

тил-4-нитрозо-1Н-пиразол (**1d**): Выход – 0,12 г (35%).

Для доказательства строения всех впервые полученных соединений использовали ЯМР  $^1\text{H}$ , электронную спектроскопию и масс-спектрометрию. Во всех ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах присутствуют сигналы алифатических протонов метильных групп кольца в области  $\delta$  2,25–2,98 м.д. в виде уширенных синглетов, триплет метиленовых групп, связанных с азотом кольца, в области

$\delta$  4,0–4,2 м.д. Имеется триплет концевых метильных групп алкильных фрагментов в области  $\delta$  1,0–1,1 м.д. В электронных спектрах синтезированных соединений присутствовали полосы поглощения в области длин волн 640–660 нм, характерные для  $n\text{-}\pi^*$  перехода нитрозогруппы. Во всех спектрах для всех соединений **1a–d** имелись молекулярные ионы  $[\text{M}/\text{Z}]$ ,  $[\text{M}/\text{Z}+1]$  и  $[\text{M}/\text{Z}+2]$ , соответствующие рассчитанным.

### Список литературы

1. Alka C., Sharma P.K., Niranjana K. Pyrazole: a Versatile Moiety // *International Journal of ChemTech Research*, 2011. – №3(1). – P.11.
2. Orth R.E. Biologically Active Pyrazoles // *J. Pharm. Sci.*, 1968. – №57. – P.537.

## ПРИМЕНЕНИЕ $\text{SuFEx}$ РЕАКЦИЙ В МОДИФИКАЦИИ ОКСИМОВ

Л.Е. Садвакасова, Н.В. Даниленко

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.И. Хлебников

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

Понятие клик-химии было предложено в качестве концептуальной основы для селективной функционализации и молекулярной сборки. В частности, с помощью клик-реакций можно формировать синтетически важные связи углерод-гетероатом [1]. Такие реакции характеризуются необычным сочетанием сильных термодинамических движущих сил и последовательных, хорошо контролируемых путей процесса. В тандеме эти две особенности позволяют широко использовать различные вариации субстратов. Субстратами и реагентами в  $\text{SuFEx}$  реакциях являются спирты, фенолы, амины, сульфонило-

ториды,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , а продуктами – эфиры и амиды сульфокислот. Однако было отмечено, что при использовании альдоксимов с газообразным  $\text{SO}_2\text{F}_2$  продуктами реакции являются не соответствующие эфиры сульфокислот, а нитрилы [2]. При этом исследование механизма реакции показало, что нитрил образуется при элиминировании ключевого интермедиата – сульфонового эфира (Схема1).

С другой стороны, при проведении реакции с кетоксимами с газом  $\text{SO}_2\text{F}_2$  происходит элиминирование фторсульфонового эфира и перегруппировка Бекмана (Схема2) [3].

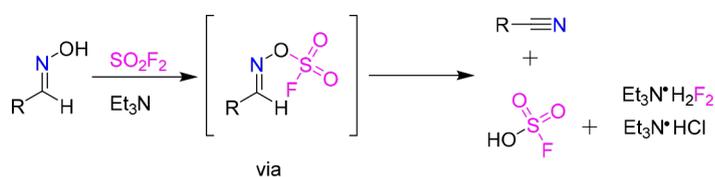


Схема 1. Предполагаемый механизм  $\text{SO}_2\text{F}_2$ -инициируемого синтеза нитрила

Целью нашей работы было получение сульфоных эфиров оксимов и исследование их стабильности, а также изучение термодинамики реакции методом DFT.

На первом этапе работы нами выполнено исследование термодинамики  $\text{SuFEx}$  реакций с оксимами методом

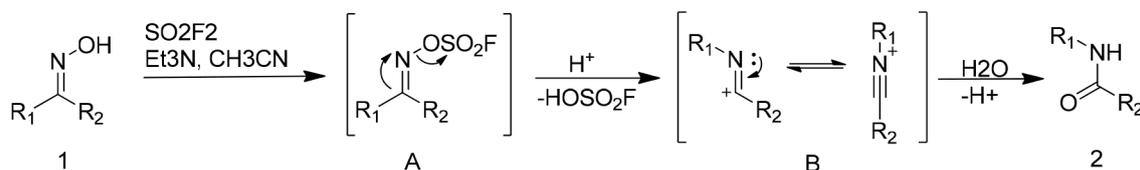


Схема 2. Предполагаемый механизм  $\text{SO}_2\text{F}_2$ -инициируемой перегруппировки Бекмана

