

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ТИОЭФИРОВ

Н.А. Пирманова

Научный руководитель – д.х.н, профессор А.С. Потапов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nurgul_p_a@bk.ru

Тиоэфиры являются полезным классом органических соединений и находят универсальное применение в качестве основных реагентов в органическом синтезе, биоорганической, гетероциклической и медицинской химии [1].

Окисление тиоэфиров в сульфоксиды и сульфоны может быть достигнуто за счет использования различных окислителей и катализаторов, включая соединения галогенов в высших степенях окисления и соединения переходных металлов [2], среди которых перекись водорода является наиболее универсальным и зеленым [3].

Пиразолсодержащие дитиоэфиры были приготовлены через реакцию О-тозилата 1-(2-гидроксиэтил)-3,5-диметилпиразола с дитиолатом, образованным *in situ* из соли диизотиоурония с 1,2-дибромэтаном. Предлагаемый способ синтеза имеет преимущество над ранними [4], так как он не предусматривает использование имеющих специфический запах и нестабильного дитиолов (схема 1).

В целях оптимизации условий реакция окисления 1-(2-(этилтио)этил)-3,5-диметилпиразола в присутствии H_2O_2 была рассмотрена в

качестве модельной.

Мы проводили окисление тиоэфира до сульфоксида одним молем пероксида водорода в уксуснокислой среде при комнатной температуре. Реакция завершалась за 2 ч. с выходом 74% (схема 2).

В более жестких условиях – при использовании избытка H_2O_2 в течение 8 ч. – окисление приводит к сульфону с выходом 77% (схема 2). При этом, в зависимости от условий, окисление протекало высокоселективно, примесей других продуктов не обнаруживалось.

Пиразолсодержащий тиоэфир с двумя атомами серы оказался менее активным в реакции окисления с пероксидом водорода, так как при действии одного моля перекиси в уксусной кислоте при комнатной температуре в течение 7 ч. образуется смесь продуктов. Повышение температуры до температуры кипения уксусной кислоты ($118^\circ C$), а также с использованием избытка пероксида водорода может привести к образованию сульфонов, также с образованием примесей (схема 3).

Структура полученных соединений была подтверждена ИК- и ЯМР-спектрами, масс-спек-

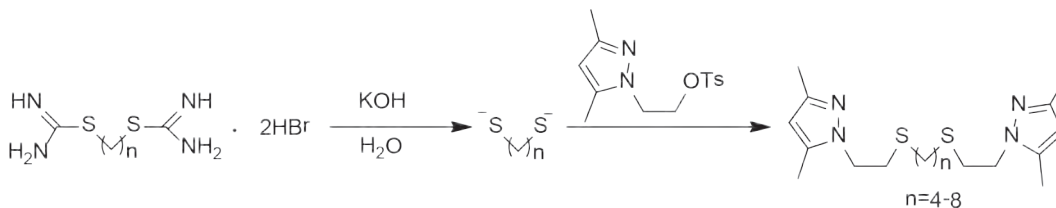


Схема 1.

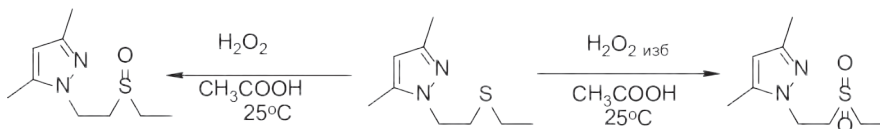


Схема 2.

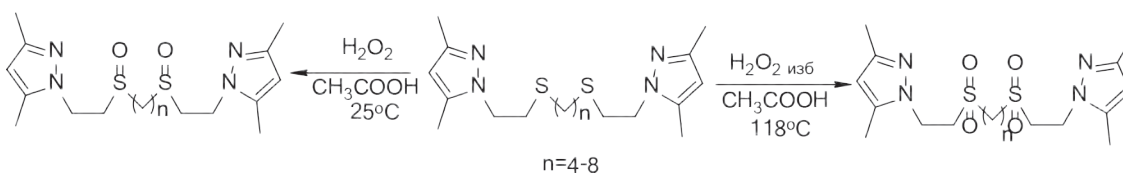


Схема 3.

