

наличие в области 32–34,5 м.д. триплетного сигнала метиленового углерода C-9.

Оказалось, что комплекс 3-(3-метоксипропил)-7-(3-имидазоло-пропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана с  $\beta$ -циклодекстрином вызывает

более продолжительную глубокую инфльтрационную анестезию, чем применяемые анестетики лидокаин и тримекаин.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК, грант AP05131486.

### Список литературы

1. Vatsadze S.Z., Tyurin V.S., Zatsman A.I., Manaenkova M.A., Semashko V.S., Krut'ko, D.P., Zyk N.V., Churakov A.V. // *Rus. J. Org. Chem.*, 2006. – V.42. – №8. – P.1225–1233.
2. Spieler J., Huttenloch O., Waldmann H. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2000. – P.391.
3. Chen C.L., Sangiah S., Roder J.D., Chen H., Berlin K.D., Garrison G.L., Scherlag B.J. // *Arzneim. Forsch. Drug Res.*, 1995. – V.45. – P.670.
4. Haberberger M., Someya C.I., Company A., Irran E., Enthaler S. // *Catalysis Lett.*, 2012. – 142. – P.557.
5. Comba P., Lee Y.M., Namb W., Waleska A. // *Chem. Commun.*, 2014. – 50. – P.412.
6. DeVita D. et al. // *Eur. J. Med. Chem.*, 2012. – 49. – P.334–342.

## КАТИОН АМИНОДИАЗОНИЯ – АКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОФИЛ В РЕАКЦИЯХ ПРЯМОГО АМИНИРОВАНИЯ АРЕНОВ

А.К. Лавриненко, К.С. Станкевич

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Д. Филимонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lav.asy@mail.ru

Прямое аминирование ароматических субстратов является крайне важной реакцией, позволяющей получать ароматические амины в одну стадию. Применение азотистоводородной кислоты ( $\text{HN}_3$ ) в качестве источника азота показало свою эффективность в реакциях прямого аминирования бензолов с различными заместителями и фенилпиридинов [1, 2]. Однако, в отличие от большинства других реакций электрофильного ароматического замещения, механизм реакции прямого аминирования остается малоизученным. Целью данной работы является исследование возможных принципиальных маршрутов ароматического аминирования под действием азотистоводородной кислоты с использованием квантово-химических расчетов (DFT).

С применением метода DFT (B3LYP/aug-cc-pvdz) нами было показано, что прямое электрофильное ароматическое аминирование протекает согласно классическому механизму  $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$  с катионом аминодиазония  $\text{H}_2\text{N}_3^+$  в качестве электрофила (Схема 1) [3].

На примере реакции прямого аминирования бензола под действием  $\text{H}_2\text{N}_3^+$  были найдены структуры и энергии стационарных точек на поверхности потенциальной энергии реакции

(рис. 1). Согласно полученным данным, скорость реакции прямого аминирования аренов определяется образованием переходного состояния (ПС) между  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексам. Структурное сходство переходного состояния ПС1 и  $\pi$ -комплекса, позволяет определить, что прямое ароматическое аминирование имеет раннее переходное состояние.

Для более глубокого понимания реакционной способности и селективности электрофила  $\text{H}_2\text{N}_3^+$  в реакциях ароматического замещения была рассмотрена корреляция Гаммета. Значение параметра чувствительности реакции к смене заместителя  $\rho$ , предсказанное с использованием энергии образования переходного состояния

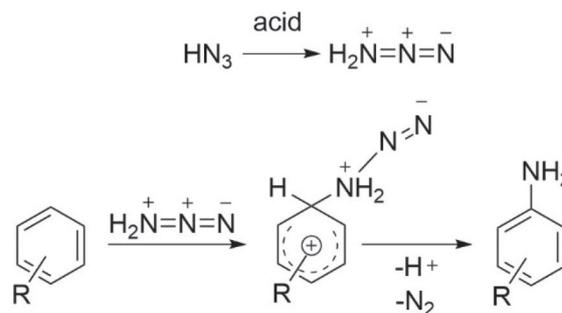


Схема 1. Механизм реакции прямого электрофильного аминирования под действием  $\text{HN}_3$