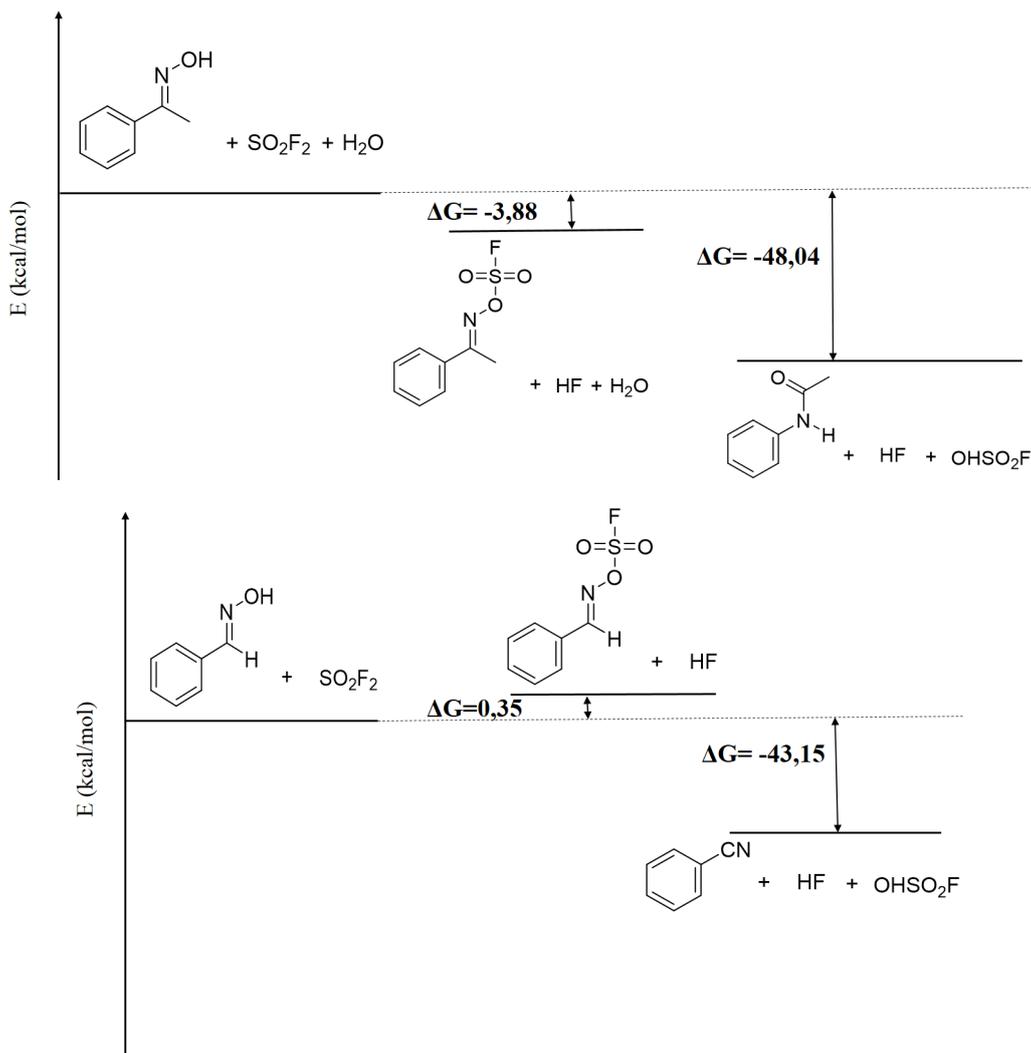


Рис. 1. Сравнение значений энергий Гиббса для промежуточных соединений и продуктов реакций

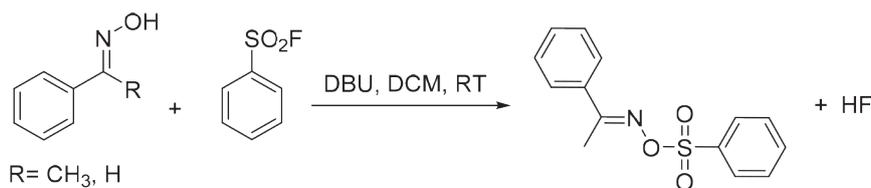


Схема 3. Получение сульфонилвых эфиров оксимов

DFT. В качестве модельных субстратов были выбраны ацетофенон и бензальдегид. Расчеты проводились с использованием функционала M06-2X и комбинированного базиса, когда для атомов серы применялся расширенный базисный набор 6-311++G(3df), а для остальных атомов – 6-311++G(2d,2p).

Как и ожидалось, продукты реакции при элиминировании сульфонилового эфира и последующей перегруппировке являются термодинамически более стабильными, чем при образова-

нии соответствующего сульфонилового эфира (рисунок 1).

