НОВЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ ИМИДАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИЕ ИОДОНИЕВЫЕ СОЛИ -КРАТЧАЙШИЙ ПУТЬ К ПОЛИАННЕЛИРОВАННЫМ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ

Н.С. Антонкин, Ю.А. Власенко, П.С. Постников Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nsa14@tpu.com

Иодониевые соли распространены в органическом синтезе в реакциях арилирования и металл-катализируемых реакциях кросс-сочетания [1]. Особое место среди иодониевых солей занимают циклические иодониевые соли 1, зарекомендовавшие себя в качестве превосходный синтонов для получения различных бензаннелированных гетероциклических соединений [2] (Схема 1), которые находят применение в фармакологии и органической электронике [3-5].

Однако, гетероциклические иодониевые соли, как и их превращения в конденсированные гетероциклические системы, в малой степени описаны в литературе [6-8], а имидазол-содержащие циклические соли и вовсе неизвестны. Опубликованный группой А. Шафира в 2016 году синтетический метод для получения 1-арил-5-иодоимидазолов 2 (схема 2) [9] позволяет синтезировать подходящие субстраты для последующего превращения их в циклические имидазол-содержащие иодониевые соли.

В данной работе нами разработан экспериментальный подход для получения имидазол-содержащих циклических иодониевых солей 3 с

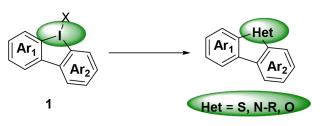
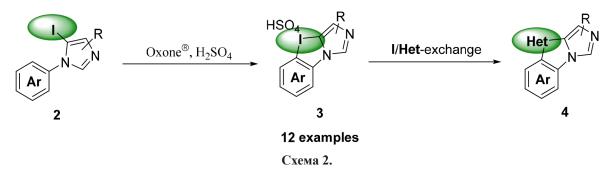


Схема 1.

использованием дешевой и доступной системы Охопе/Н₂SO₄ [10] и их последующее превращение в полианнелированные гетероциклические соединения 4 (схема 2), которые являются крупными фрагментами биологически активных молекул [11].

Таким образом, нами разработана синтетическая процедура для получения новых циклических иодониевых солей, содержащих имидазольный фрагмент, а также показана реакционная способность данных соединений в реакциях гетероциклизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 17-73-20066.



Список литературы

- 1. A. Yoshimura and V. V. Zhdankin, Chem. Rev., 2016. – 116. – 3328 – 3435.
- 2. N. Chatterjee and A. Goswami, European J. Org. Chem., 2017.- (21).- 3023-3032.
- 3. M. Chauhan and R. Kumar, Med. Chem. Res., 2015. - 24. - 2259 - 2282.
- 4. A. Kamal, M.A.H. Syed and S. M. Mohammed, Expert Opin. Ther. Pat., 2015. - 25. - 335-349.
- 5. S. Dey, Small, 2019.—15.—1–38.
- 6. J. Letessier and H. Detert, Synthesis, 2012.-44. - 290 - 296.
- 7. D. Zhu et al., Org. Lett., 2018.- 20.- 4815-4818.

- 8. D. Zhu et al., RSC Adv., 2019.— 9.— 33170— 10. M.S. Yusubov et al., J. Org. Chem., 2015.— 80.— 33179.
- *55.*–*7152*–*7156*.
- *5783*–*5788*.
- 9. A. Shafir et al., Angew. Chemie-Int. Ed., 2016.— 11. A. Banerjee et al., Bioorganic Med. Chem. Lett., *2013.* – *23.* – *6747* – *6754*.

СИНТЕЗ ДИАРИЛИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ

А.О. Артемова¹, Д.М. Носков², А.Е. Тулупов¹, Е.В. Подрезова¹ Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

²Национальный исследовательский Томский государственный университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, noskov_dm@mail.ru

Соединения поливалентного иода (СПИ) известны более ста лет и занимают важное место среди реагентов органического синтеза. В настоящее время они используются в качестве мягких, селективных реагентов для функционализации органических молекул [1]. Также СПИ смогли вытеснить из обращения многие токсичные реагенты на основе переходных металлов [2]. Особое место среди разнообразных СПИ занимают диарилиодониевые соли (ДАИС) [3].

Ранее на базе Института органической химии им. Зелинского группой А.О. Терентьева был разработан способ получения органических пероксидов с использованием дешёвого и нетоксичного малонового эфира, представленный на схеме 1 [4].

На первой этапе нашей работы, перед нами стояла задача получить и выделить окислительный реагент в чистом виде, что было осуществлено согласно схеме 2.

В ходе работы мы варьировали следующими параметрами: растворителем, соотношением реагентов, временем, температурой. За все время нам удалось выделить реагент только один раз и измерить его температуру плавления. Все остальные попытки воспроизвести и выделить не увенчались успехом.

Тогда мы решили провести серию ЯМР-ных ампульных экспериментов на базе института

EtO OEt
$$\frac{(CH_2Br)_2, NaOH}{\text{via formation of 3}}$$
 HO OH

$$\frac{(CH_2Br)_2}{\text{Via formation of 3}}$$

$$\frac{(CH_2Br)_2}{\text{K}_2CO_3}$$

$$\frac{(CH_2Br)_2}{\text{K}_2CO_3}$$

$$\frac{H_2O_2 \cdot CO(NH_2)_2}{\text{MeSO}_3H}$$

$$\frac{O}{O}$$

$$\frac{O}{O}$$

$$\frac{H_2O_2 \cdot CO(NH_2)_2}{\text{MeSO}_3H}$$

Схема 1. Общая схема синтеза циклопропилмалоноилпероксида

$$0 \xrightarrow{O-O} 0 + CH_3 \longrightarrow 0 \xrightarrow{O} 0 \longrightarrow CH_3$$

Схема 2. Синтез 6- (п-толил) -3-Иода-5,7-диоксаспиро-2,5-октан-4,8-диона