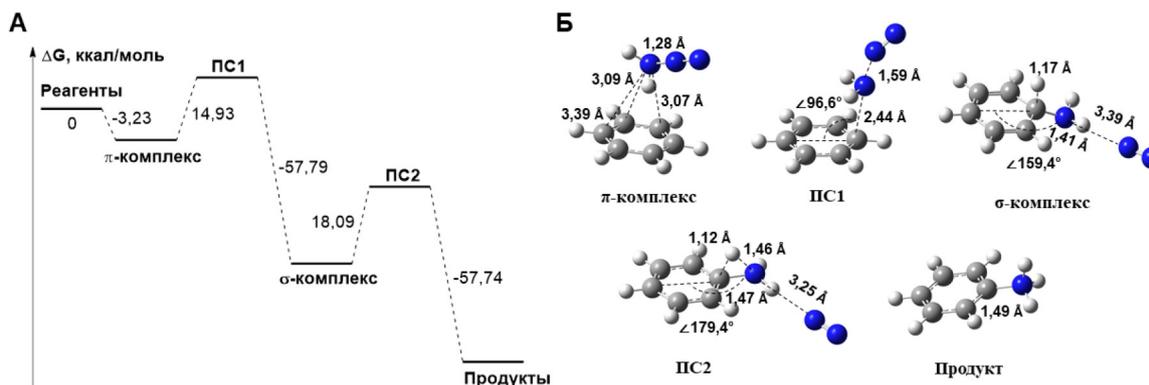


Рис. 1. Энергии (А) и структуры (Б) стационарных точек на поверхности потенциальной энергии реакции прямого аминирования бензола под действием  $H_2N_3^+$

ПС1, составило  $-4,9$ . Положение переходного состояния на координате реакции, структурное сходство, а также предсказанное значение  $\rho$ , свидетельствуют о высокой активности электро-

фила  $H_2N_3^+$  в реакциях ароматического замещения и низкой селективности реакции [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-01097.

### Список литературы

1. Prakash G.K.S., Gurung L., Marinez E.R., Mathew T., Olah G.A. // *Tetrahedron Letters*, 2016.– V.57.– №3.– P.288–291.
2. Peng J., Chen M., Xie Z., Luo S., Zhu Q. // *Organic Chemistry Frontiers*, 2014.– V.1.– №7.– P.777–781.
3. Stankevich K.S., Bondarev A.A., Lavrinenko A.K., Filimonov V.D. // *ChemistrySelect*, 2019.– V.4.– №10.– P.2933–2940.
4. Керн Ф., Сандберг Р. *Углубленный курс органической химии. Книга первая. Структуры и механизмы.*– М.: Химия, 1981.– 520 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И ПРОГНОЗ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ АЦЕТОН–ВОДА–МЕТИЛИЗОБУТЕНКЕТОН–ДИИЗОБУТИЛКЕТОН

М.А. Маевский, Д.Б. Плетнев

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.В. Фролкова

Московский технологический университет

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова  
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, markhirurg@list.ru

Метилизобутилкетон (МИБК) является важным растворителем для многих химических производств. Смесь ацетон–вода–МИБК–диизобутилкетон (ДИБК) входит в состав промышленной системы, образующейся в производстве метилизобутилкетона [1]. В рамках настоящей работы рассматривается разделение данной смеси в схеме, основанной на сочетании ректификации и расслаивания. В качестве метода исследования используется математическое моделирование с использованием программного комплекса AspenPlus V.10.0. (на основе уравнения NRTL). Относительные ошибки описания фазового равновесия не превалили 5%.

В таблице 1 представлены экспериментальные и расчетные азеотропные характеристики четырехкомпонентной системы ацетон–вода–МИБК–ДИБК. Система характеризуется наличием двух бинарных азеотропов седловидного типа, которые образуют сепаратрическую поверхность, делящую концентрационный симплекс на 2 области дистилляции.

В системе присутствуют вещества с ограниченной взаимной растворимостью: В–МИБК и В–ДИБК, что делает возможным разделение смеси в схеме, основанной на сочетании ректификации и расслаивания (рисунок). Исходный состав взят в соответствии с составом смеси, образующейся в производстве метилизобутилкетона