Далее нами была экспериментально исследована возможность протекания SuFEx реакции с данными оксимами и бензилсульфонил фторидом в качестве реагентов (Схема 3).

В ходе реакции также наблюдались побочные продукты, предположительно образовавшиеся в результате протекания перегруппировки Бекмана и перегруппировки с образованием нитрила. Детали механизма данной реакции будут нами исследованы в дальнейшем.

## Список литературы

1. Dong J.; Krasnova L.; Finn M.G.; Sharpless K.B. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014.– 53.– P.9430–9448.
2. Gurjar J.; Bater J.; Fokin V.V. // *Chem. Eur. J.*, 2019.– 8.– P.1906–1909.
3. Zhang G.; Zhao Y.; Xuan L.; Ding C. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2019.– P.4911–4915.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ КАМФОРСУЛЬФОКИСЛОТЫ

А.Н. Санжиев

Научный руководитель – д.х.н. Е.А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ans14@tpu.ru

Пиридилтозилаты и пиридилтрифлаты являются ценными полупродуктами органического синтеза [1]. Согласно проведенному литературному обзору, была найдена всего одна публикация, что подтверждает, что данные соединения ранее не изучены и изучение их химических свойств очень важно для органического синтеза [2]. При этом сама камфорсульфокислота является медицинским препаратом для лечения

острой сердечно-легочной недостаточности, кардиогенного и анафилактического шока; ее арильные эфиры широко используются в стереохимии для расщепления рацемических смесей [2, 3]. Недавно нами разработан общий метод введения сульфонатных групп в пиридиновое кольцо через диазотирование-дезаминирование аминопиридинов [4–6].

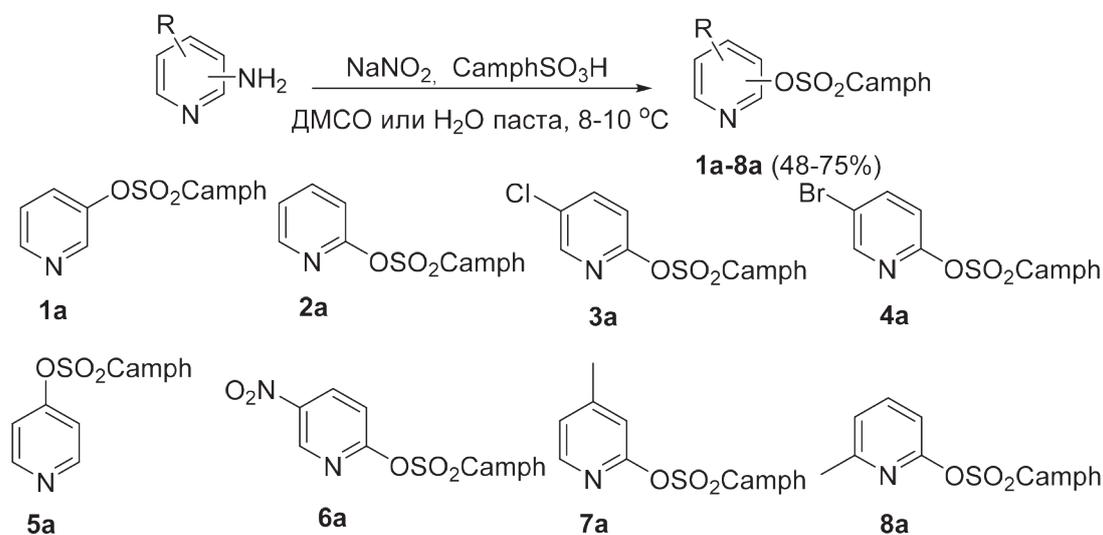


Схема 1.

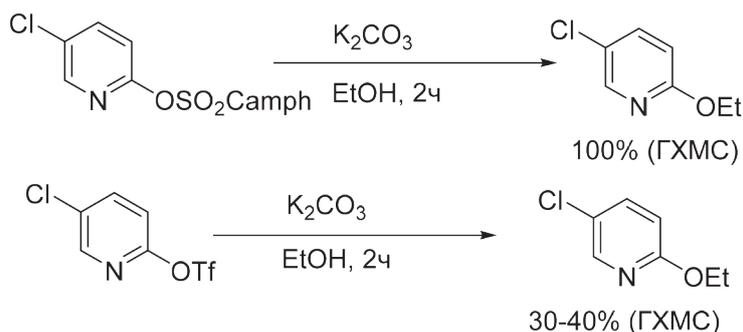


Схема 3.