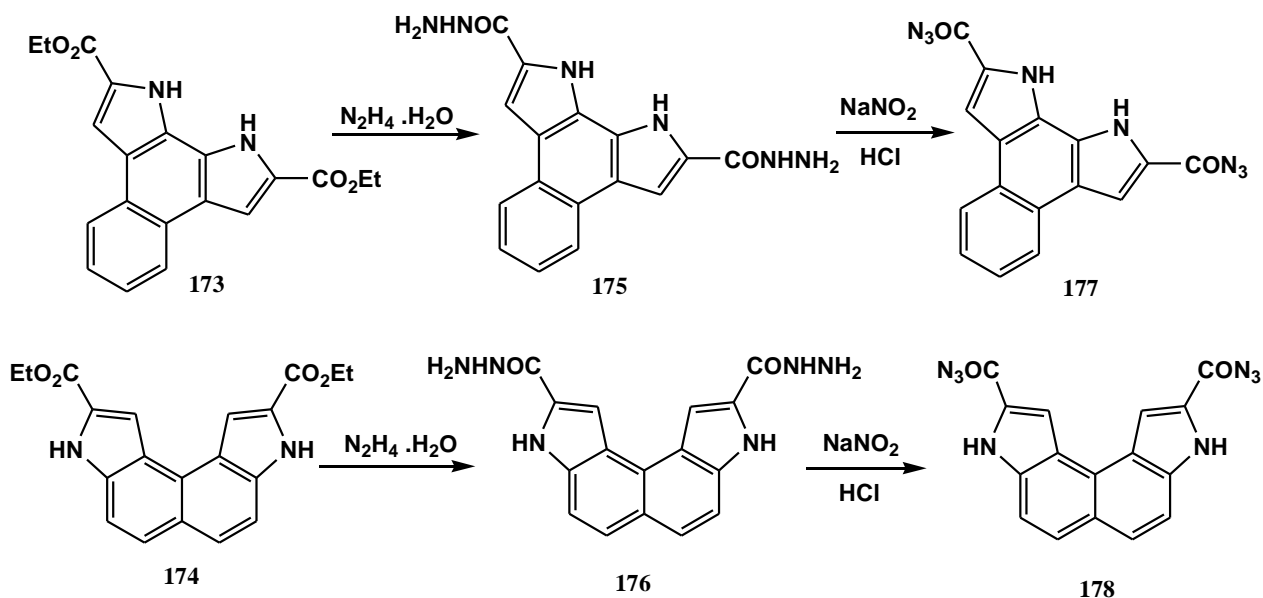
სუვოროვის, ვალეჟევასა და სხვა ავტორების მიერ ინდოლილ-3-ჰიდრაზიდის ბაზაზე სინთეზირებულ იქნა ინდოლის რიგის იზოციანატები 172 შემდეგი სქემის მიხედვით (სქემა 51):

სქემა 51



ბენზო[e]პიროლო[3,2-g]ინდოლისა და ინდოლო[4,5-e]ინდოლის დიეთოქსიკარბონილნაწარმების 173, 174 გარდაქმნით მიღებულია შესაბამისი დიჰიდრაზიდები - 2,9-დი(კარბოჰიდრაზიდ)-1H, 10H-ბენზო[e]პიროლო[3,2-g]ინდოლი (175) და 2,9-დი(კარბოჰიდრაზიდ)-3H,8H-ინდოლო[4,5-e]ინდოლი (176). ისინი მიღებულია შემდეგი სქემის მიხედვით [79] (სქემა 52).

სქემა 52



ჩატარებულია მიღებული დიჰიდრაზიდების ნიტროზირების რეაქცია. გამოყოფილია შესაბამისი აცილაზიდები 177, 178.

თავი 2. ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯა

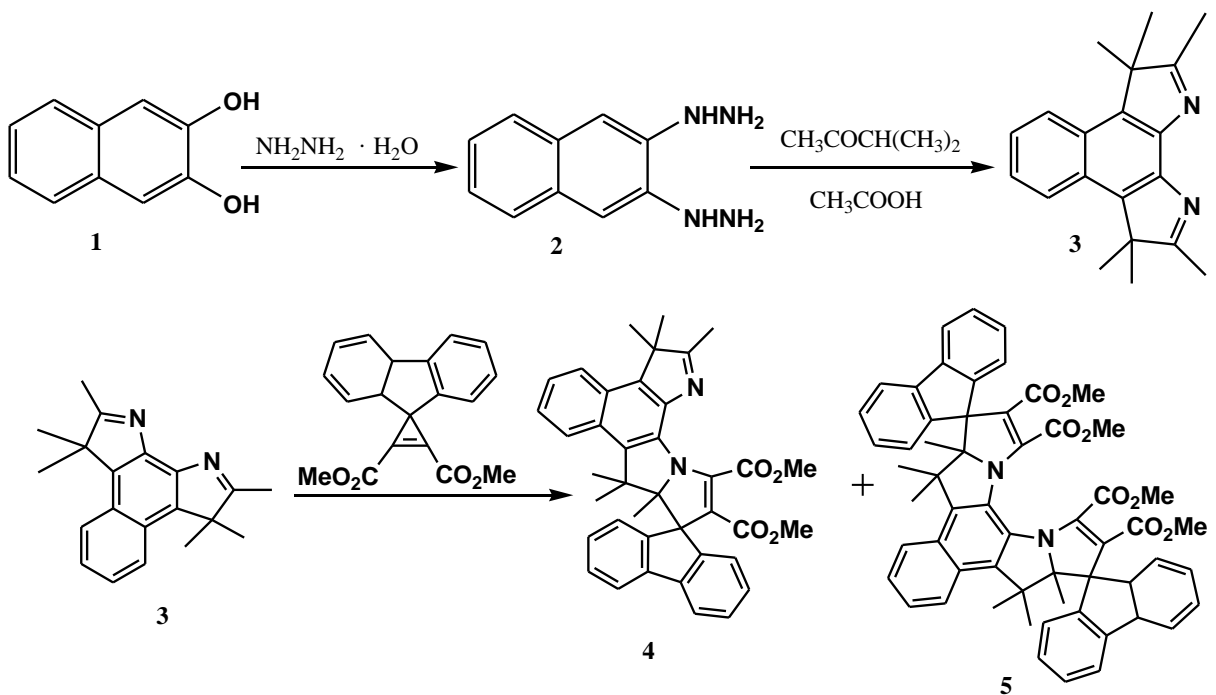
2.1. ბენზოპიროლოინდოლის ბირთვის შემცველი დიჰიდროინდოლიზინის ტიპის ახალი სპიროციკლური ნაერთების სინთეზი

დიჰიდროინდოლიზინის ტიპის ფოტოქრომები ახალი თაობის ფოტოქრომულ ნაერთებს წარმოადგენენ. გარდა ტრადიციული სფეროებისა, მათ იყენებენ კომპიუტერულ ტექნიკაში ინფორმაციის ჩაწერისა და შენახვისათვის, ფოტოგადართვის უნარის მქონე [80], აგრეთვე პოლიმერული და დენტალური [81] მასალების დასამზადებლად. ორგანული ქიმიის კათედრაზე სინთეზირებული იყო დიჰიდროინდოლიზინის ტიპის ნაერთები ინდოლოინდოლების ბაზაზე. ისინი წარმოადგენენ სწრაფად გარდაქმნად ფოტოქრომულ ნივთიერებებს. მათ აღმოაჩნდათ ნახევარგარდაქმნის პერიოდის ძალიან მცირე მნიშვნელობა ($\tau_{1/2}=1,402$, $\tau_{1/2}=0,043$) [82-84].

სამუშაოს პირველ ეტაპზე ჩვენს ამოცანას შეადგენდა მოგვეხდინა დიჰიდროინდოლიზინის ტიპის ახალი სპიროციკლური ნაერთების სინთეზი ინდოლოინდოლების იზომერული ჰეტეროციკლის – ბენზოპიროლოინდოლის საფუძველზე მისი შემდგომი ფოტოქრომული თვისებების შესწავლისა და შედარების მიზნით.

მიზნობრივი პროდუქტის სინთეზი განვახორციელეთ ორ საფეხურად, ე.წ. სპირანული ანუ ციკლოპროპენული მეთოდით, რომელიც მოიცავს N-ჰეტეროციკლის ურთიერთქმედებას ელექტრონულად ღარიბ დიმეთოქსიკარბონილსპიროფლუორენციკლოპროპენტანს. პირველ საფეხურზე ხდება ჰექსამეთილდიჰიდრობენზოპიროლოინდოლის **3** სინთეზი ლიტერატურაში [83] აღწერილი მეთოდით 2,3-დიოქსინაფთალინის (**1**) საფეხურეობრივი გარდაქმნით შემდეგი სქემის მიხედვით (სქემა 1):

სქემა 1



2,3-დიოქსინაფთალინის (1) ურთიერთქმედებით ჭარბ ჰიდრაზინჰიდრატთან აბს. სპირტის არეში მიიღება 2,3-ნაფთილენდიჰიდრაზინი (2). მისი კონდენსაციით მეთილიზოპროპილკეტონთან და ერთდროული ციკლიზაციით ყინულოვან ძმარ-მჟავაში, შუალედური დიჰიდრაზონის გამოყოფის გარეშე, მიიღება 2,3,3,8,8,9-ჰექსამეთილ-3,8-დიჰიდრობენზო[e]პიროლო[3,2-g]ინდოლი (3) [85, 86].

მეორე საფეხურზე განხორციელებულია მიზნობრივი პროდუქტის სინთეზი ჰექსამეთილდიჰიდრობენზოპიროლოინდოლის 3 ნუკლეოფილური მიერთებით დიმეთოქსიკარბონილსპიროფლუორენციკლოპროპენტან. რეაქცია მიმდინარეობს სიბნელეში 60°C-ზე აბს. ბენზოლის არეში. რეაქციის მიმდინარეობის ქრომატოგრაფიული კონტროლისას შეინიშნებოდა ორი ახალი ნივთიერების წარმოქმნა, მაგრამ კონდენსაციის ძირითადი პროდუქტი აღმოჩნდა მონოსპირონაერთი 4 71%-იანი გამოსავლიანობით, ხოლო ბის-პროდუქტი გამოყოფილ იქნა 5%-იანი გამოსავლიანობით. შევეცადეთ, გაგვეზარდა ბის-პროდუქტის 5 გამოსავლიანობა რეაქციის პირობების შეცვლით; კერძოდ, სპიროფლუორენციკლოპროპენტანის კონცენტრაციისა და რეაქციის ხანგრძლივობის გაზრდით, მაგრამ სასურველი შედეგი ვერ მივიღეთ. ბის-სპირონაერთის 5 წარმოქმნის დაბალი გამოსავლიანობა სავარაუდოდ, გამოწვეულია, სტერიული დაბრკოლების გამო.

4 და 5 ნაერთების სტრუქტურა დადგენილია სპექტრული მეთოდებით [87].

ბის-სპირონაერთის 5 ინფრაწითელ სპექტრში ვლინდება C=O და C=C ბმების მახასიათებელი შთანთქმის ზოლები (1720, 1710, 1590 სმ⁻¹).

ჩვენს მიერ სრულად იქნა გაშიფრული როგორც მონო- 4, ასევე ბის-სპირონაერთების 5 ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის (¹H-ბმრ) სპექტრები.

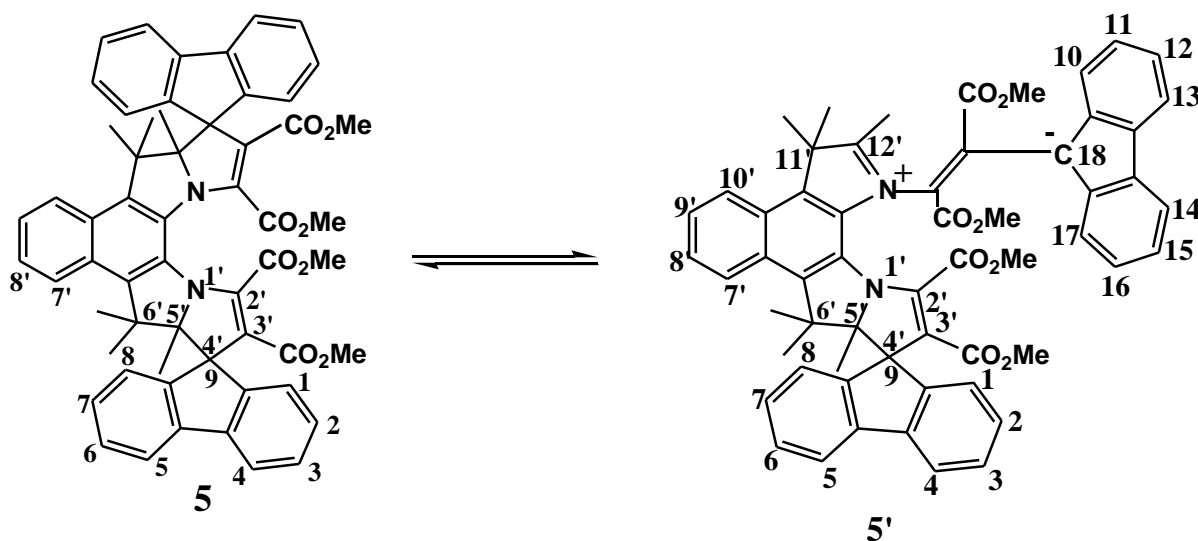
მონო-სპირონაერთის 4 ¹H-ბმრ სპექტრი შეესაბამება არასიმეტრიულ მოლეკულას: ძლიერი ველის უბანში მუდავნდება სხვადასხვა მეთილის ჯგუფების სინგლეტური სიგნალები, რომელთა ინტეგრალური ინტენსიურობები შეესაბამება 3 პროტონს (6'-C ატომთან მდებარე ორი განსხვავებული CH₃-ჯგუფებისათვის, 5'-C და 12'-C ატომებთან მდებარე CH₃-ჯგუფებისათვის) და 6-პროტონს (პიროლის ბირთვში 11'-C ატომთან ორი CH₃-ჯგუფისათვის, რომელთა პროტონების ქიმიური ძვრადობა ერთმანეთს ემთხვევა).

სპექტრის შედარებით სუსტ ველში ვლინდება ორი სინგლეტური სიგნალი ესთერული COOCH₃ მეთილის ჯგუფების შესაბამისი 3 პროტონისათვის.

არომატული პროტონებისათვის დამახასიათებელ უბანში ვლინდებიან ფლუორენის და ნაფთალინის ბირთვების პროტონების სიგნალები: ოთხი დუბლეტური სიგნალი (ფლუორენის ბირთვში ერთმანეთს ემთხვევა, შესაბამისად 1-H და 8-H; 4-H და 5-H ექვივალენტური პროტონების დუბლეტები, ხოლო ნაფთალინის ბირთვის 7'-H და 10'-H პროტონები იძლევიან ორ დუბლეტს), ოთხი ტრიპლეტური სიგნალიდან ჩვენ ორი სიგნალი მივაკუთვნეთ შესაბამისად ფლუორენის ბირთვის 2-H და 7-H; 3-H და 6-H ექვივალენტურ პროტონებს, ხოლო ნაფთალინის ბირთვის 8'-H და 9'-H პროტონები იძლევიან ასევე ორ ტრიპლეტს (სიგნალების სრული მიკუთვნება პროტონებისათვის მოცემულია ექსპერიმენტულ ნაწილში).

საინტერესოა ბის-სპიროციკლური ნაერთის 5 ¹H-ბმრ სპექტრი, სადაც შეინიშნება მაღალი და დაბალი ინტენსიურობის სიგნალების ორი წყება. ჩვენი ვარაუდით, ეს გამოწვეული უნდა იყოს ხსნარში სპირონაერთის ორი ფორმის – დიჰიდროინდოლიზინის ციკლური (5) და ცალმხრივად გახსნილი – ბეტაინური (5') ფორმების შესაბამისი სტრუქტურების არსებობით. ამის უფლებას გვაძლევს ის, რომ ლიტერატურიდან ცნობილია სპირონაერთების შექცევადი გარდაქმნა, რომელიც შეიძლება მოხდეს როგორც პოლარულ გამხსნელში ნივთიერების გახსნით, ასევე გაცხელებით ან სინათლის მოქმედებით [88]. სქემატურად ეს პროცესი ასე გამოისახება (ბის-სპირონაერთებისათვის უფრო ადვილად ხდება

ციკლის ერთ მხარეს გახსნა და მიიღება ცალმხრივად გახსნილი არასიმეტრიული ფორმა) [88].



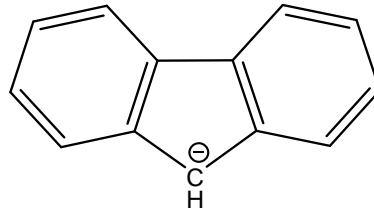
ნაერთის 5 ¹H-ბმრ სპექტრში მაღალი ინტენსიურობის სიგნალები რაოდენობის მიხედვით შეესაბამება სიმეტრიულ მოლეკულას, როგორც არის სპირონაერთის ციკლური ფორმის სტრუქტურა 5. ამ სტრუქტურაში სიმეტრიის სიბრტყის არსებობის გამო, მოლეკულის თითოეული ნახევრის ექვივალენტური პროტონების ქიმიური წანაცვლებები ერთმანეთს ემთხვევა. მაღალი ინტენსიურობის სიგნალებიდან სპექტრის ძლიერ ველში მუდავნდება 6'-C-თან მდებარე ორი CH₃ ჯგუფის პროტონების შესაბამისი ორი სინგლეტი და 5'-C-თან მდებარე CH₃-ის პროტონების ერთი სინგლეტი. შედარებით სუსტ ველში მუდავნდება COOCH₃ ჯგუფების პროტონების შესაბამისი ორი სინგლეტი. არომატული პროტონებისათვის დამახასიათებელ უბანში მუდავნდება მაღალი ინტენსიურობის სიგნალები სამი დუბლეტის (δ(4-H)=δ(5-H), δ(1-H)=δ(8-H), 7'-H) და სამი – ტრიპლეტური სიგნალი (δ(2-H)=δ(7-H), δ(3-H)=δ(6-H) 8'H) შესაბამისი სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტებით.

სპექტრში დაბალი ინტენსიურობის სიგნალების რაოდენობა შეესაბამება არასიმეტრიული, ე.ი. ცალმხრივად გახსნილი სტრუქტურის 5' პროტონების სიგნალებს. ველის ძლიერ უბანში ვლინდება მეთილის ჯგუფის პროტონების ექვსი სინგლეტური სიგნალი, ხოლო შედარებით სუსტ ველში ესტერული ჯგუფების COOCH₃ პროტონების შესაბამისი ოთხი სინგლეტური სიგნალი. არომატული პროტონების უბანში კი, ვლინდება 6-დუბლეტური (δ(1-H)=δ(8-H), δ(4-H)=δ(5-H), δ(7'-H), δ(10'-H), δ(10-H)=δ(17-H), δ(13-H)=δ(14-H)) და ექვსი ტრიპლეტური ((δ(2-H)=δ(7-H), δ(3-H)=δ(6-H), δ(8'-H), δ(9'-H), δ(11-H)=δ(16-H), δ(12-H)=δ(15-H)) სიგნალები შესაბამისი ორთო- და მეტა-კონსტანტებით (სიგნალების სრული მიკუთვნება იხილეთ ექსპ. ნაწილში).

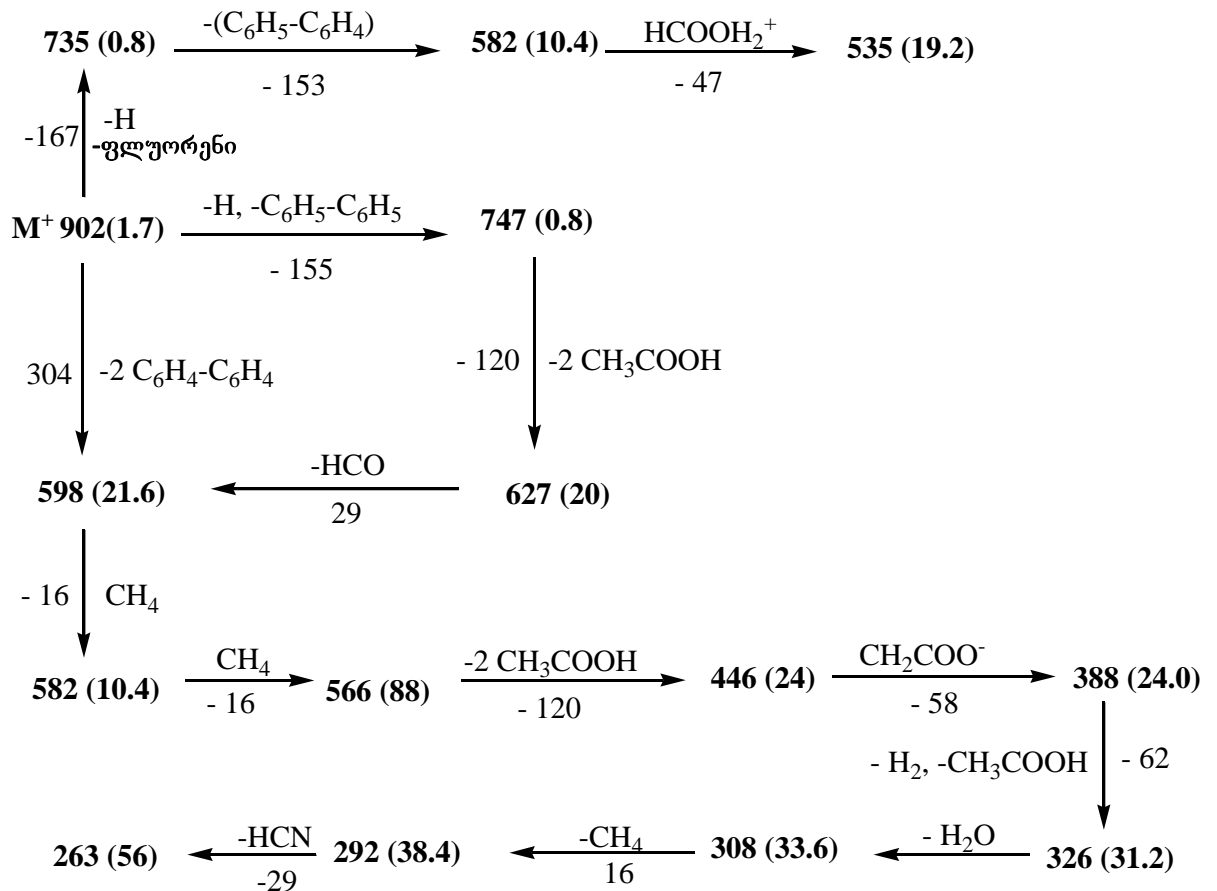
ბის-სპირონაერთის 5 მას-სპექტრში ფიქსირდება მოლეკულური იონისა და დასაწყის სტადიებზე წარმოქმნილი ფრაგმენტული იონების დაბალი ინტენსიურობის პიკები, რომელთა შემგომი ფრაგმენტაცია შესაბამისობაშია ინდოლოინდოლების საფუძველზე მიღებული დიჰიდროინდოლიზინის ტიპის ბის-სპირონაერთების [22] და მონო-სპირონაერთის 2 მოლეკულური იონების ფრაგმენტაციასთან [89]. მოლეკულის სირთულის გამო ჩვენ შევეცადეთ წარმოგვედგინა მოლეკულუ-

რი იონის ფრაგმენტაციის რამდენიმე სხვადასხვა მიმართულება სპექტრში არსებული ფრაგმენტული იონებიდან გამომდინარე, რომლებიც წარმოიქმნებიან სხვადასხვა საფეხურზე ლიტერატურიდან ცნობილი იონური ან ნეიტრალური ფრაგმენტების [90] მოხლეჩვის შედეგად.

სპექტრში მაქსიმალური ინტენსიურობის პიკი არის 165 მასის მქონე ფრაგმენტული იონის პიკი. იგი სავარაუდოდ წარმოიქმნება მოლეკულური იონის ფრაგმენტაციისას დასაწყის სტადიაზე მოხლეჩილი ფლუორენის მოლეკულიდან პროტონის დაკარგვის შემდეგ, რის შედეგადაც მიიღება მდგრადი არომატული ფლუორენილ ანიონი მასით 165:



მოლეკულის დაშლის სავარაუდო სქემა სპექტრში არსებული პიკების გათვალისწინებით, ასე გამოსახება:

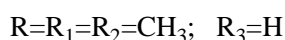
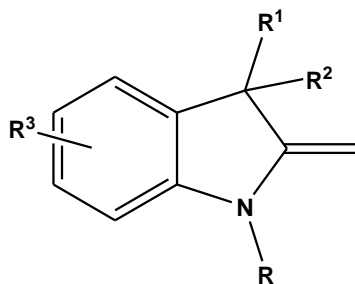


შესწავლილ იქნა მიღებული ბის-პროდუქტის ელექტრონული სპექტრი, როგორც ახლადმოზადებული სპირტხსნარისათვის, ასევე ვერცხლისწყლის ნათურით დასხივების შემდეგ. აღმოჩნდა, რომ მონოსპირონაერთის 4 ანალოგიურად ბის-სპირონაერთის 5 ახლადმოზადებული ხსნარის უი სპექტრში არსებული შთანთქმის მაქსიმუმი 355 ნმ-ზე ხსნარის დასხივების შემდეგ ქრება და სპექტრში რჩება მხოლოდ ერთი მაქსიმუმი 282 ნმ-ზე, რომლის ინტენსიურობა გაზრდილია.

ამრიგად, ჩვენს მიერ სინთეზირებულია დიჰიდროინდოლიზინის ტიპის ახალი ბის-სპიროციკლური სისტემა, რომლის გამოსავლიანობა დაბალია დიდი სტერიული დაბრკოლების გამო.

2.2. იზომერული ჰექსამეთილდიმეთილენინდოლიზინებისა და ტეტრაჰიდროტეტრაამეთილდიმეთილენდიპიროლობენზოქინოქსალინის, ე.წ. ფიშერის ფუძეების სინთეზი და სტრუქტურის დადგენა

სამუშაოს მეორე ეტაპზე ჩვენს მიზანს წარმოადგენდა ბენზოპიროლინდოლისა და იზომერული ინდოლინდოლების საფუძველზე 2-მეთილენინდოლინური ფუძეების ბის-ანალოგებისა და მისი ზოგიერთი ნაწარმის სინთეზი მოსალოდნელი ბიოლოგიური აქტიურობის შესასწავლად.



2-მეთილენინდოლინები მიეკუთვნებიან ენამინების კლასს. ამ ნაერთების რეაქციისუნარიანობა განპირობებულია π -ელექტრონული სისტემის პოლარიზაციით და ნაწილობრივი უარყოფითი მუხტის ლოკალიზაციით მეთილენის ჯგუფის ნახშირბადატომზე. ელექტრონების ასეთი გადაწევის გამო 2-მეთილენინდოლინები შედიან ურთიერთქმედებაში მრავალ ელექტროფილთან, ხოლო მოლეკულაში ბენზოლის ბირთვის არსებობა შესაძლებელს ხდის ასევე ელექტროფილურ ჩანაცვლებას. ამ მიმართულების გარდა მეთილენური ფუძეები ურთიერთქმედებაში შედიან ნუკლეოფილებთან (შეტვის ადგილი C (2)), განიცდიან შიგამოლეკულურ გადაჯგუფებებს, იჟანგებიან, აღდგებიან და შედიან სხვა გარდაქმნებში [55].

2.2.1. ფიშერის ფუძის ახალი იზომერული ბის-ანალოგების სინთეზი

როგორც ლიტერატურულ მიმოხილვაში ავღნიშნეთ, 2-მეთილენინდოლინების, ე.წ. ფიშერის ფუძეების სინთეზის ძირითადი მეთოდია ცხიმოვანი რიგის კეტონების არილჰიდრაზონების ციკლიზაციისას წარმოქმნილი ინდოლენინების აღკვირება და მიღებული მეოთხეული მარილების ტუტით დამუშავება.

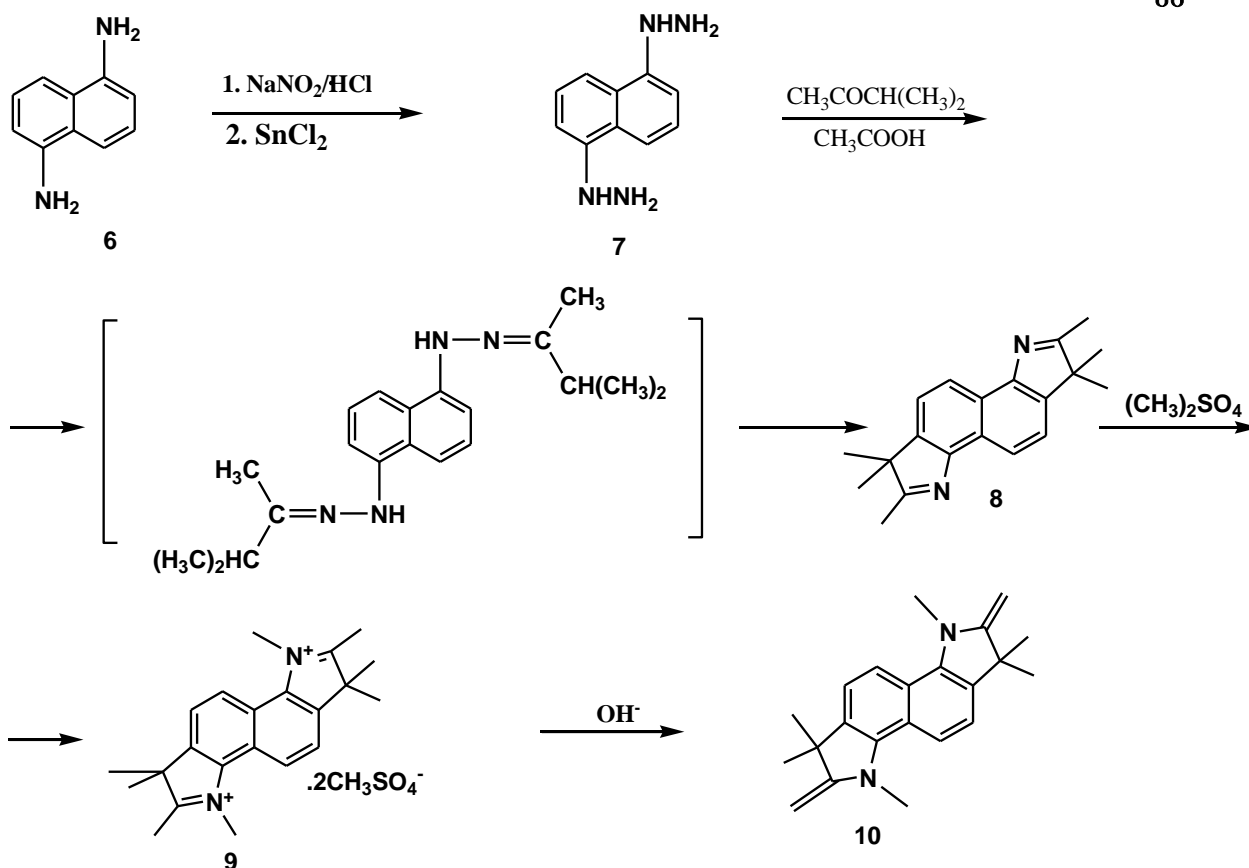
ლიტერატურული მონაცემებიდან [55] ცნობილი იყო იზომერული ნაფთო-დიპიროლენინების 3, 8, აღკვირების შედეგად შესაბამისი ბის-მეოთხეული მარილების 9, 16 სინთეზის შესახებ (სქემები 2,4). სადისერტაციო ნაშრომში [22] განხორციელებულ იქნა ახალი იზომერული ჰექსამეთილდიპირონინდოლო[4,5-e]-ინდოლისა 13 და მისი ბის-მეოთხეული მარილის 14 სინთეზი (სქემა 3). ამავე ნაშრომში ზემოაღნიშნული დიპიროლონაფთალინების ბის-მეოთხეული მარილები გადაყვანილ იქნა შესაბამის ფუძეებში, რომლებიც გამოყოფილ იქნა შუალედური პროდუქტების სახით ბის-სპირონაერთების მისაღებად. უნდა აღინიშნოს, რომ ამ ნაერთების სტრუქტურის დადგენა და დახასიათება არ იყო აღწერილი.

ჩვენი სადისერტაციო სამუშაოს მეორე ეტაპზე განხორციელებულია ზემოაღნიშნული ფიშერის ფუძეების ბის-ანალოგების, როგორც შემდგომი კვლევის საკვანძო ნაერთების, მიზანმიმართული სინთეზი. ისინი გამოყოფილია სუფთა სახით და დადგენილია მათი სტრუქტურები.

იზომერული ბისინდოლენინების 8, 13 N-აღკვირებისათვის მეოთხეულ მარილში გადასაყვანად გამოიყენება დიმეთილსულფატი, ხოლო ბენზოპიროლო-ინდოლის 3 შემთხვევაში დიმეთილსულფატით ხდება მხოლოდ ერთი აზოტის ატომის კვატერნიზაცია სტერიული დაბრკოლების გამო. ამიტომ კვატერნიზაციისათვის ამ შემთხვევაში გამოყენებულ იქნა დიბრომეთანი. დიბრომეთანით კვატერნიზაციის დროს ხდება აზოტის ატომებთან ციკლის შეკვრა და მიიღება ახალი ჰეტეროციკლური სისტემა, დიპიროლობენზოქინოქსალინი 17, რომელიც შეიცავს პიპერაზინულ დაჯგუფებას [46]. იგი საინტერესოა პოტენციური ბიოლოგიური აქტიურობის თვალსაზრისით.

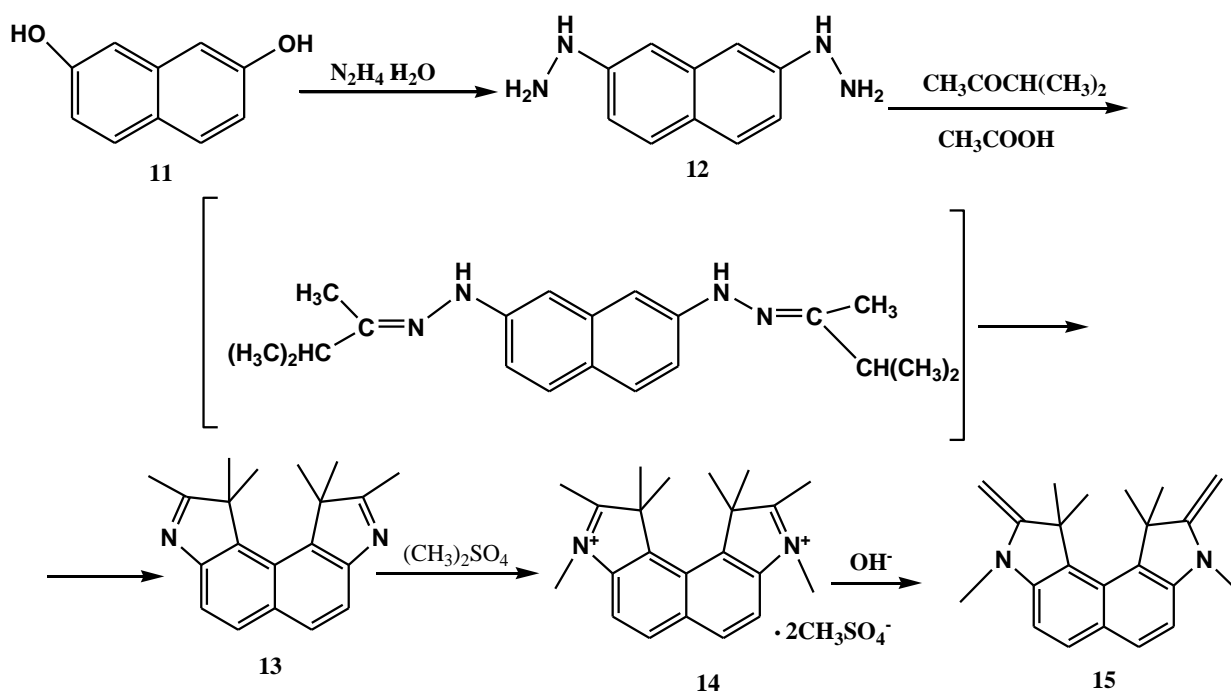
2.2.1.1. 1,3,3,6,8,8-ჰექსამეთილ-2,7-დიმეთილენ-ინდოლინო[7,6-g]ინდოლინის სინთეზი

1,5-ნაფთილენდიამინის (6) დიაზოტირებისა და მისი შემდგომი აღდგენის შედეგად მიიღება 1,5-ნაფთილენდიპიროზინი (7). მისი კონდენსაციით მეთილიზოპროპილკეტონთან და ერთდროული ციკლიზაციით ყინულოვან ძმარ-მჟავაში, შუალედური დიპიროზონის გამოყოფის გარეშე, მიიღება 2,3,3,7,8,8-ჰექსამეთილ-3,8-დიპირონინდოლო[7,6-g]ინდოლი (8). მისი N,N-დიმეთილირება ჩატარებულ იქნა ახლად გამოხდილ დიმეთილსულფატში 126°C-ზე გაცხელებით 1 სთ-ის განმავლობაში. წარმოქმნილი მარილის, 1,2,3,3,6,7,8,8-ოქტამეთილინდოლენინო[7,6-g]ინდოლენინიუმის დიმეთოსულფატის (9), სპირტსნარის KOH-ის 5%-იანი თბილი წყალხსნარით დამუშავების შედეგად გამოიყოფა შესაბამისი ფიშერის ფუძე 10. გარდაქმნები განვახორციელეთ სქემა 2-ის მიხედვით.



