

## ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ N-АРИЛ ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ ПИРИДИНИЯ

DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.68.441

Соколов Александр Андреевич

к.х.н., стар.преподаватель,

Бегунов Роман Сергеевич

к.х.н., доцент,

Сакулина Валерия Олеговна

аспирант,

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, г. Ярославль

## АННОТАЦИЯ

Изучена реакция нитрования 4-хлор-3-нитробензойной кислоты. Отработаны методики получения 4-хлор-3,5-динитробензойной кислоты и её сложного эфира. На основе этих *орто*-галогеннитроаренов получены новые соли N-арилпиридиния и исследованы их спектральные характеристики.

## ABSTRACT

The nitration reaction of 4-chloro-3-nitrobenzoic acid was studied. Methods for synthesis of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid and its ester have been developed. From these *ortho*-halogennitroarenes, new N-arylpyridinium salts were obtained and their spectral characteristics were investigated.

**Ключевые слова:** соли пиридиния, кватернизация, химический синтез.

**Keywords:** pyridinium salts, quaternization, chemical synthesis.

## Введение

Соли пиридиния привлекают интерес химиков-исследователей из-за своей крайне высокой реакционной способности в процессах нуклеофильного присоединения и замещения [1-2]. Помимо этого, N-арил замещенные соли пиридиния отличаются необычными оптическими свойствами [3-4], а также наличием высокой биологической активности [5-6].

В настоящее время существует несколько подходов к получению подобных структур, такие как синтез целевых веществ из солей пиридия, многокомпонентные синтезы или синтезы из N-арил пиридинов. Однако данные методы требуют

использования дорогостоящих субстратов и круг получаемых веществ структурно ограничен.

В связи с этим, было проведено исследование, направленное на получение новых N-арил замещенных солей пиридиния, содержащих сразу несколько функциональных групп (нитрогруппы, карбоксильная или сложноэфирная группа).

## Результаты и их обсуждение

В качестве субстратов использовали пиридин и 4-хлор-3,5-динитробензойную кислоту или её сложный эфир. Получение вышеперечисленных *орто*-галогеннитроаренов осуществляли из 4-хлор-3-нитробензойной кислоты (**1**). Для этого было проведено исследование реакции её нитрования (схема 1).

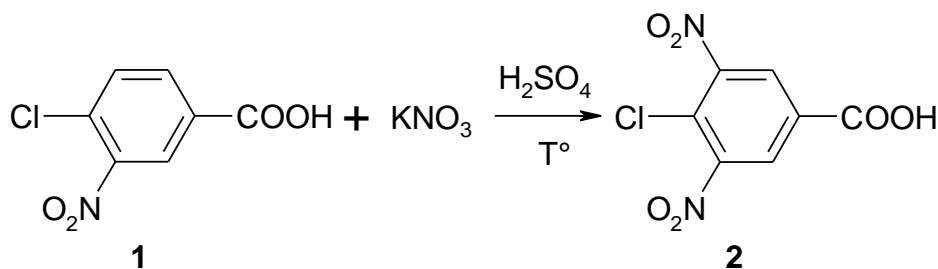


Схема 1

Нитрование осуществляли в среде концентрированной серной кислоты с использованием в качестве нитрующего агента безводного нитрата калия. После синтеза реакционную массу выливали в лёд и выпавший осадок отфильтровывали под вакуумом. Проведение нитрования в течение 5 часов при 100 °С привело к целевому соединению **2** в виде жёлтого порошка (температура плавления 128-132 °С) с выходом 53%. Для увеличения выхода было

проведено варьирование температуры и времени реакции. Результаты представлены в таблице 1.

Было сделано заключение, что наибольший выход **2** обеспечивает нитрование в течение 9 часов при температуре 140 °С.

Далее из 4-хлор-3,5-динитробензойной кислоты с помощью пентахлорида фосфора в толуоле был получен соответствующий хлорангидрид, который выливали в этиловый спирт при комнатной температуре (схема 2).

