

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЛУБОКОЭВТЕКТИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ. ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОАРИЛДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ГЛУБОКОЭВТЕКТИЧЕСКИХ СМЕСЯХ

А.В. Люляев, С.С. Иванова, Е.С. Ковальская  
 Научный руководитель – д.х.н., профессор и ведущий научный  
 сотрудник НОЦ Н.М. Кижнера В.Д. Филимонов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, lyulyaev.alexandr@mail.ru

Соли диазония являются важными строительными блоками тонкого органического синтеза. Например, в НОЦ им. Н.М. Кижнера был разработан класс ароматических солей диазония, с противоионами трифторметансульфоновой ( $-\text{OTf}$ ) и п-толуолсульфоновой ( $-\text{OTs}$ ) кислоты, причём данные соли лишены недостатков классических солей диазония [1–2].

Глубокоэвтектические растворители (Deep eutectic solvents, DESs) являются особым типом ионных жидкостей. Эти смеси представляют собой системы, образованные из эвтектической смеси кислот и оснований Льюиса или Бренстеда. Они получают при смешении нескольких соединений с образованием эвтектики и имеют температуру плавления многим ниже, чем у любого из отдельных компонентов [3–4].

Один из наиболее значимых примеров данного явления – смесь на основе хлорида холина с донором водородных связей [5]. При всех достоинствах глубокоэвтектических растворителей, крайне мало работ посвящено прохождению реакции диазотирования, кроме указанной выше работы, и нет данных о поведении диазониевых солей в таких условиях.

Синтез гетероароматических солей диазония долгое время затруднялся низкой устойчивостью рассматриваемых соединений с образованием карбокатионов, успешно взаимодействующих с нуклеофилами из реакционной массы и чувствительностью гетероциклов к окислителям, однако для проведения реакции в отсутствие факторов риска и при комнатной температуре было принято решение провести синтез гетероциклических диазониевых солей и дальнейших реакций с ними в глубокоэвтектических растворителях.

Таким образом, актуальной задачей является исследование реакций диазотирования и пре-

ращения диазониевых солей в глубокоэвтектических растворителях.

В ходе работы нами было обнаружено и успешно воспроизведено несколько DES и были проведены реакции диазотирования-иодирования с различными субстратами. Также мы исследовали влияние положения аминогруппы в аминопиридине на скорость прохождения реакции и чистоту получаемого продукта (схема 1). Во всех случаях полученные реакционные массы имели вид вязкой субстанции различных цветов, конверсия вещества была полной. Оценка результатов реакций производилась преимущественно аналитическими методами. В зависимости от субстрата и диазотирующего агента присутствовали следы разрушения DES, в частности – нитропроизводные акцепторов водородных связей.

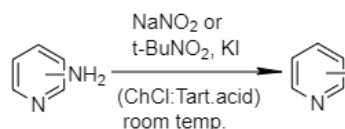


Схема 1.

В дальнейшей работе мы планируем получить в индивидуальном виде ряд арил- и гетероарилгалогенидов, показать их химические свойства на примере различных реакций, а также лучше изучить физико-химические свойства наиболее перспективных из полученных глубокоэвтектических смесей.

Таким образом, на данном этапе работы мы предлагаем экспериментальную методику получения иодпиридинов в DESs с промежуточным образованием пиридилдиазоний катиона, которую можно применить к синтезу других галогенпиридинов, а также, возможно, к реакциям арилирования аренов и кросс-сочетания.

### Список литературы

1. Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Filimonov V.D., Knochel P. // *Synthesis*, 2007. – №1. – P. 81–84.
2. Filimonov V.D., Trusova M., Postnikov P., Krasnokutskaya E.A. // *Org. Lett.*, 2008. – Vol. 10. – №18. – P. 3961–3964.
3. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. // *Chem. Rev.*, 2014. 114. 21. 11060–11082.
4. Farooq M.Q., Abbasi N.M., Anderson J.L. // *Journal of Chromatography A*. 1633. 461613.
5. Kamble S.S., Shankarling G.S. // *Chem. Commun.*, 2019. 55. 5970–5973.