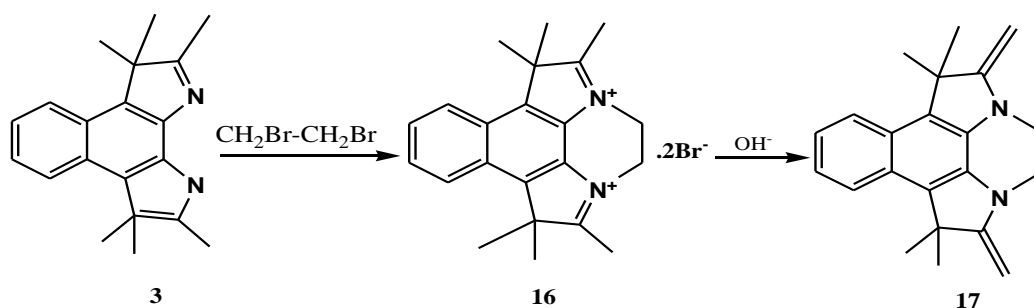
2.2.12. 1,1,3,8,10,10-ჰექსამეთილ-2,9-დიმეთილენ-ინდოლინო[4,5-ე]ინდოლინის სინთეზი

ამოსავალი 1,1,2,9,10,10-ჰექსამეთილ-1,10-დიჰიდროინდოლო[4,5-ე]ინდოლის (13) სინთეზი განვახორციელებთ 2,7-დიოქსინაფთალინის (11) ურთიერთქმედებით ჭარბ ჰიდრაზინჰიდრატთან აბს. სპირტის არეში მიღებული 2,7-ნაფთილენდიჰიდრაზინის (12) კონდენსაციით მეთილიზოპროპილკეტონთან და ერთდროული ციკლიზაციით ყინულოვან ძმარმუხავაში, შუალედური დიჰიდრაზონის გამოყოფის გარეშე. მისი დიმეთილირებით დიმეთილსულფატში 100°C -ზე, მიღებულ იქნა 1,1,2,3,8,9,10,10-ოქტამეთილინდოლენინო[4,5-ე]ინდოლენინიუმის დიმეთოსულფატი 14, რომლის KOH-ის 5%-იანი წყალხსნარით დამუშავების შედეგად მიიღება 1,1,3,8,10,10-ჰექსამეთილ-2,9-დიმეთილენინდოლინო[4,5-ე]ინდოლენინი 15. ეს გარდაქმნები განვახორციელებთ შემდეგი სქემის მიხედვით (სქემა 3):



2.2.13 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-2,7-დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის სინთეზი

ბენზოპიროლოინდოლისა 3 და დიბრომეთანის ურთიერთქმედების რეაქცია ჩატარებულ იქნა შეღებულ ამპულაში 164°C-ზე 8სთ-ის განმავლობაში. წარმოქმნილი მეოთხეული მარილის, 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-2,7-დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის დიბრომიდის 16, სპირტსნარის ტუტით დამუშავების შედეგად მიიღება შესაბამისი ფიშერის ფუძის ბის-ანალოგი 17 (სქემა 4).



სინთეზირებული ფიშერის ფუძის ბის-ანალოგები - 10, 15 და 17 წარმოადგენენ საკვანძო ნივთიერებებს ახალი სპიროქრომენების, ფორმილნაწარმებისა და აზონაერთების სინთეზისათვის.

ამ ნაერთთა სტრუქტურა ჩვენს მიერ პირველად იქნა შესწავლილი სპექტრული მეთოდებით.

2.2.2 ფიშერის ფუძის ბის-ანალოგების სტრუქტურის დადგენა

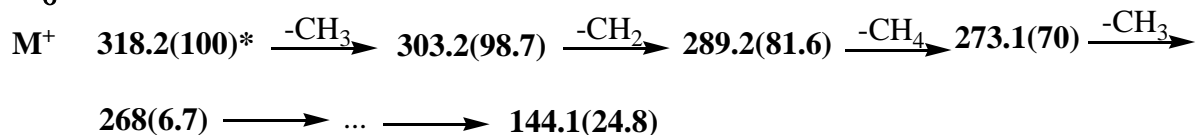
ფიშერის ფუძეების ბიფუნქციური ანალოგების - 10, 15 და 17 ნაერთების სტრუქტურა დადგენილია სპექტრული ანალიზის საფუძველზე.

ნაერთების 10, 15 და 17 ინფრაწითელ სპექტრებში ვლინდება ეგზოციკლური მეთილენური ჯგუფების $>C=CH_2$ მახასიათებელი ინტენსიური შთანთქმის ზოლები სპექტრის 1635-1643 cm^{-1} უბანში.

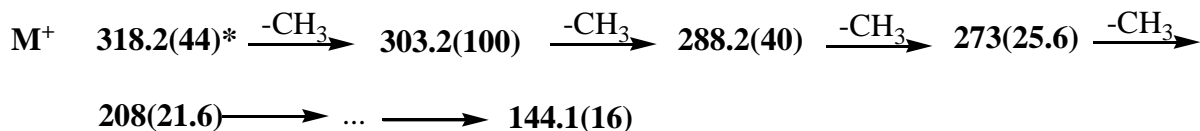
ამ ნაერთების მას-სპექტრებში ფიქსირებულია მოლეკულური იონების მაღალი ინტენსიურობის პიკები $M^+318.21$ (25%) (ნაერთი 10), $M^+318.2$ (44%) (ნაერთი 15).

მოლეკულური იონების ფრაგმენტაცია მიმდინარეობს ჩანაცვლებული მეთილის ჯგუფების თანდათანობითი მოხლეჩვით, ხოლო შემდეგ ხდება ჰეტეროციკლური ბირთვის დაშლა, რაც არ ეწინააღმდეგება წარმოდგენილ სტრუქტურას. მას-სპექტრებში დაფიქსირებული პიკების მიხედვით მოლეკულური იონების სავარაუდო ფრაგმენტაციის სქემები შემდეგნაირად გამოისახება:

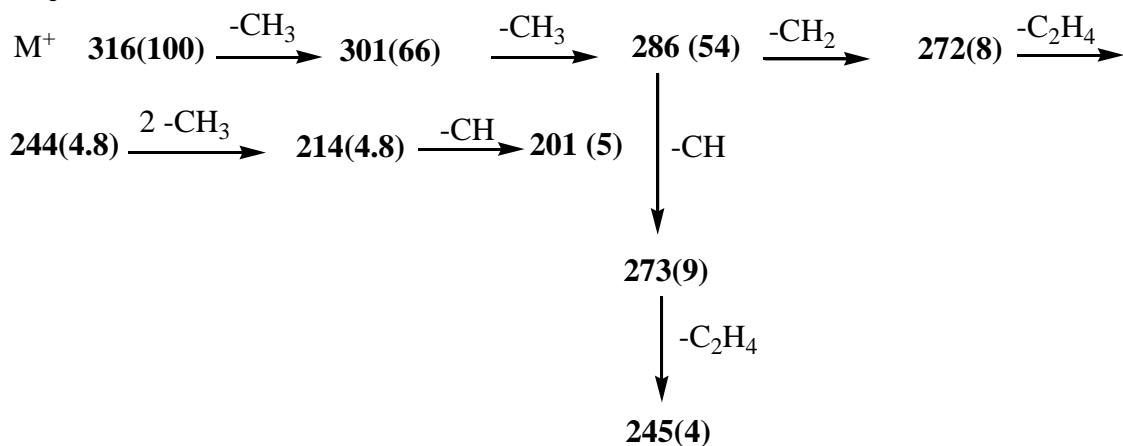
ნაერთი 10



ნაერთი 15



ნაერთი 17



* ინტენსიურობები მოყვანილია სპექტრში მაქსიმალური პიკის მიმართ.

ფიშერის ფუძეების 10, 15 და 17 პროტონულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტრები ასევე შეესაბამება სიმეტრიულ მოლეკულებს, სადაც ვლინდება სიგნალების ერთი წყება, რადგან მოლეკულის თოთოეული ნახევრის ერთნაირი ჯგუფი

ბის პროტონების ქიმიური წანაცვლებები ერთმანეთს ემთხვევა. აქედან გამომდინარე, **10**, **15** და **17** ნაერთების ჰმრ სპექტრებში გვაქვს შემდეგი სახის სიგნალები: ველის ყველაზე ძლიერ უბანში ვლინდება $>C(CH_3)_2$ ჯგუფების პროტონების ერთი სინგლეტური სიგნალი, რომელიც ინტეგრალური ინტენსიურობის მიხედვით 12 პროტონს შეესაბამება. N-მეთილური ჯგუფების პროტონების სიგნალები გადაწეულია შედარებით სუსტი ველის უბნისაკენ და ვლინდებიან 6 პროტონის შესაბამისი ინტენსიურობის სინგლეტების სახით.

ეგზოციკლური მეთილენური ჯგუფის $=CH_2$ პროტონების სიგნალები ვლინდებიან კიდევ უფრო სუსტ ველში 4 პროტონის შესაბამისი ერთი სინგლეტის სახით (ნაერთი 15), 4 პროტონის შესაბამისი ორი სინგლეტის სახით (ნაერთი 10). ხოლო ნაერთში 17 იგივე ტიპის პროტონების სიგნალები ვლინდება ორი პროტონის შესაბამისი ორი დუბლეტის სახით.

იგივე ნაერთის 17 სპექტრში ქინოქსალინის ბირთვის $=CH_2$ ჯგუფების პროტონების ქიმიური წანაცვლება ერთმანეთს ემთხვევა და მუდგენდება 4 პროტონის შესაბამისი სინგლეტი. არომატული პროტონებისათვის დამახასიათებელ უბანში მუდგენდებიან ნაფთალინის ბირთვის პროტონების შესაბამისი სიგნალები ორი დუბლეტის სახით რომელთა ინტენსივობა 4 პროტონს შეესაბამება და ვლინდებიან სპინ-სპინური ურთიერთქმედების ორთო-კონსტანტებით (ნაერთები 10, 15). ხოლო ნაერთში 17 გვაქვს ასევე ნაფთალინის ბირთვის პროტონის ერთი დუბლეტ-დუბლეტური სიგნალი დამახასიათებელი ორთო- და მეტა-კონსტანტებით. სიგნალების მიკუთვნება თოთოეული ნაერთისათვის მოტანილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1

ფიშერის ფუძეების ბის-ანალოგების 1H ჰმრ სპექტრების მონაცემები D_6 - დმსო-ში,

δ, მნ, J, ჰც

	$C(CH_3)_2$	N- CH_3	$=CH_2$ ეგზოციკლ.	Ar		J
10	1.31 s (12H)	3.60 s (6H)	4.02 s (2H) 4.06 s (2H)	7.78 d (4-H), (2H)	7.24 d (5-H) (2H)	$J_o = 8.4$
15	1.62 s (12H)	3.08 s (6H)	3.79 s (4H)	6.94 d (2H)	7.68 d (2H)	$J_o = 8.6$
17	1.58 s (12H)	N- CH_2-CH_2-N 3.64 s (4H)	4.18 d (2H) 4.10 d (2H)	7.13 dd (2H)	7.5 0 dd (2H)	$J_{=CH_2} = 1.9$; $J_o = 6.4$; $J_m = 3.5$

ფიშერის ფუძეების 10, 15, 17 ^{13}C ჰმრ სპექტრები ასევე შეესაბამება სიმეტრიულ მოლეკულებს, სადაც ვლინდება სიგნალების ერთი წყება. ამ ნაერთების ^{13}C ჰმრ სპექტრებში, 2-მეთილენინდოლინების მსგავსად [55], ვლინდება პიროლის ბირთვების ნახშირბადატომების C-1, C-2, C-3 და ეგზოციკლური $=CH_2$ მე-

თილენური C-ატომებისათვის დამახასიათებელი სიგნალები, ასევე N-CH₃, N-CH₂ და ჰემ-მეთილური ჯგუფების სიგნალები სპექტრების შესაბამის უბნებში. სპექტრებში ნაპოვნია აგრეთვე არომატული ნახშირბადატომების სიგნალები: ინტენსიური სიგნალები -CH ჯგუფებისა და ნაკლებად ინტენსიური - მეოთხეული ნახშირბადატომების C-3a, C-10a, C-10b, C-10c.

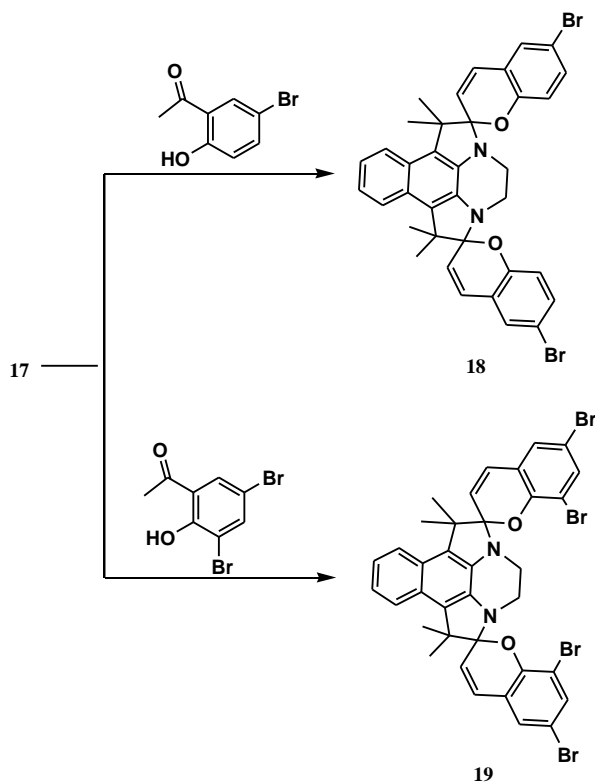
¹³C ბმრ სპექტრების მონაცემები მოტანილია ცხრილში 2. ამავე ცხრილში მოცემულია ადრე სინთეზირებული 1,1,2,9,10,10-ჰექსამეთილ-1,10-დიჰიდროინდოლო[4,5-ე]ინდოლის (13) ¹³C ბმრ სპექტრების მონაცემები, რომელიც ჩვენს მიერ პირველად არის შესწავლილი და სრულ შესაბამისობაშია მოცემულ სტრუქტურასთან.

2.3 ფიშერის ფუძის იზომერული ბის-ანალოგების გარდაქმნის რეაქციები

2.3.1 სპიროქრომენული ბის-სპიროციკლური ნაერთების სინთეზი დიპიროლობენზოქინოქსალინის ბაზაზე და მისი ფოტოქრომული თვისებები.

სადისერტაციო სამუშაოს შემდეგი ეტაპის ამოცანას შეადგენდა ახალი ბის-სპიროპირანული ნაერთების სინთეზი დიპიროლობენზოქინოქსალინის საფუძველზე. ამისათვის შესწავლილ იქნა 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრაამეთილ-2,7-დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის (17) კონდენსაციის რეაქციები ჩანაცვლებულ სალიცილის ალდეჰიდებთან. 5-ბრომ- და 3,5-დიბრომსალიცილის ალდეჰიდებთან რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით (სქემა 5).

სქემა 5



ჰექსამეთილინდოლენილო[4,5-*e*]ინდოლენინისა(13) და ფიშერის ფუძეების ბის-ანალოგების 10,15,17

¹³C ბმრ სპექტრების მონაცემები, δ, მნ, D₆-დმსო-ში

№	(CH ₃) ₂	=CH ₂	N-CH ₃	C-1'	C-2'	C-3	C-3a	C-10b (10) C-10c(13.15)	C-10a C-10b(13.15)	C-5a	C-5	C-4
10	30.01	78.54	35.60	-	164.53 მეოთხეული	43.53 მეოთხეული	130,86 მეოთხეული	141,71 მეოთხეული	120,23 მეოთხეული ერთი ატომი	121,27 მეოთხეული	113.81 (C-H)	118.60 (C-H)
15	30.21	72,35	28,93	47,04 მეოთხეული	165.98 მეოთხეული	-	146,79 ორი ატომი მეოთხეული	122,00 ორი ატომი მეოთხეული	129,66 ერთი ატომი მეოთხეული	126,83 ერთი ატომი მეოთხეული	133.14 2 ატომი (C-H)	105.74 2 ატომი (C-H)
13	22.06	CH ₃	-	56,28 მეოთხეული	189,7 მეოთხეული	-	154,2 მეოთხეული	137,7 მეოთხეული	132,9 მეოთხეული	127,3 მეოთხეული	132,3 (C-H)	118,9 (C-H)
		15,47										
17	28,88	77.86	N-CH ₂ - CH ₂ -N	C ₁ =C ₈	C ₂ =C ₇	C' ₁ =C _{8'}	C _{3'} =C _{6'}	C _{9'} =C _{12'}	C ₉ =C ₁₂	C ₁₀ =C ₁₁		
			49.27	67,19 მეოთხეული	166,53 მეოთხეული	116,22 მეოთხეული	130,30 მეოთხეული	126,86 მეოთხეული	121,85 (C-H)	122,74 (C-H)		

ფიშერის ფუძის 17 ხსნარს აბსოლუტურ ეთილის სპირტში უმატებენ 3-ჯერადი სიჭარბით აღებულ 5-ბრომსალიცილის ალდეჰიდის ხსნარს ეთილის სპირტში ბის-პროდუქტის წარმოქმნის მიზნით. რეაქციას ატარებენ 45-50° C-ზე 0,5 სთ-ის განმავლობაში. მორეაგირე ნივთიერებათა ხსნარების შერევისთანავე შეინიშნება სარეაქციო არის ფერის მკვეთრი ცვლილება, წარმოიქმნება ლურჯი მელნისფერი ხსნარი, რაც დამახასიათებელია სპიროქრომენების წარმოქმნის რეაქციებისათვის. რეაქციის პროდუქტის 18 გამოყოფა ხდება სარეაქციო არის გაცივებისა და დაყოვნების შემდეგ ხსნარიდან გამოკრისტალების შედეგად. ბის(6-ბრომ-2-ქრომენ-2-სპირო)-2',7'-1',4',5',8'-ტეტრაჰიდრო-1,1',8',8'-ტეტრამეთილდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i]ბენზო[გ]ქინოქსალინი (18) მიიღება ლურჯი ფერის ფხვნილის (კრისტალების) სახით, რომელიც კარგად იხსნება ბენზოლში, ქლოროფორმში, ძნელად – ეთილის სპირტში.

ანალოგიურად მიმდინარეობს რეაქცია ფიშერის ფუძესა 17 და 3,5-დიბრომ-სალიცილის ალდეჰიდს შორის. გამოყოფილ იქნა ბის(6,8-დიბრომ-2H-ქრომენ-2-სპირო)-2',7'-1',4',5',8'-ტეტრაჰიდრო-1,1',8',8'-ტეტრამეთილდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i]ბენზო[გ]ქინოქსალინი (19) მწვანე შეფერილობის ფხვნილის სახით, რომელიც კარგად იხსნება ბენზოლსა და ქლოროფორმში, ძნელად – სპირტში [91].

მიღებული სპირონაერთების სტრუქტურა დადგენილია სპექტრული მეთოდებით.

ნაერთის 18 ინფრა-წითელ სპექტრში ვლინდება C=C პირანული ჯგუფისათვის მახასიათებელი ინტენსიური შთანთქმის ზოლები სპექტრის 1643სმ⁻¹ უბანში, C=C პირანული შეუღლებული ჯგუფისა - 1581სმ⁻¹ უბანში, N-C სპირო-ბმის 1272 სმ⁻¹ უბანში, C-O სპირო-ბმის 1272სმ⁻¹ უბანში, C-H არომატული ბმებისა - 2962, 3070 სმ⁻¹ უბანში.

ნაერთის 19 ინფრა-წითელ სპექტრში ვლინდება C=C პირანული ჯგუფისათვის მახასიათებელი ინტენსიური შთანთქმის ზოლები სპექტრის 1643სმ⁻¹ უბანში, C=C პირანული შეუღლებული ჯგუფისა - 1535სმ⁻¹ უბანში, N-C სპირო ბმის - 1265 სმ⁻¹ უბანში, C-O სპირო-ბმის - 1157სმ⁻¹ უბანში, C-H არომატული ბმებისა 2962, 3062 სმ⁻¹ უბანში.

ბისსპირონაერთების 18, 19 ¹H-ბმრ სპექტრების შედარებისას საწყისი ფიშერის ფუძის 17 ¹H-ბმრ სპექტრთან ჩანს, რომ სპირონაერთების სპექტრებში ქრება ეგზოციკლური =CH₂ ჯგუფის პროტონების შესაბამისი დუბლეტური სიგნალები და ვლინდება პირანული ბირთვის -CH=CH- პროტონების შესაბამისი დუბლეტური სიგნალები დამახასიათებელი სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტებით J_{3,4}=10,4 ჰც, რაც ამ პროტონების ცის-კონფიგურაციას შეესაბამება. პირანული პროტონების ცის-კონფიგურაცია კი ლიტერატურული მონაცემების [92] თანახმად, შესაძლებელია ჩაკეტილი ციკლური სპიროპირანული სტრუქტურის არსებობის შემთხვევაში.

ციკლურ სტრუქტურას შეესაბამება ასევე 18, 19 ნაერთების ¹H-ბმრ სპექტრებში N-CH₂ პროტონების ქიმიური ძვრადობის მნიშვნელობები და პიროლის ბირთვის C-ატომთან ჰემ-მეთილური ჯგუფების პროტონების სინგლეტური სიგნალები, რომლებიც, ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით, ციკლური სტრუქტურის შემთხვევაში არაექვივალენტურია და მჟღავნდება სინგლეტის სახით [92].

სპიროპირანების ბეტაინურ სტრუქტურებში კი ანალოგიური პროტონების ქიმიური ძვრადობა ერთმანეთს ემთხვევა და მჟღავნდება ერთი სინგლეტის სახით [92]. პროტონებისათვის სიგნალების სრული მიკუთვნება მოცემულია ცხრილში 3:

ბის-სპიროპირანების 18, 19 ¹H ბმრ სპექტრების მონაცემები δ, მნ, J,

δ, მნ										J, ჰც
	C(CH ₃) ₂	N-CH ₂ -CH ₂ -N	3-H	4-H	5-H	7-H	8-H	9'-H	10'-H	
8	1.31 s (6H)	2.98 d (2H)	5.90 d	7.70 d	8.01 d	7.52 dd	7.65 d	7.75 dd	7.11 dd	J ₃₄ =J ₄₃ =10.4 J ₅₇ = 1.6 J ₇₅ =2.0 J ₇₈ =9.2 J _{CH₂CH₂} =7.4 J ₀ = 9.6 J _m =3.2
	1.49 s (6H)	3.05 d (2H)								
9	1.36 s (6H)	3.05 d (2H)	6.06 d	7.05 d	7.61 s	7.52 s	-	7.82- 7.85	7.20- 7.22	J ₃₄ =J ₄₃ =10.2 J _{CH₂CH₂} =7.2
	1.55 s (6H)	3.20 d (2H)								

გადაღებულ იქნა ტეტრაბრომსპირონაერთის **19** მაღალი გარჩევადობის მას-სპექტრი, სადაც დაფიქსირებულია მოლეკულური იონი, მასით 839.9397, რაც თანხვედრაშია თეორიულ მნიშვნელობასთან.

უნდა აღინიშნოს, რომ ნაერთების **18, 19** ახალმომზადებული შეფერილი ხსნარები მზის სხივების მოქმედებით თანდათან უფერულდება. სიბნელეში კი – იბრუნებენ პირვანდელ ფერს. ეს პროცესი მეორდება მრავალჯერ. რაც მიუთითებს **18** და **19** ნაერთების ფოტოქრომულ თვისებებზე.

სინთეზირებული სპიროქრომენების **18, 19** ფოტოქრომული თვისებების შესწავლის მიზნით გამოკვლეულ იქნა მათი ელექტრონული სპექტრები ამ ნაერთთა ახალმომზადებული ხსნარებისათვის (ქლოროფორმი, ბენზოლი), ასევე ამ ხსნარების ვერცხლისწყლის ნათურით დასხივების შემდეგ ((ნახაზი 1).

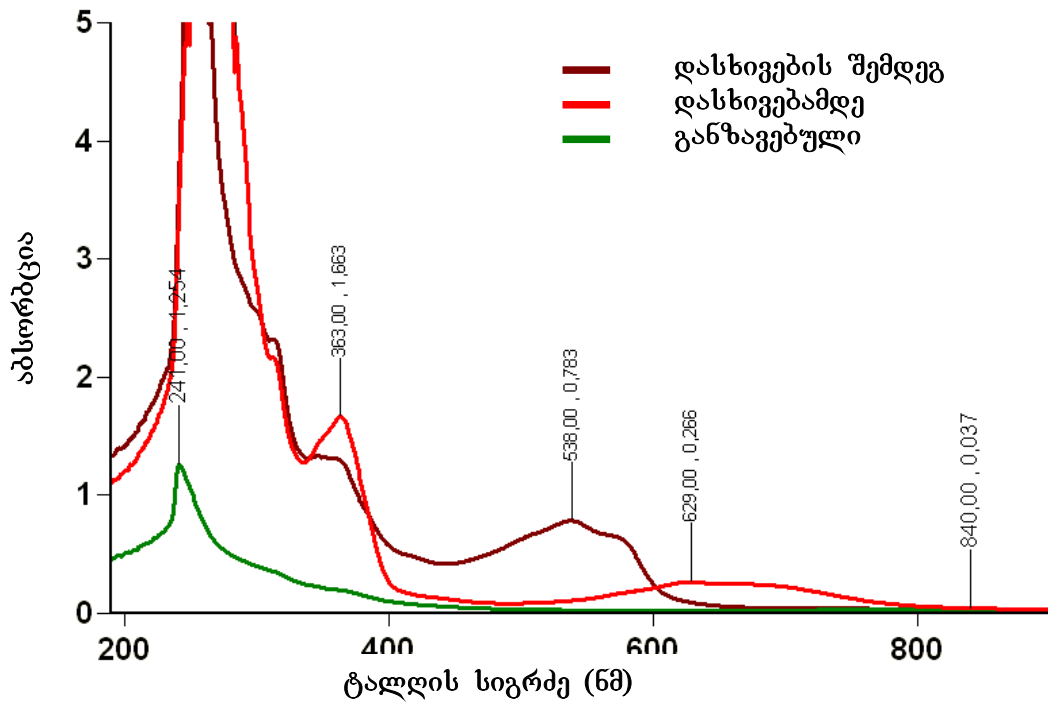
ცხრილში 4 მოტანილია კვლევის შედეგები. ახალმომზადებულ ქლოროფორმის ხსნარებში ორივე ნაერთისათვის მკვლავდება ბეტაინური ფორმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის მაქსიმუმი 620-630ნმ-ის ფარგლებში, დასხივების შემდეგ ორივე შემთხვევაში ადგილი აქვს გრძელტალღიანი მაქსიმუმების ჰიპსოქრომულ გადანაცვლებას 624-538, 620-467 ნმ ფარგლებში.

ასევე ადგილი აქვს დანარჩენი მოკლელტალღიანი მაქსიმუმების ჰიპსოქრომულ გადანაცვლებას და მიღებული ახალი პიკების ინტენსიურობის მკვეთრ გაზრდას. დიბრომნაწარმის **18** შემთხვევაში ძლიერ განზავებული ხსნარის დასხივების შედეგად მიღებული ხსნარის უი სპექტრში დაფიქსირდა მცირე ინტენსიურობის შთანთქმის მაქსიმუმი ხილულ უბანზე 840 ნმ. რაც სავარაუდოდ შეიძლება შეესაბამებოდეს ორივე სპიროპირანული ბირთვის გახსნას და შესაბამისი ბეტაინური ფორმის წარმოქმნას, რაც ფრიად საინტერესოა, რადგან ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ბის-სპირონაერთებში ხდება მხოლოდ ერთი სპიროციკლური ბირთვის გახსნა და შესაბამისად, ცალმხრივად გახსნილი ბეტაინური სტრუქტურის წარმოქმნა, რომლის შესაბამისი მაქსიმუმი ელექტრონულ სპექტრებში 550-600 ნმ ფიქსირდება.

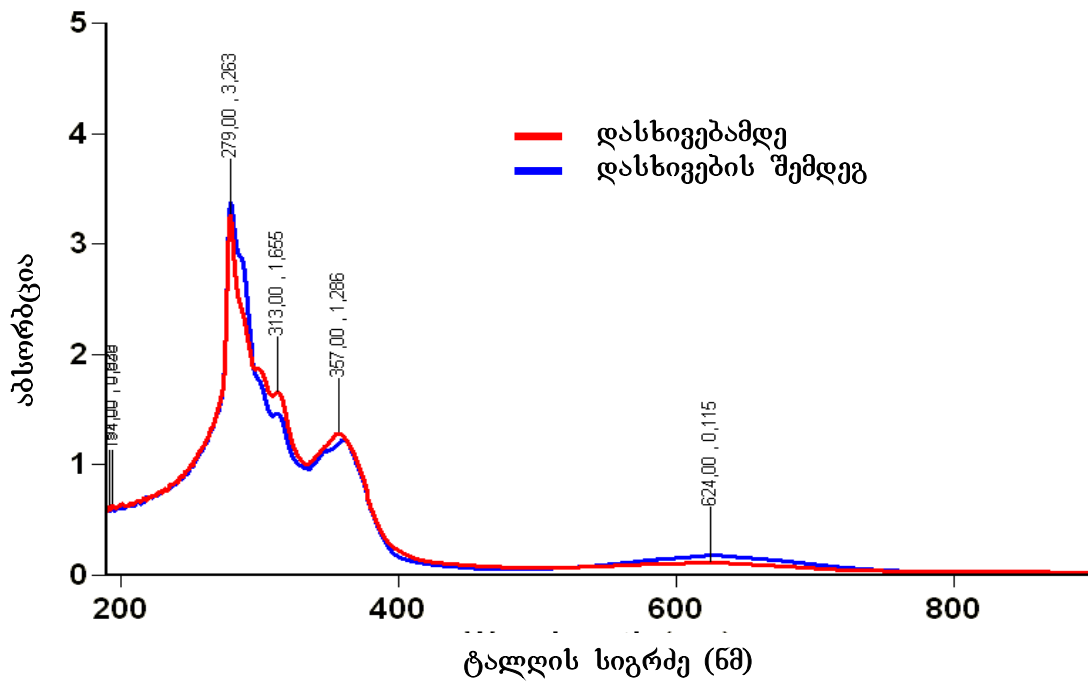
ნაერთების **18, 19** სპირტხსნარებისა და ბენზოლხსნარების უი სპექტრებში შთანთქმის მაქსიმუმების გადანაცვლებას ადგილი არ ჰქონია, მხოლოდ შეინიშნებოდა დასხივების შედეგად შთანთქმის მაქსიმუმების ინტენსიურობის გაზრდა.

ელექტრონულ სპექტრებში დაფიქსირებული ეს ცვლილებები ამ ნაერთთა ფოტოქრომიული თვისებების დამადასტურებელია.

ნახაზი 1



ნაერთი 18-ის უი სპექტრი ქლოროფორმში



ნაერთი 18-ის უი სპექტრი ბენზოლში

ამრიგად, ჩვენს მიერ ჩატარებული კვლევის შედეგების შედარებისას იზომებული ინდოლოინდოლების ბირთვების შემცველი ბისსპიროციკლური ნაერთების სინთეზის მიმართულებით ადრე ჩატარებულ კვლევებთან [22], შეიძლება დავასკვნათ, რომ როგორც დიჰიდროინდოლიზინის ტიპის 5, ასევე სპიროპირანული ტიპის ახალი მიღებული ბისსპიროციკლური ნაერთები 18, 19 საინტერესოა შემდგომში მათი ფოტოქრომული თვისებების უფრო ღრმად, უახლესი აპარატურის გამოყენებით, შესწავლისათვის.

ცხრილი 4

ბისსპიროპირანების 18, 19 უი სპექტრების მონაცემები

ნაერთი	R ₁	R ₂	λ _{max} , ნმ (lg ε), c=0,08 მგ/მლ			
			ახალმოზადებული ხსნარები		დასხივებული ხსნარები	
			ქლოროფორმი	ბენზოლი	ქლოროფორმი	ბენზოლი
18	Br	H	624 (0.050)**	629 (0.180)	840 (0.037)** 538(0.783)	624 (0.115)
			364 (0.230)**	361 (1.227)	565 (0.702)	357 (1.286)
			252 (1.403)**	313 (1.464)	266	313 (1.655)
			237 (0.971)**	279 (3.376)	241 (1.254)**	279 (3.263)
19	Br	Br	620(0.17)* 359(0.759)	358 (0.678)	467 (0.156)	358 (0.916)
			319 (1.081)	322 (0.976)	244 (3.482)	322 (1.328)
			273 (0.420)	277 (1.978)	210 (1.346)	278 (2.496)
			246 (3.731)	-	-	-

* კონცენტრირებული ხსნარი c = 0.8 მგ/მლ

** განზავებული ხსნარი c = 0.008 მგ/მლ

2.3.2. ფიშერის ფუძეების ფორმირება ვილსმაიერის რეაქციით

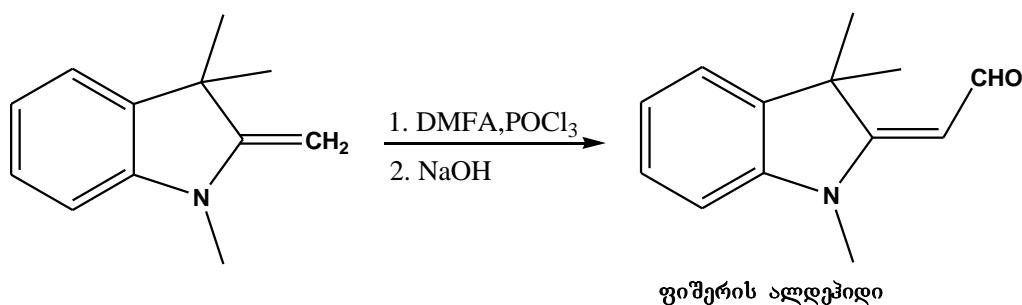
როგორც უკვე აღნიშნეთ, 2-მეთილენინდოლინები რეაქციისუნარიანი ნაერთებია. ჩვენთვის საინტერესო იყო შეგვესწავლა ჩვენს მიერ სინთეზირებული 2-მეთილენინდოლინის ბის-ანალოგების რეაქციისუნარიანობა.

ამ მიზნით ჩვენს მიერ ჩატარებულ იქნა ვილსმაიერ-ჰააკის რეაქცია, რომელიც ფორმილნაწარმების მიღების ერთ-ერთი გავრცელებული მეთოდია. ეს რეაქცია წარმატებით გამოიყენება ინდოლინოლოგების სხვადასხვა ფორმილნაწარმების მისაღებად, ფორმილნაწარმები კი თავის მხრივ, გამოიყენებიან ახალი ნივთიერებების სინთეზისთვის [93, 94, 95].

ფორმირება ხორციელდება საწყისი ნივთიერებისა და ვილსმაიერის კომპლექსის სხვადასხვა თანაფარდობის პირობებში.

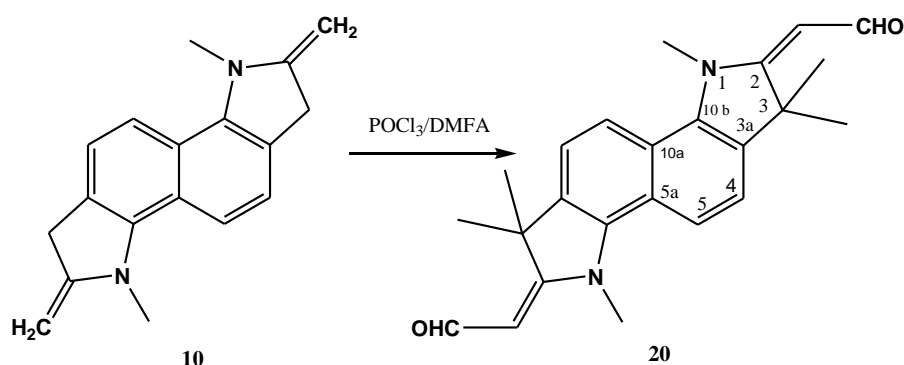
2-მეთილენინდოლინები ადვილად ფორმირდებიან მეთილენის ჯგუფში ვილსმაიერის რეაქციის პირობებში დიმეთილფორმამიდისა (DMFA) და $POCl_3$ - სგან მომზადებული კომპლექსით. ამ მეთოდით ფიშერის ფუძისგან ღებულობენ ω -ფორმილ-1,3,3-ტრიმეთილ-2-მეთილენინდოლინს (სქემა 6), ე.წ. ფიშერის ალდეჰიდს. იგი არის უმნიშვნელოვანესი შუალედური პროდუქტი ციანინური და ჰემიციანინური საღებრების მისაღებად [55].

სქემა 6



2.3.2.1. 2,7-დი(ფორმილმეთილიდენ)-1,3,3,6,8,8-ჰექსამეთილ-ინდოლინო[7,6-გ]ინდოლინი

ფიშერის ალდეჰიდის ბის-ანალოგის 2,7-დი(ფორმილმეთილიდენ)-1,3,3,6,8,8-ჰექსამეთილ-ინდოლინო[7,6-გ]ინდოლინის (20) სინთეზი განხორციელებულ იქნა 1,3,3,6,8,8-ჰექსამეთილ-2,7-დიმეთილენინდოლინო[7,6-გ]ინდოლინის (10) ფორმირებით დიმეთილფორმამიდის არეში ვილსმაიერის კომპლექსის სამჯერადი სიჭარბის პირობებში 55-60°C-ზე 3სთ-ის განმავლობაში. ვილსმაიერის კომპლექსთან წარმოქმნილი შუალედური პროდუქტის ხსნარის ტუტით დამუშავების შემდეგ გამოყოფილი ნივთიერების ქრომატოგრაფიული ანალიზის შედეგად მასში საწყისი ნივთიერების, ფიშერის ფუძის 10 შესაბამისი ლაქა აღარ მუდგანდება (სქემა 7):

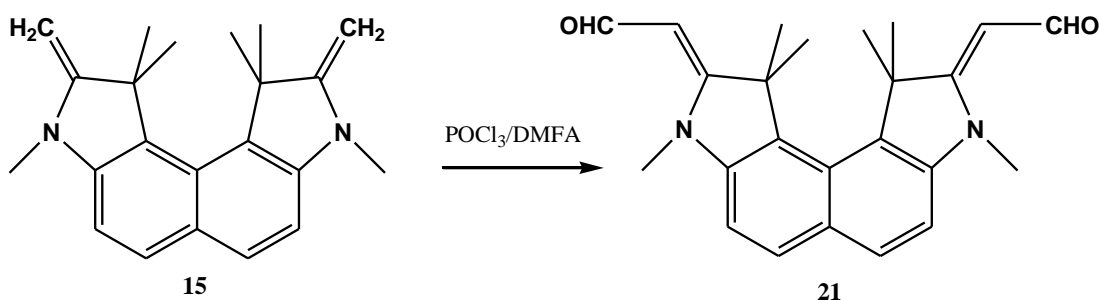


დიალდეჰიდის 20-ის ინფრა-წითელ სპექტრში ქრება გამოსავალი 10 ნაერთის ეგზოციკლური $>\text{C}=\text{CH}_2$ ჯგუფის მახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1643სმ^{-1} უბანში და ვლინდება შთანთქმის ინტენსიური ზოლები 1619 და 1565სმ^{-1} უბნებში, რომელიც შეიძლება მივაკუთვნოთ $>\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ შეუღლებული ორმაგი ბმების სისტემას.