Таблица 1

**Конверсия 4-хлор-3-нитробензойной кислоты (1) при нитровании нитратом калия  
в серной кислоте**

№	Температура, °С	Время, ч	Выход, %
1	100	5	53
2	120	5	54
3	100	9	56
4	130	9	59
5	140	9	65
6	160	9	69
7	180	9	40

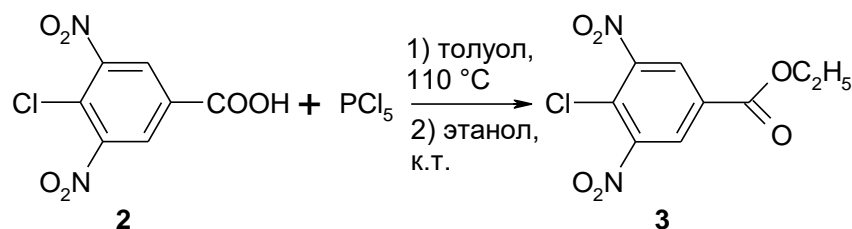


Схема 2

В результате из раствора был выделен сложный эфир **3** (температура плавления 81-83 °С) с выходом 83%.

Полученные *орто*-галогеннитроарены **2** и **3** были использованы для реакции кватернизации пиридина в растворе ацетона. Реакцию вели при комнатной температуре в течение 3 часов (схема 3).

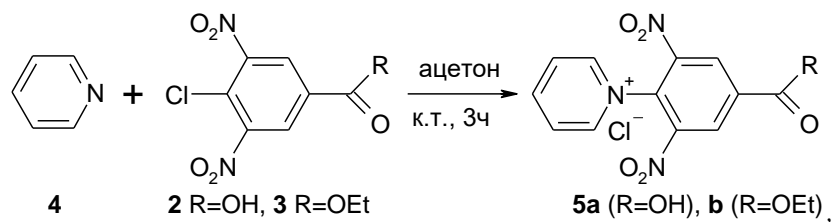
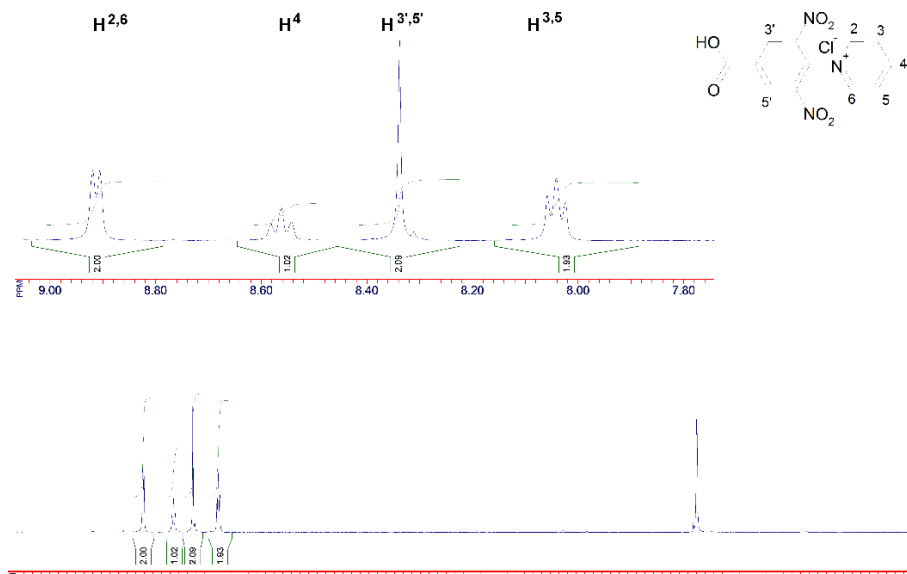


Схема 3

Целевые N-арил замещенные соли пиридиния **5a** и **5b** сами выпадали в осадок в ходе синтеза в виде жёлтого порошка и были выделены простым фильтрованием под вакуумом с выходами 84 и 87%

соответственно. Температура плавления **5a** была 160-164 °С, **5b** – 115-120 °С.

Строение полученных веществ было установлено с помощью масс-спектрометрии и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии (рис. 1 и 2).

Рисунок 1. <sup>1</sup>H ЯМР спектр хлорида N-(4-карбокси-2,6-динитрофенил)пиридиния

(Bruker DRX500, 500 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 303 K)

В ЯМР спектре соединения **5a** сигналы от 7 ароматических протонов в виде четырех мультиплетов. В самом слабом поле при 8.89 м.д. находится дублет от протонов, связанных с α-углеродными атомами пиридинового кольца. Далее в виде триплета при 8.52 м.д. выходит сигнал от Н-4 фрагмента пиридина. Чуть в более сильном поле

выходит синглет от двух протонов бензольного кольца, дезэкранированных двумя орто-расположенными нитрогруппами. В области наиболее низких частот на спектре присутствует триплет от двух протонов (хим. сдвиг 8.02 м.д.), связанных с β-углеродными атомами пиридина.

