

## ПОИСК УНИВЕРСАЛЬНОГО РЕГИОСЕЛЕКТИВНОГО МЕТОДА ИОДИРОВАНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ БИТИОФЕНОВ

М.К. Шуриков

Научный руководитель – аспирант И.А. Миронова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tks10@tpu.ru

В отличие от схожих по химическим свойствам производных тяжелых металлов, производные поливалентного иода обладают большей универсальностью использования, в значительной степени меньшей токсичностью по отношению к окружающей среде и выделяются своей высокой реакционной способностью в мягких условиях протекания синтеза [1–3]. Перспективность дизайна, исследования и поиск новых применений данных соединений в органической химии неоспорима. Одним из актуальных направлений использования соединений поливалентного иода (СПИ) – синтез аннелированных гетероциклических систем, целесообразность получения которых показана в работах, посвященных их медицинскому применению [4–8], а также применению их в отрасли материалов [9–10].

Мы предлагаем синтезировать ранее неизвестные СПИ на основе гетероциклических систем, которые в дальнейшем будут также применяться в их функционализации, в т.ч. в реакциях гетероциклизации (схема 1). В то же время непростой задачей является селективное введение атома иода в подобные гетероциклические системы. Основная проблема иодирования гетероциклических соединений заключается в их высокой химической активности, в связи с чем классическое электрофильное иодирование

с использованием окислителей различной силы вкуче с кислотами сопряжено с риском окисления атома серы в тиофенах, и, как следствие, потерей ароматичности. Так, целью данной работы является поиск универсального региоселективного метода иодирования гетероциклических систем на примере 2,2'- и 3,3'-битиофенов.

Использование N-иодсукцинимид в качестве мягкого иодирующего агента, в реакциях с тиофенами, замещенными тиофенами и аренами исследовано в работах [11, 12], где при невысоких температурах, используя кислоты (PTSA, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AcOH) в качестве добавок и спирты (HFIP, EtOH) в качестве растворителей, были получены моно- и диодпроизводные тиофенов с высокой региоселективностью и хорошими выходами.

Так, для иодирования 2,2'- и 3,3'-битиофенов мы использовали N-иодсукцинимид в среде гексафтороизопропанола (схема 2). Такой способ иодирования позволял нам получать целевые продукты с хорошими выходами.

Нами была показана эффективность и региоселективность данного метода иодирования на примере 2,2'-битиофенов, а также 3,3'-битиофенов. Все полученные продукты охарактеризованы современными физико-химическими методами исследования и являются новыми соединениями.