ულტრაიისფერ სპექტრში შეინიშნება შთანთქმის მაქსიმუმი 396 ნმ უბანში.

2.3.2.2 2,7-დი(ფორმილმეთილიდენ)-1,1,3,6,8,8-ჰექსამეთილ-ინდოლინო[4,5-e] ინდოლინი (21)

ფიშერის ალდეჰიდის მეორე იზომერული ბის-ანალოგის 2,7-დი(ფორმილმეთილიდენ)-1,1,3,6,8,8-ჰექსამეთილ-ინდოლინო[4,5-e] ინდოლინის (21) სინთეზი განხორციელებულია 1,3,3,6,8,8-ჰექსამეთილ-2,7-დიმეთილენინდოლინო[4,5-e]ინდოლინის (15) ფორმილირებით ვილსმაიერის კომპლექსის 5-ჯერადი სიჭარბის პირობებში 50°C -ზე 2სთ-ის განმავლობაში (სქემა 8).



პროდუქტი 21 გამოყოფილ იქნა ვილსმაიერის კომპლექსთან წარმოქმნილი შუალედური პროდუქტის ტუტით დამუშავების შედეგად. გამოყოფილი ნივთიერების 21 ქრომატოგრაფიული ანალიზის შედეგად მასში გამოსავალი ნივთიერების - ფიშერის ფუძის 15 ლაქა აღარ მუდავნდება.

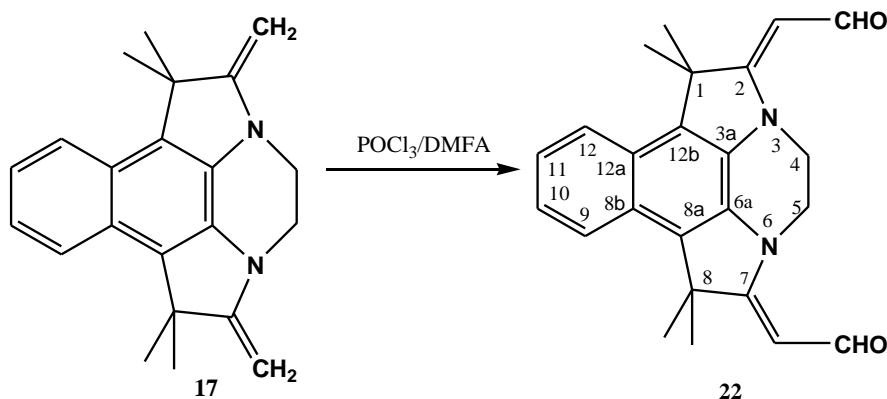
დიალდეჰიდის 21 ინფრა-წითელ სპექტრში, 20 ნაერთის ანალოგიურად, ქრება საწყისი ნაერთის 15 ეგზოციკლური $>\text{C}=\text{CH}_2$ ჯგუფის მახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1643სმ^{-1} უბანში და ვლინდება შთანთქმის ინტენსიური ზოლები $1604,1558,$

1519სმ⁻¹ უბნებში, რომელიც შეიძლება მივაკუთვნოთ >C=CH-CH=O შეუღლებული ორმაგი ბმების სისტემას.

2.3.2.3. 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-2,7-დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის ფორმულირების რეაქცია

რეაქცია ფიშერის ფუძის ბის-ანალოგს 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-2,7-დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის 17 და ვილსმაიერის კომპლექსს შორის ჩატარდა სხვადასხვა პირობებში (სქემა 9-10).

სქემა 9



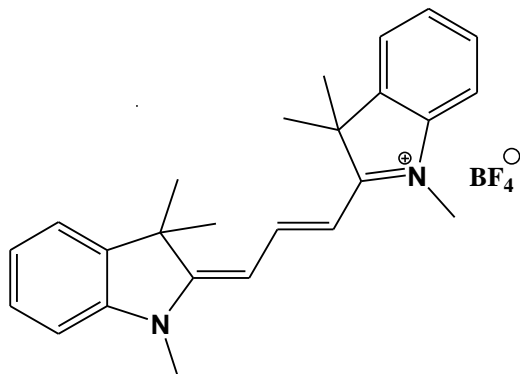
თავდაპირველად ფიშერის ფუძე 17 და ვილსმაიერის კომპლექსი აღებულ იქნა მოლური თანაფარდობით – 1:5. რეაქციის 40°C მიმდინარეობისას ქრომატოგრაფიული კონტროლის შედეგად სარეაქციო არეში რჩებოდა რეაქციაში შეუსვლელი ნაერთი 17 კვალის სახით. ამიტომ ტემპერატურა გაეზარდა 60°C-მდე. 2 სთ-ის შემდეგ სარეაქციო არის შეფერილობა მკვეთრად შეიცვალა. ხსნარის ნარინჯისფერი გადავიდა ინტენსიურ ლურჯში. წარმოქმნილი ხსნარის 10N NaOH-ის ხსნარით დამუშავებისას გამოიყო ლურჯი ფერის კრისტალები. [96].

ფორმულირების რეაქცია ჩატარებულ იქნა განმეორებით ჰელმუტ-ფრიცის მიხედვით [97] 35°C-ზე. ვილსმაიერის კომპლექსი აღებულ იქნა დიდი სიჭარბით, თანაფარდობით ფიშერის ფუძე – ვილსმაიერის კომპლექსი - 1:50. რეაქცია მიმდინარეობდა 2 სთ-ის განმავლობაში. სარეაქციო არის ტუტით დამუშავების შედეგად გამოყოფილ იქნა რეაქციის პროდუქტი, 2,7-დი(ფორმილმეთილიდენ)-1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-დიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინი (22), ყავისფერი ფხვნილის სახით.

1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-2,7-დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის 17 სხვადასხვა პირობებში ფორმულირების რეაქციის შედეგად გამოყოფილი ორი პროდუქტის 22, 23 უი სპექტრების შედარებისას საწყის ფიშერის ფუძის 17 უი სპექტრთან აღმოჩნდა, რომ 60°C-ზე ჩატარებული რეაქციის შედეგად გამოყოფილი პროდუქტის, ტრიმეთინური ციანინის 23, უი სპექტრში აღვილი აქვს შთანთქმის მაქსიმუმების ბატოქრომულ გადაანაცვლებას, ამასთან სპექტრში ჩნდება ორი ახალი ინტენსიური შთანთქმის მაქსიმუმი გრძელტალღიან უბანში 539 და 613 ნმ-ზე (ნახაზი 2). ხოლო 35 °C-ზე ჩატარებული რეაქციის პროდუქტის 22 უი სპექტრი იზომერული დიფორმილ-ნაწარმების 20, 21 ანალოგიურია, სადაც გვაქვს მაქსიმუმები 165(1.29), 327.29(1.89) და 368(2.05) ნმ-ზე (ნახაზი 3).

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ინდოლინების მეოთხეული მარილების ურთიერთქმედებით აღდგენიდან წარმოიქმნება ციანინური საღებრები, რომლე-

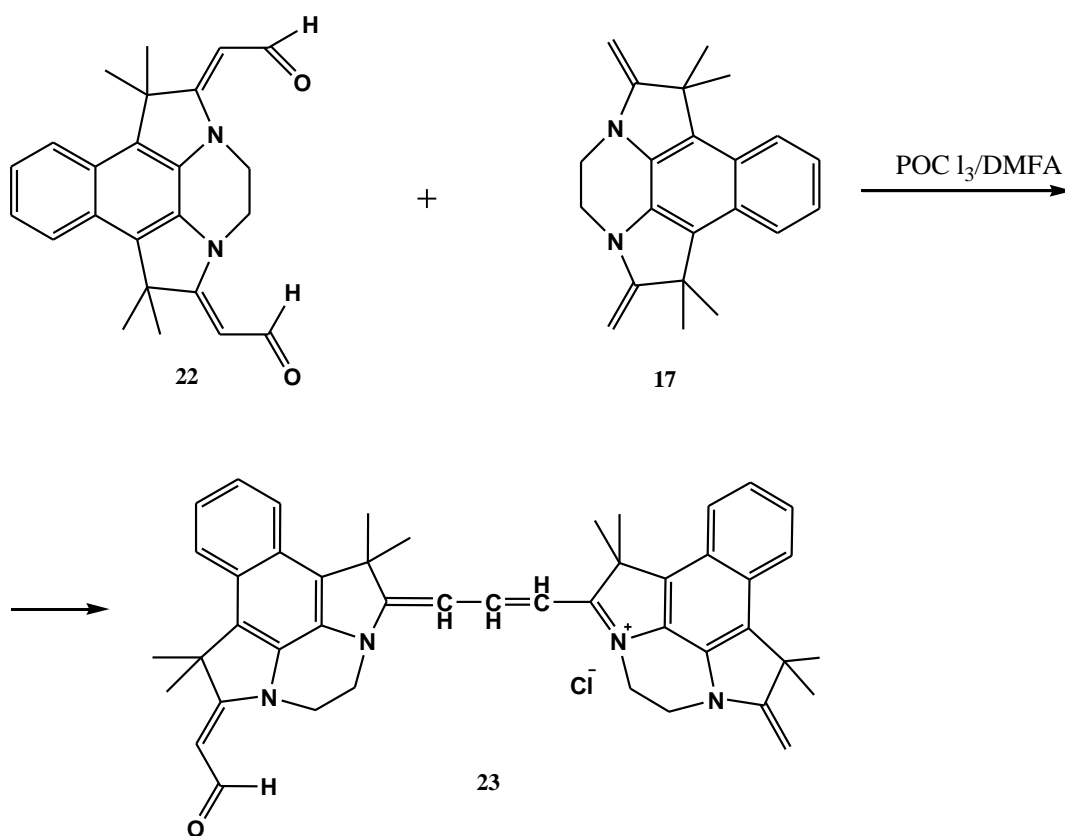
ბიცი უი სპექტრში იძლევიან მასხასიათებელ მაქსიმუმებს გრძელტალღიან უბანში [47]. ასევე ცნობილია [98] ინდოლინური ფიშერის ფუძისა და ფიშერის ალდეჰიდის ურთიერთქმედების რეაქცია, რის შედეგადაც გამოყოფილია ნაერთი შემდეგი სტრუქტურით:

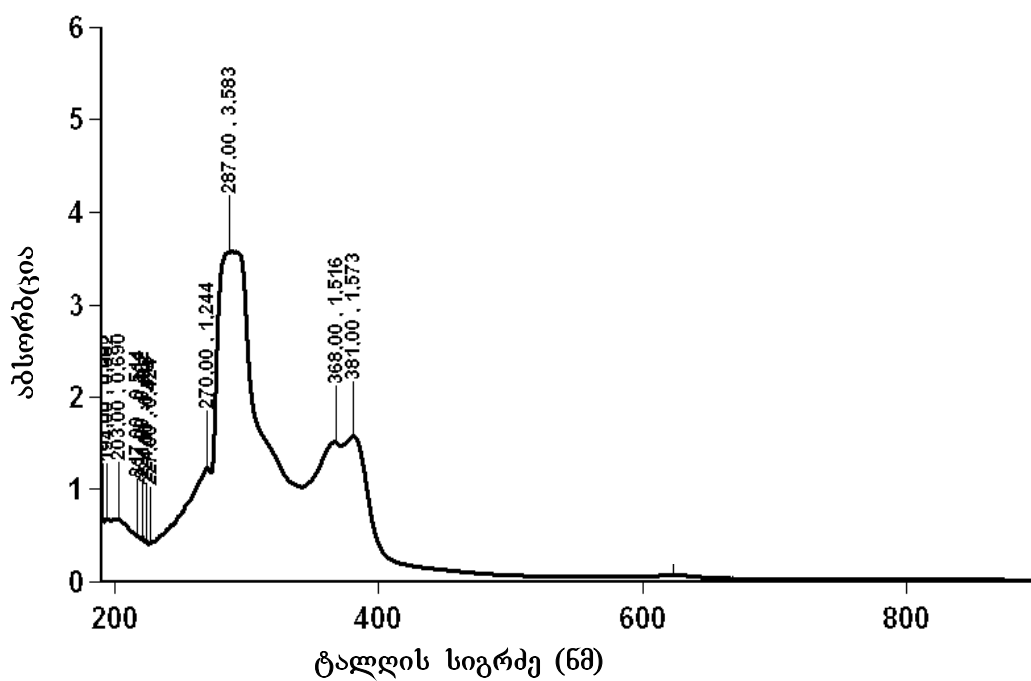


ამ მონაცემებზე დაყრდნობით, ჩვენს მიერ მოწოდებულია სტრუქტურა 23, 60°C-ზე ჩატარებული რეაქციის შედეგად გამოყოფილი ნაერთისათვის (სქემა 10).

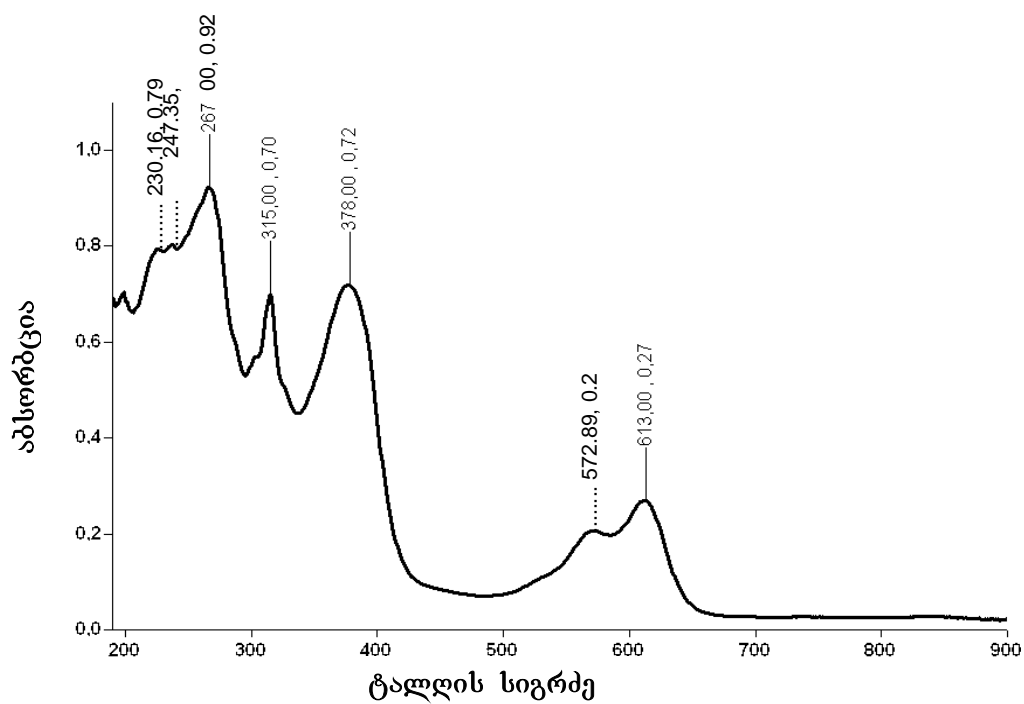
ტრიმეთინური ციანინის 23 წარმოქმნა შეიძლება აიხსნას ფორმილირების რეაქციის დროს 60°C-ზე წარმოქმნილი დიფორმილნაწარმის 22 ურთიერთქმედებით ფორმილირების რეაქციაში შეუსვლელ საწყის ფიშერის ფუძესთან 17, რომელიც შემდეგი სქემით მიმდინარეობს (სქემა10):

სქემა 10

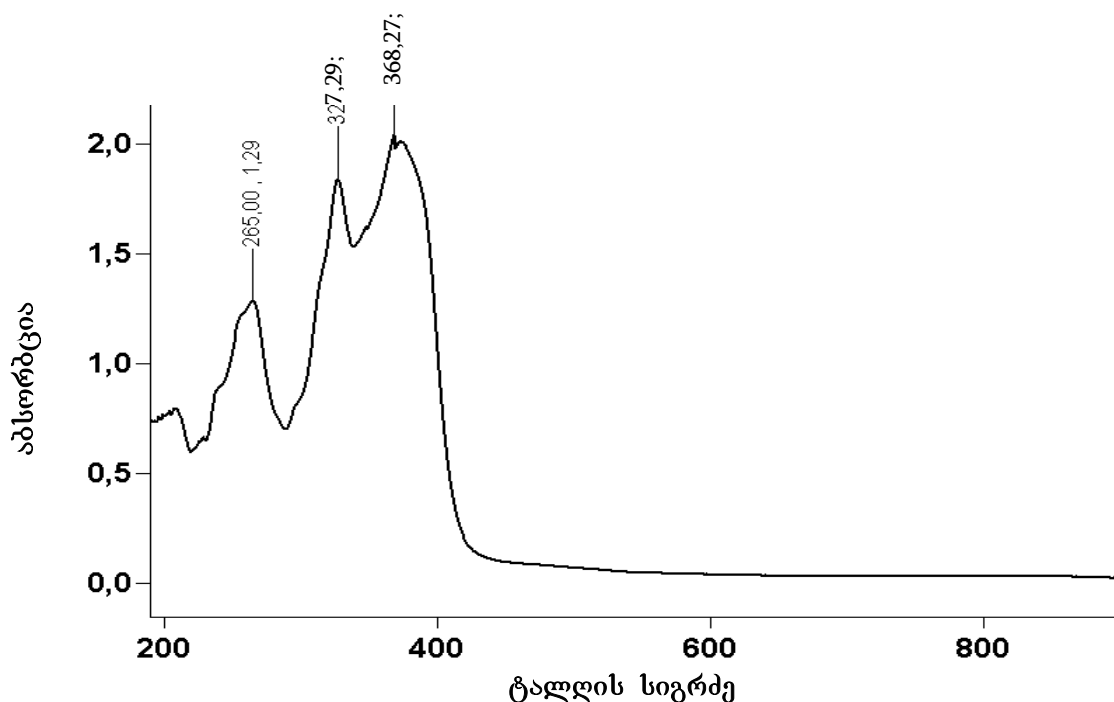




ნაერთი 17-ის უი სპექტრი ეთანოლში



ნაერთი 23-ის უი სპექტრი ეთანოლში



ნაერთი 22-ის უი სპექტრი ეთანოლში

2.3.3 ფიშერის ფუძეების ფორმილირების შედეგად მიღებული იდოლოინდოლებისა და ბენზოპიროლოქინოქსალინის ახალი ფორმილნაწარმების სპექტრული ანალიზი

შესწავლილ იქნა ფიშერის ფუძეების ფორმილირების რეაქციის შედეგად მიღებული ნაერთების – ფიშერის ალდეჰიდების ბის-ანალოგების 20, 21, 22 და ანომალური პროდუქტის 23 ^1H -ბმრ სპექტრები.

იზომერული ინდოლოინდოლების ბირთვის შემცველი დიფორმილნაწარმების 20, 21 ^1H -ბმრ სპექტრები შეესაბამება სიმეტრიულ მოლეკულებს. სპექტრებში გვხვდება სიგნალების ერთი წყება; ველის ყველაზე სუსტ უბანში, 10.00, 9.90მნ გვხვდება ალდეჰიდის ჯგუფის პროტონების შესაბამისი სიგნალები დუბლეტების სახით, რომელიც ურთიერთქმედებს ეგზოციკლური მეთილენური ჯგუფის =CH-პროტონებთან. ამ პროტონების სიგნალებიც მუდავნდება დუბლეტების სახით ალდეჰიდების ჯგუფის პროტონებთან ურთიერთქმედების შედეგად სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტებით, შესაბამისად – 8.8 ჰც (ნაერთი 20) და 8.4 ჰც (ნაერთი 21). სპექტრებში ვლინდებიან ასევე ჰემ-მეთილური ჯგუფების, N-CH₃-ჯგუფების და არომატული ბირთვების პროტონების შესაბამისი სიგნალები. სპექტრების მონაცემები მოტანილია ცხრილში 5.

საინტერესო აღმოჩნდა დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[g]ქინოქსალინის 17 35 °C-ზე ჩატარებული ფორმილირების რეაქციის შედეგად გამოყოფი-

ლი პროდუქტის $^{22} \text{H}$ -ბმრ სპექტრი. მასში შეინიშნება შემდეგი პიკები: სუსტ ველში მუდავდება 2 სხვადასხვა ინტენსიურობის დუბლეტური სიგნალი 10.14 და 9.79 ველის მნ, რომელიც შეიძლება მივაკუთვნოთ ალდეჰიდის ჯგუფის პროტონებს. მაღალი ინტენსიურობის სიგნალის სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტა შეადგენს 8.8 ჰც, ხოლო დაბალი ინტენსიურობის სიგნალისათვის - 7.2 ჰც. ეს სიგნალები მივაკუთვნეთ ალდეჰიდის ჯგუფის პროტონებს ბისალდეჰიდში **22**, რომელშიც სავარაუდოა $=\text{CH-CHO}$ ჯგუფის პროტონების განლაგება იყოს ცის- ან ტრანს- მდგომარეობაში მოლეკულის სიბრტყის მიმართ. შესაბამისად წარმოიქმნება Z და E იზომერული ფორმების ნარევი. ეს დასტურდება ლიტერატურული მონაცემებითაც [55], რომლის მიხედვით 2-მეთილენინდოლინების მეთილენის ჯგუფში ჩანაცვლებული ნაერთები არსებობენ E და Z იზომერების ნარევის სახით 1:10 ან 4:1 თანაფარდობით.

ამავე სპექტრში ალდეჰიდის ჯგუფთან შეუღლებული $=\text{CH}$ პროტონების შესაბამისი სიგნალებიც ვლინდება ასევე ორი სხვადასხვა ინტენსიურობის დუბლეტის სახით, ალდეჰიდის ჯგუფის პროტონის ანალოგიური სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტებით ველის 5.45($\delta=8.8$) და 4.54($\delta=8.4$) მნ უბანში. არომატული პროტონების უბანში სხვადასხვა ინტენსიურობის სიგნალები არ შეიმჩნევა. გვაქვს ორი დუბლეტ-დუბლეტური სიგნალი. ველის 8.06 და 7.37 მნ უბანში, შესაბამისად, ოროს და მეტა ურთიერთქმედების კონსტანტით $J_0=8.0$ ჰც, $J_m=4,5$ ჰც.

$>\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}<$ მეთილენური დაჯგუფებისა და $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ მეთილის ჯგუფების პროტონების შესაბამისი სიგნალები ვლინდებიან სინგლეტების სახით ისევე, როგორც საწყის ფიშერის ფუძეში (იხ. ცხრილი 5).

მიღებული პროდუქტის **22** იწ სპექტრში შეინიშნება პიკები: 1628(-CHO); 1581; 1535 ($\text{C}=\text{C}$) სმ^{-1} , ხოლო უი სპექტრში კი λ ნმ (lg ϵ): 165(1.29); 327.29 (1.89); 368.27 (2.05).

აქედან გამომდინარე, 35°C-ზე ჩატარებული რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი პროდუქტი წარმოადგენს ფიშერის ბისალდეჰიდს, სტრუქტურით **22**, რომელიც ხსნარში შეიძლება არსებობს Z და E იზომერების ნარევის სახით.

ამ ნაერთის სტრუქტურის მოლეკულური მოდელი, სადაც დაფიქსირებულ იქნა მეთილენფორმილური ჯგუფების Z და E კონფიგურაცია მოცემულია სურათზე 1.

60°C-ზე ჩატარებული რეაქციისას გამოყოფილი პროდუქტის $^{23} \text{H}$ -ბმრ სპექტრში შეინიშნება ალდეჰიდის ჯგუფის პროტონის შესაბამისი დუბლეტი ველის ყველაზე სუსტ უბანში (10.04 d). იგივე სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტის დუბლეტი მუდავდება 5.47 მნ უბანში, რაც მივაკუთვნეთ ალდეჰიდის ჯგუფთან შეუღლებული $=\text{CH-CHO}$ პროტონს. ეგზოციკლური $=\text{CH}_2$ - ჯგუფის პროტონების სიგნალი მუდავდება გაფართოებული სინგლეტის სახით 4.04 მნ-ზე. ქინოქსალინის ბირთვის $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ჯგუფების სიგნალები ორი სხვადასხვა ბირთვისათვის მუდავდება ტრიპლეტების სახით და საწყისი ნაერთების ანალოგიურ სიგნალებთან შედარებით გადანაცვლებულია სუსტი ველის უბნებში.

ბენზოლის ბირთვების არომატული პროტონები მუდავდება მულტიპლეტური სიგნალების სახით უბნებში 7.36-7.39; 7.24-7.27; 8.07-8.09 და 7.98-8.00 მნ. ველის ძლიერ უბანში შეიმჩნევა მეთილის ჯგუფების პროტონების შესაბამისი სინგლეტური სიგნალები. საინტერესო იყო ციანინური ჯგუფის მახასიათებელი $=\text{CH-CH=CH-}$ პროტონების სიგნალების დაფიქსირება სპექტრში. 2-მეთილენინდოლინისაგან წარმოქმნილი ანალოგიური ნაერთის მსგავსად [94], სპექტრში შეიმ-

ჩნევა დუბლეტური სიგნალები სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტებით (11-13 ჰც), რაც პროტონების განლაგების ტრანს-კონფიგურაციას შეესაბამება.

გადაღებულ იქნა ასევე ფიშერის აღდგომის ^{13}C -ბმრ სპექტრები, რომელთა შედარებისას საწყისი შესაბამისი ფიშერის ფუძეების ^{13}C -ბმრ -სპექტრებთან მოხდა მათი ინტერპრეტაცია. დიფორმილნაწარმების 20, 22 ^{13}C -ბმრ სპექტრებში ვლინდება ფორმილის CHO, ჰემ-მეთილური (CH_3), ეგზოციკლური $=\text{CH}$, $-\text{CH}_3$ და $\text{N}-\text{CH}_2$ ჯგუფების ნახშირბადატომების სიგნალები. ასევე ვლინდება პიროლის ბირთვებისა და ბენზოლის ბირთვების მეოთხეული ნახშირბადატომებისა და არომატული C-H ჯგუფების ნახშირბადატომების შესაბამისი სიგნალები. სპექტრების მონაცემები მოტანილია ცხრილში 5.

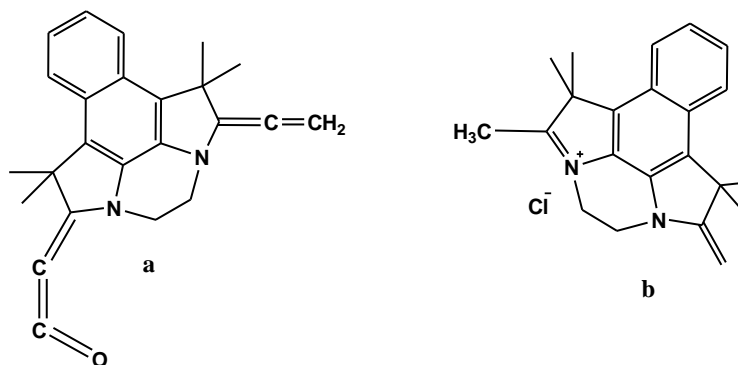
^{13}C -ბმრ სპექტრების მონაცემები მოტანილია ცხრილში 6.

ნაერთების 20, 21, 22 მაღალი გარჩევადობის მას-სპექტრებში დაფიქსირებულია მოლეკულური იონების პიკები, შესაბამისი მნიშვნელობებით:

$\text{M}^+ 374.1999 (72.5\%), \text{M}^+ 374.1994 (100\%), \text{M}^+ 372.1838(100\%).$

ნაერთის 23 მას-სპექტრში მოლეკულური იონის პიკი არ ფიქსირდება. სპექტრში მაქსიმალური პიკის სახით მუდავნდება ფრაგმენტული იონის პიკი მასით $[\text{M}-317]^+=354 (100\%).$ ეს უკანასკნელი შეიძლება წარმოიქმნას ციანინური დიმერის დაშლით, $\text{CH}_\alpha-\text{CH}_\beta$ - როცა მოლეკულური იონისაგან იხლინება ფრაგმენტი **b** მასით 317(9,6%). იგი შეესაბამება 1,1,2,8,8-პენტამეთილ-7-მეთილენდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის იონს **b**, ხოლო დარჩენილი ფრაგმენტის **a** მდგრადობა, ალბათ, გამოწვეულია შემდეგი სტრუქტურის **a** წარმოქმნით. მას-სპექტრის ეს მონაცემები არ ეწინააღმდეგება ჩვენს მიერ წარმოდგენილ სტრუქტურას 23 ნაერთისათვის.

სქემა 10



მიღებული ციანინური ნაერთის 23 ინფრაწითელ სპექტრში შეინიშნება შთანთქმის ზოლი $1565 \text{ cm}^{-1} (>\text{C}=\text{C}<)$ უბანში, ხოლო ულტრაიისფერ სპექტრში გვაქვს შთანთქმის მაქსიმუმები $\lambda \text{ nm}(lg \epsilon): 267(0.92); 315(0.7); 378(0.72); 539.5(0.21); 613(0.27).$

წარმოდგენილი სპექტრების მონაცემები არ ეწინააღმდეგება ჩვენს ვარაუდს, 60°C -ზე ფორმილირებისას ციანინური საღებარის 23 წარმოქმნას.

ამრიგად, დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის (17) ვილსმაიერის რეაქციის პირობებში ჩატარებული ფორმილირების შედეგად ჩვენს მიერ გამოყოფილი და დახასიათებულ იქნა ორი პროდუქტი: დიფორმილნაწარმი - ფიშერის აღდგომის ბის-ანალოგი 22 და რეაქციის ანომალური პროდუქტი 23, რომელიც, სავარაუდოდ, მიიღება წარმოქმნილი დიფორმილნაწარმის 22 შემდგომი გარდაქმნის შედეგად, მოცემული რეაქციის პირობებში (სქემა 10).

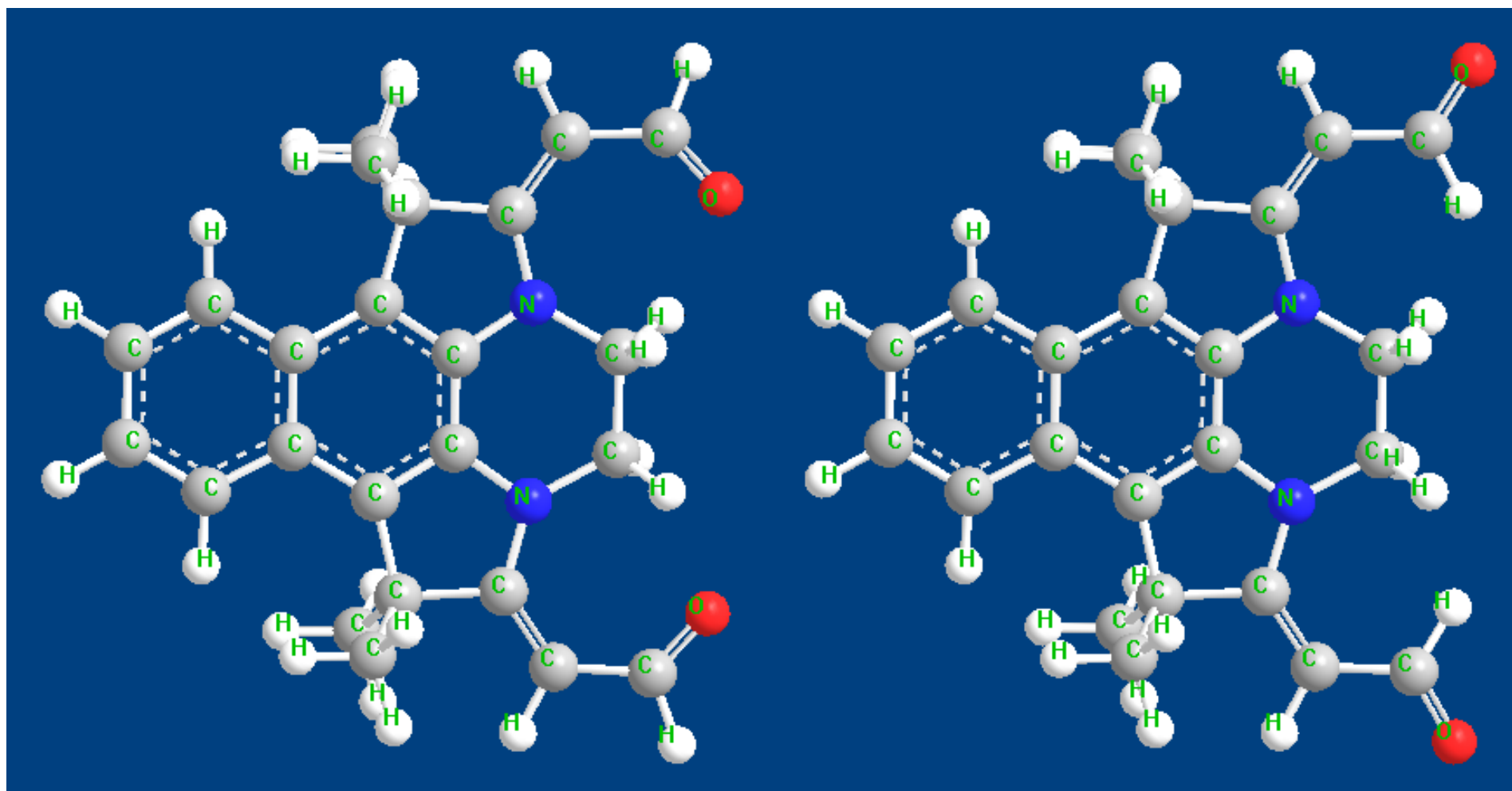
ფიშერის ალდეჰიდების 20-23 ¹H-პმრ სპექტრების მონაცემები D₆-დმსო-ში, δ, მნ, ჰც

№	=CH- ეგზოციკლ	C(CH ₃) ₂	N-CH ₃	N-CH ₂	Ar-H	-CHO	J
20	5.50 d	1.65 s	3.75 s	-	8.437-7.493	10.00 d	J _{=CH-CHO} =8.8
21	5.25 d	1.95 s	3.36 s	-	8.00 d (4-H); 7.43 d (5-H)	9.90 d	J _{4,5} =8.8; J _{=CH-CHO} =8.4
22	5.45 d	1.92 s	-	4.03 s	8.07 dd (9-H); 8.37 dd (10-H)	10.02 d	J _{9,10} =6.8; J _{9,11} =3.6; J _{=CH-CHO} =8.8
	5.44 d	1.64 s	-	4.03 s	8.07 dd (9-H); 8.37 dd (10-H)	9.79 d	J _{=CH-CHO} =7.2; J _{9,10} =6.8; J _{9,11} =3.6
23	4.04 br s (2H) (=CH ₂) 5.47 d (=CH-CHO) 6.35 d (β-H), 5.73 d (α-H), 5.46 d (α'-H)	1.93 s (12H) (C-1-თაბ,C-8თაბ) 1.58 s (6H) (C-8'-თაბ) 1.65 s (3H) (C-1'თაბ) 1.48 s (3H)	2.33 t (4H) 4-H ₂ , 5-H ₂ 2.67 t (2H) 5'-H ₂ 2.00 br s (2H) 4'-H ₂	-	7.98-8.00 (2H) (9-H,12-H) 7.24-7.27 (2H) (10-H,11-H) 8.07-8.09 (2H) (9'-H,12'-H) 7.36-7.36 (2H) (10'-H,11'-H)	10.04 d	J _{=CH-CHO} =8.8 J _{CH₂CH₂} =1.6 J _{βα} =14.4 J _{αβ} =11.2 J _{α'β} =13.2

ფიშერის ალდეჰიდების 20, 22¹³C ბმრ სპექტრების მონაცემები D₆-დმსო-ში, δ, მნ

№	CHO	CH ₃) ₂	=CH- კეზო ციკლ	N-CH ₃	C-1	C-2	C-3	C-3a	C-10b	C-10a	C-5a	C-5 (C-H)	C-4 (C-H)
20	202.76	29.80	79.51	68.14	-	211.09	74.31	170.13	177.07	155.18	157.0 4	99.43	126.03
22	147.03	27.93	99.87	N-(CH ₂) ₂ -N	C-1'=C-8'	C-2'=C-7'	-	C-12'b=1a= =C-8'	C-3'a=C- 6'a	C8'=C12a'	-	C-10'=C-11'	C-9'=C-12'
				53.49	52.93	185.07		123.14	126.86	125.59	-	123.68	123.14

2,7-დი(ფორმილმეთილიდენ)-1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-დიპიროლო[1,2,3,-d,e:3,2,1-i,j]პენზო[გ]ქინოქსალინი (22)



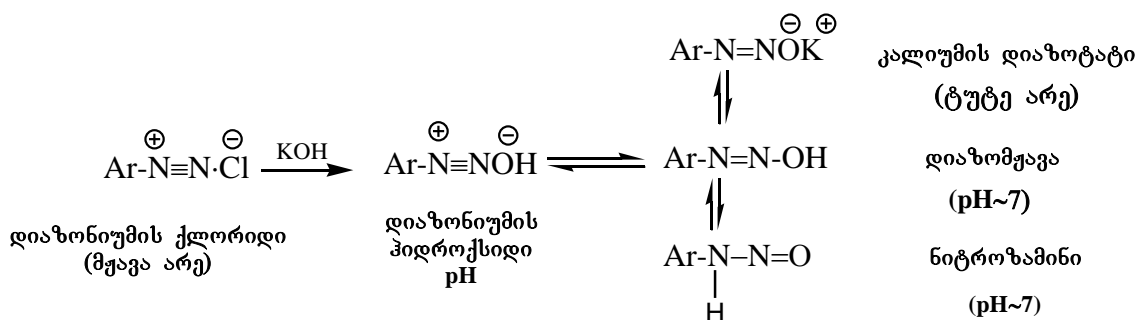
ცის-იზომერი (Z)

ტრანს-იზომერი (E)

2.3.4. ფიშერის ფუძეები აზოშეუღლების რეაქციებში

აზოშეუღლების რეაქციები საკმაოდ კარგადაა შესწავლილი ინდოლებისა და ინდოლშემცველი სისტემების რიგში [99-103]. აქტიურ ნაწილაკს წარმოადგენს ელექტროფილური აგენტი – დიაზონიუმის იონი, ArN_2^+ , რომლის რეაქციისუნარიანობა იზრდება ელექტროაქცეპტორული ჯგუფის შეყვანისას.

