

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТИЛ ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАТА В КАЧЕСТВЕ АЛКИЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ ДИПИРАЗОЛИЯ

Л.В. Затонская, А.С. Потапов, И.А. Щепеткин, А.И. Хлебников

В работе представлен способ получения солей дипиразолия, в основе которого лежит реакция взаимодействия метил трифторметансульфоната (метил трифлата) с диодпроизводными пиразола – бис(4-иодпиразол-1-ил)алканами и бис(4-иод-3,5-диметилпиразол-1-ил)алканами с линкером от четырех до двенадцати метиленовых групп.

Ключевые слова: метил трифторметансульфонат, диодпроизводные пиразола, алкилирование, соли дипиразолия.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения пиразола – это вещества, которые могут обладать различными полезными свойствами. Они могут выступать в качестве агентов, обладающих противовоспалительными и антимикробными свойствами [1], проявлять антидепрессантную и противосудорожную активность [2]. Соединения пиразола способны образовывать с переходными металлами комплексные соединения, которые могут применяться в качестве катализаторов, обладающих высокой реакционной способностью и селективностью [3].

Именно поэтому производные пиразола, благодаря таким свойствам, а также своей универсальности – способности образовывать аналоги с различными фрагментами в них, влияя на электронное строение и соответственно на свойства полученных соединений – представляют большой интерес в различных областях химии.

В настоящее время активно ведутся исследования в области разработки способов получения солей производных пиразола, в первую очередь это связано с тем, что они способны образовывать N-гетероциклические карбены [4]. Ранее нами был предложен способ получения солей пиразолия, основанный на взаимодействии иодистого метила с диодпроизводными пиразола, в результате были получены новые соединения – солиидиды моно- и дипиразолия [5]. В данной работе представлен другой, немного позже разработанный нами, способ получения солей дипиразолия, в основе которого лежит реакция взаимодействия метил трифлата с диодпроизводными пиразола с линкером от четырех до двенадцати метиленовых групп.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Способ получения солей состоял из нескольких этапов. Первоначально нами были синтезированы бидентатные лиганды пиразола – бис(пиразол-1-ил)алканы и бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алканы. Затем в результате окислительного иодирования полученных бидентатных лигандов (функционализация четвертого положения пиразольных циклов атомами иода) системой иод-иодноватая кислота были получены диодпроизводные пиразола – бис(4-иодпиразол-1-ил)алканы и бис(4-иод-3,5-диметилпиразол-1-ил)алканы.

Способы получения бидентатных лигандов и диодпроизводных пиразола подробно описаны в ранее опубликованной нами статье [6]. Полученные диодпроизводные пиразола в дальнейшем были использованы нами для получения солей дипиразолия.

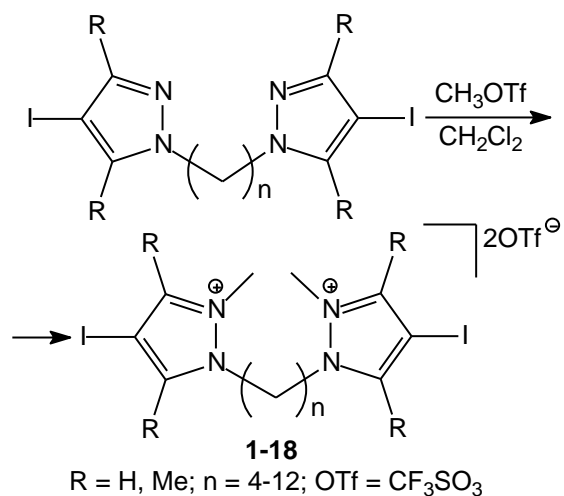


Схема 1

Способ получения солей основан на переводе дииодпроизводных пиразола в соли в результате алкилирования атома азота во втором положении пиразольных циклов метил трифлатом. В конечном итоге в среде дихлорметана при температуре 10 °С и при постоянном перемешивании в течение 2 часов нами были получены новые соединения – соли дипиразолия (**1-18**) (Схема 1).

