

СИНТЕЗ ЛИГАНДОВ – ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛА

Р.Д. Марченко

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Производные азолов обладают значительным потенциалом для фармацевтической промышленности, неорганической, органической и аналитической химии, биохимии. Данные соединения могут использоваться в качестве активной субстанции для эффективных лекарственных препаратов, флуоресцентных меток, сенсоров для ионов и нейтральных соединений, ингибиторов некоторых ферментов, строительных блоков для получения металлорганических каркасных структур.

Ранее научными коллективами [1–5] было получено несколько бис(1,2,3-триазолил)алканов. Авторами использовались такие опасные реагенты, как гидрид натрия в кипящем N,N-диметилформамиде, диизопропил азодикарбоксилат, тетрагидрофуран. Выходы реакций варьируются от 8 до 76% в зависимости от получаемого соединения.

Для синтеза бис(1,2,3-триазолил)алканов нами был выбран положительно зарекомендовавший себя ранее [6] способ алкилирования азолов в суперосновной среде. Он является гораздо более безопасным и экологичным.

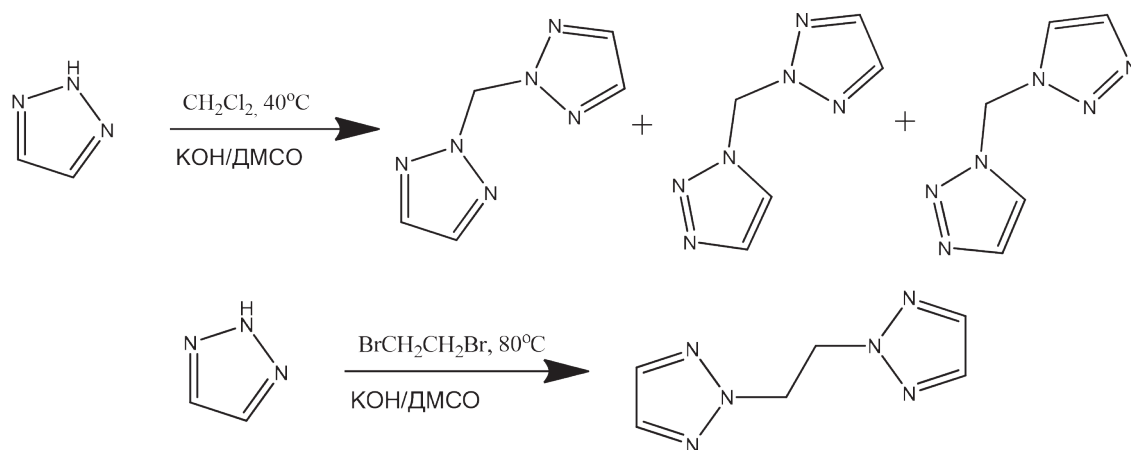
0,84 г (15 ммоль) растертого в порошок гидроксида калия было растворено в 3 мл ДМСО (раствор 1). В раствор 1 было добавлено 0,580 мл (10 ммоль) ТА. 0,32 мл (5 ммоль) дихлорметана было растворено в 2 мл диметилсульфок-

сида (раствор 2). Раствор 1 был выдержан при 80°C на масляной бане в течение 30 мин. при перемешивании. Раствор 1 был охлажден в бане с холодной водопроводной водой. К раствору 1 при охлаждении по каплям был прилит раствор 2, далее реакционная смесь была выдержана при 40°C в течение 19 часов. 1,2,3-триазол был также алкилирован в суперосновной среде с 1,2-дибромэтаном при температуре 80°C в течение 23 часов.

Реакционная масса была разбавлена дистиллированной водой, продукт был экстрагирован хлороформом. Экстрагент был отогнан, продукт – высушен. Выходы составили 19% и 35% для бис(1,2,3-триазолил)метана и 1,2-бис(1,2,3-триазолил)этана соответственно.

Анализ продуктов реакции проводили методами газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием и ядерного магнитного резонанса ¹H. Было установлено, что в случае бис(1,2,3-триазолил)метана продуктами реакции являются 1,2- и 2,2-изомеры, 1,1-изомер присутствует в следовых количествах. При синтезе 1,2-бис(1,2,3-триазолил)этана был получен только чистый 2,2-изомер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект номер 15-13-10023.



Список литературы

1. R. Bronisz. // *Inorganic Chemistry*, 2005.– Vol.44.– P.4463–4465.
2. A. Bialonska, R. Bronisz et.al. // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013.– Issue 5–6. P.720–724.
3. A. Bialonska, R. Bronisz et.al. // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013.– Issue 5–6. P.875–883.
4. J. Huo, X. Su et.al. // *Cryst. Eng. Comm.*, 2016.– Vol.18.– Issue 35.– P.6640–6652.
5. Ch. Wang, L. Salmon et.al. // *Inorg. Chem.*, 2016.– Vol.55.– Issue 13.– P.6776–6780.
6. A. Potapov, G. Domina et.al. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2007.– P.5112–5116.

СИНТЕЗ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ 2-ИОДБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

И.А. Миронова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.Я. Юсубова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, iam6@tpu.ru

За последние 20 лет химия окислительных реагентов на основе поливалентного иода привлекла огромное внимание исследователей [1]. Соединения иода проявляют реакционную способность, подобную переходным металлам, однако, имеют такие важные преимущества как экологичность и ресурсоэффективность. Такие реагенты на основе поливалентного иода применяются в реакциях галогенирования, важных окислительных превращениях, перегруппировках, аминировании, в реакциях образования С–С связей, а также в реакциях, катализируемых переходными металлами [1–3]. К примеру, гетероциклический реагент – 2-иодоксибензойная кислота (IBX) – приобрел широкое применение в органическом синтезе как высокоэффективный и мягкий селективный окислитель первичных и вторичных спиртов, а также используется в других окислительных превращениях [2].

Еще одним ярким представителем циклических иодиларенов является реагент Десс-Мартина (DMP), который приобрел статус селективного окислителя спиртов до карбонильных соединений, в особенности тех молекул, которые содержат другие чувствительные функциональные группы [4].

Работа с использованием DMP требует особых условий, что связано с его нестойкостью и чувствительностью к влаге. Низкая растворимость его предшественника, 2-иодоксибензойной кислоты, в органических растворителях и потенциальная взрывоопасность ограничивают практическое применение этих реагентов [1, 2].

В 2006 году была опубликована статья

[5], в которой сообщалось о новом окислительном реагенте иода (V) – IBS, который хорошо растворим в воде. Получали данный реагент прямым окислением 2-иодбензолсульфонокислоты, однако, продукт был значительно загрязнен неорганическими примесями: из-за высокой растворимости IBS в воде их практически невозможно отделить. Полученный реагент оказался термически нестабильным и высоко реакционноспособным по отношению к органическим растворителям [5].

Также важными циклическими λ^3 -иоданами являются пятичленные гетероциклы с атомом иода (III) в кольце. К примеру, бензиодоксолы и бензиодазолы нашли широкое синтетическое применение как реагенты окислительной функционализации, которые позволяют вводить группы -F, -Br, -N₃, -CF₃, -OOR и -CN в органические субстраты [6].

Нами предложена усовершенствованная методика получения 2-иодоксибензолсульфонокислоты (IBS) без использования органических растворителей, поскольку последнее могло привести к побочным реакциям. Это позволило нам выделить IBS минимально загрязненным неорганическими примесями и впервые провести