ცნობილია [104, 105, 106] რომ დიაზონიუმის იონი იშლება ტუტე არეში რამდენიმე ახალი პროდუქტის წარმოქმნით, რომელთა შორისაც მყარდება შემდეგი წონასწორობა:



აზოშეუღლების რეაქციებისათვის დამახასიათებელია მაღალი შერჩევითობა. სარეაქციო არის pH ძლიერ გავლენას ახდენს რეაქციის წარმართვაზე. აზოშეუღლების რეაქციები კარგად არის შესწავლილი ასევე იზომერული დიპროლონაფთალინების რიგში. ჩაუნაცვლებელი ინდოლინდოლებისა და ბენზოპროლოლინდოლის აზოშეუღლების რეაქციები ჩატარებულია სხვადასხვა დიაზოშემადგენლებთან: პ-ბრომ-, პ-ნიტრო- და პ-სულფამიდ- ფენილდიაზონიუმის მარილებთან და დიაზოტირებულ პ-ამინობენზოსულფამიდთან. ყველა შემთხვევაში რეაქციის ძირითად პროდუქტებს წარმოადგენენ პიროლის ბირთვის α ან β -მდგომარეობაში მონოხანაცვლებული აზონაერთები [93, 94, 103].

საინტერესოა ის, რომ დიპროლონაფთალინების მონოაზონაწარმებმა გამოამუშავეს მაღალი ანტიმიკრობული აქტიურობა სხვადასხვა სახის ტუბერკულოზის ბაქტერიების მიმართ [107].

ზემოთქმულიდან გამომდინარე, ჩვენ დავინტერესდით, მიგველო ინდოლინდოლისა და დიპროლობენზოქინოქსალინის ბირთვის შემცველი ახალი დიაზონაერთები მათი შესაძლო ბიოლოგიური აქტიურობის შესწავლის მიზნით.

მეორეს მხრივ, როგორც ლიტერატურულ მიმოხილვაში ავლნიშნეთ, 2-მეთილენინდოლინები ადვილად შედიან აზოშეუღლების რეაქციებში, რის შედეგადაც წარმოიქმნება აზოსალებრები.

ამიტომ, სადისერტაციო ნაშრომის შემდეგ ნაწილში ჩვენს მიერ შესწავლილია აზოშეუღლების რეაქციები სინთეზირებული ფიშერის ფუძეების ბის-ანალიოგებთან.

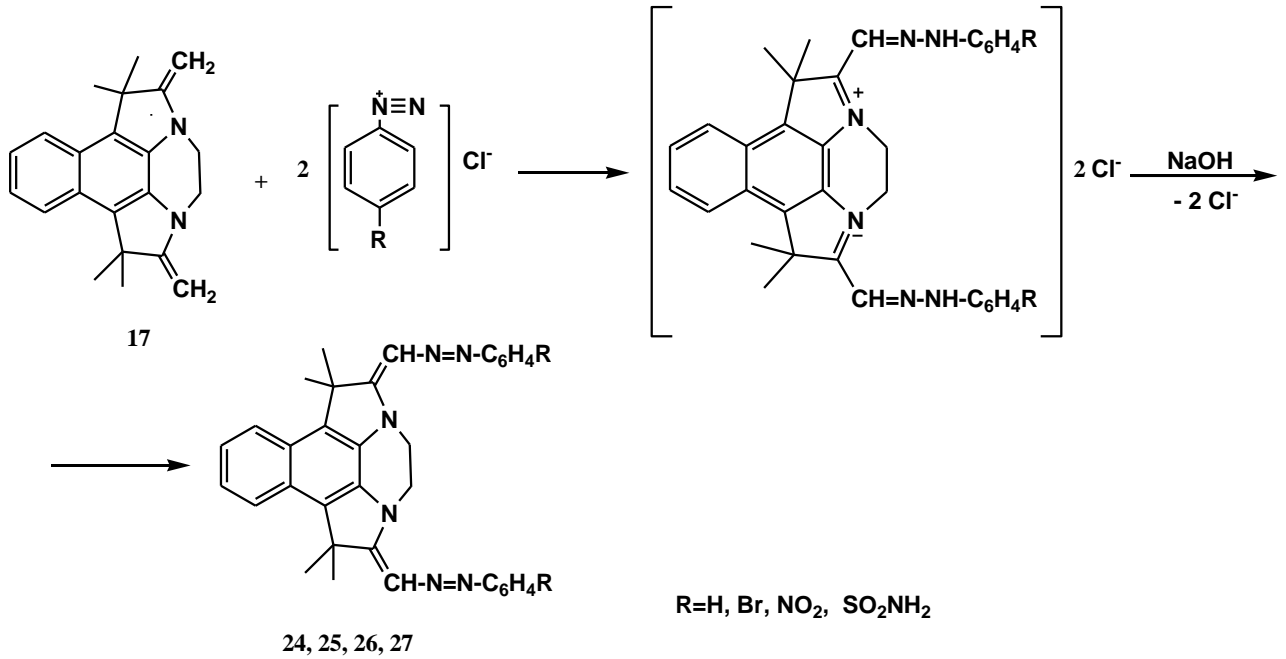
2.3.4.1. აზოშეუღლების რეაქციები ფიშერის ფუძის ბისანალიოგების ბაზაზე

ჩვენს მიერ ჩატარებულ იქნა 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-2,7-დიმეთილენდიპროლოლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის (17) და 1,1,3,8,10,10-ჰექსამეთილ-2,9-დიმეთილენინდოლინო[4,5-e]ინდოლინის (15) აზოშეუღლების რეაქციები ფენილ-, პ-ბრომ-, პ-ნიტრო- და პ-სულფამიდ- ფენილდიაზონიუმის

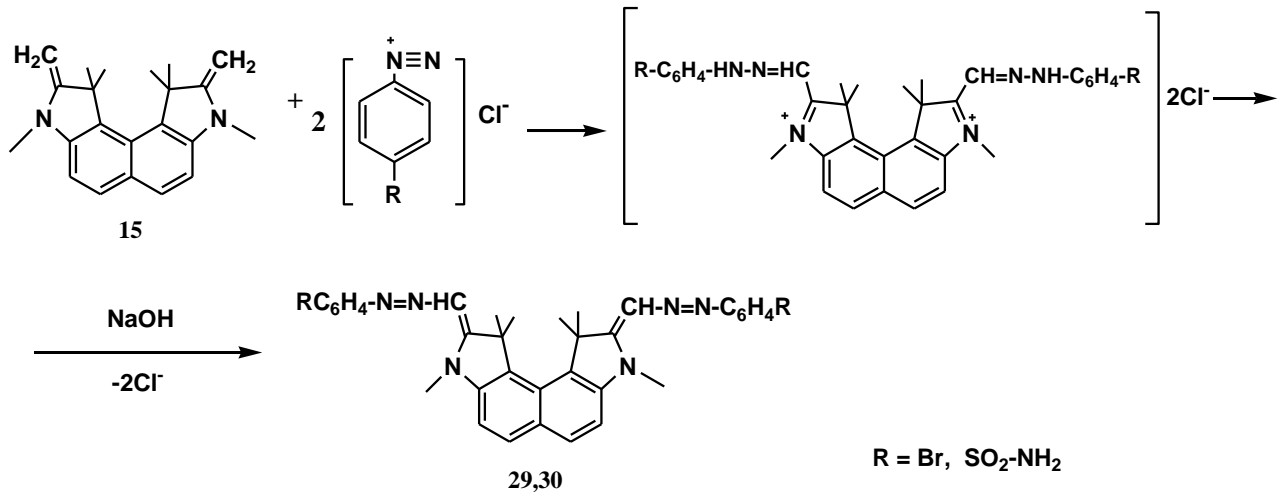
ქლორიდებთან. პოტენციური ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მიღების მიზნით [108].

აზოშეუღლების რეაქციები ჩატარებულ იქნა 15, 17 ნაერთსა და ფენილდიამინის მარილებს შორის ჩაუნაცვლებელი ბენზოპიროლინდოლის ანალოგიური მეთოდით, შემდეგი სქემების მიხედვით (სქემა 11-12):

სქემა 11



სქემა 12



საბაზო ნივთიერებების, 15, 17 წყალში ცუდად ხსნადობის გამო აზოშეუღლება ჩატარებულ იქნა წყალი-დიოქსანის ხსნარში (pH 7). ფიშერის ფუძეებზე 15,

17 შესაბამისი ფენილდიაზონიუმის მარილების დამატება ხდება -3-5°C-ზე მუდმივი მორევის პირობებში. რეაქციათა პირველ საფეხურზე წარმოქმნილი დიჰიდრაზონები, გამოყოფის გარეშე, ტუტით დამუშავების შედეგად გადაყვანილ იქნა შესაბამის დიაზონაერთებში (24-30) [108].

აზოშეუღლების რეაქციის პროდუქტები გამოყოფილ იქნა შეფერილი ფხვნილების სახით.

ამ ნაერთთა სტრუქტურა შესწავლილია სპექტრალური მეთოდებით.

ლიტერატურიდან ცნობილია [109], რომ აზონაერთების ინფრაწითელ სპექტრში დიაზოჯგუფის $-N=N-$ მახასიათებელი შთანთქმის ზოლი მუდგანდება მცირე ინტენსიურობით 1429 cm^{-1} -ის უბანში. ჩვენს მიერ სინთეზირებული აზონაერთების იწ სპექტრებშიც ფიქსირდება $-N=N-$ ჯგუფების შთანთქმის ზოლები, მხოლოდ ზოგიერთ შემთხვევაში დიაზოჯგუფის შთანთქმის ზოლები ემთხვევა ვაზელინის ზეთის შთანთქმის ზოლს. სპექტრებში ქრება საწყისი ფიშერის ფუძეებისათვის დამახასიათებელი ეგზოციკლური $=CH_2$ ჯგუფის შთანთქმის ზოლი 1643 cm^{-1} -ზე და ვლინდება ახალი შთანთქმის ზოლები $=CH-$ ჯგუფისა, რომელიც შეუღლებულია $-N=N-$ დიაზოჯგუფთან და ვლინდება ერთი ან ორი ზოლის სახით 1527-1681 cm^{-1} უბნის ფარგლებში. გარდა ამისა, ცალკეული ნაერთის იწ სპექტრში ვლინდება შესაბამისი ფუნქციური ჯგუფების შთანთქმის ზოლები (მონაცემები იხილეთ ექსპერიმენტულ ნაწილში).

შესწავლილი იქნა მიღებული აზონაერთების, 24-30 1H -ბმრ სპექტრები.

1H -ბმრ სპექტრებიდან ჩანს, რომ სინთეზირებული ნაერთები სიმეტრიული აგებულებისაა, რადგან სპექტრებში ფიქსირდება სიგნალების ერთი წყება, რაც მიუთითებს, რომ აზოშეუღლების რეაქციების შედეგად წარმოქმნილია ბის-აზონაერთები.

სინთეზირებული აზონაერთების: 2,7-ბის-(ფენილაზომეთილიდენ)-1,4,5,8-ტეტრაპიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილდიპიროლო[1,2,3,-d,e: 3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის (24),

2,7-ბის-(პ-ბრომფენილაზომეთილიდენ)1,4,5,8-ტეტრაპიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილდიპიროლო[1,2,3,-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის (25),

2,7-ბის-(პარასულფამიდფენილაზომეთილიდენ)1,4,5,8-ტეტრაპიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილდიპიროლო[1,2,3,-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის (26),

2,7-ბის-(პარასულფამიდფენილაზომეთილიდენ)1,4,5,8-ტეტრაპიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილდიპიროლო[1,2,3,-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის (27),

2-(ფენილაზომეთილიდენ)-1,1,3,8,10,10-ჰექსამეთილ-9-მეთილენინდოლინო[4,5-e]ინდოლინი(28).

2,9-ბის-(პ-ბრომფენილაზომეთილიდენ)1,1,3,8,10,10-ჰექსამეთილინდოლინო[4,5-e]ინდოლინის (29) 1H -ბმრ სპექტრების შედარებისას

შესაბამისი ფიშერის ფუძეების 15, 17 1H -ბმრ სპექტრებთან ეგზოციკლური $=CH_2$ ჯგუფების პროტონების სიგნალების ნაცვლად მუდგანდება ჩანაცვლებული მეთილენის ჯგუფის $=CH-N=N-$ პროტონების სინგლეტური სიგნალები,

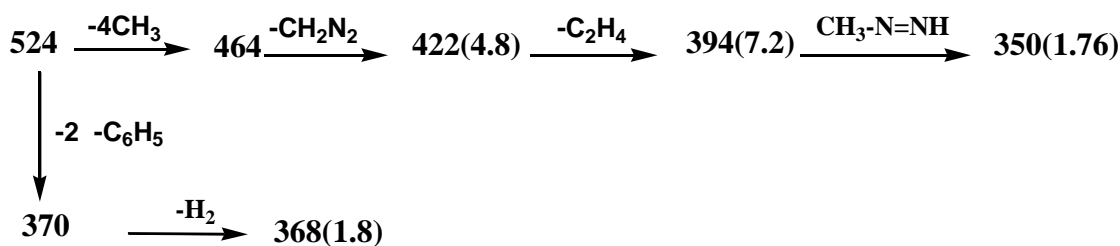
რომლებიც გადაწეულია სუსტი ველისაკენ და მუდგანდება 7.3-7.8 მნ უბანში. ასევე სპექტრებში მუდგანდება ფენილის ჯგუფების პროტონების შესაბამისი სიგნალები.

რაც შეეხება ჰემ-მეთილური ჯგუფების პროტონების სიგნალებს, რომლებიც ფიშერის ფუძეებში იძლევიან ერთ სინგლეტს, აზონაერთებში ისინი მუდგანდებიან ორი განსხვავებული სინგლეტის სახით, რაც გამოწვეულია ჩანაცვლებული აზოჯგუფების გავლენით.

სპექტრების სრული მონაცემები იხილეთ ექსპერიმენტულ ნაწილში.

სინთეზირებული აზონაერთების 2,7-ბის-(ფენილაზომეთილიდენ)-1,4,5,8-ტეტრაპიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილდიპიროლო[1,2,3,-d,e: 3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის (24) მას-სპექტრებში მოლეკულური იონები არ ფიქსირდება, რადგან ისინი ადვილად იშლებიან. მაგალითისათვის განვიხილოთ მას-სპექტრის მონაცემები.

სპექტრში დაფიქსირებული ფრაგმენტული იონების პიკების მიხედვით შესაძლოა წარმოვიდგინოთ მოლეკულის დაშლის შემდეგი სავარაუდო სქემა (სქემა 13):



გარდა სქემაზე მოცემული იონებისა სპექტრში ფიქსირდება ფრაგმენტაციის შედეგად მოხლენილი სავარაუდო იონების მაღალი ინტენსიურობის პიკები, რომლებიც შეესაბამება შემდეგ იონურ ფრაგმენტებს (ცხრილი 7):

ცხრილი 7

m/e	იონური ფრაგმენტი
77 (84)	C ₆ H ₅
93 (100)	C ₆ H ₅ -NH ₂
154 (76)	C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅
169 (99.2)	C ₆ H ₅ - C ₆ H ₄ - NH ₂

სპექტრში არსებული დიფენილის მოლეკულური იონის პიკისა C₆H₅ -C₆H₅ და პარაფენილანილინის პიკების, C₆H₅ - C₆H₄- NH₂ არსებობა გვაძლევს უფლებას ვივარაუდოთ, რომ სინთეზირებულია ბის-აზონაერთი **24**.

როგორც უკვე აღვნიშნეთ, ჩაუნაცვლებელი ბენზო[e]პიროლო[3,2-გ]ინდოლის აზო-შეუღლების რეაქციების ძირითად პროდუქტებს წარმოადგენენ შესაბამისი მონო-აზონაწარმები [103].

ფიშერის ფუძის 17 აზოშეუღლების რეაქციების შედეგად კი სინთეზირებულია შესაბამისი ბის-აზონაერთები (**24**, **25**, **26**, **27**). ეს შეიძლება აიხსნას იმით, რომ ჩაუნაცვლებელ ჰეტეროციკლში ერთ პიროლის ბირთვში ფენილაზოჯგუფის ელექტრო-აქცეპტორული გავლენა იწვევს მეორე პიროლის ბირთვის შედარებით ინაქტივაციას და მასში მეორე აზოჯგუფის ელექტროფილური ჩანაცვლება გაძნელებულია. ხოლო ფიშერის ფუძის ბისანალოგში, დიპიროლო[1,2,3-de;3,2,1-ij]ბენზო[გ]ქინოქსალინში 17, შეუღლებული სისტემის არარსებობის გამო ფენილაზოჯგუფის ელექტრონულ-აქცეპტორული ეფექტი არ გადაეცემა მეორე მეთილენის ჯგუფს და შესაბამისად, ადგილი აქვს ელექტროფილურ ჩანაცვლებას ორივე მეთილენურ ჯგუფში.

ფიშერის ფუძის 15 აზოშეუღლებისას ფენილდიაზონიუმის ქლორიდთან რეაქციის ძირითადი პროდუქტი არის მონოაზონაწარმი 28, რაც დადგენილია ^1H -ბმრ სპექტრებზე დაყრდნობით.

ფიშერის ფუძის 15 აზოშეუღლების რეაქციის პროდუქტების, ბისაზონაწარმების 29,30 გამოსავლიანობა საგრძნობლად დაბალია, ხოლო ფენილდიაზონიუმის ქლორიდთან აზოშეუღლებისას გამოყოფილია ძირითადად მონოაზონაწარმი 28. უნდა აღინიშნოს, რომ აზოშეუღლებისას შუალედურ სტადიაზე წარმოქმნილი იონის ტუტით დამუშავებისას შეინიშნებოდა პროდუქტის დაშლა (აირის ბუმტების გამოყოფა), რამაც სავარაუდოდ, გამოიწვია დაბალი გამოსავლიანობა და მონოპროდუქტის წარმოქმნა.

საინტერესოა აზონაერთების უი სპექტრები. მათში ჩნდება შთანთქმის ახალი მაქსიმუმები გრძელტალღიან უბანში, რაც გამოწვეულია ელექტროფილური ჩანაცვლების შედეგად π -ელექტრონების შეუღლების ჯაჭვის გაზრდით საწყის ფიშერის ფუძესთან შედარებით. ცხრილში 8 მოტანილია ფიშერის ფუძეების, შესაბამისი ალდეჰიდების და აზონაერთების უი სპექტრების მონაცემები, სადაც ნათლად ჩანს შთანთქმის მაქსიმუმების გადანაცვლება.

ნაერთების 10, 15, 17, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30 უი სპექტრების მონაცემები

ნაერთი	λ_{max} , ნმ (lg ϵ), ეთილის სპირტში
10	348.00(2.341), 368.00(3.194), 383.00(2.899)
15	218.00 (3.306), 246.00 (3.418), 259.00(3.396), 297.00(4.058), 380.00(1.017), 541.00 (0.171)
17	287.00(3.583), 368.00 (1.516), 381.00(1.573),
20	197.00(0.348), 213.00(0.403), 255.00(0.400), 396.00(0.308)
22	230.016(0.79), 247.35(0.80), 267.00 (0.92), 315.00(0.70), 539.5(0.21), 572.89(0.20), 613.00(0.27)
23	265.00(1.29), 327.29(1.84), 368.27 (2.05)
24	203.00(0.7869), 249.00(0.5691), 464.00 (0.2156)
25	205.00(0.271), 267.00 (0.266)
26	207.00 (0.204), 395.00 (0.160), 519.00 (0.163)
28	205.00 (0.340), 289.00(0.221), 453.00(0.180)
29	221.00(0.248), 258.00 (0.232), 301.00 (0.233), 464.00(0.119)
30	205.00 (0.297), 274.00(0.323), 496.00(0.104)

2.4 დიპროლონაფთალინების დიჰიდრაზიდების სინთეზი და გარდაქმნები

ცნობილია, რომ კარბონმჟავათა ნაწარმები აზიდები, პიდრაზიდები, ამიდები და მათი წარმოებულები პოლიციკლურ სისტემებთან ხასიათდებიან ბიოლოგიური აქტიურობით. მათ მიერ გამოვლენილია ნეიროტროპული, ანთების საწინააღმდეგო, ანალგეტიკური და ანტიჰიპოქსური თვისებები. ზოგიერთი

მათგანი ხშირ შემთხვევაში ამ თვისებებით აჭარბებენ სამედიცინო პრაქტიკაში ცნობილ ისეთ პრეპარატებს, როგორებიცაა: დიბაზოლი, ანალგინი და სხვ.

დადგენილია, რომ ძმარმუავას ეთერების მოლეკულებში ეთერული ჯგუფის ბლოკირება ჰიდრაზინის ნაშთით იწვევს ნივთიერების ტოქსიკურობის შემცირებას, ანთების საწინააღმდეგო და ანტისეპტიკური მოქმედების გაძლიერებას [110].

მეორეს მხრივ, დიპიროლონაფთალინების ბევრმა ნაწარმმა გამოამუღავნა სხვადასხვა სახის ბიოლოგიური აქტიურობა.

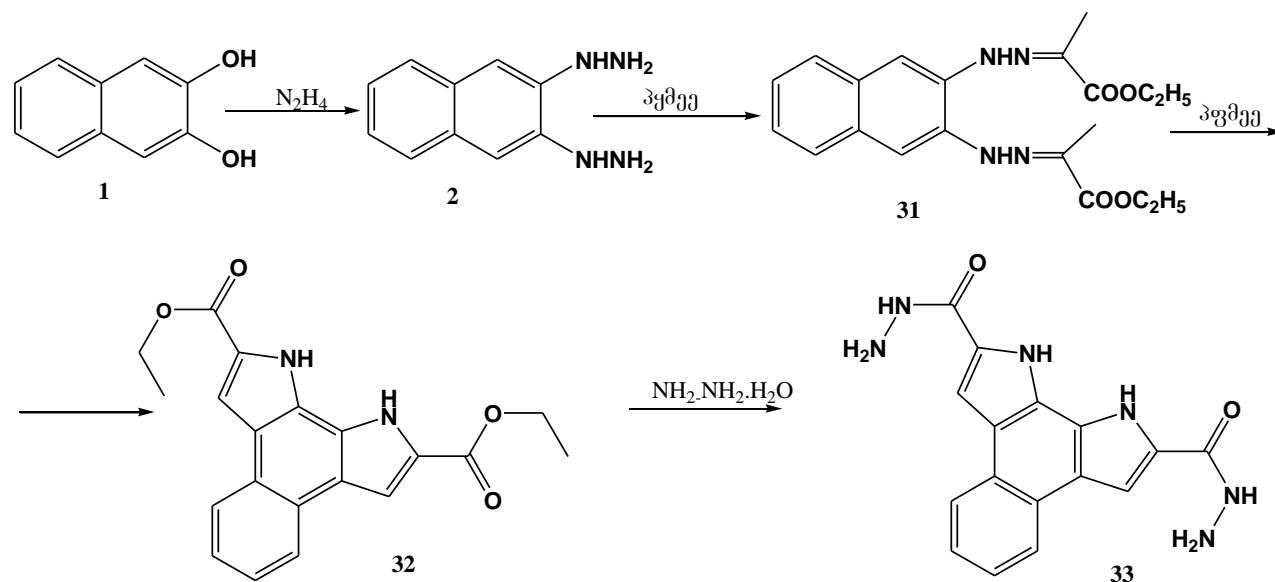
ჰიდრაზიდები საკმაოდ რეაქციისუნარიანი ნაერთებია. მრავალი ჰიდრაზიდი ფიზიოლოგიურად აქტიურია და ეს ზრდის მათი გამოყენების სფეროს. ცნობილია ინდოლის ბირთვის შემცველი ჰიდრაზიდები, რომელთა საფუძველზეც მიღებულია მრავალი საინტერესო ნაერთი.

ჩვენს მიზანს შეადგენდა ბენზოპიროლოინდოლისა და ინდოლოინდოლის ბირთვის შემცველი დიჰიდრაზიდების სინთეზი და მათი თვისებების შესწავლა კონდენსაციის რეაქციის პირობებში. წარმოქმნილი ჰიდრაზონები წარმოადგენენ საინტერესო ნაერთებს შემდგომში მათი ბიოლოგიური აქტიურობის შესწავლის მიზნით.

საწყის ეტაპზე ჩვენს მიერ სინთეზირებული იქნა ამოსავალი ნივთიერებები - დიჰიდრაზიდები.

დიკარბოჰიდრაზიდბენზო[e]პიროლო[3,2-გ]ინდოლის (33) სინთეზი განხორციელებულ იქნა შემდეგი სქემით (სქემა 13) [111]:

სქემა 13

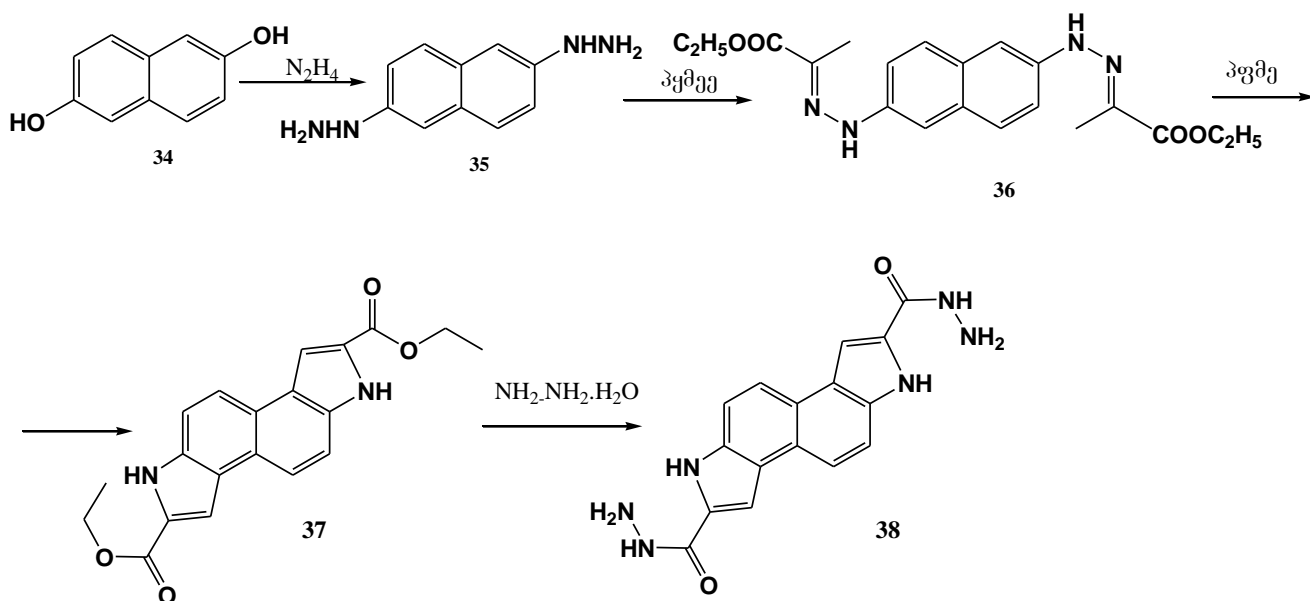


2,3-დიოქსინაფთალინის (1) დუღილით ჰიდრაზინჰიდრატიან ეთილის სპირტის არეში, წარმოიქმნება 2,3-ნაფთილენდიჰიდრაზინი (2). მისი ურთიერთქმედებით პიროყურძნისმუავა ეთილის ესთერთან მიიღება დიჰიდრაზონი 31. დიჰიდრაზონის ციკლიზაციით პემეე-ში წარმოიქმნება დიეთოქსიკარბონილბენზო[e]პიროლო[3,2-გ]ინდოლი (32). დიეთერის 32 ურთიერთქმედებით ჰიდრაზინჰიდრატიან იზოპროპანოლის არეში 3 სთ-ის განმავლობაში წარმოიქმნება 2,9-დიკარბოჰიდრაზიდბენზოპიროლოინდოლი (33).

2.4.1. დიკარბოჰიდრაზიდინდოლო[5,4-e]ინდოლის სინთეზი

ანალოგიური სქემით განხორციელებულ იქნა ახალი იზომერული დიჰიდრაზიდის 38 სინთეზი 2,7-დიკარბოეთოქსინდოლო[5,4-e]ინდოლის [112, 113] ბაზაზე (სქემა 14):

სქემა 14



2,6-დიოქსინაფთალინის (34) დუდილით ჰიდრაზინჰიდრატი 50 სთ-ის განმავლობაში ხდება ჰიდროქსიდის ჯგუფების ნუკლეოფილური ჩანაცვლება ჰიდრაზინის ჯგუფით და მიიღება 2,6-ნაფთილენდიჰიდრაზინი (35), რომლის ურთიერთქმედებით პემეე-თან წარმოიქმნება შესაბამისი დიჰიდრაზონი (36). მისი ციკლიზაციით პემეე-ების ნარევი 105°C წარმოიქმნება 2,7-დიეთოქსიკარბონინდოლო[5,4-e]ინდოლი (37). მიღებული დიეთერის (37) ჰიდრაზინოლიზით იზომერული სპირტის არეში ჰიდრაზინჰიდრატთან დუდილის პირობებში 2 სთ-ის განმავლობაში, წარმოიქმნება 2,7-დიკარბოჰიდრაზიდინდოლოინდოლი (38).

სინთეზირებული დიჰიდრაზიდის 38 აგებულება დადგენილია სპექტრული მეთოდებით.

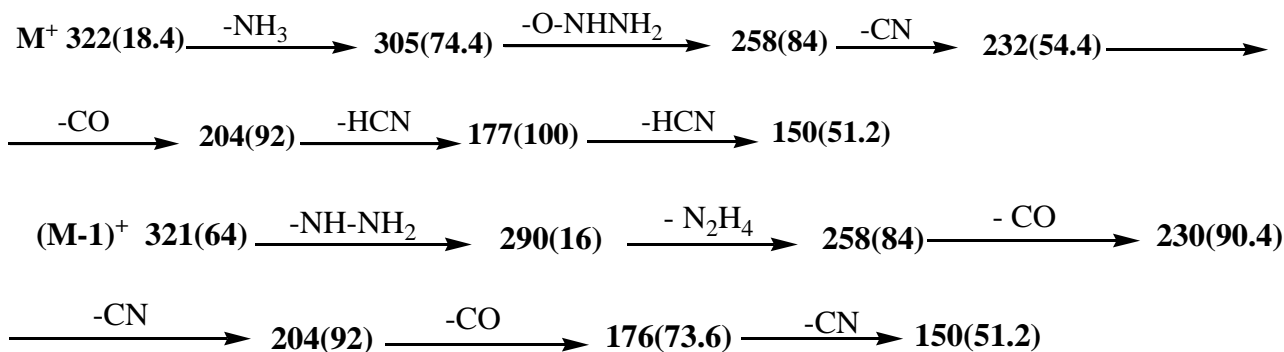
იწ სპექტრში შეინიშნება NH-ბმების სამი ზოლი, რომელიც შეესაბამება ჰიდრაზინული NH₂-ჯგუფის, ინდოლური NH-ჯგუფისა და ამიდური NH-ჯგუფის მახასიათებელ რხევებს. სპექტრში ვლინდება ასევე C=O ჯგუფის შთანთქმის ზოლები I ამიდური ზოლისა და II ამიდური ზოლების სახით.

დიჰიდრაზიდის ¹H-ბმრ სპექტრი შეესაბამება სიმეტრიულ მოლეკულას. სპექტრში სუსტ ველში მჟღავნდება ინდოლური N-H პროტონების ერთი სინგლეთური სიგნალი (11,85 მნ). 9,73 მნ-ის უბანში ვლინდება (CO-NH) ამიდური პროტონების ერთი სინგლეთური სიგნალი. რაც შეეხება ჰიდრაზიდული NH₂ პროტონების სიგნალს, იგი მჟღავნდება ძლიერ ველში ერთი გაფართოებული სიგნალის სახით, რომლის ინტენსიურობა ოთხი პროტონის შესაბამისია. სპექტრის არმატულ უბანში ვლინდებიან ნაფთალინისა და პიროლის ბირთვების პროტონების შესაბამისი სიგნალები. პიროლის ბირთვის β-პროტონის სიგნალი მჟღავნდება 7,70 მნ-ის უბანში ერთი გაფართოებული სიგნალის სახით, ხოლო

ნაფთალინის ბირთვის პროტონები იძლევიან ორ დუბლეტს (7,90, 7,63 მმ), შესაბამისი ორთო-ურთიერთქმედების კონსტანტებით.

დიჰიდრაზიდის (38) მას-სპექტრში რეგისტრირდება მოლეკულური M^+ და $(M-1)^+$ იონების შესაბამისი პიკები, რომელთა შემდგომი ფრაგმენტაცია არ ეწინააღმდეგება წარმოდგენილ სტრუქტურას. ამ იონების შემდგომი ფრაგმენტაციის შესაძლო სქემები ასეთია (სქემა15):

სქემა 15



$(M-1)^+$ იონის ფრაგმენტაცია მიმდინარეობს ბენზოპიროლოინდოლისა 33 და ინდოლო[5,4-e]ინდოლის დიჰიდრაზიდების 38 [111] მოლეკულური იონების ანალოგიურად. საწყის სტადიაზე ხდება კარბონილის ჯგუფთან C-N ბმის მარტივი გაწყვეტა და NH-NH₂ ნაწილაკის მოხლეჩვა, ხოლო შემდეგ ელიმინირდება ჰიდრაზინის მოლეკულა 258 მასის ფრაგმენტული იონის წარმოქმნით. ამ იონის შემდგომი დაშლა მიმდინარეობს თანამიმდევრულად HCN და CO ჯგუფების მოხლეჩვით.

2.4.2. დიჰიდრაზიდების კონდენსაციის რეაქციები კარბონილურ ნაერთებთან

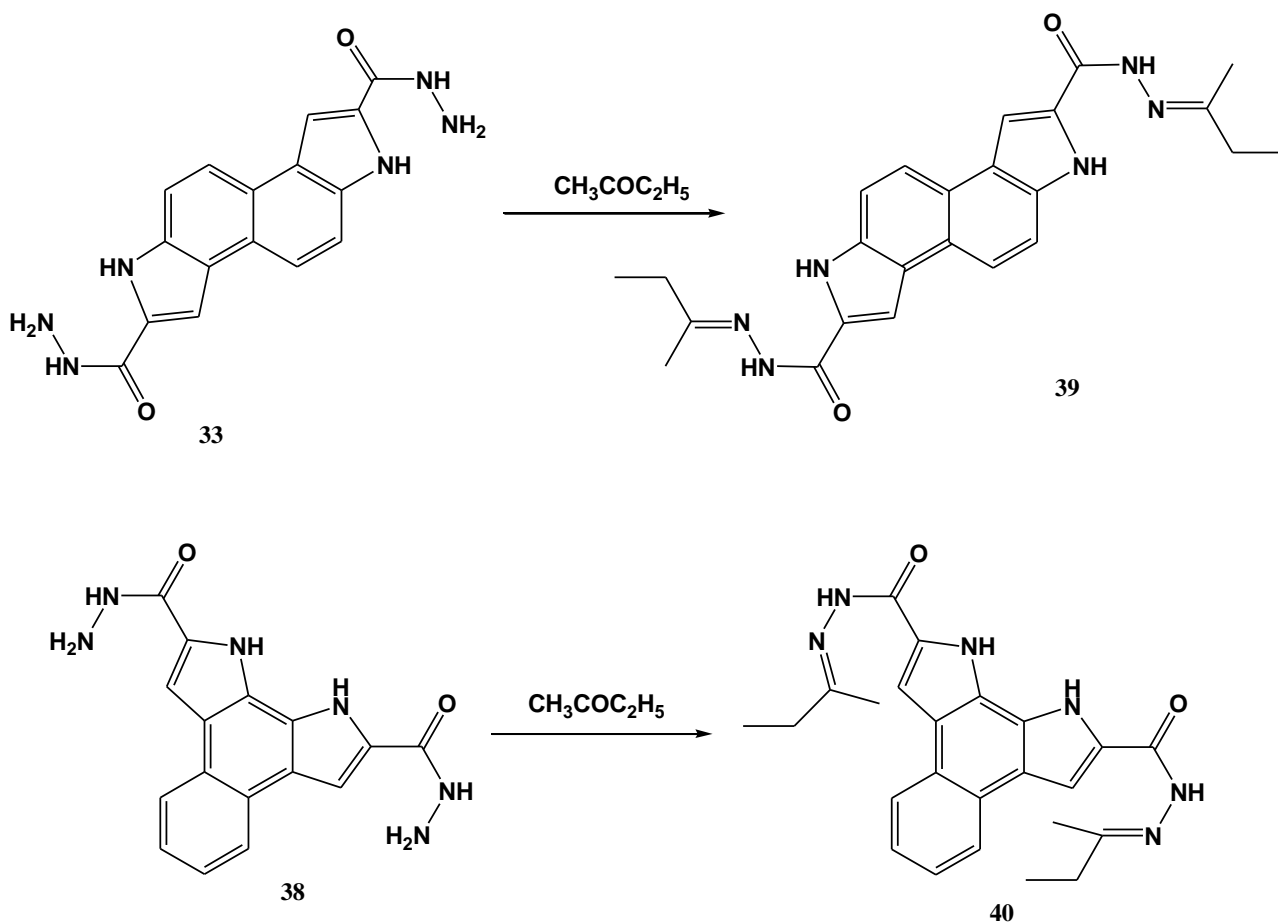
სინთეზირებული დიჰიდრაზიდების თვისებები შესწავლილი იქნა კარბონილურ ნაერთებთან მათი ურთიერთქმედების რეაქციების მაგალითზე. ჰიდრაზიდების ურთიერთქმედებით კარბონილურ ნაერთებთან, ამიდების მსგავსად უნდა წარმოიქმნას ჰიდრაზონები, რომლებსაც ჩვეულებრივი ჰიდრაზონებისაგან განსხვავებით შეიძლება ვუწოდოთ ჰიდრაზიდოჰიდრაზონები [59].

კარბონილური ჯგუფის ნაერთებიდან ჩვენს მიერ შერჩეულ იქნა მეთილეთილკეტონი, ციკლოჰექსანონი და აცეტილადამანტანი. წარმოქმნილი ჰიდრაზონები საინტერესონი არიან მათი ბიოლოგიური აქტიურობის შესწავლის თვალსაზრისით. აცეტილადამანტანის შერჩევა განპირობებული იყო იმით, რომ ადამანტანის შემცველი მრავალი ჰიდრაზიდი და ჰიდრაზონი ხასიათდება ანტივირუსული აქტიურობით [114].