## СИНТЕЗ N-(4-(ЦИТИЗИНО)БЕНЗИЛИДЕН)ИЗОНИКОТИНОГИДРАЗИДА

А.С. Мажитов, А.Р. Жасымбекова, О.А. Нуркенов, Д.С. Тлеухор  
 Научный руководитель – к.х.н., ассоциированный профессор, профессор  
 кафедры органической химии и полимеров Г.К. Мукушева

НАО «Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова»  
 100024, Казахстан, г.Караганда, ул. Университетская 28, mukusheva1977@list.ru

Синтетические трансформации природных соединений с середины минувшего века вошли в число ведущих направлений медицинской химии. В настоящее время по объему продаж лекарственных препараты, полученные на основе модификантов природных метаболитов, занимают лидирующее положение. Эта важная и многосекторная задача предполагает организацию производства новых оригинальных, конкурентоспособных на рынке отечественных лекарственных средств, разработка которых ведется на результатах фундаментальных научных исследований в области тонкого органического синтеза, химии природных соединений в медицине, технологии и др.

Нами при взаимодействии 4-(N-цитизинил)бензальдегида (1) с гидразидом изоникотиновой кислоты в этаноле синтезирован цитизинсодержащий гидразон изоникотиновой кислоты (2).

Строение соединения N-(4-(цитизино)бензилиден)изоникотино-гидразида (2) подтверждены ЯМР  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии, а также

данными двумерных спектров COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) и HMQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения (2) протоны H-13 и соседние с ним H-3 и H-11 диазациклического фрагмента цитизинового части молекулы проявились уширенными синглетами при 1,88 (2H), 2,55 (1H) и 3,20 (1H) м.д. соответственно.

Аксиальные протоны H-2ах и H-12ах резонировали дублетами при 2,92 и 2,99 м.д. соответственно с одинаковыми спин-спиновыми расщеплениями ( $^3J$  11,0 Гц). Оставшиеся диазациклические протоны проявились двухпротонными мультиплетами при 3,71 (H-4ах, 12еа) и 3,89–3,92 (H-2еа, 4еа). В более слабopольной части спектра присутствовали мультиплеты при 6,14–6,16 и 7,29–7,32 м.д., соответствующие цитизиновым протонам H-7, 9 и H-8 соответственно. Эквивалентные бензилиденные протоны H-15, 19 и H-16, 18 проявились в ароматической зоне спектра двухпротонными мультиплетом при 6,83–6,85 и дублетом при 7,48 м.д. с  $^3J$  7,3 Гц соответственно. Пиридиновые протоны H-27, 31 и H-28, 30 резонировали уширенными двухпро-

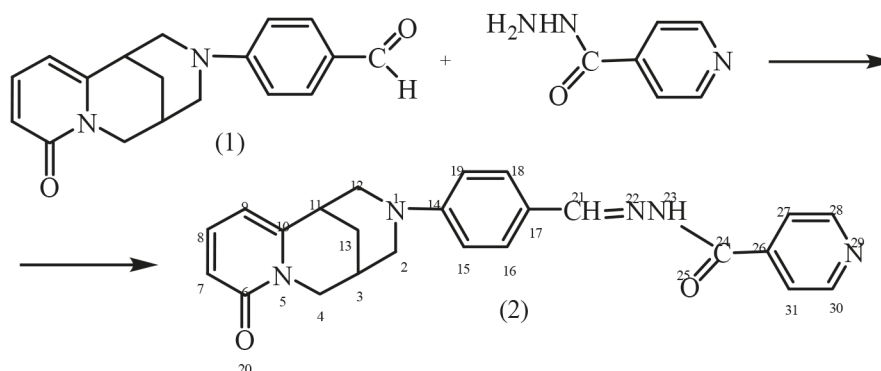


Схема 1.