троскопией, а также элементным анализом.
Исследование выполнено при поддержке

Российского научного фонда, проект №15-13-10023.

Список литературы

1. *Cremlyn R.J. An Introduction to Organosulfur Chemistry.* – Wiley: Chichester, 1996. – 262 p.
2. *Kowalski P., Mitka K., Ossowska K., Kolarska Z. // Tetrahedron, 2005. – P.1933–1953.*
3. *Kaczorowska K., Kolarska Z., Mitka K., Kowalski P. // Tetrahedron, 2005. – P.8315–8327.*
4. *Haanstra W.G., Driessen W.L., Reedijk J., Turpeinen, U. Hamalainen R. // Chem. Soc., Dalton Trans., 1989. – P.2309–2314.*

КАТАЛИЗ ИОДАРЕНАМИ, РАСЩЕПЛЕНИЕ ЦИКЛОКЕТОНОВ

В.В. Подрезов¹, Е.В. Подрезова¹, М.С. Ларькина²
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

¹Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mashinistonpz@gmail.com

²Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2

В настоящее время алифатические циклические кетоны играют неотъемлемую роль в нефтехимическом синтезе, так как они являются крупнотоннажными, коммерчески доступными, не обладающие токсичностью субстратами, на основе которого получают ценный ряд продуктов [1, 2]. Важнейшим циклическим кетоном является циклогексанон.

Однако, представляет интерес применение циклогексанона для получения ω-производных (иод-, фтор-, amino-, меркапто) гексановой кислоты и ее эфиров, которые применяют в качестве прекурсоров для синтеза лекарственных веществ и радиофармацевтических препаратов.

Способов получения иодалифатических карбоновых кислот и их эфиров, которые бы отвечали принципам «зеленой химии» (Green Chemistry), известно немного [3, 4, 5].

В нашей работе для получения 6-иодгексановой кислоты и ее метилового эфира нами был выбран способ, основанный на окислительном расщеплении алифатических циклических ке-

тонов действием пероксида водорода в присутствии иода и солей меди (I) (схема 1) [6].

На примере циклогексанона мы показали, что при его расщеплении в среде метилового спирта образуется два продукта: кислота и ее метиловый эфир, с выходами 5–10% и 60–70%, соответственно.

Эфир и кислоту получают высокой чистоты, не требующей дополнительной очистки.

Однако недостатком данного способа является длительность по времени реакции расщепления в указанных условиях (14–18 часов) и использование избытка перекиси водорода (4,5 мл).

Мы предположили, что окислительное расщепление циклических кетонов в присутствии каталитических количеств иодбензола будет приводить к увеличению выходов продуктов, а также к уменьшению времени реакции и к уменьшению объема перекиси водорода (схема 2).

В ходе исследования экспериментальным

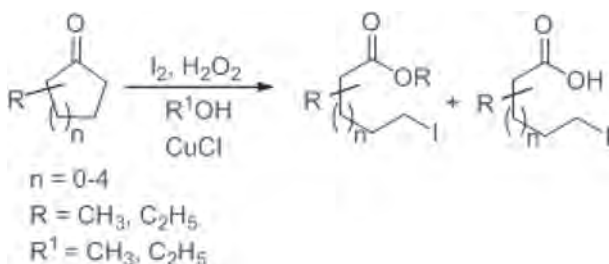


Схема 1. Общая схема окислительно-го расщепления циклических кетонов

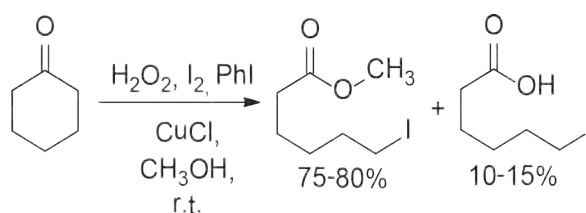


Схема 2. Получение метилового эфира ω-иодгексановой кислоты в присутствии иодбензола