2.4.2.1. ჰიდრაზიდების კონდენსაცია მეთილეთილკეტონთან

ინდოლოინდოლის და ბენზოპიროლოინდოლის დიჰიდრაზიდებს ჭარბად ვამატებთ მეთილეთილკეტონს, რომელიც ამავე დროს გამხსნელის როლს ასრულებს და რამდენიმე წვეთ ამარმუავს. რეაქცია მიმდინარეობს 80-82°C 2სთ-ის განმავლობაში. რეაქციის შედეგად გამოყოფილ ნალექს, ვფილტრავთ. გასუფთავების მიზნით ვრეცხავთ იზოპროპანოლით, შემდეგ ეთერით. რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით (სქემა 16) [112, 113, 115]:

სქემა 16

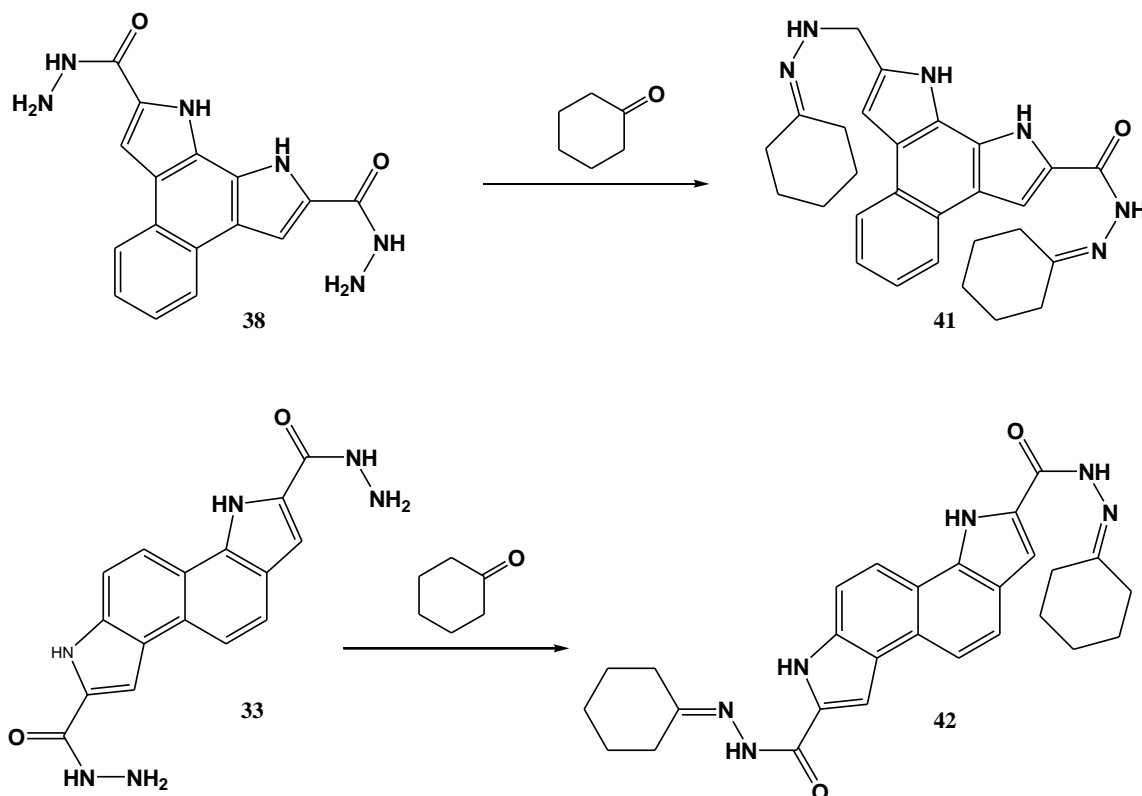


2.4.2.2. ჰიდრაზიდების კონდენსაცია ციკლოჰექსანონთან

სინთეზირებული დიჰიდრაზიდების კონდენსაცია ციკლოჰექსანონთან ჩატარებულ იქნა ჰიდრაზიდების ურთიერთქმედებით ჭარბ ციკლოჰექსანონთან რამდენიმე წვეთ ამარმუავს თანაობისას 100°C-ზე 2 სთ-ის განმავლობაში. წარმოიქმნება ნალექი, რომელსაც ვფილტრავთ, გასუფთავების მიზნით ნალექს ვრე-

ცხავთ იზოპროპანოლით, შემდეგ ეთერით. რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი სქემით (სქემა 17):

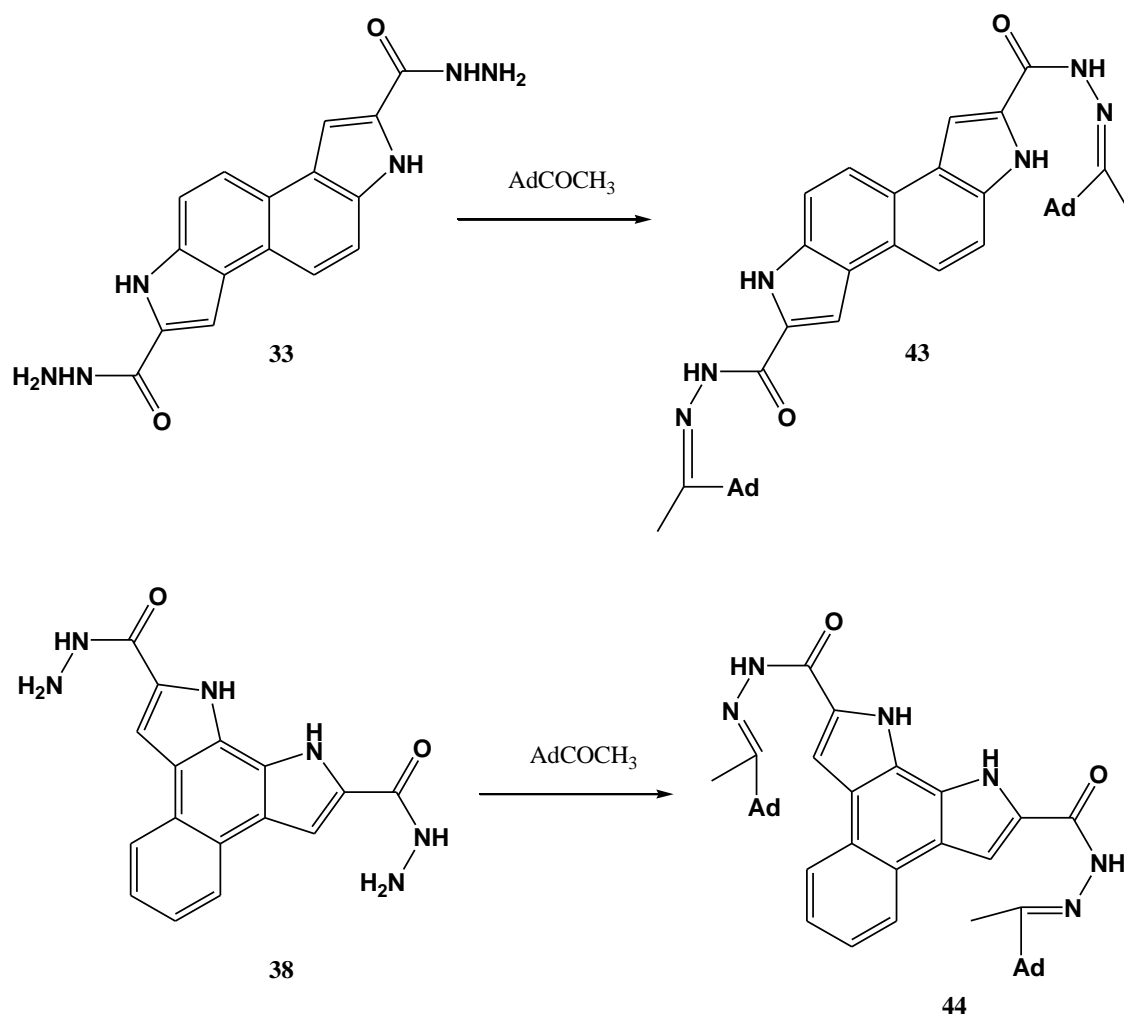
სქემა 17



2.4.2.3. ჰიდრაზიდების კონდენსაცია აცეტილადამანტანთან

როგორც ავლნიშნეთ, ადამანტანის შემცველი ბევრი ჰიდრაზიდი და მათგან მიღებული ჰიდრაზონები გამოირჩევიან ანტივირუსული აქტიურობით. ამიტომ კარბონილურ კომპონენტად შევარჩიეთ ასევე ადამანტანის შემცველი კეტონი – აცეტილადამანტანი. კონდენსაციის რეაქციები ჩატარებულ იქნა დიმეთილფორმამიდისა და იზოპროპანოლის ნარევეში.

აცეტილადამანტანს ვხსნით იზოპროპანოლში, ჰიდრაზიდების ხსნარს კი დიმეთილფორმამიდში და ვუმატებდით რამოდენიმე წვეთ ძმარმუავას. რეაქციები ტარება 78 °C-ზე 3 სთ-ის განმავლობაში. წარმოქმნილ ნალექს ვფილტრავთ. გასუფთავების მიზნით ნალექს ვრეცხავთ იზოპროპანოლით, შემდეგ ეთერით. რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი სქემით (სქემა18) [112,113,115]:



2.4.2.4 ჰიდრაზიდოჰიდრაზონების სპექტრული ანალიზი

39, 40, 41 და 42 ნაერთების იწ სპექტრებში შეინიშნება საერთო კანონზომიერება; სპექტრებში ქრება ჰიდრაზიდული NH_2 ბმის მახასიათებელი შთანთქმის ზოლები $3400\text{-}3410\text{ სმ}^{-1}$ უბანში, ხოლო ამიდურ CO-NH ბმაში მონაწილე NH და C=O ჯგუფების მახასიათებელი შთანთქმის ზოლები ვლინდებიან შესაბამისად $3150\text{-}3280\text{ სმ}^{-1}$ და $1640\text{-}1670\text{ სმ}^{-1}$ უბნებში. სპექტრებში მუდავნდება ასევე რეაქციების შედეგად წარმოქმნილი C=N ბმის მახასიათებელი შთანთქმის ზოლები $1535\text{-}1610\text{ სმ}^{-1}$ უბანში. ადამანტანის ბირთვის შემცველ ჰიდრაზონებში 15 და 16 ვლინდება ასევე ადამანტანის C-C და C-H ბმებისათვის მახასიათებელი შთანთქმის ზოლები $2600\text{-}2730\text{ სმ}^{-1}$ უბანში.

^1H -ბმრ სპექტრების ანალიზიდან ჩანს, რომ სპექტრებში ვლინდება სიგნალების ერთი წყება, რაც მოლეკულების სიმეტრიულობის დამადასტურებელია. ყველაზე სუსტი ველის უბანში ($1185\text{-}1199\text{ მჰ}$) მუდავნდება ინდოლური პროტონების სიგნალები სინგლეტის ან გაფართოებული სინგლეტის სახით. ამიდური პროტონების გაფართოებული სიგნალები ვლინდებიან $10,32\text{-}10,60\text{ მჰ}$ -ის უბანში. არომატული პროტონების უბანში ვლინდებიან ნაფთალინის ბირთვის α და β მდგომარეობის შესაბამისი პროტონები დუბლეტების ან დუბლეტ-დუბლეტების

სახით, დამახასიათებელი ორთო და მეტა-კონსტანტებით. ამ პროტონების სიგნალებს შორის ვლინდება პიროლის ბირთვის β-მდგომარეობის პროტონების სიგნალი დუბლეტის ან გაფართოებული სინგლეტების სახით. მეთილის ჯგუფის, ციკლოჰექსანონის ბირთვისა და ადამანტანის ბირთვის შესაბამისი პროტონების სიგნალები ვლინდებიან სპექტრის ყველაზე ძლიერ უბანში. სიგნალების მიკუთვნება ცალკეული პროტონებისათვის მოტანილია ცხრილში 8.

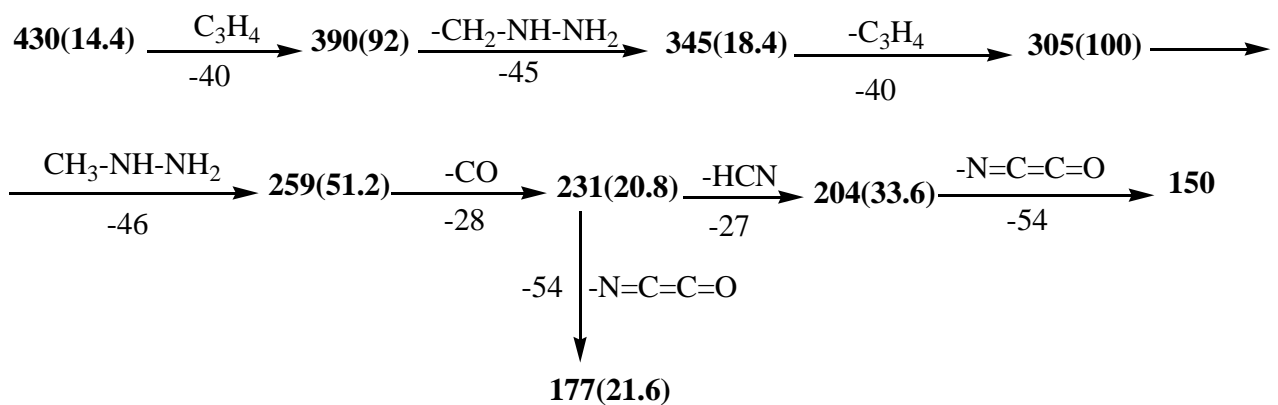
საინტერესო შედეგებია მიღებული ჰიდრაზიდოჰიდრაზონების მას-სპექტრების ანალიზისას. როგორც უკვე ავლინებთ, იზომერული დიპიროლონაფთალინების დიჰიდრაზიდების მას-სპექტრებში მოლეკულური იონების ფრაგმენტაციის სქემები ერთმანეთის ანალოგიურია [111]. ისინი ემსგავსებიან აგრეთვე ლიტერატურიდან ცნობილი ბენზოპიროლოინდოლის დიკარბონმუავას დიქლორანჰიდრიდისა და მის საფუძველზე მიღებული დიამიდების მას-სპექტრებს [116]. ამ ნაერთების მას-სპექტრებში მოლეკულური იონის ფრაგმენტაციისას ორივე კარბონილის ჯგუფთან ბმების გაწყვეტის შემდეგ შესაბამისი ნაწილაკების ან მოლეკულების ელიმინირების შედეგად წარმოიქმნება ფრაგმენტი მასით 259 მაქსიმალური ან მაღალი ინტენსიურობის პიკით სპექტრში. შემდგომში მიმდინარეობს თანმიმდევრულად HCN და CO ჯგუფების დაკარგვა.

ჩვენს მიერ მიღებულ ჰიდრაზიდო-ჰიდრაზონების მას-სპექტრებშიც შეინიშნება მოლეკულური იონების ფრაგმენტაციის ანალოგიური გზა. მათშიც დასაწყისში ხდება გვერდითი ჯაჭვიდან შესაბამისი ნაწილაკების ან მოლეკულების თანდათანობით მოხლეჩვა. ორივე კარბონილის ჯგუფთან ბმების გაწყვეტის შემდეგ აქაც რეგისტრირდება ფრაგმენტული იონი მასით 259, რომლის წარმოქმნა მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ჰიდრაზიდო-ჰიდრაზონების შემდგომი ფრაგმენტაციისას. ფრაგმენტაცია ყველა შემთხვევაში რამდენიმე მიმართულებით შეიძლება წარმოვიდგინოთ სპექტრებში არსებული პიკებიდან გამომდინარე. ერთ-ერთი საინტერესო მიმართულებაა, ისევე როგორც დიამიდების შემთხვევაში [116], 259 მასის ფრაგმენტული იონის დაშლისას $N=C=C=O$ ფრაგმენტის დაკარგვის დაფიქსირება (პიროლის ბირთვის დაშლა), რომელიც მნიშვნელოვანი განსხვავებაა ინდოლების დაშლის ცნობილი სქემიდან.

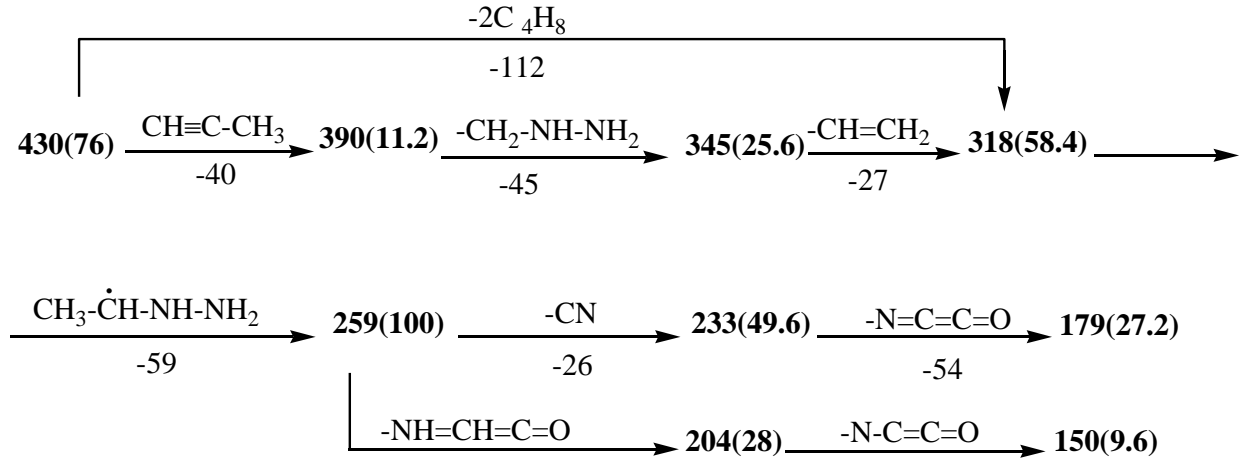
ამრიგად 39-42 ნაერთების დაშლის ყველაზე უფრო დამაჯერებელი სქემები სპექტრებში ყველა პიკების გათვალისწინებით ასეთია (სქემა 19):

სქემა 19

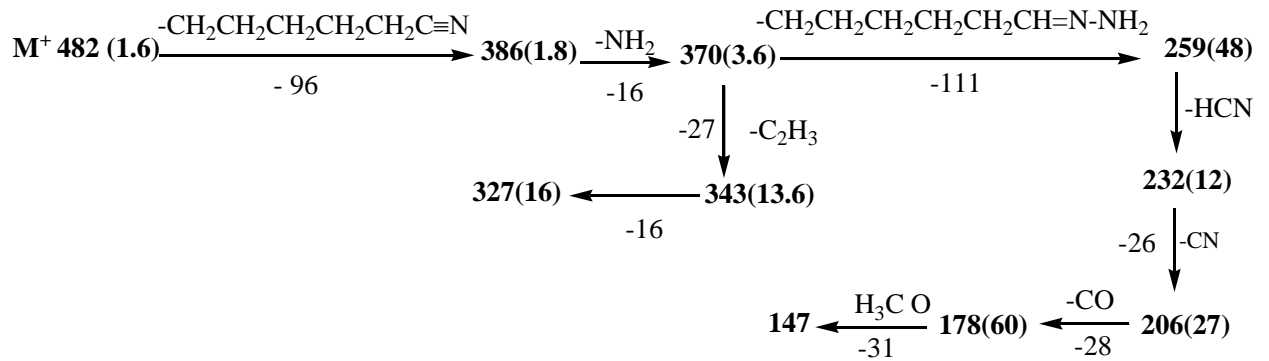
ნაერთი 39



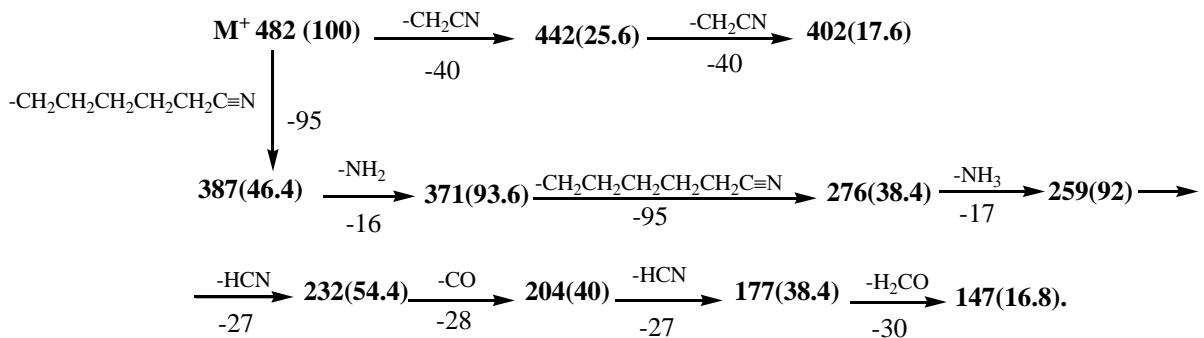
ნაერთი 40



ნაერთი 41



ნაერთი 42

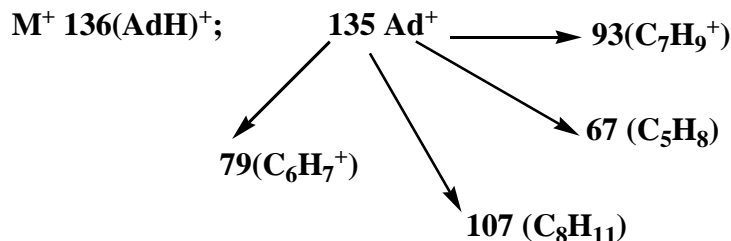


სპექტრებში აგრეთვე რეგისტრირდება მოლეკულური იონების გვერდითი ჯაჭვიდან ელიმინირებული იონები შესაბამისი მასის ცალკეული პიკების სახით. მაგ. ნაერთის 40 შემთხვევაში ინტენსიური პიკი მასით 111 შეიძლება იყოს ელიმინირებული ბუთილენის ორი რადიკალის გადაბმის შედეგად წარმოქმნილი რადიკალი C₈H₁₅, ხოლო ნაერთის 43 მას-სპექტრში რეგისტრირდება ადამანტილის რადიკალისა და მისი შემდგომი ფრაგმენტაციისას წარმოქმნილი დამახასიათებელი იონების [117] მაღალი ინტენსიურობის პიკები.

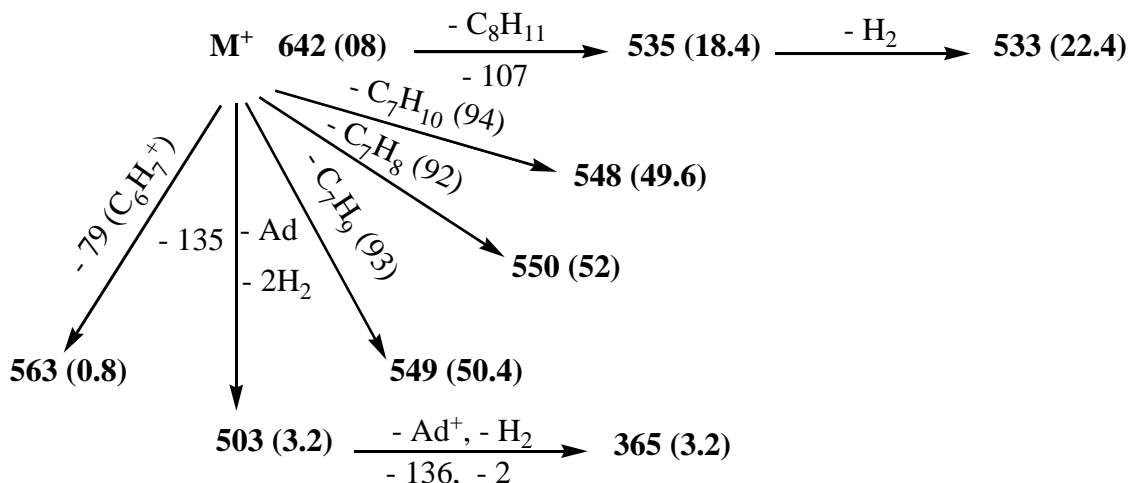
ნაერთების 39, 40, 41, 42, 43, 44 ¹H ბმრ სპექტრების მონაცემები δ, მნ, J, ჰც

ნაერთი	NH ინდ.	NH (ამიდური)	3-H, 8-H	4-H,7-H	5-H, 6-H	=C-CH ₃	CH ₂	CH ₂ -CH ₃	J
40	11.88 bs	10.34 s	7.99d	8.15dd	7.47 dd	2.02 s (6H)	2.36-2.42 m(4H)	1.06-1.24 m(6H)	J ₁₃ =3.2; J ₄₅ =5.2; J ₄₆ =3.2; J ₅₆ =6.0; J ₅₇ =2.8
41	11.85 s	10.59s	7.94d	8.18 m	7.46 dd	H_b, H_c	H_a	-	J ₄₅ =6.0; J ₄₆ =3.2
						1.61-1.77 m(12H)	2.35-2.46 m(8H)		
43	11.86 s	11.15bs 10.06 bs	7.71d	7.93dd	7.31 dd	1.82 s	<u>Ad</u> 1.48-153; 1.60-1.75; 1.86	-	J ₁₃ =2.4; J ₄₅ = J ₅₄ =6.0 J ₄₆ = J ₅₇ =3.6
39	11.97 s	10.32 s	1-H, 6-H	4-H, 9-H	5-H, 10-H	2.03 s	2.39 bs	1.16 bs	J ₄₅ =8.6
			7.88 bs	8.03d	7.68d				
42	1.98 b	10.58s	7.86 bs	8.04d	7.66d	H_b, H_c	H_a	-	J ₄₅ =7.2
						1.64-1.77 m(12H)	2.25-2.40 m(8H)		
44	11.99b s	10.60	7.89 bs	8.06d	7.71m	-	-	<u>Ad</u> 1.70-1.81	J ₄₅ =7.6

ლიტერატურიდან [117] ცნობილია, რომ ადამანტანის მას-სპექტრში მოლეკულური იონის ფრაგმენტაციისას წარმოიქმნება ფრაგმენტული იონები m/z-ის შემდეგი მნიშვნელობით:



აქედან გამომდინარე, მას-სპექტრში არსებული პიკების გათვალისწინებით დასაწყის სტადიაზე ხდება ადამანტანის რადიკალის დაშლის შედეგად წარმოქმნილი იონების ელიმინირება. ელიმინირებული ნამსხვრევი იონები რეგისტრირდება სპექტრში: მაქსიმალური ინტენსივობის პიკის სახით (Ad-1)⁺ (100) რადიკალი და შედარებით დაბალი ინტენსივობის პიკების სახით იონები მასით 107(9,6), 93(16,8) და 79(128)

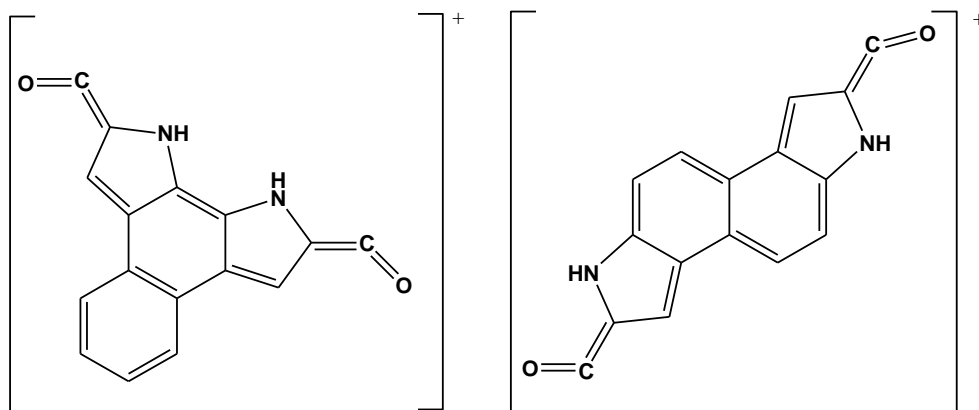


შემდეგ ეტაპზე გრძელდება გვერდითი ჯაჭვიდან შესაბამისი ნაწილაკების მოხლეჩვა და ორივე კარბონილის ჯგუფთან ბმების გახლეჩის შედეგად წარმოიქმნება იონი მასით 259, რომლის შემდეგი ფრაგმენტაცია მიდის ნაერთების 39, 40, 41, 42-ის ანალოგიურად, თანმიმდევრობით HCN და CO ჯგუფების მოხლეჩვით.



ზემოთ განხილულ მას-სპექტრებში დაფიქსირებული საერთო ფრაგმენტული 259 მასის მქონე იონისათვის შეიძლება წარმოვადგინოთ ქინოიდური

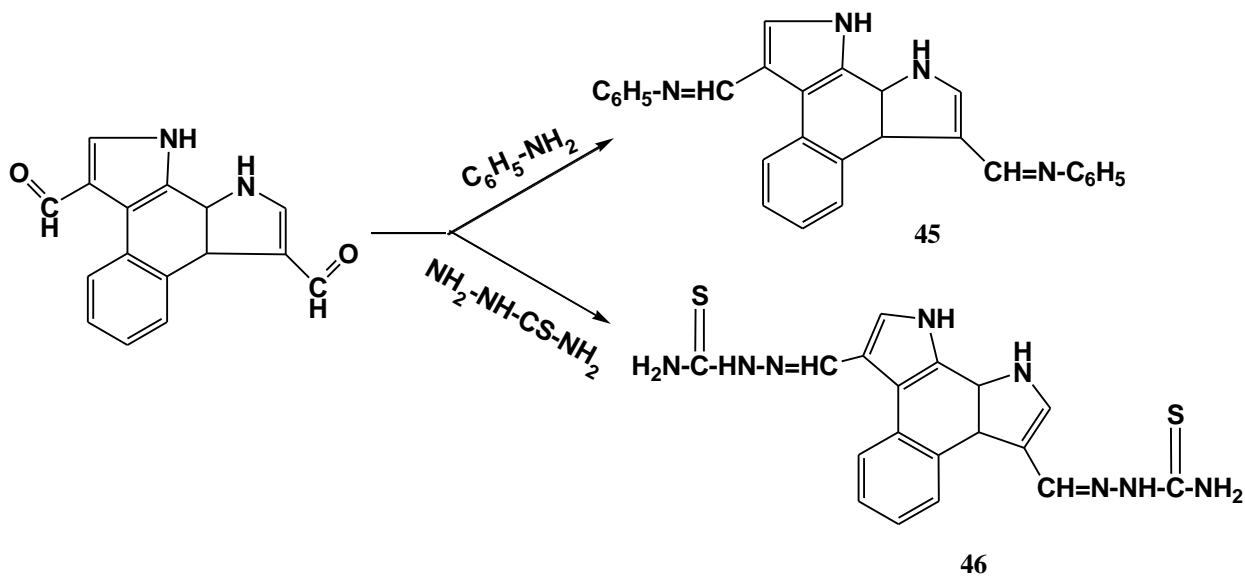
აგებულების შემდეგი ორიიზომერული სტრუქტურა, რომელიც სავარაუდოდ, მათ მდგრადობას განაპირობებს.



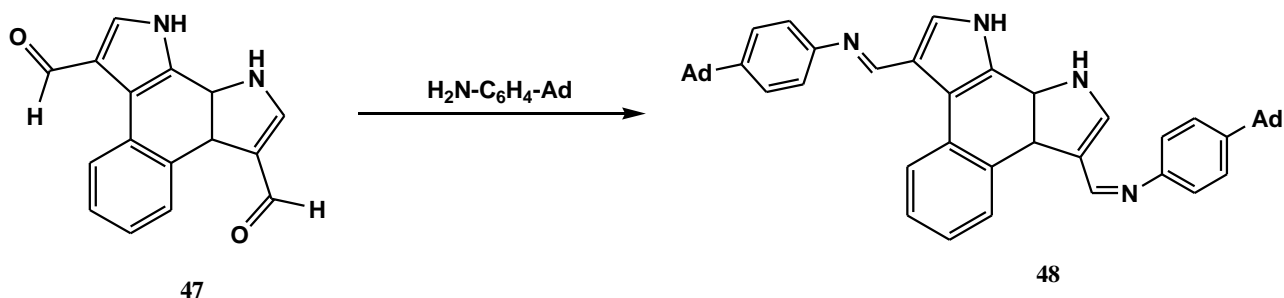
2.5 3,8-დიფორმილ –1H,10H-ბენზო[e]პიროლო[3,2-გ]ინდოლის დიადამანტილანილი

ლიტერატურაში აღწერილია 3,8-დიფორმილ–1H,10H-ბენზო[e]პიროლო[3,2-გ]ინდოლის ქიმიური თვისებები ნუკლეოფილური მიერთების რეაქციების მაგალითზე. ნუკლეოფილურ აგენტებად შერჩეულ იყო ანილინი და თიოსემიკარბაზიდი (სქემა 20).

სქემა 20



რეაქციის შედეგად გამოყოფილი პროდუქტები, შიფის ფუძეები **45**, **46**, საინტერესოა არიან როგორც პოტენციური ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები [118]. ჩვენი სამუშაოს მიზანს შეადგენდა გაგვეხორციელებინა 3,8-დიფორმილ – 1H,10H-ბენზო[e]პიროლო[3,2-გ]ინდოლის კონდენსაციის რეაქციები აგრეთვე ძლიერ ნუკლეოფილურ აგენტთან პ-ადამანტილანილინთან ფარმაკოფორული ჯგუფების შემცველი პოტენციური ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთის მიღების მიზნით (სქემა 21).



კონდენსაციის რეაქცია მიმდინარეობს ეთილის სპირტში სუსპენზიაში 2 სთ-ის განმავლობაში დუღილით. მიიღება 3,8-დიფორმილ -1H,10H-ბენზო[e]პიროლო[3,2-ინდოლის დიადამანტილანილი (48) ნარინჯისფერი კრისტალების სახით.

ნუკლეოფილური მიერთების რეაქცია მიმდინარეობს ორხანაცვლებული დიადამანტილანილის გამოყოფით. მონოპროდუქტის წარმოქმნას, ისევე როგორც დიანილის, თიოსემიკარბაზონის შემთხვევაში, ადგილი არ ჰქონია, რაც განპირობებულია ბენზოპიროლოინდოლის მოლეკულის სიმეტრიული აღნაგობით და ორივე ფორმილის ჯგუფის სივრცეში ერთნაირი განლაგებით.

კონდენსაციის პროდუქტის იწ სპექტრში ქრება C=O აღდგენილი ჯგუფის შთანთქმის ზოლი 1650, 1700 სმ⁻¹. ჩნდება NH- ინდოლური ჯგუფის და CH=N- აზომეთინური ჯგუფის (1600 სმ⁻¹) მახასიათებელი შთანთქმის ზოლები, ასევე ადამანტანის ბირთვის შთანთქმის ინტენსიური ზოლი 2846 და 2900 სმ⁻¹ უბანში.

¹H ბმრ სპექტრი შეესაბამება სიმეტრიულ სტრუქტურას და მოლეკულაში ორივე ხანაცვლებული ჯგუფისათვის შეიმჩნევა სიგნალების ერთი წყება.

ყველაზე სუსტ ველში ვლინდება NH- ჯგუფის პროტონის მულტიპლეტური სიგნალი, აზომეთინის -CH=N- ჯგუფის პროტონის სიგნალი სინგლეტის სახით 8,64 მ.ნ უბანში. სპექტრის ყველაზე ძლიერ ველში მჟღავნდება ადამანტანის ბირთვის პროტონების სიგნალები: საკვანძო-CH- ჯგუფების პროტონების შესაბამისი სინგლეტი 2,07 მ.ნ., ხიდური -CH₂- ჯგუფების პროტონების შესაბამისი სიგნალები 1,9 მ.ნ და 1,75 მ.ნ უბნებში. სპექტრში მჟღავნდება აგრეთვე მოლეკულის ნაფთალინისა და ფენილის ბირთვების არომატული პროტონების სიგნალები სპინ-სპინური ურთიერთქმედების შესაბამისი კონსტანტებით.

დიადამანტილანილის მას-სპექტრში ფიქსირდება მოლეკულური იონის M⁺ 680 ნაკლებად ინტენსიური პიკი, რომელიც იშლება ორი მოლეკულა ადამანტილანილის მოხლეჩვით და 226 მასის ნამსხვრევი იონის წარმოქმნით ინტენსიური პიკის სახით. სპექტრში მაქსიმალურ პიკს წარმოადგენს მოხლეჩილი ადამანტილანილის პიკი მასით 227, რომლის შემდგომი დაშლაც მიმდინარეობს ლიტერატურაში აღწერილი სქემით [117].

თავი 3. ექსპერიმენტული ნაწილი

რეაქციის მსვლელობისა და ნაერთთა სისუფთავის კონტროლს, აგრეთვე R_f-ის მნიშვნელობის განსაზღვრას ვაწარმოებდით სილიკაგელის ფირფიტაზე – "Silufol UV-254". სვეტური ქრომატოგრაფიისათვის სორბენტად ვიყენებდით სილიკაგელს 100...250 მკმ ზომის ნაწილაკებით.

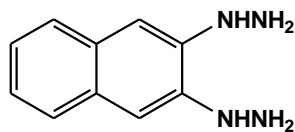
ინფრაწითელი სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოზე FTIR-ფურიე, გარდაქმნის ინფრაწითელი სპექტრომეტრით. "THERMO NIKOLET" AVATAR 370, დიაპაზონი 400-4000 სმ⁻¹, გაზომვის სიზუსტე: 0,5 სმ⁻¹.

ულტრაიისფერი სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოზე –VARIAN, CARRY 100, დიაპაზონი 900-190 ნმ.

ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოზე CFT-20 „VARIAN“, სიხშირე 80 მჰც, სპექტრომეტრზე Bruker WP-200 SY, სიხშირე 200 მჰც, Bruker AM-400 (400 მჰც), შინაგანი სტანდარტი – ტეტრამეთილსილანი, გაზომვის სიზუსტე: ქიმიური წანაცვლება δ ± 0.01, სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტა J – 0.1 ჰც.

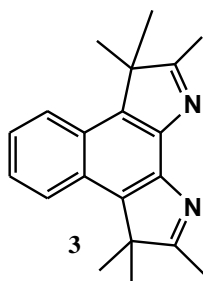
მას-სპექტრები გადაღებულია მაღალი დაშვების ქრომატო-მას-სპექტრომეტრზე MAT 95 v. Finnegan.

