Эта часть работы выложена в ознакомительных целях. Если вы хотите получить работу полностью, то приобретите ее воспользовавшись формой заказа на странице с готовой работой:

<https://stuservis.ru/kurovaya-rabota/441649>

Тип работы: Курсовая работа

Предмет: Химия

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 3

1 Химия сиднонов 5

1.1 Способы синтеза 5

1.2 Функционализация сиднонов 7

1.3 Области применения 8

1.3.1 Сиднон-модифицированные кумарины 8

1.3.2 NO-донорная способность азасиднона 10

2 Химия сиднониминов 12

2.1 Способы синтеза 12

2.2 Функционализация сиднониминов 13

2.3 Области применения 15

2.3.1 NO-донорная способность фуроксансодержащих сиднониминов 15

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 16

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 18

2 Химия сиднониминов

2.1 Способы синтеза

Синтез иминов сиднона в общем случае основан на стадийном превращении функционализированных аминоацетонитрилов (рис.11).

В ходе нитрозирования аминоацетонитрила использованием источника катиона нитрозония $[NO]^+$ образуется нитрозопроизводное (наиболее распространенные условия нитрозирования производных аминоацетонитрилов включают в себя использование $tBuONO$ в средах неполярных растворителей или нитрита натрия в кислотных средах), существующие в равновесии с циклической формой сиднониминов, присутствующей в реакционной среде в качестве свободного основания. Ввиду наличия такого равновесия количественное выделение нестабильной циклической формы не представляется возможным, в то же время для подавляющего большинства соединений равновесие существенно смещено в сторону стабильного нитрозамина. В связи с этим, после полной конверсии исходного соединения в ходе нитрозирования в реакционную массу добавляют кислоты Брэнстеда для выделения соответствующих солей или электрофильные реагенты для получения ковалентных экзо-N6-функционализированных производных 1,2,3-оксадиазол-3-ий5-аминидов[4].

2.2 Функционализация сиднониминов

1) Метод ацилирования солей сиднониминов описывается в работе [3]. Схема метода показана на рис.12.

Реакция проходит в присутствии каталитических количеств 4-диметиламинопиридина с выходами целевых продуктов 30-88%.

2) Также примером функционализации экзоциклического атома азота N6 сиднониминового цикла является последовательное введение сначала карбонильной компоненты, а затем нуклеофила в ходе построения N6-ацилпроизводных сиднониминов[11].

Схема реакции представлена на рис. 13.

Рисунок 13 - Получение ацилпроизводных сиднониминов

(Nu = NHR₁R₂, R₁OH, R₁SH, NH₂NR₁R₂, (R₁)₂C=NOH)

3) Реакция присоединения к неенолизуемым карбонильным соединениям

В качестве неенолизуемых карбонильных соединений могут быть использованы формальдегид, ароматические и гетероароматические альдегиды, взаимодействие которых с C₄-литийпроизводными сиднонимина приводят к образованию вторичных спиртов[5].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жилин Е.С. Новые подходы к синтезу гетероциклических NO-доноров на основе фуроксанов и мезоионных соединений: дис. ... канд. хим. наук: 1.4.3 / Жилин Егор Сергеевич; ИОХ РАН ; науч. рук. Л.Л.Ферштат. - М., 2022. - 184 с.
2. Носова Э. В. Биологически активные вещества гетероциклической природы: учеб. пособие / Э.В. Носова; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т.— Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 144 с.
3. Cherepanov I. A. N6-tert-Butoxycarbonyl derivatives of sydnone imines: Preparation and synthetic use / I. A. Cherepanov, A. S. Samarskaya, I. A. Godovikov, K. A. Lyssenko, A. A. Pankratova, V. N. Kalinin // Tetrahedron Lett. - 2018. - V. 59. - P. 727-729.
4. Cherepanov I. A. Recent developments in the chemistry of sydnones and sydnone imines / I. A. Cherepanov, S. K. Moiseev // Adv. Heterocycl. Chem. - 2020. - V. 131. - P. 49-164.
5. Cherepanov I. A. 4-Lithiosydnone imines: Generation and stability. Plant growth regulating activity of 4-hydroxymethyl derivatives of sydnone imines / I. A. Cherepanov, E. V. Shevaldina, D. A. Lapshin, Y. Y. Spiridonov, V. C. Abubikerov, S. K. Moiseev // J. Organomet. Chem. - 2021. - V. 943. - P. 121841.
6. Dalinger I. V. Nitration of Azasydnones and Azasydnonimines: A Method for the Functionalization of Aryl Derivatives / I. V. Dalinger, O. V. Seruchkina, D. L. Lipilin, A. A. Anisimov, K. Y. Suponitsky, A. B. Sheremetev // ChemPlusChem. - 2019. - V. 84. - P. 802-809.
7. Dalinger I. V. Reactivity of Azasydnones: Unusual Diversity in Reactions of Chloro- and Nitrophenyl Derivatives with Nitrogen Nucleophiles / I. V. Dalinger, A. V. Kormanov, T. K. Shkineva, A. B. Sheremetev // Asian J. Org. Chem. - 2020. - V. 9. - P. 811-817.
8. Du S. Novel trifluoromethyl sydnone derivatives: Design, synthesis and fungicidal activity / Du S., Hu X., Shao X., Qian X. // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. - 2021. - №44. - p.128114.
9. Favre C. Fluorogenic Sydnone-Modified Coumarins Switched-On by Copper-Free Click Chemistry / C. Favre, F. Friscourt // Organic Letters. - 2018. - № 20 (14). - p.4213-4217.
10. Gettings M. L. Tetrazole Azasydnone (C₂N₇O₂H) And Its Salts: HighPerforming Zwitterionic Energetic Materials Containing A Unique Explosophore / M. L. Gettings, M. T. Thoenen, E. F. C. Byrd, J. J. Sabatini, M. Zeller, D. G. Piercey // Chem. Eur. J. - 2020. - V. 26. - P. 14530-14535.
11. Riomet, M. Access to N-Carbonyl Derivatives of Iminosydnones by Carbonylimidazolium Activation / M. Riomet, K. Porte, L. Madegard, P. Thuéry, D. Audisio, F. Taran // Org. Lett. - 2020. - V. 22. - P. 2403-2408.
12. Ryan Dol. A catalytic one-pot synthesis of sydnone heterocycles with mechanistic insights / Ryan Dol, Srini Vemulapalli, Oyin Azeez, Travis Dudding // Tetrahedron. - 2023. - Volume 148. - p.133704.

Эта часть работы выложена в ознакомительных целях. Если вы хотите получить работу полностью, то приобретите ее воспользовавшись формой заказа на странице с готовой работой:

<https://stuservis.ru/kurovaya-rabota/441649>