Выходы продуктов и температуры плавления полученных соединений представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Выходы и температуры плавления солей дипиразолия

№ синтеза	R, n	Выход, %	Т. пл., °С
1	R=H, n=4	93	203–205
2	R=H, n=5	94	131–132
3	R=H, n=6	84	151–152
4	R=H, n=7	87	123–124
5	R=H, n=8	89	191–192
6	R=H, n=9	91	146–147
7	R=H, n=10	92	164–166
8	R=H, n=11	86	94–95
9	R=H, n=12	93	131–132
10	R=CH ₃ , n=4	83	212–214
11	R=CH ₃ , n=5	97	226–227
12	R=CH ₃ , n=6	94	251–252
13	R=CH ₃ , n=7	86	183–184
14	R=CH ₃ , n=8	99	193–195
15	R=CH ₃ , n=9	83	105–107
16	R=CH ₃ , n=10	92	142–143
17	R=CH ₃ , n=11	81	99–100
18	R=CH ₃ , n=12	78	125–127

Полученные соединения **2**, **6** и **9** были исследованы на биологическую активность, а именно было исследовано их влияние на цитотоксичность в клетках ТНР1. Результаты представлены в таблице 2

Из полученных данных видно, что соединение **2** не обладает биологической активностью, активность появляется у соединения **6**. Соединение **9** – самое активное, причем цитотоксичность при 20 часах инкубации небольшая, хотя при 60 часах инкубации она становится вполне чувствительной. Тем самым наблюдается некая зависимость между длиной линкера и активностью – чем

длиннее линкер, тем цитотоксичность соединения выше.

Таблица 2 – Активность солей дипиразолия (**2**, **6** и **9**) в клетках ТНР1 (инкубация с веществами – 20 и 60 часов в культуре клеток)

Структурная формула соединения	IC ₅₀ , мкмоль/л инкубация	
	20 ч	60 ч
		0
	(30)	(93.8)
	31.8	16.9

IC₅₀ – величина концентрации, изменяющая специфическое связывание лиганда с рецептором на 50 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на приборе Bruker AV-300 (рабочая частота 300 МГц для протонов, 75 МГц для ядер ¹³C).

Регистрацию ИК-спектров проводили на спектрофотометре Nicolet 5700 (в диапазоне 400–4000 см⁻¹) в таблетках с KBr.

Элементный состав определяли на анализаторе CHNS Flash2000.

4,4'-дииод-2,2'-диметил-1,1'-(1,4-бутан)дипиразолия бистрифлат (1). К 0,442 г (1 ммоль) дииодпроизводного, растворенного в 5 мл безводного CH₂Cl₂, прибавляли по каплям 0,328 г (0,22 мл, 2 ммоль) метил трифлата. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов при температуре 10 °С. Выпавший осадок отфильтровывали, высушивали и взвешивали. Получили 0,716 г (93 %) бесцветного твердого вещества, перекристаллизовали из диметилформамида, т. пл. 203–205 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 1538, 1468 (ν_{Pz}), 1274 (βCH), 1031 (дышащие колебания Pz), 1256 (C–F), 1163 (S=O), 638 (C–S). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ, м. д.: 1,87 ш (4H, β-

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТИЛ ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАТА В КАЧЕСТВЕ АЛКИЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ ДИПИРАЗОЛИЯ

CH₂); 4,10 с (6H, N-CH₃); 4,46 т (4H, α-CH₂); 8,70 с (4H, C³,C⁵-Pz). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆): δ, м. д.: 23,2 (β-CH₂); 35,8 (N-CH₃); 47,9 (α-CH₂); 58,5 (C⁴-Pz); 141,0 (C⁵-Pz); 142,3 (C³-Pz).

4,4'-диiod-2,2'-диметил-1,1'-(1,5-пентан)дипиразолия бистрифлат (2). Получен аналогично соединению 1. Выход 94 %, перекристаллизовали из диметилформамида, т. пл. 131–132 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 1537, 1457 (ν_{Pz}), 1322 (βCH), 1033 (дышащие колебания Pz), 1261 (C–F), 1170 (S=O), 640 (C–S). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ, м. д.: 1,31 ш (2H, γ-CH₂); 1,86 ш (4H, β-CH₂); 4,10 с (6H, N-CH₃); 4,41 т (4H, α-CH₂); 8,70 с (4H, C³,C⁵-Pz). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ, м. д.: 22,5 (γ-CH₂); 27,0 (β-CH₂); 37,3 (N-CH₃); 50,0 (α-CH₂); 60,0 (C⁴-Pz); 141,0 (C⁵-Pz); 142,5 (C³-Pz). Найдено, %: C 22.90; H 2.43; N 7.20. C₁₅H₂₀F₆I₂N₄O₆S₂. Вычислено, %: C 22.97; H 2.57; N 7.14.