2,3-ნაფთილენდიჰიდრაზინი (2) [22]



10გ (62 მმოლი) 2,3-დიოქსინაფთალინს (1) ხსნიან 4 მლ აბს. ეთანოლში და ამატებენ 10მლ ჰიდრაზინჰიდრატს. სარეაქციო არეს აცხელებენ 102°C-მდე 3 სთ-ის განმავლობაში მუდმივი მორევის პირობებში. გამოყოფილ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ იზოპროპანოლით, აშრობენ დიეთილეთერით, მიიღება ღია ვარდისფერი 2,3-ნაფთილენდიჰიდრაზინის (3) ფხვნილი. მიღებული ნაერთი გასუფთავების მიზნით გადაკრისტალეულ იქნა იზოპროპანოლიდან. გამოსავლიანობა 5.5გ (48%). T_{ღლ} 218°-219°C.

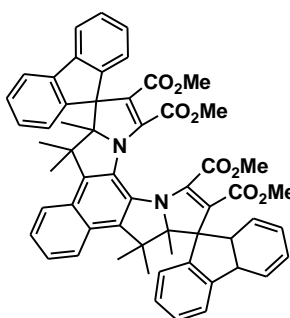
2,3,3,8,8,9 – ჰექსამეთილ-3,8-დიჰიდრობენზო[e]პიროლო[3,2-g]ინდოლი (3) [22]



0.5გ (2.5 მმოლი) 2,3-ნაფთილენდიჰიდრაზინს (2) ხსნიან 5 მლ ყინულოვან ძმარმუავაში და უმატებენ 1.6 მლ მეთილიზოპროპილკეტონს. სარეაქციო არეს აცხელებენ 95°C-მდე 2 სთ-ის განმავლობაში. წარმოქმნილ მუქ ყავისფერ ხსნარს აორთქლებენ როტაციულ ამორთქლებელზე ძმარმუავას მოცილების მიზნით. დარჩენილ ზეთოვან ნაშთს ანზავებენ იზოპროპილის სპირტით და გადააქვთ

ყინულიან ჭიქაში. ტუტე არის შესაქმნელად მასში აწვეთებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდის 5-8 წვეთს pH 12-მდე. გამოყოფილ ნალექს ფილტრავენ. პროდუქტს ასუფთავებენ ნორმალური ჰეპტანის მცირე პორციებში დუღილისას მრავალჯერადი ექსტრაქციით. ექსტრაქტებიდან ჰეპტანის აორთქლებით, ხსნარის დაკონცენტრირებისა და გაცივების შემდეგ კრისტალდება ნაერთი **3**. ფილტრავენ, აშრობენ. გამოსავლიანობაა 0.41გ (53%). $T_{\text{გლ}} 230-231^{\circ}\text{C}$; $R_f 0.4$ (ეთილაცეტატი). ერლისის რეაქტივთან გაცხელებით იძლევა მუქ ლურჯ შეფერილობას.

ბის(2',3'-დიმეთოქსიკარბონილ 5',6',6'-ტრიმეთილსპიროფლოურენ – 9,4'-(1'-აზა-2'-ციკლოპენტენ)[1',5'-a]ბენზო[e]პიროლო[3,2-g]ინდოლინი (5)



0.25 გ (0.7 მმოლი) 2',3'-დიმეთოქსიკარბონილსპიროფლოურენციკლოპროპენს ხსნიან 3 მლ აბს. ბენზოლში. უმატებენ 3 მლ ბენზოლში გახსნილ 0.08 გ (0,28 მმოლი) ბენზოპიროლოინდოლს **3**. რეაქციას ატარებენ სიბნელეში, სარეაქციო არის 60°C -მდე გაცხელებით, 36სთ-ის განმავლობაში. სარეაქციო ნარევიდან გამხსნელის აორთქლების შემდეგ დარჩენილი ზეთისებური მოყვითალო ნივთიერება გადაჰყავთ კრისტალურ მდგომარეობაში ჰექსანისა და ბენზოლის ნარევის საშუალებით. მიიღება ორი ნაერთი: 2',3'-დიმეთოქსიკარბონილ-5',6',6',11',11',12'-ჰექსამეთილ-11'-ჰიდროსპიროფლოურენ-9,4'-(1'-აზა-2'-ციკლოპენტენ)[1',5'-a]ბენზო[e]პიროლო[3,2-g]ინდოლინი (**4**). გამოსავლიანობა 0.14გ (71%) **[22]** და ფილტრატიდან გამოყოფილ იქნა 0.1 გ (5%) პროდუქტი **5**. იგი გასუფთავებულ იქნა ქრომატოგრაფიულ სვეტზე (ელუენტი ბენზოლი). $T_{\text{გლ}} 203^{\circ}-205^{\circ}\text{C}$, $R_f 0.19$ (ბენზოლი).

იწ სპექტრი (ვახელინის ზეთი), ν , cm^{-1} : 1720, 1710(C=O), 1590, 1570, 1270-1200(C=C).

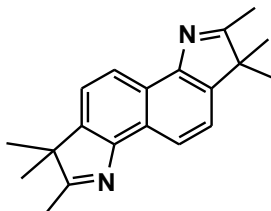
უი სპექტრი (C_6H_6), λ_{max} ნმ (lg ϵ):355(0,78), 281(3,85).

უი სპექტრი (ხსნარის უი სინათლით დასხივების შემდეგ) λ_{max} ნმ(lg ϵ): 282(4,03).

^1H ბმრ სპექტრი : ^1H (DMSO- d_6), δ , მნ (J, კც) (მოტანილია მონაცემები სიმეტრიული დახურული ფორმის მოლეკულის ნახევრის **5**, მაღალი ინტენსიურობის სიგნალები): 1.50 (3H, s, 6'-CH₃); 1.55(3H, s, 6'-CH₃); 2.335(3H, s, 5'-CH₃); 3.22(3H, s, COOCH₃); 3.94(3H, s, COOCH₃), 7.61(2H, d, 4-H, 5-H, $^3J=7.0$), 7.80(2H, d, 1-H, 8-H, $^3J=8.0$), 7.82(2H, t, 2-H, 7-H, $^3J=8.0$, $^3J=7.0$), 7.39(2H, t, 3-H, 6-H, $^3J=7.0$, $^3J=7.0$), 7.55(1H, t, 8'-H, $^3J=8.0$, $^3J=7.5$), 7.71(1H, d, 7'-H, $^3J=7.5$). (არასიმეტრიული ცალ მხრივად გახსნილი ფორმისათვის **5'**, დაბალი ინტენსიურობის სიგნალები): 1.13(3H, s, CH₃), 1.15(3H, s, CH₃), 1.23(3H, s, CH₃), 1.25(3H, s, CH₃), 2.01(3H, s, CH₃), 2.02(3H, s, CH₃), 3.09(3H, s, COOCH₃), 3.52(3H, s, COOCH₃), 3.75(3H, s, COOCH₃), 3.83 (3H, s, COOCH₃), 6.01(2H, d, 10-H, 17-H, $^3J=8.0$), 6.34(2H, t, 11-H, 16-H, $^3J=8.0$, $^3J=7.9$), 6.69 (2H, d, 13-H, 14-H, $^3J=7.0$), 6.94(2H, t, 12-H, 15-H, $^3J=8.0$, $^3J=7.0$), 7.04(2H, t, 3-H, 6-H, $^3J=7.5$, $^3J=7.5$), 7.27(1H, t, 9'-H, $^3J=9.0$), 7.32(1H, t, 8'-H, $^3J=9.0$), 7.34(1H, d, 7'-H, $^3J=9.0$), 7.35(1H, d, 10'-H, $^3J=9.0$), 7.49(2H, d 4-H, 5-H, $^3J=7.5$), 7.73(2H, t, 2-H, 7-H, $^3J=8.0$, $^3J=7.5$), 8.07 (2H, d, 1-H, 8-H, $^3J=7.5$).

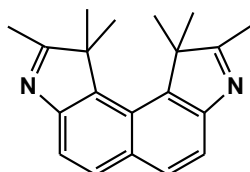
მას-სპექტრი (70 ევ), m/z (I_{ფარდ}, %): 902 [M]⁺ (1.7), 747(0.8), 735(0.8), 627(20), 598(21.6), 582(10.4), 566(8.8), 535(19.2), 446(24), 388(24.0), 377(25.6), 326(31.2), 308(33.6), 292(38.4), 263(56), 252(33.6), 248(40.8), 205(78), 193(64.6), 189(61.6), 165(100);
 ნაპოვნია %: C 78.23, H 5.62, N 3.15. C₅₇H₅₀N₂O₈
 გამოთვლილია %: C 78.16, H 5.54, N 3.10. M 902.

2,3,3,7,8,8-ჰექსამეთილ-3,8-დიჰიდროინდოლო[7,6-g]ინდოლი (8) [22]



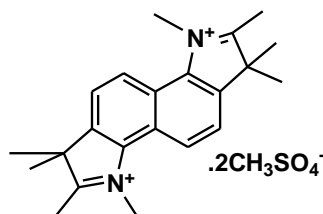
1გ (1.5 მმოლი) 1,5-ნაფთილენდიჰიდრაზინის დიჰიდროქლორიდსა (7) და 0.9 მლ (0.8 მმოლი) მეთილიზობროპილკეტონს აცხელებენ ყინულოვანი ძმარმუავას არეში 2 სთ განმავლობაში. რეაქციის პროდუქტს ასუფთავებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე, ელუენტი ჰეპტანი : ეთერი, 1 : 4. გამოსავლიანობა 0.3 გ (38%). T_{ლღ} 267-268 °C, რაც ემთხვევა ლიტერატურულ მონაცემებს.

1,1,2,9,10,10-ჰექსამეთილ-1,10-დიჰიდროინდოლო[4,5-e]ინდოლი (13) [22]



0.5 გ (2.7 მმოლი) 2,7-ნაფთილენდიჰიდრაზინის (12) ხსნარს ძმარმუავაში უმატებენ 1 მლ (9 მმოლი) მეთილიზობროპილკეტონს და აცხელებენ 2სთ განმავლობაში. რეაქციის პროდუქტს ასუფთავებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე, ელუენტი ეთერი. გამოსავლიანობა 0.3გ (38%). T_{ლღ} 160-161°C. R_f 0,25 (ეთერი).

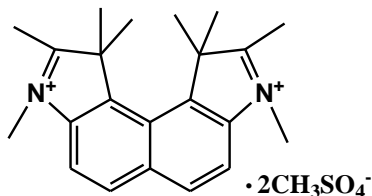
1,2,3,3,6,7,8,8-ოქტამეთილინდოლენინო[7,6-g]ინდოლენინიუმის დიმეთოსულფატი (9) [22]



1გ (3.4 მმოლი) ჰექსამეთილდიჰიდროინდოლინდოლს 8 აცხელებენ 6 მლ აბსოლუტადილი დიმეთილსულფატში 125°C-ზე 1 სთ. გაცივების შემდეგ სარეაქციო არეს ამუშავებენ აბსოლუტური ეთერით, გამოყოფილ ფისოვან ნივთიერებას აცილებენ ეთერს, ისევ რეცხავენ ეთერით დიმეთილსულფატის მოცილების მიზ-

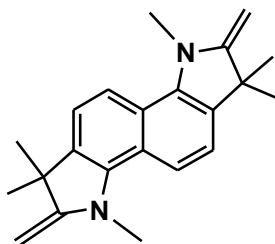
ნით. მიღებული მარილი **9** კარგად იხსნება სპირტსა და წყალში. მას იყენებენ ფიშერის ფუძის ბის-ანალოგის მისაღებად.

1,1,2,3,8,9,10,10-ოქტამეთილინდოლენინო[4,5-e]ინდოლენინუმის დიმეთოსულფატი (14) [22]



0.9 გ ჰექსამეთილდიჰიდროინდოლო[4,5-e]ინდოლს (**13**) აცხელებენ 12 მლ ახლადგამოსხილ დიმეთილსულფატში 100-110°C-ზე 1 სთ-ის განმავლობაში. ამუშავებენ ნაერთი **9**-ის ანალოგიურად. მიღებული მარილს **14** იყენებენ ფიშერის ფუძის ბის-ანალოგის მისაღებად.

1,3,3,6,8,8-ჰექსამეთილ-2,7-დიმეთილენ-ინდოლინო[7,6-g]ინდოლინი (10)



0,99გ (3.11 მმოლი) 1,2,3,3,6,7,8,8-ოქტამეთილინდოლენინო[7,6-g]ინდოლენინიუმის მარილს (**9**) ხსნიან მინიმალურ რაოდენობა ეთილის სპირტში და უმატებენ KOH 5%-იან თბილ წყახსნარს. გამოყოფილ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ არემდე, აშრობენ. მიიღება ნაცრისფერი ფხვნილი. გამოსავლიანობა 0.94გ (95%). T_{გლ} 170° -172°C. R_f 0.38 (ეთილის სპირტი-ამიაკი, 10:1).

იწ სპექტრი (ვაზელინის ზეთი): 1643სმ⁻¹ (>C=CH₂).

უი სპექტრი, λ_{max}, ნმ, (Iგე) (ეთანოლი): 383(2.899), 368(3.194), 348(2.341), 229(3.261), 201(3.893).

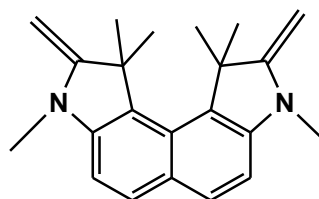
¹H-NMR სპექტრი (DMSO-d₆), δ(მმ), J, ჰც:: 1.31(12H, s, (C(CH₃)₂), 3.60 (6H, s, (N-CH₃), 4.02(4H, s, >C=CH₂), 7,78 (2H, d, Ar-H), 7,24 (2H, d, (Ar-H), J₀=8,4.

¹³C-ბმრ სპექტრი (D₆-დმსო), δ(მმ): 30.01 ((CH₃)₂) 78.54 (=CH₂), 35.60 (N-CH₃), 164.53 (C-2'), 43.53 (C-3), 130.86 (C-3a), 141.71 (C-10b), 120.23 (C-10a), 121.27 (C-5a), 113.81 (C-5), 118.60 (C-4).

მას-სპექტრი (70 ევ), m/z (I_{ვარდ}, %): ნაპოვნია: M⁺ 318 (100), 303 (98,4), 289 (84,8), 273 (40), 144 (24), C₂₂H₂₆N₂.

გამოთვლილია: M = 318.

1,1,3,8,10,10-ჰექსამეთილ-2,9-დიმეთილენ-ინდოლინო[4,5-*e*]ინდოლინი (15)



ღებულობენ 1გ (3.12 მმოლი) 1,1,2,9,10,10-ჰექსამეთილ-1,10-დიჰიდროინდოლო[4,5-*e*]ინდოლის დიმეთილსულფატიდან (14) ნაერთის 10 ანალოგიურად. გამოსავლიანობა 0.6გ (60%). $T_{\text{ლღ}}$ 173⁰-175°C. R_f 0.4 (ეთილის სპირტი-ამიაკი, 20:1). ღია ყავისფერი ფხვნილი.

იწ სპექტრი (ვაზელინის ზეთი): 1643, 1604 სმ^{-1} ($>\text{C}=\text{CH}_2$).

უი სპექტრი, ($\text{C}=\text{O}$, 0.08მგ/მლ), λ_{max} ნმ (lg ϵ) (ეთანოლი): 541 (0.171), 380 (1.017), 341.2 (4.20), 259 (3.396), 246 (3.418), 218 (3.306).

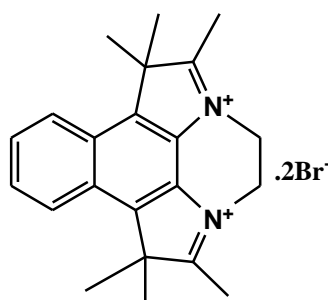
¹H-NMR სპექტრი (DMSO-*d*₆) δ (მნ), *J*, ჰც: : 1.62 (12H, s, (C(CH₃)₂), 3.08(6H, s, (N-CH₃), 3.79(4H, s, $>\text{C}=\text{CH}_2$), 7.68 (2H, d, (Ar-H), 6.94 (2H, d, (Ar-H), $J_0=8,6$.

¹³C-ბმრ სპექტრი (D₆-დმსო), δ (მნ): 30.21 ((CH₃)₂) 72.35 (=CH₂), 28.93 (N-CH₃), 47.04 (C-1'), 165.98 (C-2'), 146.79 (C-3a), 122.00 (C-10c), 129.66 (C-10b), 126.83 (C-5a), 133.14 (C-5), 105.74 (C-4).

მას-სპექტრი (70 ევ), *m/z* (I_{ფარდ}, %). ნაპოვნია: M⁺ 318(44), 303(100), 288(40), 208(16), 144(24), 97(8), 71(13.6), 57(21.6). C₂₂H₂₆N₂.

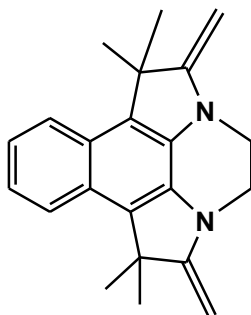
გამოთვლილია: M = 318.

1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,2,7,8,8-ჰექსამეთილდიპიროლო-[1,2,3-*d,e*:3,2,1-*i,j*]ბენზო[*g*]ქინოქსალინის დიბრომიდი (16)



0.3გ (0,1 მმოლი) 2,3,3,8,8,9-ჰექსამეთილ-3,8-დიჰიდრობენზო[*e*]პიროლო[3,2-*g*]ინდოლს (3) ხსნიან 5 მლ დიბრომეთანში, გადააქვთ ამპულაში. ამპულის თავს ალღობენ და ათავსებენ რკინის გარსაცმში ე.წ. ყუმბარაში. აცხელებენ 160°C-ზე 8 სთ-ის განმავლობაში. ამპულის გაცივების შემდეგ მასში წარმოქმნილ შავი ფერის ნალექს ფილტრავენ და რეცხავენ ჯერ დიეთილის ეთერთა და შემდეგ აცეტონით. მიიღება მუქი ყავისფერი ფხვნილი. რეაქციის პროდუქტის გამოსავლიანობა არის რაოდენობრივი.

1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-2,7-დიმეთილენდიპიროლო
[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინი (17)



0.35გ (1.2 მმოლი) ბენზოქინოქსალის დიბრომიდს **16** ხსნიან ცხელ წყალში აღულებით და ფილტრავენ. ფილტრატს ამუშავებენ 5% KOH-ის თბილი ხსნარით. გამოიყოფა ნალექი, რომელსაც ფილტრავენ და რეცხავენ ნეიტრალურ რეაქციამდე. გამოსავლიანობა 0.144გ (38%). $T_{\text{დაშ.}} > 230^{\circ}$. R_f 0.6 (5 მლ ეთილის სპირტი - 1 წვეთი ამიაკი).

უი სპექტრი, ($C=0,08$ მგ/მლ), λ_{max} ნმ (IგE) (ეთანოლი): 287.00(3.583), 368.00 (1.516), 381.00(1.573)

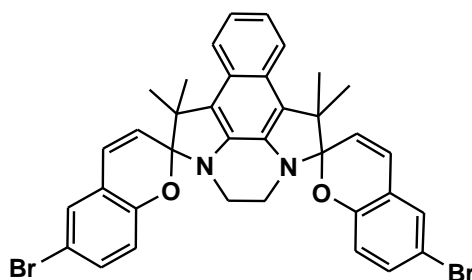
$^1\text{H-NMR}$ სპექტრი (DMSO-d_6) δ (მნ), J, ჰც: 1.58 (12H, s, $(\text{C}(\text{CH}_3)_2)$), 3.64 (4H, s, $(\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N})$), 4.18 (2H, d, $=\text{CH}_2$, ეგზოციკლ.), 4.10 (2H, d, $=\text{CH}_2$, ეგზოციკლ.) 7.13 (2H, d, Ar-H), 7.80 (2H, d, Ar-H), $J_{=\text{CH}_2}=1.9$, $J_0=6.4$, $J_m=3.5$.

^{13}C -ბმრ სპექტრი (D_6 -დმსო), δ (მნ): 28.88 ($(\text{CH}_3)_2$), 77.86 ($=\text{CH}_2$), 49.27 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$), 67.19 ($\text{C}_1=\text{C}_8$), 166.53 ($\text{C}_2=\text{C}_7$), 116.22 ($\text{C}_1'=\text{C}_8'$), 130.30 ($\text{C}_3'=\text{C}_6'$), 126.86 ($\text{C}_9'=\text{C}_{12}'$), 121.85 ($\text{C}_9=\text{C}_{12}$), 122.74 ($\text{C}_{10}=\text{C}_{11}$).

მას-სპექტრი (70 ევ), m/z ($I_{\text{ფარლ}}$, %). ნაპოვნია: M^+ 316. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2$.

გამოთვლილია: $\text{M}=316$.

ბის(6-ბრომ-2H-ქრომენ-2-სპირო)-2',7'-1,4',5',8'-ტეტრაჰიდრო-1',1',8',8'-
ტეტრამეთილდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინი (18)



0.06გ (0.19 მმოლი) 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-2,7-დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინს (17) ოდნავ შეთბობით ხსნიან 7 მლ აბსოლუტურ ეთილის სპირტში. უმატებენ 5 მლ სპირტში გახსნილ 0.08გ (0.11 მმოლი) 5-ბრომსალიცილის აღდეჰიდს. რეაქციას ატარებენ მუდმივი მორევის პირობებში 40°C -ზე დაახლოებით 1 სთ-ის განმავლობაში. წარმოიქმნება მომწვანო-შავი ფერის ხსნარი, რომლის გაცივებისა და დაყოვნების შემდეგ ილექება პროდუქტი. ნალექს ფილტრავენ. მიიღება ქრომატოგრაფიულად სუფთა მუქი ღურჯი ფხვნილი. გამოსავლიანობა 0.03გ (23%). $T_{\text{დაშ.}} > 200^{\circ}\text{C}$. R_f 0.82(ეთანოლი).

იწ სპექტრი, $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 1643(C=O პირანული), 1581 (C=C პირანული შეუღლებული), 1272 (N-C სპირო) 1157(C-O სპირო), 2962, 3070 (C-H არომატული).

უი სპექტრი, λ_{max} , ნმ (I_{gE}): ახალმომზადებული ხსნარები (C=0.08 მგ/მლ ქლოროფორმი): 237 (0.971), 252 (1.403), 364 (0.234), 624 (0.050)

დასხივებული ხსნარები (C=0.08 მგ/მლ ქლოროფორმი): 241(1.254), 266, 565(0.702)

განზავებული ხსნარები დასხივებამდე (C=0.008 მგ/მლ ქლოროფორმი): 237(0.971)

განზავებული ხსნარები დასხივების შემდეგ (C=0.008 მგ/მლ ქლოროფორმი): 241(1.254) 840(0.037)

ახალმომზადებული ხსნარები(C=0,08 მგ/მლ ბენზოლი): 279(0.1978), 313(1.464), 361(1.227), 629(0.180)

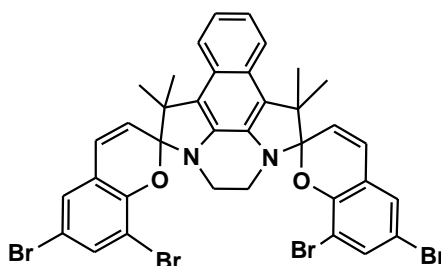
დასხივებული ხსნარები (C=0,08 მგ/მლ ბენზოლი): 279(0.263), 313(1.655), 357(1.286), 624(0.115).

¹H-NMR სპექტრი (DMSO-d₆) δ (მნ), J, ჰც: 1.31(6H, s, C(CH₃)₂), 1.49 (6H, s, C(CH₃)₂), 2.98 (2H, d, N-CH₂-CH₂-N), 3.05 (2H, d, N-CH₂-CH₂-N), 5.90 (2H, d, 3-H), 7.70 (2H, d, 4-H), 8.01 (2H, d, 5-H), 7.52(2H, dd, 7-H), 7.65 (2H, d, 8-H), 7.75(2H, dd, 9'-H), 7.11 (2H, dd, 10'-H), J_{3,4}=J_{4,3}=10.4, J_{5,7}= 1.6, J_{7,5}=2.0, J_{7,8}=9.2, J_{CH₂CH₂}=7.4, J₀= 9.6 J_m=3.2.

მას-სპექტრი (70 ევ), m/z (I_{უარლ}, %)ნაპოვნი: 680.0674 [M⁺].

გამოთვლილია%: M=680 C₃₆H₃₀N₂Br₂O₂

ბის(6,8-დიბრომ-2H-ქრომენ-2-სპირო)-2',7'-1',4',5',8'-ტეტრაჰიდრო-1',1',8',8'-ტეტრაამეთილდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინი (19)



0.06გ (0.19 მმოლი) 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,2,7,8,8-ჰექსამეთილდიპიროლო-[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინს (17) ოდნავ შეთბობით ხსნიან 5 მლ ეთილის სპირტში. მას უმატებენ 3 მლ სპირტში გახსნილ 0.08 გ(0.45 მმოლი) 3,5-ალდეჰიდს. რეაქციას ატარებენ მუდმივი მორევის პირობებში 45°C -ზე დაახლოებით 40 წთ-ის განმავლობაში. წარმოიქმნება მუქი მწვანე ფერის ხსნარი, რომლის გაცივებისა და დაყოვნების შემდეგ გამოიყოფა ნალექი. ნალექს ფილტრავენ. მიიღება მწვანე ფერის ფხვნილი. გამოსავლიანობა 0.09გ (56%). ტლდ 238-240°C. R_f 0.39 (ეთილაცეტატი)

იწ სპექტრი, $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 1643 (C=O პირანული), 1535(C=C პირანული შეუღლებული), 1265 (N-C სპირო), 1157(C-O სპირო), 2962, 3062(C-H არომატული).

უი სპექტრი), λ_{max} ნმ (I_{gE}): ახალმომზადებული ხსნარები (C=0.08 მგ/მლ ქლოროფორმი): 246(3.731), 273(0.420), 319(1.081), 359(0.759)

დასხივებული ხსნარები (C=0,08 მგ/მლ ქლოროფორმი): 210(1.346), 244(3.482), 467(0.156)

ახალმომზადებული ხსნარები(C=0.08 მგ/მლ ბენზოლი): 277(1.978), 322(0.976), 358(0.678)

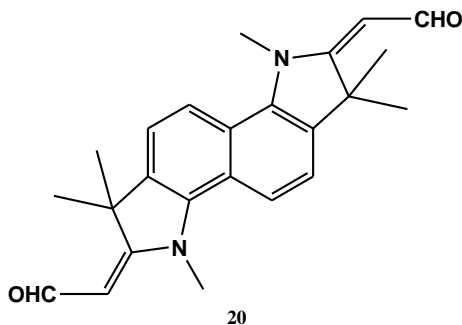
დასხივებული ხსნარები (C=0,08 მგ/მლ ბენზოლი): 278(2.496), 322(1.328), 358(0.916).

¹H-NMR სპექტრი (DMSO-d₆) δ(მმ), J, ჰც: 1.36(6H, s, C(CH₃)₂), 1.55 (6H, s, C(CH₃)₂), 3.05(2H, d, N-CH₂-CH₂-N), 3.20 (2H, d, N-CH₂-CH₂-N), 6.06 (2H, d, 3-H), 7.05 (2H, d, 4-H), 7.61 (2H, s, 5-H), 7.52(2H, s, 7-H), 7.82-7.85 (m, 9'-H), 7.20-7.22 (m, 10'-H), J_{3,4}=J_{4,3}=10.2, J_{CH₂CH₂}=7.2.

მას-სპექტრი (70 ევ), m/z (I_{ფარლ}, %): ნაპოვნია: 840.2357, გამოთვლილია%: M= 840 .

C₃₆H₂₈N₂Br₄O₂

2,7-დი(ფორმილმეთილიდენ)-1,3,3,6,8,8-ჰექსამეთილ-ინდოლინო[7,6-g] ინდოლინი (20)



0.3 მლ (3.45 მმოლი) POCl₃-ისა და 1 მლ დიმეთილფორმამიდისაგან ამზადებენ ვილსმაიერის კომპლექსს. აცივებენ -3⁰C-ზე და უმატებენ 0.22გ (0.69 მმოლი) ფიშერის ფუძის 10 ხსნარს 8 მლ დიმეთილფორმამიდში. ურევვენ 3 სთ განმავლობაში. სარეაქციო მასას ასხამენ 20 მლ ცივ წყალში. მიღებულ სუსპენზიას უმატებენ NaOH-ის ხსნარს (5გ NaOH, 20 მლ H₂O). აყოვნებენ 12 სთ. მიიღება ყავისფერი ფხვნილი. გამოსავლიანობა 0,12 გ (46%). T_{დაშ} >300⁰C. R_f0.3 (ეთანოლი).

იწ სპექტრი, ν, სმ⁻¹ (ვაზელინის ზეთი): 1604, 1558, 1519, 1218, 1180, 1069, 910, 825, 786, 725, 601, 563.

უი სპექტრი, (C=0.08მგ/მლ), λ_{max} ნმ (lgε) (ეთანოლი): 197.00(0.348), 213.00(0.403), 255.00(0.400), 396.00(0.308)

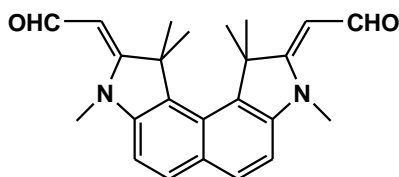
¹H-NMR სპექტრი (DMSO-d₆) δ(მმ), J, ჰც: 5.50 (2H, d, =CH- ეგზოციკლ.), 1.65 (12 H, s, C(CH₃)₂), 3.75 (6H, s, N-CH₃), 8.437-7.493 (m, Ar-H), 10.00 (2H, d, -CHO), J_{=CH-CHO} = 8.8

¹³C-ბმრ სპექტრი (D₆-დმსო), δ(მმ): 202.76 (CHO), 29.80 (CH₃)₂, 79.51(=CH-ეგზოციკლ.), 68.14 (N-CH₃), 211.09 (C-2), 74.31 (C-3), 170.13 (C-3a), 177.07 (C-10b), 155.18 (C-10a), 157.04 (C-5^a), 99.43(C-5), 126.03 (C-4).

მას-სპექტრი (70 ევ), m/z (I_{ფარლ}, %): ნაპოვნია: M⁺ 374. 1999 (72.5), გამოთვლილია%:

M=374. C₂₄H₂₆N₂O₂

2,7-დი(ფორმილმეთილიდენ)-1,1,3,6,8,8-ჰექსამეთილ-ინდოლინო[4,5-e] ინდოლინი (21)



³⁰C-მდე გაცივებულ დიმეთილფორმამიდს წვეთ-წვეთობით უმატებენ 0.2 მლ(2.3 მმოლი) ფოსფორის ქლორუანგს (POCl₃). ურევვენ 40 წთ განმავლობაში ოთახის

ტემპერატურაზე. მიღებულ ხსნარს აცივებენ -30°C -ზე და უმატებენ 40 მგ (0.125 მმოლი) ფიშერის ფუძის **15** ხსნარს 5 მლ დიმეთილფორმამიდში. ურევენ 60° -ზე 2-სთ განმავლობაში. სარეაქციო მასას ასხამენ 20 მლ ცივ წყალში. მიღებულ სუსპენზიას უმატებენ NaOH-ის ხსნარს (5გ NaOH, 20 მლ H_2O). აყოვნებენ 12 სთ. გამოყოფილ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციაში და აშრობენ. გამოსავლიანობა 0,03გ (64%). $T_{\text{დაშ}} >300^{\circ}\text{C}$. R_f 0.35 (ეთანოლი). მუდგენდება იოდში.

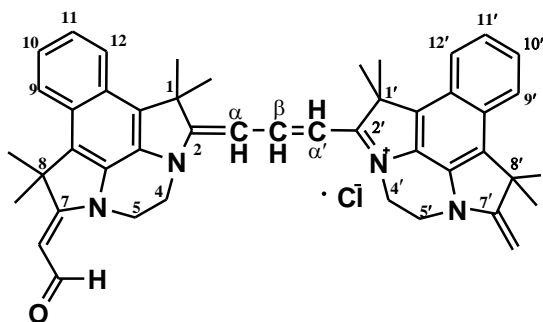
იწ სპექტრი, ν , cm^{-1} (ვახელინის ზეთი); 1619, 1565, 1272, 1095, 1041, 918, 810, 725, 563.

$^1\text{H-NMR}$ სპექტრი (DMSO- d_6) δ (მნ), J, ჰც: 5.25 (2H, d, =CH- ეგზოციკ.), 1.95 (12H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.36 (6H, s, N- CH_3), 8.00 (2H, d, Ar-H), 7.43(2H, d, Ar-H), 9.90 (2H, d, -CHO), $J_{4,5}=8.8$; $J_{\text{=CH-CHO}}=8.4$.

მას-სპექტრი (70 ევ), m/z ($I_{\text{ფარლ}}$, %): ნაპოვნია: M^+ 374. 1994 (100),

გამოთვლილია%: $\text{M} = 374$. $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$

ტრიმეთინური ციანინი (23)



0.5 მლ (4.5 მმოლი) დიმეთილფორმამიდს აცივებენ -5°C -მდე, უმატებენ 0.15 მლ (1.5 მმოლი) POCl_3 , ურევენ ოთახის ტემპერატურაზე 40წთ-ის განმავლობაში. წარმოიქმნება ყვითელი ფერის კომპლექსი. ისევ აცივებენ -5°C -მდე, წვეთწვეთობით უმატებენ 0.1გ (0.28 მმოლი) ფიშერის ფუძის ხსნარს 4მლ დიმეთილფორმამიდში და ურევენ. ხსნარის მთლიანად დამატების შემდეგ აცხელებენ 40°C -ზე 30წთ. ქრომატოგრაფიული კონტროლის შედეგად სარეაქციო არეში შეინიშნება საწყისი ფიშერის ფუძის არსებობა. შემდეგ ისევ აცხელებენ 60°C -მდე 2 სთ-ის განმავლობაში. ხსნარი დასაწყისში იყო მოყვითალო-წითელი, 60°C -ზე გახდა ლურჯი ფერის. სარეაქციო მასა გადააქეთ ყინულიან წყალში, უმატებენ 10%-იან NaOH-ის ხსნარს (pH 14-მდე), გამოიყვანა ლურჯი ფერის ნალექი. აყოვნებენ ერთი ღამით, ფილტრავენ, რეცხავენ ნეიტრალურ რეაქციაში, აშრობენ. მიიღება ინტენსიური ლურჯი შეფერილობის კრისტალები. გამოსავლიანობა 0.081გ (42%). $T_{\text{დაშ}} >300^{\circ}\text{C}$ -ზე. R_f 0.56 (ეთანოლი-ამიაკი, 10:1).

იწ სპექტრი (ვახელინის ზეთი), ν (cm^{-1}) : 1623 (CHO), 1532, 1565, ($>\text{C}=\text{C}<$).

უი სპექტრი (ეთანოლი) λ , ნმ (lg ϵ): 267 (0.92); 315 (0.7); 378(0.72); 539.5 (0.21); 613 (0.27).

$^1\text{H-NMR}$ სპექტრი (DMSO- d_6) δ (მნ), J, ჰც: 4.04 (2H, br s, = CH_2), 10.04 (1H, d, CHO), 5.47 (1H, d, =CH- მეთილიდენის), 6.35 (1H, d, β -H), 5.73 (1H, d, α -H), 5.46 (1H, d, α' -H), 1.93 (12H, s, C-1-თან, C-8თან), 1.58 (6H, s, C-8'), 1.65 (3H, s, C-1'). 7.98-8.00 (2H, 9-H,12-H), 7.24-7.27 (2H, 10-H,11-H), 8.07-8.09 (2H, 9'-H,12'-H), 7.36-7.39 (2H, 10'-H,11'-H);

$J_{\text{=CH-CHO}}=8.8$, $J_{\text{CH}_2\text{CH}_2}=1.6$, $J_{\beta\alpha}=14.4$, $J_{\alpha\beta}=11.2$, $J_{\alpha'\beta}=13.2$

2,7-დი(ფორმილმეთილიდენ)-1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-დიპიროლო-
[1,2,3,-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[g]ქინოქსალინი (22)

5 მლ (45 მმოლი) დიმეთილფორმამიდს აცივებენ -5°C -მდე, უმატებენ 1.3 მლ (1.5 მმოლი) POCl_3 , ურევენ ოთახის ტემპურაზე 40წთ-ის განმავლობაში. წარმოიქმნება ყვითელი ფერის კომპლექსი. ისევ აცივებენ -5°C -მდე და წვეთწვეთობით უმატებენ 0.1გ(0.28 მმოლი) ფიშერის ფუძის ხსნარს 4მლ დიმეთილფორმამიდში და ურევენ. ხსნარის მთლიანად დამატების შემდეგ აცხელებენ $35-36^{\circ}\text{C}$ მდე. 2 საათის შემდეგ სარეაქციო არეში საწყისი ფიშერის ფუძე 17 აღარ რჩება.

სარეაქციო ხსნარი არის მოყვითალო-წითელი ფერის. სარეაქციო მასა გადააქვთ გამაცივებელ ნარევში, უმატებენ 10%-იან NaOH -ის ხსნარს (pH 14-მდე), გამოიყო ყავისფერი ნალექი. აყოვნებენ ერთი ღამით, ფილტრავენ, რეცხავენ ნეიტრალურ რეაქციამდე და აშრობენ. აკრისტალებენ აბს. სპირტში, მიიღება ყავისფერი კრისტალები. გამოსავლიანობა 0.07გ (67%). $T_{\text{დაშ}} > 300^{\circ}\text{C}$, $R_f = 0.6$ (სპირტი-ამიაკი, 10:1),

იწ სპექტრი (ვაზელინის ზეთი) $\nu(\text{სმ}^{-1})$: 1628(-CHO); 1581, 1535 (C=C)

უი სპექტრი (ეთანოლი), $\lambda_{\text{ნმ}}(\text{lg}\epsilon)$: 265 (1.29); 327,29(1.84); 368,27(2.05).

$^1\text{H-NMR}$ სპექტრი (DMSO-d_6) $\delta(\text{მმ})$, J, კვ: (E-იზომერისათვის) 5.45 (2H, d, =CH- ეგზოციკლ), 1.92 (12H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 4.03 (4H, s, N- CH_2), 8.07 (2H, dd, 9-H), 8.37 (2H, dd, 10-H), 10.02 (2H, d, -CHO), $J_{9,10}=6.8$; $J_{9,11}=3.6$, $J_{\text{CH-CHO}}=8.8$.