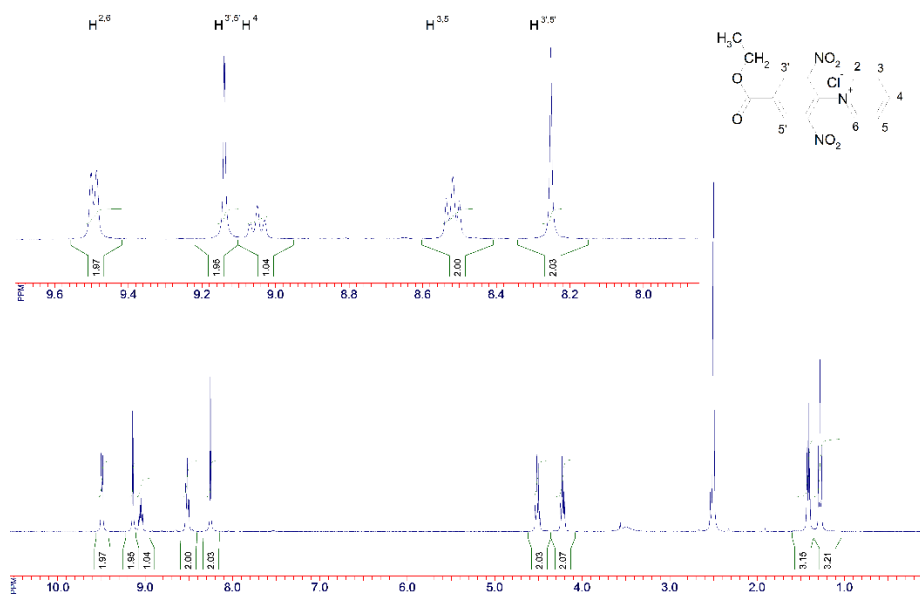


Рисунок 2. <sup>1</sup>H ЯМР спектр хлорида N-(4-этоксикарбонил-2,6-динитрофенил) пиридиния (Bruker DRX500, 500 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 303 K)

В сравнении со спектром **5a**, на ЯМР спектре соли **5b** в сильном поле появляются сигналы от сложноэфирной группы в виде триплета и квартета с  $J = 7.1$  Гц от протонов метильной и метиленовой группы соответственно. Интересным фактом является то, что каждый из этих сигналов, а также сигналы протонов бензольного кольца на спектре выходят в виде пары близкорасположенных пиков, что свидетельствует о существовании соли **5b** в виде двух конформеров, образующихся при вращении пиридинового фрагмента относительно бензольного.

#### Заключение

В результате проведенных исследований получены новые азотсодержащие гетероциклы, которые могут быть использованы в дальнейшем для синтеза конденсированных трициклических систем, обладающих люминесцентными свойствами и/или биологической активностью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00003

#### Библиографический список

1. Sowmiah S., Esperanca J.M.S.S., Rebelo L.P.N., Afonso C.A.M. Pyridinium salts: from synthesis to reactivity and applications // *Org. Chem. Front.* 2018. 5. P. 453-493.
2. He F.-S., Ye S., Wu J. Recent Advances in Pyridinium Salts as Radical Reservoirs in Organic Synthesis // *ACS Catal.* 2019. 9. P. 8943-8960.
3. Blackburn O.A., Coe B.J., Hahn V., Helliwell M., Raftery J., Ta Y.T., Peter L.M., Wang H., Anta J.A., Guillen E. N-Aryl stilbazolium dyes as sensitizers for solar cells // *Dyes and Pigments.* 2011. 92. P. 766-777.
4. Aliaga C., Celis F., Lühr S., Onate R. TEMPO-Attached Pre-fluorescent Probes Based on Pyridinium Fluorophores // *J. Fluoresc.* 2015. 25. P. 979-983.
5. Robertson L., Hartley R.C. Synthesis of N-arylpyridinium salts bearing a nitron spin trap as potential mitochondria-targeted antioxidants // *Tetrahedron.* 2009. 65. P. 5284-5292.
6. Laurence C., Rivard M., Martens T., Morin C., Buisson D., Bourcier S., Sablier M., Oturan M.A. Anticipating the fate and impact of organic environmental contaminants: A new approach applied to the pharmaceutical furosemide // *Chemosphere.* 2014. 113. P. 193-199.