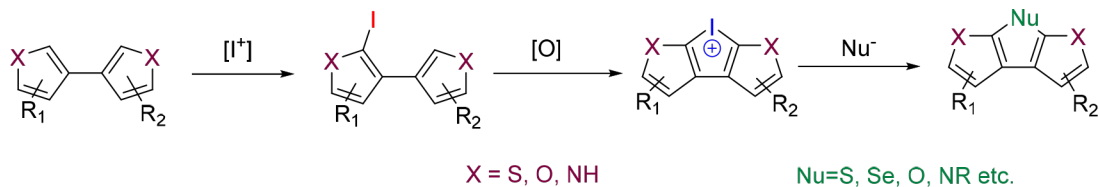


Схема 1. Синтез аннелированных гетероциклических систем с использованием СПИ

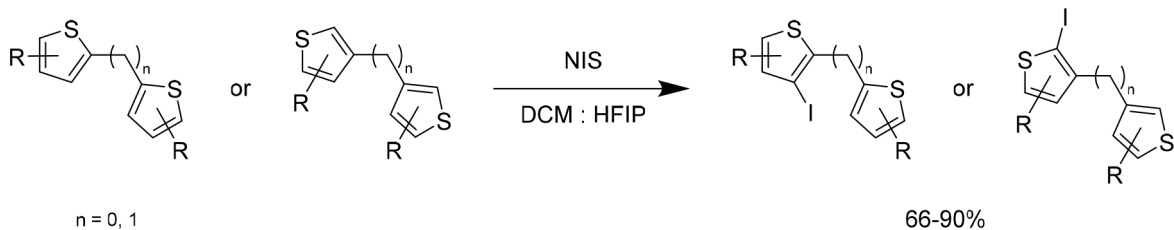


Схема 2. Общая схема иодирования битиофенов

## Список литературы

1. Yoshimura A. et al. // *Chem. Rev.*, 2016.– 116(5).– 3328.
2. Yusubov M.S. et al. // *REFFIT*, 2015.– 1.– 49.
3. Yoshimura A. et al. // *Chem. Eur. J.*, 2018.– 24(57).– 15156.
4. Lin Y. et al. // *Phytochemistry*, 2013.– 95.– 242.
5. Yang L. et al. // *Bioorgan. Med. Chem.*, 2006.– 14.
6. Wang Y. et al. // *Cancer Sci.*, 2012.– 103.– 107.
7. Wei L. et al. // *J. Med. Chem.*, 2007.– 50.– 3674.
8. Kumar A. et al. // *J. Mol. Model*, 2007.– 13.– 99.
9. Takimiya K. et al. // *Acc. Chem. Res.*, 2014.– 47.– 1493.
10. Mishra A. et al. // *Chem. Rev.*, 2009.– 109.– 1141.
11. Grolleau J. et al. // *Synthesis*, 2015.– 47.– 3901.
12. Tang R.-J. et al. // *J. Org. Chem.*, 2018.– 83.– 930.

## РЕАКЦИЯ УЛЬМАНА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ 4,7-БИСАЗОЛИЛ ПРОИЗВОДНЫХ 2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКОГЕНДИАЗОЛОВ

А.В. Якуненков<sup>1,2</sup>, А.С. Потапов<sup>2</sup>  
 Научный руководитель – к.х.н., доцент А.С. Кузнецова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, dedesterlocke@gmail.com

Флуоресцирующие производные 2,1,3-бензохалькогендиазолов используются в качестве меток биообъектов и сенсоров для определения катионов металлов [1, 2]. Другой областью применения таких соединений является химия металл-органических каркасов (МОК) [3]. МОК, построенные на основе замещенных 2,1,3-бензохалькогендиазолов, являются потенциальными сенсорами для молекул-гостей с флуоресцентным откликом.

Целью данной работы является получение 4,7-бисазолил производных 2,1,3-бензохалькогендиазолов в условиях реакции Ульмана.

Медь-катализируемое кросс-сочетание 4,7-дибром-2,1,3-бензохалькогендиазолов **1,2** с различными азолами в присутствии N,N'-диметилендиамина приводит к образованию ожидаемых продуктов **3,4** (Схема 1). Стоит отметить, что использование в качестве лиганда

уротропина не приводит к удовлетворительным результатам.

В тоже время 1,2,4-триазол-1-ил замещенные 2,1,3-бензохалькогендиазолы (**5–7**) были получены в условиях основного катализа, а

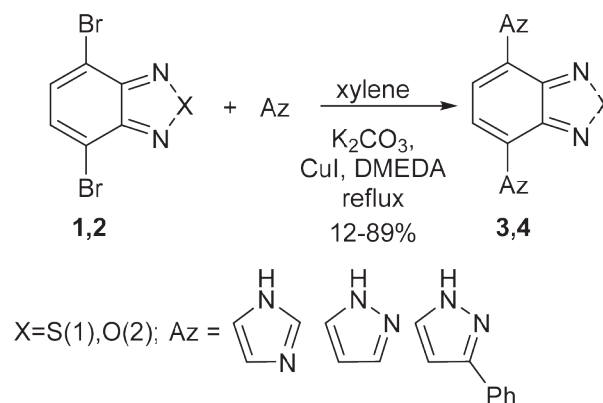


Схема 1. Получение 4,7-бисазолил-2,1,3-бензоти-(а)диазолов в условиях медного катализа

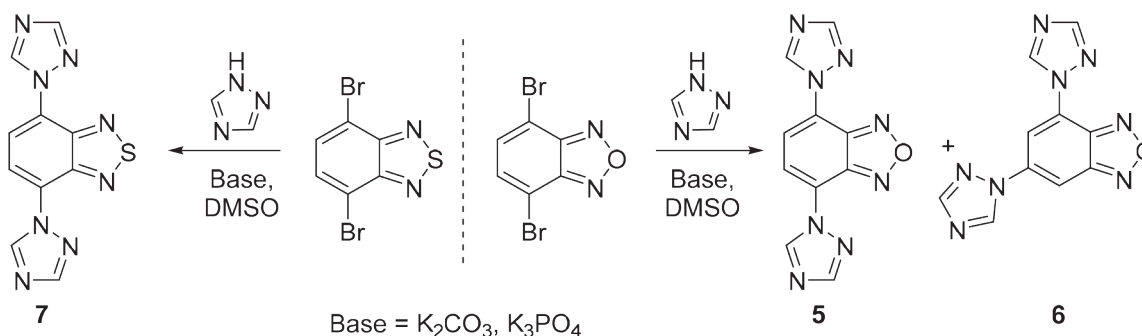


Схема 3. Реакция 4,7-дибром-2,1,3-бензохалькогендиазолов с 1,2,4-триазолом