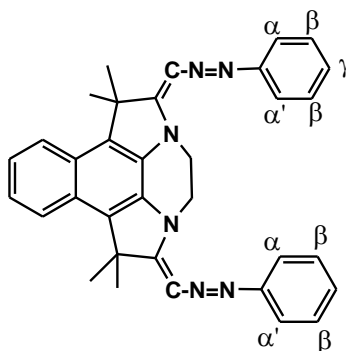
(Z-იზომერისათვის): 5.44 (2H, d, =CH- ეგზოციკლ.), 1.64 (12H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 4.03 (4H, s, N- CH_2), 8.07 (2H, dd, 9-H), 8.37 (2H, dd, 10-H), 9.79 (2H, d, -CHO), $J_{\text{CH-CHO}} = 7.2$; $J_{9,10} = 6.8$; $J_{9,11} = 3.6$

^{13}C -პმრ სპექტრი (D_6 -დმსო), $\delta(\text{მმ})$: 147.03 (CHO), 27.93 (CH_3)₂, 99.87(=CH- ეგზოციკლ.), 53.49 (N-(CH_2)₂-N), 52.93 (C-1 = C-8), 123.87 (C-12b=C-8a), 185.07(C-2 = C-7), 126.86 (C-3a=C-6a), 125.59 (C-8b=C-12a), 123.68 (C-10=C-11), 123.14 (C-9=C-12).

მას-სპექტრი (70 ევ), m/z (I_{ფარლ}, %) ნაპოვნია: M^+ 372. 1838 (100),

გამოთვლილია%: $\text{M}=372 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$

2,7-ბის(ფენილზომეტილიდენ)-1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-
დიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[g]ქინოქსალინი (24)



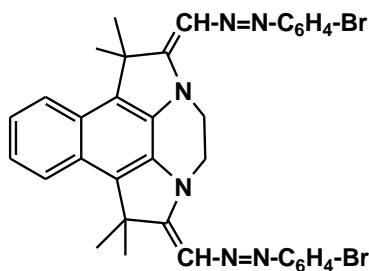
0.12გ (0.4 მმოლი) 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,2,7,8,8-ჰექსამეთილ-2,7-დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[7,6-g]ქინოქსალინის (17) ხსნიან 10 მლ დიოქსანში და უმატებენ 5 მლ წყალს. აცივებენ -5°C , უმატებენ დიაზოტირებული ანილინის (0.18 გ + 0.16გ NaNO_2) ღია ყვითელი ფერის ხსნარს. ურევენ 2 სთ გაცივების პირობებში. შემდეგ სარეაქციო ნარევს უმატებენ NaOH -ის ხსნარს (ტუტე რეაქციამდე). გამოყოფილ ნალექს აყოვნებენ 1 ღამის განმავლობაში, მეორე დღეს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, აშრობენ. მიიღება ღია წითელი ფერის ფხვნილი. გამოსავლიანობა 0.12გ. (63%), $T_{\text{გლ}} 195^{\circ}\text{-}197^{\circ}\text{C}$.

იწ სპექტრი (ვაზელინის ზეთი) $\nu_{\text{სმ}^{-1}}$: 1681,7(=CH მეთილიდენის), 1589 (-N=N-)

უი სპექტრი (ეთილის სპირტი) λ , ნმ (lg ϵ): 203.00(0.7869), 249.00(0.5691), 464.00(0.2156)

$^1\text{H-NMR}$ სპექტრი (D_6 -დმსო), δ (მნ): J, ჰც: 1.48(6H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (6H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.39(4H, s, N- CH_2 - CH_2 -N), 7.76 (2H, br s, =CH-N). 7.65 (2H, dd 9-H); 7.37(2H, dd, 10). 7.44-7.48; 7.69-7.71; 7.88-8.07(Ph). 7.479(2H, d, (α -H)), 7.459(2H, t, (β -H)).7.357(2H, t (γ -H)), $J_{\alpha\beta}=7.6$ ჰც, $J_{9,10}=7.2$, $J_{9,11}=1.2$, $J_{10,12}=1.6$.

2,7-ბის(პ-ბრომფენილზომეტილიდენ)-1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-
დიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j] ბენზო[g]ქინოქსალინი (25)



0.12გ (0.4 მმოლი) 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-2,7-დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[7,6-g]ქინოქსალინის (17) ხსნიან 10 მლ დიოქსანში და უმატებენ 5 მლ წყალს. აცივებენ -5°C და უმატებენ პ-ბრომანილინის დიაზომარილის ხსნარს (0.27გ(1.6 მმოლი) პარაბრომანილინი + 0.11გ NaNO_2). გაცივების პირობებში ურევენ 2 სთ. შემდეგ სარეაქციო ნარევს ამუშავებენ NaOH -ის ხსნარით (pH 12) გამოყოფილ ნალექს აყოვნებენ 1 ღამის განმავლობაში. მეორე დღეს

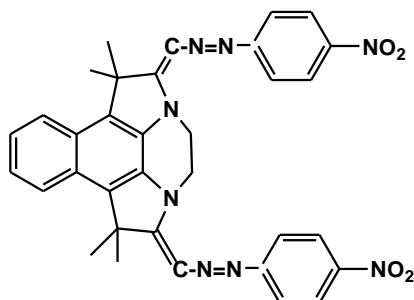
ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე. მიიღება ყავისფერი ფხვნილი. გამოსავლიანობა 0.06 გ. (25%) $T_{\text{ლაზ}} > 200^{\circ}\text{C}$.

იწ სპექტრი (ვაზელინის ზეთი), $\nu, \text{სმ}^{-1}$: 1729(=CH-მეთილიდენის), 1650, 1581 (-N=N-)

უი სპექტრი (ეთილის სპირტი) $\lambda, \text{ნმ (Ige)}$: 205.00(0.271), 267.00 (0.266), 463.00 (0.225)

$^1\text{H-NMR}$ სპექტრი (D_6 -დმსო), $\delta(\text{მე})$: J, β : 1.48 (6H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 (6H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.61 (4H, br. s N- CH_2 - CH_2 -N) 7.66 (2H, s, =CH-N), 7.23-7.86 (Ar-H)

2,7-ბის(პ-ნიტროფენილაზომეთილიდენ)-1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-დიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j] ბენზო[გ]ქინოქსალინი (26)



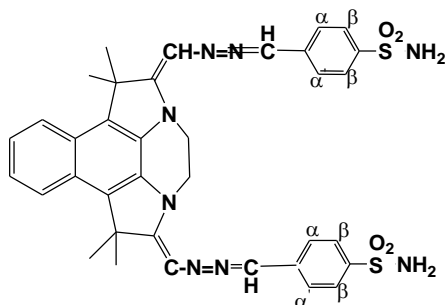
0.12გ (0.4 მმოლი) 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-2,7-დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3,-e,3,2,1-ij]ბენზო[7,6-გ]ქინოქსალინის (17) ხსნიან 10 მლ დიოქსანში და უმატებენ 5 მლ წყალს. აცივებენ -5°C და უმატებენ პ-ნიტროანილინის დიაზომარილის ხსნარს (0.8გ (1.5მმოლი) პარანიტროანილინის ჰიდროქლორიდს + 0.11გ NaNO_2). გაცივების პირობებში ურევენ 2 სთ. შემდეგ სარეაქციო ნარევის უმატებენ NaOH -ის ხსნარს ($\text{pH}=12$). გამოიყოფა მეწამული ნალექი. გამოსავლიანობა 0.13 გ (52%). $T_{\text{ლ}} 185^{\circ} -187^{\circ}\text{C}$.

იწ სპექტრი (ვაზელინის ზეთი) $\nu, \text{სმ}^{-1}$: 1596(=CH-მეთილიდენის), 1565,1334(- NO_2), 864 (C-N-)

უი სპექტრი (ეთილის სპირტი) $\lambda, \text{ნმ (Ige)}$: 207.00 (0.204), 395.00 (0.160), 519.00 (0.163)

$^1\text{H-NMR}$ სპექტრი (D_6 -დმსო), $\delta(\text{მე})$: 1.81 (6H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.07 (6H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 4.38 (4H, გაფ. s, N- CH_2 - CH_2 -N), 7.45 (2H, br. s, =CH-N) 8.32 (2H, d, 9-H) 7.74(2H, d, 10-H) 7.65(2H, d, (α -H)), 8.22(2H, d, (β -H)). $J_{9,10}=8.4$, $J_{9,11}=3.2$ β , $J_{\alpha\beta}=8.4$ β

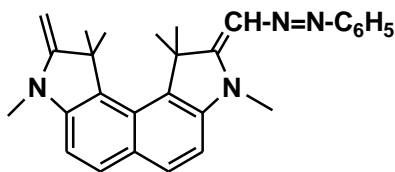
2,7-ბის(პ-სულფამიდფენილაზომეთილიდენ)-1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-დიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j] ბენზო[გ]ქინოქსალინი (27)



0.19გ (0.6 მმოლი) 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-2,7-დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[7,6-გ]ქინოქსალინის (17) ხსნიან 10 მლ დიოქსანში და უმატებენ 5 მლ წყალს. აცივებენ -5°C და უმატებენ პ-სულფამიდანილინის

დიაზომარილის ხსნარს (0.4გ პ-სულფამიდანლინის + 0.17 გ NaNO₂) შეთბობით. შემდეგ აცივებენ 0°C-მდე. ურევენ 2 სთ. ანეიტრალებენ NaOH-ის ხსნარით (pH=7-8). გამოიყოფა მეწამული ნალექი. გამოსავლიანობა 0.08 გ (33%). T_{გაშ.} 210-211°C.
¹H-NMR სპექტრი: 1.59 (12H, s, C(CH₃)₂), 1.99 (2H, s; N-CH₂-CH₂-N) 3.56 (2H, s; N-CH₂-CH₂-N), 1.69 (4H, br. s, SO₂-NH₂), 7.43 (2H, br. s. =CH-N=N), 7.48-7.91(9-H, 10-H), 7.93 (2H, d, (α-H), 7.38(2H, d,(β-H)). J_{αβ}=6.8.

2-(ფენილაზომეთილიდენ)-1,1,3,8,10,10-ჰექსამეთილ- 9-მეთილენ-ინდოლინო[4,5-ე]ინდოლინი (28)



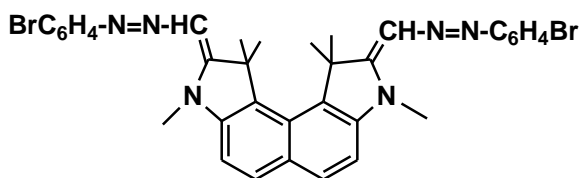
0.12გ 1,1,3,8,10,10-ჰექსამეთილ-2,9-დიმეთილენინდოლინო[4,5-ე]ინდოლინის (15) ხსნიან 10 მლ დიოქსანში და უმატებენ 5 მლ წყალს. -5°C ამატებენ პ-ნიტროანილინის დიაზომარილის ხსნარს (0.8გ (1.5მმოლი) პარანიტროანილინის ჰიდროქლორიდს + 0.11გ NaNO₂ + 0.7გ HCl). გაცივების პირობებში ურევენ 2 სთ. შემდეგ სარეაქციო ნარევეს უმატებენ NaOH-ის ხსნარს. გამოიყოფა მუქი ყავისფერი ნალექი. გამოსავლიანობა 0.09 გ (64%). T_{გაშ.} > 200°C.

იწ სპექტრი (ვაზელინის ზეთი) ν_{სმ⁻¹}: 1797(=CH)

უი სპექტრი (ეთილის სპირტი) λ, ნმ (Ige): 205.00 (0.340), 289.00(0.221), 453.00(0.180)

¹H-NMR სპექტრი: 1.57(3H, s, C(CH₃)₂, C-1-თან), 1.65 (3H, s, C(CH₃)₂, (C-1-თან)), 2.00(6H, s, C(CH₃)₂ (C-10-თან)), 3.04(3H, s, (N-8-თან), N-CH₃), 3.095(3H, s, (N-3-თან), N-CH₃), 3.41 (2H, s, =CH₂), 7.30(1H, br. s, =CH-N=N), 7.40-7.45(ph), 7.43-7.52(ph), 7.62 (1H, d, 5-H), 7.44(1H, d, 4-H), J_{4,5}=7.2 ჰც, 7.83 (1H, d, 6-H), 7.80(1H, d, 7-H) J₆₇=8.

2,9-ბის-(პ-ბრომფენილაზომეთილიდენ)-1,1,3,8,10,10-ჰექსამეთილინდოლინო[4,5-ე]ინდოლინი (29)



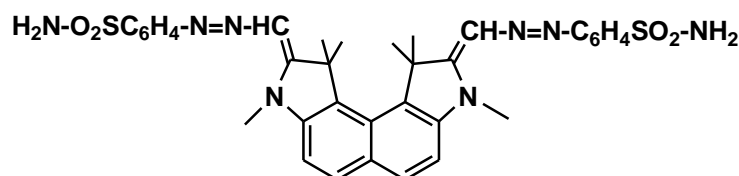
0.12გ 1,1,3,8,10,10-ჰექსამეთილ-2,9-დიმეთილენინდოლინო[4,5-ე]ინდოლინის (15) ხსნიან 10 მლ დიოქსანში და უმატებენ 5 მლ წყალს. -5°C ამატებენ პ-ბრომანილინის დიაზოტირებულ ხსნარს (0.27გ (1.6 მმოლი) პარა-ბრომანილინის (NH₂-C₆H₄-Br) + 0.11გ NaNO₂ + 0.7გ HCl). გაცივების პირობებში ურევენ 2 სთ. შემდეგ სარეაქციო ნარევეს უმატებენ NaOH-ის ხსნარს. გამოიყოფა მუქი ყავისფერი ნალექი. გამოსავლიანობა 0.05 გ (20%). T_{გაშ.} > 200°C.

იწ სპექტრი (ვაზელინის ზეთი) ν_{სმ⁻¹}: 1797(=CH), 1596(=CH-N=) შეუღლებული.

უი სპექტრი (ეთილის სპირტი) λ , ნმ (I γ E): 221.00(0.248), 258.00 (0.232), 301.00 (0.233), 464.00(0.119)

$^1\text{H-NMR}$ სპექტრი: 1.68(6H, s, C(CH₃)₂), 2.01 (6H, s, C(CH₃)₂), 3.46 (6H, s, N-CH₃), 7.37(2H, s, =CH-N), 7.14(2H,d,4-H), 7.29(2H, d, 5-H), J_{4,5}=8.8 ჰც, 7.46 (2H,d,(β -H), 7.61 (2H, d,(α -H)), J $_{\alpha\beta}$ =8.8.

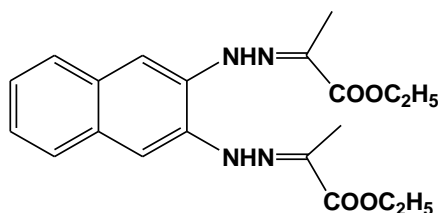
2,9-ბის(პ-სულფამიდფენილ)აზომეთილენ)1,1,3,8,10,10-ჰექსამეთილინდოლინო[4,5-e] ინდოლინი (30)



0.12გ (0.4მმოლი) 1,1,3,8,10,10-ჰექსამეთილ-2,9-დიმეთილენინდოლინო[4,5-e]ინდოლინის (15) ხსნიან 10 მლ დიოქსანში და უმატებენ 5 მლ წყალს. -5°C ამატებენ პ-ბრომანილინის დიაზოტირებულ ხსნარს (0.3გ (2.4 მმოლი) NH₂-C₆H₄-Br + 0.11გ NaNO₂ + 1.6გ HCl). გაცივების პირობებში ურევენ 2 სთ. ნეიტრალურ არეში გამოიყოფა მუქი ყავისფერი ნალექი. გამოსავლიანობა 0.05 გ (20%). T_{დაშ.} > 200°C. იწ სპექტრი (ვახელინის ზეთი) ν_{სმ⁻¹}: 1689, 1596, 1565 (=CH-N=) შეუღლებული, 1334, 1157(SO₂-NH₂)

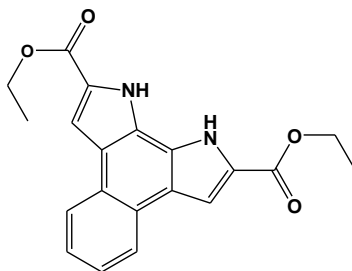
უი სპექტრი (ეთილის სპირტი) λ , ნმ (I γ E): 205.00 (0.297), 274.00(0.323), 496.00(0.104)
 $^1\text{H-NMR}$ სპექტრი: 1.56 (12H, s, C(CH₃)₂), 3.03 (6H, br.s, N-CH₃), 7.87(2H, br. s, =CH-N), 5.15s, 5.02s (4H, NH₂), 8.04 (2H, d, 4-H), 7.35(2H, d, 5-H), J_{4,5}=8.8 ჰც, 7.96 (2H,d,(β -H), 7.46 (2H, d,(α -H)), J $_{\alpha\beta}$ =8.0.

პიროყურძნის მჟავას ეთილის ეთერის 2,3-ნაფთილენდიჰიდრაზონი (31)



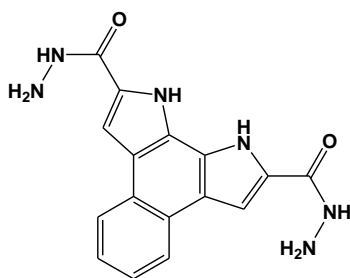
4გ (21 მმოლი) 2,3-ნაფთილენდიჰიდრაზონის (2) ხსნიან 50 მლ ეთანოლში ოთახის ტემპერატურაზე, უმატებენ 8 მლ (73 მმოლი) პიროყურძნის მჟავას ეთილის ესთერის ხსნარს 5მლ ეთანოლში. 1სთ-ის შემდეგ ფილტრავენ და აშრობენ. ღებულობენ ყვითელი ფერის კრისტალებს. გამოსავლიანობა 7.04გ (87%).

2,9-დიეთოქსიკარბონილ-1H,10H-ბენზო[e]პიროლო[3,2-g]ინდოლი (32)



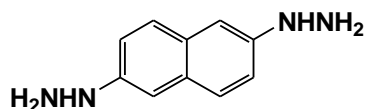
6.7გ (19 მმოლი) დიჰიდრაზონის **31** სტერეოიზომერების ნარევეს უმატებენ 67გ პოლიფოსფორმუავას ეთერების ნარევეს. აცხელებენ 100°C-მდე და ურევვენ 20 წთ 95-100°C-ზე. სარეაქციო ნარევეს ამუშავებენ წყლით, ოთახის ტემპერატურაზე. ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და აშრობენ. ნალექს დებულობენ რაოდენობრივი გამოსავლიანობით, რომელსაც ასუფთავებენ სვეტური ქრომატოგრაფიით. ელუენტი-ბენზოლი-აცეტონი, 1:1. $T_{\text{ღლ}}$ 315-316 °C. R_f 0.44 (ბენზოლი:ეთერი, 3:1).

2,9-დი(კარბოჰიდრაზიდ)-1H,10H-ბენზო[e]პიროლო[3,2-g] ინდოლი (33)



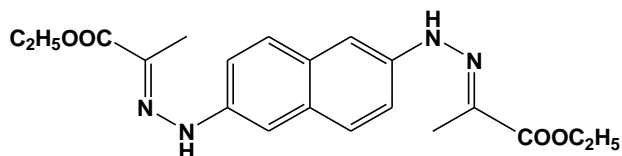
0.2გ (0.57 მმოლი) 2,9-დიეთოქსიკარბონილ-1H,10H-ბენზო[e]პიროლო[3,2-g]ინდოლს **32** ხსნიან 20 მლ იზოპროპანოლში აღულებით და უმატებენ 10 მლ ჰიდრაზინჰიდრატს. სარეაქციო ნარევეს აცხელებენ 80°C-მდე 3 სთ-ის განმავლობაში მუდმივი მორევის პირობებში. გამოყოფილ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ იზოპროპანოლით, აშრობენ ეთერით. მიიღება ყავისფერი ნალექი. გამოსავლიანობა 0.12გ (65%). $T_{\text{ღაშ}}$ >300°C. R_f 0.35 (იზოპროპანოლი : ჰექსანი, 10:1).

2,6-ნაფთილენდიჰიდრაზინი (35)



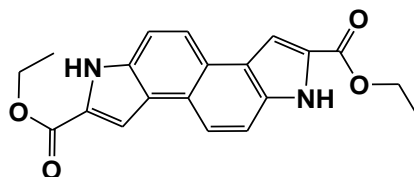
100 გ მშრალ 2,6-დიოქსინაფთალინს (**34**) და 300 მლ ჰიდრაზინჰიდრატს ურევვენ მრგვალი კოლბაში 105°C-ზე 50 სთ-ის განმავლობაში. ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით და აშრობენ CaCl₂-ზე ვაკუუმში. მიღებული პროდუქტის სუსპენზიას აცხელებენ აღულებამდე მცირე რაოდენობა მშრალ პირიდინში. აცივენ, ფილტრავენ, ნალექს რეცხავენ დიეთილის ეთერით. დებულობენ თეთრ-მოვარდისფრო ფხვნილს. გამოსავლიანობა 35გ (30%), $T_{\text{ღაშ}}$ 167°C.

პიროყურძნის მჟავას ეთილის ესთერის 2,6-ნაფთილენდიჰიდრაზონი (36)



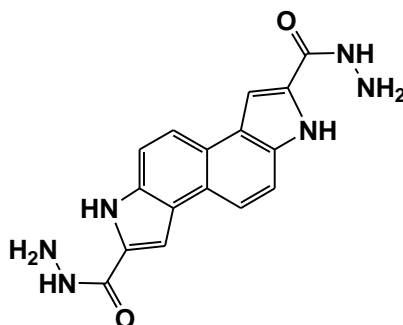
1.5გ (5.7 მმოლი) 2,6-ნაფთილენდიჰიდრაზონის (35) დიჰიდროქლორიდის წყალ-სხნარს უმატებენ 3 მლ ნატრიუმის აცეტატს მანამ, სანამ pH არ გახდება 4-ის ტოლი. შემდეგ მორევის პირობებში წვრილი ნაკადით უმატებენ 3 მლ (27 მმოლი) პიროყურძნის მჟავას ეთილის ესთერის ხსნარს 4 მლ ეთანოლში. ურევენ 1 სთ-ის განმავლობაში. მიღებულ ნალექს ფილტრავენ, აშრობენ. გამოსავლიანობაა 1.4გ (63%).

2,7-დიეთოქსიკარბონილ-3H,8H-ინდოლო[5,4-e]ინდოლი (37)



1.4 გ (3.6 მმოლი) დიჰიდრაზონს 36 უმატებენ 14 გ პოლიფოსფორმჟავას ეთილის ესთერს. აცხელებენ 78°C-მდე და ურევენ 30 წთ-ის განმავლობაში. სარეაქციო ნარევის ამუშავებენ წყლით ოთახის ტემპერატურაზე. ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და აშრობენ. გამოსავლიანობაა 1.16გ (91%). ასუფთავებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე. ელუენტი ქლოროფორმი. დებულობენ 0.45გ (35%) ქრომატოგრაფიულად სუფთა ნივთიერებას უფერო კრისტალების სახით. Tდღ 322⁰ -324⁰ C. R_f 0.62 (ბეზოლი-ეთერი 1:1).

2,7 დი(კარბოჰიდრაზიდ)-3,8H-ინდოლო[5,4-e]ინდოლი (38)



0.1გ (0.29 მმოლი) 2,7-დიეთოქსიკარბონილ-3H,8H-ინდოლო[5,4-e]ინდოლის (37) ხსნარს 10 მლ იზოპროპანოლში ადუღებენ და უმატებენ 7 მლ ჰიდრაზინჰიდრატს. სარეაქციო ნარევის აცხელებენ 80°C-მდე 3 სთ-ის განმავლობაში მუდმივი მორევის პირობებში. გამოყოფილ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ იზოპროპანოლით და აშრობენ ეთერით. მიიღება ყვითელი ფერის ნალექი. გამოსავლიანობა 0.07 გ (75%). Tდღ. >300 °C. R_f 0.49 (იზოპროპანოლი:ჰექსანი 10:1).

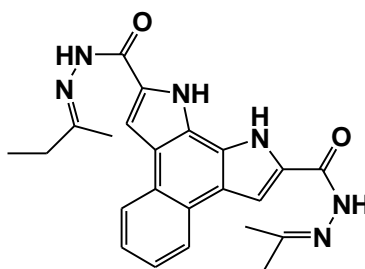
იწ სპექტრი, ν cm^{-1} , 3470(NH₂), 3320(NH-ინდოლური), 3200-3290 (NH-პირიდაზინული), 1640 (CO-ამიდური ზოლი 1), 1550 (CO-ამიდური ზოლი 2)

¹H-NMR სპექტრი (DMSO-d₆) δ (მბ), J, ჰც: (DMSO-d₆) δ (მბ), J, ჰც: 11,85 (2H, s, NH ინდოლური), 9,73 (2H, s, NH პიდრაზინული), 4,49 (4H, br. s, NH₂), 7,70 (2H, br.. s, 1-H, 6-H), 7,90(2H, d, 4-H, 9-H), 7,63(2H, d, 5-H, 10-H), J_{4,5}=9.0.

მას-სპექტრი (70 ევ), m/z (I_{ფარლ}, %) ნაპოვნია: M+ 322(18.4), 305(74.4), 258(84), 232(54.4), 204(92), 177(100), 150(51.2)

გამოთვლილია%: M=322 . C₁₆H₁₄N₆

მეთილეთილკეტონის ბენზო[e]პიროლო[3,2-გ]ინდოლილ-2,9-დიკარბოჰიდრაზიდო-ჰიდრაზონი (40)



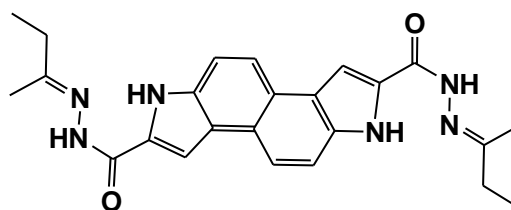
0.3 მლ მეთილეთილკეტონს აცხელებენ 50°C-მდე, უმატებენ 0.05გ (0.17 მმოლი) ბენზო[e]პიროლო[3,2-გ]ინდოლის დიკარბოჰიდრაზიდს 33, 1-2 წვეთ ძმარ-მუავას და აცხელებენ 78-80 °C-ზე 2 სთ-ის განმავლობაში. მიღებულ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ იზოპროპილის სპირტით და აშრობენ დიეთილის ეთერით. გამოსავლიანობა 0.057გ (78%). ტლ 303-305 °C. R_f 0.62 (იზოპროპანოლი-ეთერი 6:1). იწ სპექტრი, ν cm^{-1} : 3340 (NH-ინდოლური), 3200, 3240(NH-ამიდური), 1640 (CO-ამიდური), 1600(C=N).

¹H-NMR სპექტრი (DMSO-d₆) δ (მბ), J, ჰც: 11,88 (2H, br s, NH-ინდოლური), 10,34 (2H, s, NH-ამიდური), 7,99 (2H, d, 3-H, 8-H), 8.15 (2H, dd, 4-H, 7-H), 7.47 (2H, dd, 5-H, 6-H), 2,02 (6H, s, =C-CH₃), 2.36-2.42 (4H, m. CH₂), 1.06-1.24 (6H, m. (CH₂-CH₃), J_{1,3}=3.2; J_{4,5}=5.2, J_{4,6}=3.2, J_{5,6}=6.0, J_{5,7}=2.8.

მას-სპექტრი (70 ევ), m/z (I_{ფარლ}, %) ნაპოვნია: M+ 430(76), 390(11.2), 345(25.6), 318(58.4), 259(100), 233(49.6), 179(27.2)

გამოთვლილია%: M= 430. C₂₄H₂₆N₆O₂

მეთილეთილკეტონის ინდოლო[5,4-ე]ინდოლილ-2,9-დიკარბოჰიდრაზიდოჰიდრაზონი (39)



0.3 მლ მეთილეთილკეტონს ათბობენ 50°C-მდე. მუდმივი მორევის პირობებში უმატებენ 0.05გ (0.16 მმოლი) დიჰიდრაზიდს 38 და 1-2 წვეთ ძმარ-მუავას. სარეაქციო არეს აცხელებენ 80-82°C-ზე. 2 სთ-ის შემდეგ უმატებენ 8 მლ მეთილეთილკეტონს.

გამოილექა ყავისფერი შეფერილობის ნალექი. მიღებულ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ იზოპროპილის სპირტით და აშრობენ დიეთილის ეთერით. გამოსავლიანობა 0,04გ (58%) T_{დაშ.} > 240⁰C. R_f 0.30 (იზოპროპანოლი-ეთერი 6:1).

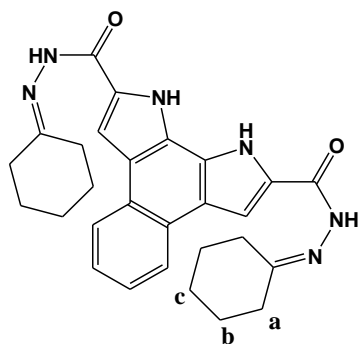
იწ სპექტრი, ν_{სმ⁻¹}: 3350 (NH ინდოლური), 3170, 3280(NH ამიდური), 1640, 1660 (CO ამიდური), 1580(C=N).

¹H-NMR სპექტრი (DMSO-d₆) δ(მნ), J, ჰც: 11.97 (2H, s, NH ინდ.), 10.32 (2H, s, NH ამიდ.), 7.88 (2H, br s, 1-H, 6-H), 8.03 (2H, d, 4-H,9-H), 7.68 (2H, d, 5-H, 10-H), 2.03(6H, s, =C-CH₃), 2.39(4H, br s, -CH₂), 1.16 (br s, -CH₂-CH₃), J_{4,5}=8.6

მას-სპექტრი (70 ევ), m/z (I_{ფარლ}, %) ნაპოვნია: M+ 430(14.4), 390(92), 345(18.4), 305(100), 259(51.2), 231(20.8), 204(33.6), 150

გამოთვლილია%: M= 430. C₂₄H₂₆N₆O₂

ციკლოჰექსანონის ბენზო[e]პიროლო[3,2-g]ინდოლილ--2,9-დიკარბოჰიდრაზიდო ჰიდრაზონი (41)



2 მლ ციკლოჰექსანონს აცხელებენ 50-60⁰ C-მდე. უმატებენ 0.04გ (0.12 მმოლი) ბენზო[e]პიროლო[3,2-g]ინდოლის დიჰიდრაზიდს 33 და 2-3 წვეთ ძმარმუავას. თეთრი ფერის ნალექი თანდათან გადადის ღია ყავისფერში. სარეაქციო არეს აცხელებენ 100⁰C-მდე 2 სთ-ის განმავლობაში. გამოყოფილ ნალექს ფილტრავენ. გასუფთავების მიზნით რეცხავენ იზოპროპანოლით. გამოსავლიანობაა: 0.03გ (53%), T_{დაშლ} >300⁰C. R_f 0.50 (იზოპროპანოლი-ეთერი 6:1).

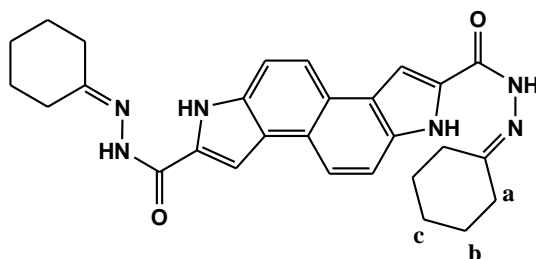
იწ სპექტრი, ν, სმ⁻¹: 3370 (NH-ინდოლური), 3250-3260 (NH-ჰიდრაზონის), 1670 (CO-ამიდური), 1610 (C=N).

¹H-NMR სპექტრი (DMSO-d₆) δ(მნ), J, ჰც: 11.85 (2H, s, NH ინდ.), 10.59 (2H, s, NH ამიდ.), 7.94 (2H, d, 3-H, 8-H), 8.18 (2H, m, 4-H, 7-H), 7.46 (2H, dd, 5-H, 6-H), 1.61-1.77 (12H, m, H_b-H_c), 2.35-2.46 (8H, m, H_a), J_{4,5}=6.0, J_{4,6}=3.2.

მას-სპექტრი (70 ევ), m/z (I_{ფარლ}, %) ნაპოვნია: M+ 482(1.6), 386(1.8), 370(3.6), 259(48), 232(12), 206(27), 178(60),147.

გამოთვლილია%: M= 482. C₂₈H₃₂N₆O₂

ციკლოჰექსანონის ინდოლო[5,4-*e*]ინდოლილ-2,9-დიკარბოჰიდრაზიდოჰიდრაზონი (42)



2 მლ ციკლოჰექსანონს აცხელებენ 50-60 °C-მდე. უმატებენ 0.04 გ (0.12 მმოლი) 2,7-დი(კარბოჰიდრაზიდ)-3,4,8,8H-ინდოლო[5,4-*e*]ინდოლს (38) და 2-3 წვეთ ძმარმუავას. სარეაქციო ნარევს აცხელებენ დაახლოებით 100°C-ზე 2 სთ-ის განმავლობაში. აყოვნებენ 24 სთ-ის განმავლობაში და ლექავენ დიეთილის ეთერით. წარმოქმნილი ნალექი ყავისფერი შეფერილობისაა. გამოსავლიანობაა 0,03გ (50%), $T_{\text{გლ}} 230^{\circ} - 232^{\circ} \text{C}$. $R_f 0.50$ (დიეთილის ეთერი : ჰექსანი, 9:1).

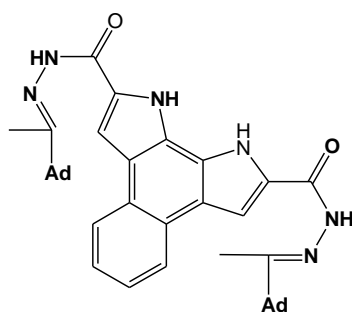
იწ სპექტრი, ν , სმ^{-1} : 3247 (NH-ამიდური), 3350 (NH ინდოლური), 1697 (C=N), 1643 (CO-ამიდური).

¹H-NMR სპექტრი (DMSO-*d*₆) δ (მე), J, ჰც: 11.98 (2H, br s, NH ინდ.), 10.58 (2H, s, NH ამიდ.), 7.86 (2H, br s, 1-H, 6-H), 8.04 (2H, d, 4-H,9-H), 7.66 (2H, d, 5-H, 10-H), 1.64-1.77 (12H, m, =H_b-H_c), 2.25-2.40 (8H, m., H_a), $J_{45} = 7.2$.

მას-სპექტრი (70 ევ), m/z (I_{ფარდ}, %) ნაპოვნია: M+ 482(100), 387(46.4), 371 (93.6), 276(38.4), 259(92), 232(54.4), 204(40), 177(38.4), 147(16.8)

გამოთვლილია: M= 482. C₂₈H₃₂N₆O₂

აცეტილადამანტანის ბენზო[e]პიროლო[3,2-*g*]ინდოლილ-2,9-დიკარბოჰიდრაზიდოჰიდრაზონი (43)

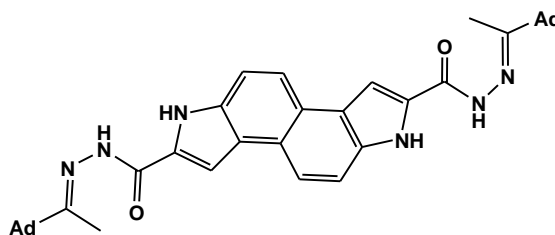


0.06გ აცეტილადამანტანს ხსნიან მცირე რაოდენობა იზოპროპანოლში და უმატებენ 0.05გ (0.16 მმოლი) ბენზო[e]პიროლო[3,2-*g*]ინდოლის დიჰიდრაზიდის 33 ხსნარს დიმეთილფორმამიდში. სარეაქციო არეს აცხელებენ 78°C-ზე, დაახლოებით 3 სთ-ის განმავლობაში. მიღებულ ნალექს ფილტრავენ, გასუფთავების მიზნით რეცხავენ იზოპროპანოლით და აშრობენ ეთერით. გამოსავლიანობა 0.05გ (45%). $T_{\text{გლ}} 300^{\circ} - 301^{\circ} \text{C}$. $R_f 0.40$ (იზოპროპანოლი : დიეთილის ეთერი 6:1).

იწ სპექტრი, ν , სმ^{-1} : 3417, 3324(NH ინდოლური), 3150, 3250 (NH ამიდური), 3200, 3240 (NH ამიდური), 1640 (CO ამიდური), 1600 (C=N), 2676, 2723 (Ad).

¹H-NMR სპექტრი (DMSO-d₆) δ(მნ), J, ჰც: 11.86 (2H, s, NH ინდ.), 11.15 (1H, br. s, NH ამიდ.), 10.06 (1H, br s, NH ამიდ.), 7.71 (2H, d, 3-H, 8-H), 7.93 (2H, dd, 4-H,7-H), 7.31 (2H, dd, 5-H, 6-H), 1.82 (6H, s, =C-CH₃), 1.48-1.53, 1.60-1.75, 1.86 (30H, Ad), J_{1,3}=2.4, J_{4,5}= 6.0, J_{4,6}= J_{5,7}=3.6. **მას-სპექტრი** (70 ევ), m/z (I_{ფარდ.}, %) ნაპოვნია: M+ 642(02)
გამოთვლილია%: M= 642 C₄₀H₄₆N₆O₂

აცეტილადამანტანის ინდოლო[5,4-e]ინდოლილ-2,9 დიკარბოჰიდრაზიდო ჰიდრაზონი (44)



0.06გ აცეტილადამანტანს ხსნიან მცირე რაოდენობა იზოპროპანოლში და უმატებენ 0.05გ (0.16 მმოლი) ინდოლოინდოლის დიჰიდრაზიდის (38) ხსნარს დიმეთილფორმამიდში. სარეაქციო არეს აცხელებენ 80°C-ზე 3 სთ-ის განმავლობაში. მიღებულ ნალექს ფილტრავენ, აშრობენ დიეთილის ეთერით. გამოსავლიანობა 0,06გ (56%). T_{ღაშ} >300 °C. R_f 0.55 (იზოპროპანოლი : დიეთილის ეთერი 6:1).

იწ სპექტრი, ν, სმ⁻¹: 3301 (NH-ინდოლური), 3193 (NHამიდური), 2676, 2723 (Ad), 1627 (COამიდური), 1535 (C=N).

¹H-NMR სპექტრი (DMSO-d₆) δ(მნ), J, ჰც: 11.99 (2H, br s, NH ინდ.), 10.60 (2H, br s, NH ამიდ.), 7.89 (2H, br s, 1-H, 6-H), 8.06 (2H, d, 4-H, 9-H), 7.71 (2H, d, 5-H, 10-H), 1.48-1.81 (30H, Ad), 1.70-1.81(C-CH₃), J₄₅=7.6.

მას-სპექტრი (70 ევ), m/z (I_{ფარდ.}, %) ნაპოვნია: M+ 642(02)
გამოთვლილია%: M= 642. C₄₀H₄₆N₆O₂

3,8-დიფორმილ -1H,10H-ბენზო[e]პიროლო[3,2-g]ინდოლის დიადამანტილანილი (48)

50 მგ (0.24 მმოლი) პ-ადამანტილანილის (47) ხსნიან 5 მლ აბსოლუტურ ეთილის სპირტში 40°C-ზე. უმატებენ 3-4 წვეთ ყინულოვან ძმარმუკავას და 20 მგ (0.05 მმოლი) 3,8-დიფორმილ-1H,10H-ბენზო[e]პიროლო[3,2-g]ინდოლს (47). მიღებულ ნარინჯისფერ სუსპენზიას ადუღებენ 2 სთ-ის განმავლობაში. გაცივების შემდეგ ფილტრავენ, რეცხავენ ეთანოლისა და დიეთილის ეთერის მინიმალური რაოდენობით. აშრობენ. გამოსავლიანობა 20 მგ (58%). წითელი კრისტალები. T_{ღაშ} >300°C. R_f 0.46 (იზოპროპანოლი : დიეთილის ეთერი 6:1).

იწ სპექტრი, ν,სმ⁻¹: 3286 (NH), 2846, 2900 (CH-ადამანტანის), 1627, 1658 სმ⁻¹ (C=N).

უი სპექტრი, λ_{\max} , ნმ, (lg ϵ): 208 (2.03), 242 (1.96), 255 (1.97), 277 (1.55), 322 (0.93), 385 (1.96).

^1H -ბმრ სპექტრი, (DMSO- D_6) δ (ppm), J (ჰც): 11.98 (2H, m, 1-H, 10-H); 8.64 (2H, d, 2-H, 9-H); 8.91 (2H, s, -CH=N-); 7.42 (2H, dd, 4-H, 7-H); 7.29 (2H, dd, 5-H, 6-H); 7.67 (2H, dd, 5'-H,); 7.24 (2H, d, 6'-H,); 6.97 (2H, d, 3'-H); 6.48 (2H, d, 2'-H,); 2.07 (6-H, ad, s); 1.90 (12-H, s, ad.); $J_{1,2}=3.2$ $J_{4,5}=J_{6,7}=8.4$; $J_{4,6}=J_{5,7}=3.2$. $J_{2',3'}=8.4$; $J_{3',5'}=1.6$; $J_{5',6'}=8.4$.

ნაპოვნია m/z(%): M^+ 680 (0.8), 443 (16), 362 (28), 330 (9.6), 253 (11.2), 227 (100), 226 (81), 170 (100), 134 (82), 133 (85), 106 (100), 91 (16), 79 (10.4).

გამოთვლილია: M 680. $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_4$

დასკვნები

1. სინთეზირებულია ბენზო[*e*]პიროლო[3,2-*g*]ინდოლის, ინდოლო[4,5-*e*]ინდოლის, ინდოლო[5,4-*e*]ინდოლისა და ინდოლო[7,6-*g*]ინდოლის ახალი 25 წარმოებული პოტენციური ბიოლოგიური აქტიურობის გამოვლენის მიზნით. ინფრაწითელი, ულტრაიისფერი, ბირთვულ მაგნიტური სპექტროსკოპიისა და მას-სპექტრომეტრიის მეთოდების გამოყენებით დადგენილია მათი სტრუქტურა.
2. დამუშავებულია 2,7-დი(კარბოჰიდრაზიდ)ინდოლო[5,4-*e*]ინდოლის მიღების პრეპარატული მეთოდი.
3. შესწავლილია 2,7-დი(კარბოჰიდრაზიდ)ინდოლო[5,4-*e*]ინდოლისა და 2,9-დი(კარბოჰიდრაზიდ)ბენზო[*e*]პიროლო[5,4-*e*]ინდოლის კონდენსაციის რეაქციები მეთილეთილკეტონთან, ციკლოჰექსანონთან და აცეტილადამანტანთან. მიღებული ჰიდრაზიდო-ჰიდრაზონების აგებულება დადგენილია სპექტრული მეთოდებით.
4. დადგენილია, რომ დიკარბოჰიდრაზიდები ადვილად შედიან კონდენსაციის რეაქციებში კარბონილურ ნაერთებთან. კონდენსაციის რეაქციის პროდუქტთა გამოსავლიანობა შეადგენს 50-78 %.
5. დიჰიდროინდოლიზინისა და სპიროქრომენული ფრაგმენტების შემცველი სპირონაერთების სინთეზის მიზნით, დამუშავებულია, 2-მეთილენინდოლინური ფუძის, ე.წ. ფიშერის ფუძის იზომერული ბისანალოგების -1,3,3,6,8,8-ჰექსამეთილ-2,7-დიმეთილენ-ინდოლინო[7,6-*g*]ინდოლინის, 1,1,3,8,10,10-ჰექსამეთილ-2,9-დიმეთილენ ინდოლინო[4,5-*e*]ინდოლინისა და 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8 -ტეტრამეთილ-2,7 -დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-*d,e*:3,2,1-*i,j*]ბენზო[*g*]ქინოქსალინის მიღების პრეპარატული მეთოდები. სპექტრული მეთოდებით დადგენილია ფიშერის ფუძის ანალოგების სტრუქტურა.
6. შესწავლილია სინთეზირებული ფიშერის ფუძის ბის-ანალოგების ფორმირებისა და აზოშეუღლებების რეაქციები პ-ბრომ-, პ-ნიტრო-, პ-სულფამიდო- და ფენილდიაზონიუმის ქლორიდებთან.
7. მიღებულია ფიშერის ალდეჰიდის ახალი ბის-ანალოგები. ხოლო 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8 -ტეტრამეთილ-2,7 -დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-*d,e*:3,2,1-*i,j*]ბენზო[*g*]ქინოქსალინის ფორმირებისას გამოყოფილია ასევე რეაქციის ანომალური პროდუქტი – ციანინური საღებარის მსგავსი სტრუქტურის ნაერთი.
8. დადგენილია, რომ 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8 -ტეტრამეთილ-2,7 -დიმეთილენდიპიროლო[1,2,3-*d,e*:3,2,1-*i,j*]ბენზო[*g*]ქინოქსალინის აზოშეუღლებებისას წარმოიქმნება ძირითადად ბის-აზონაწარმები, ხოლო 1,1,3,8,10,10-ჰექსამეთილ-2,9-დიმეთილენინდოლინო[4,5-*e*]ინდოლინისა შემთხვევაში გამოყოფილია მონონაწარმიც.
9. დადგენილია ბენზპიროლინდოლის ფრაგმენტის შემცველი სპირონაერთების მიღების გზები. მოწოდებულია, როგორც ქრომენული ჯგუფების შემცველი, ასევე დიჰიდროინდოლიზინის ტიპის სპირონაერთის სინთეზის მეთოდები:

ბ) ქრომენული ფრაგმენტების შემცველი ახალი სპირონაერთების მიღების მიზნით განხორციელებულია 2-მეთილენინდოლინური ფუძის ბის-ანალოგის – 1,4,5,8-ტეტრაჰიდრო-1,1,8,8-ტეტრამეთილ-2,7-დიმეთილენ-დიპიროლო-[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინის კონდენსაციის რეაქცია მონო- და დიბრომსალიცილის აღდგენით. სინთეზირებულია 2 ახალი ბის-სპიროპირანული ნაერთი – ბის(6-ბრომ-2-ქრომენ-2-სპირო)-2',7'-1',4',5',8'-ტეტრაჰიდრო-1',1',8',8'-ტეტრამეთილდიპიროლო[1,2,3-d,e: 3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინი და ბის(6,8-დიბრომ-2Hქრომენ-2-სპირო)-2',7'-1',4',5',8'-ტეტრაჰიდრო-1',1',8',8'-ტეტრამეთილდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]ბენზო[გ]ქინოქსალინი.

მიღებული ნივთიერებები ხასიათდებიან ფოტოქრომული თვისებებით. აღნიშნული თვისებები გამოვლენილია ვიზუალურად და ამ ნაერთების ელექტრონული სპექტრების შესწავლით. ბის(6,8-დიბრომ-2Hქრომენ-2-სპირო)-2',7'-1',4',5',8'-ტეტრაჰიდრო-1',1',8',8'-ტეტრამეთილდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]-ბენზო[გ]ქინოქსალინის ელექტრონულ სპექტრში დაფიქსირებულია შთანთქმის მაქსიმუმი 840 ნმ-ზე, რაც სავარაუდოდ ორმხრივად გახსნილ ბეტაინურ სტრუქტურას შეესაბამება.

ბ) დამუშავებულია ახალი თაობის დიჰიდროინდოლიზინის ტიპის ბენზოპიროლოინდოლის ფრაგმენტის შემცველი ბის-სპიროციკლური ნაერთის მიღების მეთოდი 2,3,3,8,8,9-ჰექსამეთილ-3,8-დიჰიდრობენზო[ე]პიროლო[3,2-გ]ინდოლისა და სპიროციკლოპროპენფლუორენის საფუძველზე.

ლიტერატურა

1. Decker H., Fellenberg T. Zur Begründung der Oxoniumtheorie. *liebig's Ann. Chem.*, 1909, v.364 №1, p.p.1-44.
2. Dilthey W., Wizinger R. Piperidin als Reagens auf Chinone und Farbstoffe. *Ber.*, 1926, v.59, №8, p. p.1856-1858.
3. Захс Э.Р., Мартынов В.П., Эфрос Л.С. Синтез и свойства спиропиранов, способных к обратимому раскрытию пираного кольца. *Химия гетероцикл. соедин.*, 1979, №4, с. 435-455.
4. Коньков Л.И., Пржиялговская Н.М., Взаимодействие ацильных производных основания фишера с мета-замещенными фенолами. Синтез 2Н⁺ 4Н⁺ спирохромонов индолинового ряда. *Химия гетероцикл. соедин.*, 1984, №8, с.1101-1104 .
5. Химия и технология органических красителей и промежуточных продуктов. Коньков Л.И., Пржиялговская Н.М. , в кн. Тез. докл., 1985, Ленинград, -152с.
6. Lee J.H., Park E.S., Yoon C.M.. Suzuki coupling reaction of 6-iodo- or 6,8-diiodospiropyran: synthesis of spiropyran analogs. *Tetrahedron Lett.*, 2001, v.42, №47, p.p.8311-8314.
7. Лукьянов Б.С., Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин, Новые индоловые спиропираны с – акцепторными заместителями в положении 8'. 1990, *Химия гетероцикл. соедин.*, №12, 1700-1702.
8. Pozzo J-L., Samat A., Guglielmetti R., Lokshin V., Minkin V. Furo-fused 2H-chromenes: synthesis and photochromic properties. 1996, *Can. J. Chem.*, v.74, p.p.1649-1659.
9. Inouge M., Akamasu K., Nakazumi H. New Crown Spirobenzopyrans as Light- and Ion-Responsive Dual-Mode Signal Transducers, 1997. *J.Am. Chem. Soc.*, v.119, №39 9160-9165.
10. Balli H., Naef R. Photochrome moleküle: Synthese und H90 H90 V 2 photochromie von spiropyrano(2H)[3,2-f]-chinolinen H90 H90 V 3 und ihrer quartären salze H90 H90 V 3., *Dyes and Pigm.*, 1980,v.1, №2, p.p.139-159.
11. Haley N.F.. 3-Methyl-2,1-benzisoxazolium, benzisothiazolium, and indazolium salts as new active-methyl compounds. *J. Org. Chem.*, 1978,v.43, p.p.1233-1240.
12. Чунаев Ю.М., Пржиялговская Н.М., Гальберштам М.А. курковская Л.Н. Синтез и свойства мероциановых спирооксадинов. *Химия гетероцикл. соедин.*, 1984, №8 с.1088-1092 .
13. Лукьянов Б.С., Рябухин Ю.И., Дорофеенко Г.Н., Ниворожкин Л.Е., Минкин В.И. Фото- и термохромные спираны., *Химия гетероцикл. соедин.* 1978, №1, с.161-165 .
14. Иваницкий В.В., Николаева О.Г., Метелица А.В., Велбушко Н.В., Лукьянов Б.С. Фотохромные спиропираны кумаринового ядра. *Химия гетероцикл. соедин.* 1992, №5, с.601-604 .
15. Гальберштам М.А., Сидоров А.П., Пржиялговская Н.М., Строгач Ю.П., Барачевский В.А., Манакова И.В., Суворов Н.Н. Влияние включения циклического фрагмента в хромофор на свойства системы спиропиран-мероцианин. *Химия гетероцикл. соедин.* 1982, №9, с.1205-1209.
16. Лукьянов Б.С., Ниворожкин А.Л.,Иванов Н.Б.,Ниворожкин Л.Е, Минкин В.И. Синтез спироселенапиранов с конденсированным хинолиновым фрагментом. *Химия гетероцикл. соедин.*, 1992, №1, с.132-133.
17. Лукьянов Б.С., Ниворожкин А.Л., Иванов Н.Б., Ниворожкин Л.Е., Минкин В.И. Синтез спиротиапиранов с конденсированным хинолиновым фрагментом, *Химия гетероцикл. соедин.*, 1991, №6, с.857-859.
18. Arakawa S., Kondo H., Seto J. Photochromism. Synthesis and Properties of Indolinospirobenzothiopyrans.*Chem. Lett.*, 1985, v. 14. №12, p.p. 1805-1808.
19. Keum S.R., Choi Y.K., .Kim S.H, Yoon C.M. Study on the performance of contour vegetative barriers in an arid region using numerical models. *Dyes and Pigm.*, 1999, v.41, p.p.41-45.

20. Алексеенко Ю.С., Буланов А.О., Саяпин Ю.А., Алексеенко А.С., Лукьянов Б.С., Сафоклов Б.Б. Новый фотохромный бисспиропиран. Химия гетероцикл. соедин., 2002, №9, с.1308-1309.
21. Самсония Ш.А., Трапаидзе М.В., Гогричиани Э.О., Кацадзе Е.А., Маисурадзе Дж.П., Джапаридзе К.Г. Некоторые спиропроизводные индолов и конденсированных бисиндолов. Азотсодержащие гетероциклы, под.ред. д.х.н. В.Г.Карцева. Т. 1. ICSPF PRESS. Труды Третьей Международной конференции «Химия и биологическая активность азотсодержащих гетероциклов» т.1. 2006 20-23 июня, Черноголовка. с.445-449.
22. ტრაპაიძე მ. გამოკვლევები ტეტრაციკლური კონდენსირებული ჰეტეროციკლური ნაერთების – დიპიროლონაფთალინების რიგში. – დისერტაცია. ქიმ. მეცნ. დოქტ. 2006. თბილისი. -204 გვ.
23. Min, J.W. Choi, W.H. Lee, U.R.Kim. Photoreceptor consisting of spiropyran–bacteriorhodopsin films for photosignal enhancement. Biosensors & Bioelectronics, 1998, v. 13, №11,p.1151-1155.
24. Favaro G., Chidichino G., Formoso P., Manfredi S., Mazzucato U., Romani A., J. Cromatic and dynamic characteristics of some photochromenes in the components of bifunctional photochromic and electro-optical devices. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 2001, v.140, p.229 .
25. Минкин В.И. Молекулярные компьютеры. Научная мысль кавказа, 2004, №3, с.32-40.
26. Маисурадзе Д.П., Ахобадзе Ш.Н., Девадзе Л.В, Джапаридзе К.Г. Синтез и физико-химические свойства некоторых спирохроменов полученных на основе 4-азаиндола. Химия гетероцикл. соедин., 1982, №10, с.1367-1369.
27. Галиулина Т.Н, Абраменко П. И., Калентьев В.К. Несимметричные индолодиметилцианины и их свойства. Химия гетероцикл. соедин., 1982, №7, с.930-934.
28. Fisher E., Steche A. Verwandlung der Indole in Hydrochinoline . Liebigs Ann. Chem. - 1887. В. 242, №3, S. 348-366.
29. Гальберштам М. А., Бондаренко Е. М., Хлорова О.Р. и др. Синтез и фотохромные свойства 5-ацетилзамещенных индолоспирохроменов. Химия гетероцикл. соедин., 1979, №12, с. 1654 – 1658
30. Троицкая В.И., Оксенгендлер И.Г., Пазенок С.В. и др. О некоторых реакциях замещения в ряду фотохромных индолиноспирохроменов. Химия гетероцикл. соедин., 1982, №1, с. 1654-1658.
31. Deorha D.S., Joshi S.S. Notes- Cyclic Products from Hydrazines. I. Nitroindoles, Nitrotetrahydrocarbazoles, Nitroindolenines and Nitrotetrahydrocarbazolenines. J. Org. Chem. 1961, v.26, p.p.3527-3530.
32. Гальберштам М.А., Самойлова Н.Ш. Синтез 3-фенил-1,3-диметилспиро(индолин-2,2'-[2Н-1]бензопиранов) и исследования электронных спектров поглощения их мероциановых форм . Химия гетероцикл. соедин., 1973, №9, с. 1209-1211.
33. Nakazari M. Mechanism of Plancher's Rearrangement. II. Twofold Wagner-Meerwein Type Rearrangement of Indolenium Compounds . Bull. Chem. Soc. Japan, 1960, v.33, № 4, p.p. - 472-475.
34. Kim I. K., Erikson K.L. Models for uleine-alkaloid biogenesis. Tetrahidron, 1971, v.27, №17, p.p.3979-3991.
35. Freter K.R Alkylation of 1,2-dimethylindole with allyl bromide. Can. J. Chem 1967 v.45, №21, p.p. 2628-263
36. Bramely R. K.,Caldwell J., Grigg R. Site specificity of [3,3] sigmatropic rearrangements of 3-allyl- and 3-(prop-2-ynyl)-3H-indoles J.Chem. Soc. Pekin Trans. Part I . 1973, №18 p.p. 1913-1921.
37. Dehmlow E. V., Franke K. Anwendungen der Phasentransfer-Katalyse, 11. Phasentransfer-katalytische Umsetzungen von Heterocyclen mit Dihalogen-carbenen . Liebigs Ann. Chem. 1979, №10. s.1456-146.

38. Самойлова Н.П., Гальберштам М.А. О некоторых реакциях замещения в ряду фотохромных индолиноспирохромонов. *Химия гетероцикл. соедин.*, 1977, №8, с. 1065-1068.
39. Гальберштам М.А., Лазаренко И.Б., Бобылева Г.К. и др. Фотохромные 5-стирилзамещенные индолиноспирохромоны. *Химия гетероцикл. соедин.*, 1984, №11, с.1482-1485.
40. Гальберштам М.А., Бондаренко Е.М., Лаврищева Л.Н. и др. Синтез и фотохромные свойства индолиноспирохромонов с электродонорными заместителями в индолиновой части молекулы. *Химия гетероцикл. соедин.*, 1982, №9, с. 1220-1224.
41. Stoffer Reiffers, Richard M. Lambrecht, Alfred P. Wolf, David R. Christman, Azizullah N. Ansari, Harold L. Atkins. Cyclotron isotopes and radiopharmaceuticals—XXXIII Synthesis and structural effects of selective biliary excretion of halogenated indotricarbocyanines *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* – 1983, v.34, №9, p.p. 1383-1393.
42. Иншакова В.А., Драпкина Д.А., Бруздь В.Г., Плитина И.П. Методы получения химических реактивов и препаратов. Вып. 15. М.: ИРЕА, 1967. с. 151-153.
43. Petersen S. Über Merocyanine aus Chinonen und Methylenbasen. *Liebigs Ann. Chem.* - 1964, v.675, s.102-108.
44. Ficken G.E., Kendall J.D. Diazaindenes and their quaternary salts. Part I. The preparation of 2,3,3-trimethyl-3H-1,7-diazaindene, and its methiodides and derived cyanine dyes. *J. Chem. Soc.*, 1959, v.39, p.p 3202- 3212.
45. Ficken G.E., Kendall J.D. Diazaindenes and their quaternary salts. Part II. The cyclisation of isopropyl methyl ketone 3-pyridylhydrazone . *J. Chem. Soc.*, 1961. p.p. 584- 588.
46. Колесников А.М., Михайленко Ф.А. Взаимодействие бискарбоцикловых хромофоров красителей – производных изомерных нафтобистиазолов и нафтодипирроленинов . *Ж. орган. химии*, 1982, 18, №2. с. 441-450.
47. Дядюша Г.Г., Колесников А.М., Михайленко Ф.А. Конформации полиметиновых красителей . *Ж. орган. химии*. 1982, 18, №1, с. 206-213.
48. Самойлова Н.П., Бобылева Г.К., Гальберштам М.А. 1-октадецил- и 3,3-дифенилзамещенные фотохромные индолиноспирохромоны. *Химия гетероцикл. соедин.*, 1980, №1, с. 51-54.
49. Лазаренко И.Б., Пржиялговская Н.М., Гальберштам М.А. и др. Синтез и фотохромные свойства индолинспирохромонов, содержащих при атоме азота бензилный, этильный и ацетонильный радикалы. *Химия гетероцикл. соедин.*, 1982, №10, с. 1363-1366.
50. Sondermann J. Darstellung oberflächenaktiver Polymethincyanin-Farbstoffe mit langen N-Alkyl-Ketten. *Liebigs Ann. Chem.*, 1971, v.749, №1, s. 183-197.
51. Grahn W. Allenbildende Deprotonierung von Polymethinkationen, I. 1,3-Diaminoallene aus Monomethincyaninen mit Indolin/Indoleninium-Endgruppen - Synthese, MS- und ¹³C-NMR-Spektren . *Liebigs Ann. Chem.* 1981, v. 1981, N1, s.107-121.
52. Dürr H, Groß H, Hauck G. Neue heterocyclische Systeme aus elektrophilen Cyclopropenen und N-Nucleophilen . *Chem. Ber.*, 1983, b.116, №3, s. 856-861.
53. Döpp D, Rehmer G, Brüggemann H. Generation and Characterization of Transient 3H-Indolium-methanides . *Chem. Ber.* 1988, b.121, №9, s.1651-1655.
54. Coenen M. Reaktionen heterocyclischer Verbindungen mit aktiver Methylen-Gruppe. *Angew.Chem.* 1949, v.61, p.p. 11-17.
55. Итоги науки и техники. Серия Органическая химия. 2-метилениндолиновые основания. Синтез и свойства . 1975. т.14, 126-с.
56. Reichardt C., Engel H-D. Eine verbesserte Methode zur Herstellung von 1,3,3-Trialkyl-2-alkylidenindolinen .*Chem. Ber.* 1988, v.121, №5. p.p.1009-1011.
57. Альперович М.А., Колодкин Ф. Л., Хесин В.Г. и др. Термолиз четвертных солей 2,3,3-триметилиндолина и индокарбоцианинов. *Химия гетероцикл. соедин.*, 1979, №10, с. 1358-1361.
58. Khan M. N., Fleury J.-P., Baumlin Ph., Hubschwerlen Ch. A new route to trinuclear carbocyanines. *Tetrahedron*, 1985, V. 41, p.p.5341-5345.

59. Гидразиды .Членова М.А. Общая органическая химия ,1984. т.4. -509 с.
60. Dorm H., Zubek A. and Walter K., Über die Formylierung von Alkyl- und Aralkylhydrazinen. Annalen, 1967, v.707, №1, p.p.100 -106.
61. Jencks W.P., Carriulo J. Reactivity of Nucleophilic Reagents toward Esters. Journal of the amerikan chemical society. 1960, v. 82, №7, p.p. 1778-1786.
62. Stroh H.H., Hennining D. über die Reaktion von Aldohsäure-y-lactonen mit Avilhidrazinen. Chem. Ber. 1967, b.100, №2, s.388-394.
63. Saul G. Gohen and Jesse Nycholson. Formation of Phenylidimide and Phenyl Redical by Heterolisis of N-Phenyl-N¹-benzoldiimide. The Journal of organic Chemistry. 1965. v. 30, №4, p.p.1162-1168.
64. Paulsen H., Stoye D. Fragmetierung von L.Mesyloxy-Carbonsäurehydraziden. Synthese von 5-Desoxy-D-Xylohexofuranuronsäuelacton.Chem. Berychte, 1966, b.99, №3. s.908-919.
65. Reynolds G.A., Vannalan J.A. The Synthesis of Polyazaindedenes and Related Compounds. The Journal of organic Chemistry. 1959, v. 24, №10, p.p.1478-1486.
66. Buyle R. Helv. Activated esters. II. Preparation and alkaline hydrolysis of mono-, di-, and trichloroacetylhydrazides. Chim Acta. 1964, v.47, p.p.2423.
67. Hegarty A. F., Scomm F.L. The Kinetiky of Syn-anti Conversions of 2.4- Dinitrophenylhydrazones. The journal of Organic Chemistry. 1968, v. 33. №2. p.p.753-766.
68. Фокин А.В., Студнев Ю. И., Прошин И. А.. Взаимодействие фотополефинов с несимметрическим диметилгидразоном. Журнал общей химии. 1967, т.37, №8, с. 1725-1727.
69. Греков А. П., Скрипченко В. К.. Строение и реакционная способность производных гидразина. Кинетика реакции гидразинов масляной и бензойной кислот с янтаным и глутаровым ангидридами в Бензольном растворе. Журнал органической химии. 1968, т.4, №2, с.243-247.
70. Ronco K., Grijs B., Erlenmeyer H. Amino acid analogs in the hydrazine series. III. Helv. Chim Acta. 1956, v.39, №5, p.p.1253-1257.
71. Grazi E., Conconi F., Vigi V. Transamidinase of hog kidney. III. Effect of bicarbonate on the enzyme-amidine complex. J.Biol. Chem. 1965, v.240, p.p.2465-2467.
72. John C.Howard, Gabriel Gerer and Peter H.L Wei. Alkyl-(alkoxyalkyl-)hydrazones. The journal of Organic Chemistry. 1963, v.28, №3, p.p.867-870.
73. Chattopadhyaya I.B., Rama Rao A.V. Silica gel induced isomerisation of aldoximes to amides : A general method. Tetrahedron. 1974, v.30, №16, p.p.2899-2900.
74. Smith A.S.,Pars H.G. Nitrosative cleavage of N¹,N¹-Dialkylhydrazides and Tertiary Amines. The journal of Organic Chemistry, 1959, v.24, №9, p.p.1325-1332.
75. Ronco K., Prijs B., Erlenmeyer H. Amino acid analogs in the hydrazine series. II. Helv. Chim Acta. 1956, v.39, p.p.1235-1237.
76. Химия гидразидов – ред. Ю. П. Китаева, изд. «Нанга». Москва, 204 с. 1977
77. Песянов Е., Пелькис П.С. Взаимодействие Ариловых Эфиров карбазиновой кислоты с замещенным гидразинами. Журнал органической химии. 1968, т.4, №5.
78. Жунгиету Г.И., Суворов И.Н., Кост А.Н. Новые препаративные синтезы в индольном ряду. Кишенев «Штинца » 1983, с.73.
79. Самсония Ш. А., Трапаидзе М.В., Купрашвили Н.А., Самсония Н.Ш., Суворов Н.Н.. Бисиндолы 34* Синтез и превращения дигидразидов в ряду бензо[е]пирроло[3,2-g]индола и индола [4,5-е]индола. Химия гетероцикл. соедин. 1984, №8 с. 1048-1051.
80. Willner I ., Rubin Sh. Control of the structure and functions of biomaterials bylight.. Angewandte Chemie, Internation EDition in English.1996, v36, №4, 367-385.
81. Durr.H. Photochromism-current status and developmental tendencies. Praxis der Naturwissenschaften, Chemie. 1991, v40, №4, pp. 22-28
82. Самсония Ш.А., Дююр Г., Трапаидзе М.В. Чхаидзе Э.Р., Гогричани Э.О. Бисиндолы. Синтез новой спироциклической фотохромной системы. Химия гетероцикл.

- соедин., 2001, №10 с.1423 – 1425.
83. Самсония Ш.А., Трапаидзе М.В., Мачаидзе Н.Н., Дююр Г. Бисиндолы. Синтез некоторых производных 1Н,6Н-индоло[7,6-g]индола. Химия гетероцикл. соедин., 2002, №4, с. 461-464.
 84. Самсония Ш.А., Трапаидзе М.В. Циколия М.А., Мачаидзе Н.Н. Эсакия Н.А. Взаимосвязь строение-свойство в биспирролизидиновых фотохромных соединениях на основе индоло[4,5-e]- и индолов. Журнал органической химии, 2005, т.75, вып.4, с.670-673.
 85. Nikoleishvili N., Esakia N., Trapaidze M., Samsoniya Sh. C-and N-alkylderivatives of dipirrolonaphthalines. Conference “Compounds and Materials with Specific Properties” (With international invitation). Abstracts, 2007, 8-9 June, Tbilisi, p.p. 31-38.
 86. ნიკოლეიშვილი ნ., ბუკია თ., ტრაპაიძე მ., სამსონია შ. ახალი ფოტოქრომული სისტემა ჰექსამეთილდიჰიდრობენზოპიროლოინდოლის ბაზაზე. V რესპუბლიკური კონფერენცია ქიმიაში. 2004, თბილისი, 28-30 ოქტომბერი, გვ. 33-34.
 87. Самсония Ш.А., Трапаидзе М.В., Николеишвили Н.Н., Wesquet A.O., Kazmaier Uli. Пирролоиндолы. Синтез новых спироциклических систем на базе бензо[e]пирроло[3,2-g]индола. Химия Гетероцикл. Соедин. 2008, № 8, с. 1260-1262.
 88. Лукьянов Б.С. Лукьянова М.Б. Спиropираны: Синтез, свойства, применение (обзор). Химия гетероцикл. соедин., 2005, №3, с. 323-359.
 89. სამსონია შ., ტრაპაიძე მ., ნიკოლეიშვილი ნ.ნ. ახალი სპიროციკლური სისტემა ბენზო[e]პიროლო[3,2-g]ინდოლის ბაზაზე. Georgia Chemical Journal, 2006, v. 6, № 2, p.p 147-148.
 90. Спутник химика . Гордон А., Форд Р. Москва. Изд-во «Мир». 1976, -571с.
 91. Самсония Ш.А., Трапаидзе М.В., Майсурадзе Дж.П., Николеишвили Н.Н., Букия Т. Дж., Джапаридзе К.Г. Фотохромные системы на основе бензо[e]пирроло[3,2-g]-, индоло[7,6-g]- и -[4,5-e]индолов. Международная конференция по химии гетероциклических соединений, посвященная 90-летию со дня рождения профессора А.Н. Коста. Тезисы докладов С-196. 2005, Москва, Октябрь 17-21, с. 294.
 92. Джапаридзе К.Г. Павленишвили И. Я. Цицишвили В.Г. , Майсурадзе Дж. П. Спектр ПМР некоторых индолинспиропиранов. Сообщения АН ГССР, 1973,70(2), 349-351.
 93. Самсония Ш.А., Трапаидзе М.В., Курковская Л.Н., Третьякова Л.г., Ефимова Т.К., Суворов Н.Н. Бисиндолы IY. Электрофильное замещение в ряду 1Н,6Н-индоло[7,6-g]индола. Химия Гетероцикл. Соедин., 1979, №9, с. 1221-1227.
 94. Самсония Ш.А., Трапаидзе М.В., Курковская Л.Н., Кереселидзе Дж. А., Бисиндолы 6. Синтез и исследование свойств 2-формил-, 3-формил- и 3,8-диформил-1Н,6Н-индоло[7,6-g]индола. Химия Гетероцикл. Соедин., 1980, №11, с. 1501-1507.
 95. Самсония Ш.А., Трапаидзе М.В., Долидзе С.В., Эсакия Н.А., Курковская Л.Н., Суворов Н.Н. Бисиндолы 25. Свойства 3Н,8Н-индоло[4,5-e]- и -[5,4-e]индолов. Химия Гетероцикл. Соедин., 1988, №9, с. 1205-1212.
 96. ტრაპაიძე მ., ნიკოლეიშვილი ნ., ფანცულაია გ., ესაკია ნ., სამსონია შ. 2-მეთილენბინდოლინური ფუძის ბის-ანალოგები ვილსმაიერის რეაქციაში. “პირველი სიმპოზიუმი ორგანულ ქიმიაში”, მიძღვნილი პროფ. გ. ჭირაქაძის დაბადებიდან 75 წლისთავისადმი. 2009, 16 ოქტომბერი, ქ. სიღნაღი, საქართველო, გვ. 21-22.
 97. Fritz H. Über α,β -ungesättigte β -Anilino-carbonel-Verbindungen als Modellsubstanzen für den Chromophor von C –Curarin-III (C-Fl uorocurarin). Chem. Ber., 1959. v.92, №8, p.p.1890-1892.
 98. Khan M. Niaz, Fleury J-P., Baumlin P. Hubschwerlen C. A new route tu Trinuclear Carbocyanines. Tetrahedron, 1985, vol. 41, № 22, pp. 5341- 5345.
 99. Авраменко В.Г. Назина В.Д., Суворов Н. Н., Производные индола. О взаимодействии

- индола с хлористым фенилдиазонием. Химия Гетероцикл. Соедин., 1970, №8, с. 1071-1075.
100. Мирзаметова Р. М. Буянов В.Н., Суворов Н.Н. Некоторые реакции электрофильного замещения атомов водорода у 4,5,6,7,-добензиндолов. Химия Гетероцикл. Соедин., 1979, №3, с. 366-370.
 101. Самсония Ш.А., Таргамадзе Н.Л, Курковская Л.Н., Кереселидзе Дж. А. , Суворов Н.Н. Некоторые реакции электрофильного замещения в ряду 1Н,6Н-пирроло[2,3-е]-индола. Химия Гетероцикл. Соедин., 1980, №5, с. 639-644.
 102. Каджришвили Д.О., Самсония Ш.А., Гордеев Е. Н., Курковская Л.Н., Жигачев В.Е., Суворов Н.Н. Электрофильное замещение в ряду 1Н,5Н-пирроло[2,3-ф]индола и 3Н,6Н-пирроло[3,2-е]индола. Химия Гетероцикл. Соедин., 1983, №8, с. 1086-1031.
 103. Самсония Ш.А., Трапаидзе М.В., Купрашвили Н.А., Мамаладзе Л.М., Суворов Н.Н. Пирролоиндолы. 13. Изучение свойств 1Н,10Н-бензо[е]пирроло[3,2-г]индола. Химия Гетероцикл. Соедин., 1988, №5, с. 603-607.
 104. Bink J.H., Ridd J.H. The mechanism of the coupling diazonium salts with heterocyclic compounds. Pt. 2. The reaction of the neutral indole molecule. J. Chem. soc.1057. № 5, p.p. 2398-2402.
 105. Современная органическая химия .Терней А. . М. Мир, 1973, т. 2, - 651с.
 106. Теоретические основы органической химии .Ингольд К. М. Мир, 1973, - 1054с.
 107. Samsoniya Sh.A., Trapaidze M.V., Kuprashvili N.A., Syntesis and antimicrobial activity of 1Н,10 Н-benzo[е]pyrrolo[3,2-г]indole derivatives. Pharmaceutical Chemistry Journal. 2009. v.43. №2. p.p. 92-94.
 108. ტრაპაიძე მ., ნიკოლეიშვილი ნ., ესაკია ნ., სამსონია შ. აზოშეუღლების რეაქცია ჰექსამეთილდიპიროლო[1,2,3-d,e:3,2,1-ij]ბენზო[გ]ქინოქსალინთან.“ პირველი სიმპოზიუმი ორგანულ ქიმიაში”, მიძღვნილი პროფ. გ. ჭირაქაძის დაბადების 75 წლისთავისადმი. 2009, 16 ოქტომბერი, ქ.სიღნაღი, საქართველო, გვ. 35-36.
 109. Спектрометрическая идентификация органических соединений. Сильверстейн Р., Баслер Г., Моррил Т. Москва, «Мир», 1977, с. 317-.
 110. მირზიაშვილი ნ.თ. ახალი 5-ჩანაცვლებული ინდოლებისა და ზოგიერთი ტეტრაციკლური სისტემების სინთეზი და კვლევა. კურციუსის გადაუგუფება ამ სისტემებში. 1993, თბილისი. -133გვ.
 111. Купрашвили Н.А. Синтез и свойства новой гетероциклической системы 1Н, 10Н-бензо[е]пирроло[3,2-г]индола. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 1991. Тбилиси. -138 с.
 112. Nikoleishvili N., Onashvili E., Esakia N., Trapaidze M. and Samsoniya Sh. Condensation reactions of dihydrazides of isomeric dipyrrolonaphthalenes dicarboxylic Acids. In: “Chemistry of advanced compounds and materials”, *Chapters 27*. Editor: Nodar Lekishvili et al.,2008, p.256-259. Nova Science Publishers, INC. New York (www.nova-publishers.com).
 113. Nikoleishvili N., Onashvili E., Esakia N., Trapaidze M., Samsoniya Sh. Some condensation reactions of indolo[5,4-e]indole and benzo[е]pyrrolo[3,2-г]indole dicarboxylic acid dihydrazides. Internacional Conference “Advanced Materials and Technologies”, Tbilisi, 2006, 10-11 May, p. 60-61.
 114. Фармакология адамантанов. Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. Волгоград. Волгоградская медицинская академия. 2010. -320 с.
 115. Nikoleishvili N., Trapaidze M., Esakia N., Zurabishvili D., Samsoniya Sh., Kazmaier Uli. Dipirrolonaphthalene ring containing hydrazidohydrazones-potentially biologically active substances. Scientific Conference of the Republic. Natural and Synthetic Biologically Active Compounds. Tbilisi, 30 March, 2010, Georgia, pp.97-98 .
 116. Самсония Ш.А., Трапаидзе М.В., Купрашвили Н.А., Зурабишвили Д.С. Суворов Н.Н.

- Пирролоиндолы. 17. Синтез и реакции конденсациидихлорангида на бензо[e]-пирроло[3,2-g]индол-2,9-дикарбоновой кислоты. Химия Гетероцикл. Соедин., 1998, №7, с. 942-948.
117. Адамантаны: получение, свойства, применение. Багрий Е. И. Москва. «Наука», 1989, - 264с.
118. Самсония Ш.А., Трапаидзе М.В, Николеишвили Н.Н., Купрашвили Н.А., Зурабишвили Д.С., Ули Кацмайер*. Пирролоиндолы. Реакции конденсации на основе 3,8-диформил-1Н,10Н-бензо[e]пирроло[3,2-g]индола. Известия Национальной Академии Наук Грузии, серия химическая, 2010, т.36, №1, с. 21-24.