4,4'-диiod-2,2'-диметил-1,1'-(1,6-гексан)дипиразолия бистрифлат (3). Получен аналогично соединению 1. Выход 84 %, перекристаллизовали из диметилформамида, т. пл. 151–152 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 1509, 1445 (ν_{Pz}), 1281 (βCH), 1030 (дышащие колебания Pz), 1262 (C–F), 1165 (S=O), 643 (C–S). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ, м. д.: 1,33 ш (4H, γ-CH₂); 1,83 ш (4H, β-CH₂); 4,10 с (6H, N-CH₃); 4,40 т (4H, α-CH₂); 8,68 с (2H, C³-Pz); 8,72 с (2H, C⁵-Pz). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆): δ, м. д.: 24,7 (γ-CH₂); 27,3 (β-CH₂); 37,0 (N-CH₃); 49,6 (α-CH₂); 59,6 (C⁴-Pz); 140,7 (C⁵-Pz); 142,0 (C³-Pz). Найдено, %: C 24.27; H 2.56; N 7.12. C₁₆H₂₂F₆I₂N₄O₆S₂. Вычислено, %: C 24.07; H 2.78; N 7.02.

4,4'-диiod-2,2'-диметил-1,1'-(1,7-гептан)дипиразолия бистрифлат (4). Получен аналогично соединению 1. Выход 87 %, перекристаллизовали из диметилформамида, т. пл. 123–124 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 1537, 1468 (ν_{Pz}), 1320 (βCH), 1030 (дышащие колебания Pz), 1261 (C–F), 1166 (S=O), 639 (C–S). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ, м. д.: 1,32 ш (6H, δ,γ-CH₂); 1,82 м (4H, β-CH₂); 4,09 с (6H, N-CH₃); 4,39 т (4H, α-CH₂); 8,67 с (2H, C³-Pz); 8,72 с (2H, C⁵-Pz). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ, м. д.: 25,5 (δ-CH₂); 28,0 (γ,β-CH₂); 37,0 (N-CH₃); 49,8 (α-CH₂); 59,6 (C⁴-Pz); 140,8 (C⁵-Pz); 142,0 (C³-Pz).

4,4'-диiod-2,2'-диметил-1,1'-(1,8-октан)дипиразолия бистрифлат (5). Получен аналогично соединению 1. Выход 89 %, перекристаллизовали из диметилформамида, т. пл. 191–192 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 1536, 1467 (ν_{Pz}), 1321 (βCH), 1028 (дышащие колебания Pz), 1253 (C–F), 1164 (S=O), 640 (C–S). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ, м. д.: 1,30 ш (8H, δ,γ-CH₂); 1,82 м (4H, β-CH₂); 4,09 с (6H, N-CH₃); 4,40 т (4H, α-CH₂); 8,68 с (2H, C³-Pz); 8,73 с

(2H, C⁵-Pz). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆): δ, м. д.: 25,9 (δ-CH₂); 28,2 (γ-CH₂); 28,6 (β-CH₂); 37,5 (N-CH₃); 50,2 (α-CH₂); 60,0 (C⁴-Pz); 141,2 (C⁵-Pz); 142,5 (C³-Pz).

4,4'-диiod-2,2'-диметил-1,1'-(1,9-нонан)дипиразолия бистрифлат (6). Получен аналогично соединению 1. Выход 91 %, перекристаллизовали из диметилформамида, т. пл. 146–147 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 1506, 1470 (ν_{Pz}), 1316 (βCH), 1029 (дышащие колебания Pz), 1258 (C–F), 1164 (S=O), 638 (C–S). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ, м. д.: 1,29 ш (10H, ε,δ,γ-CH₂); 1,82 м (4H, β-CH₂); 4,09 с (6H, N-CH₃); 4,39 т (4H, α-CH₂); 8,66 с (2H, C³-Pz); 8,72 с (2H, C⁵-Pz). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆): δ, м. д.: 25,5 (ε-CH₂); 27,7 (δ-CH₂); 28,3 (γ-CH₂); 28,6 (β-CH₂); 37,0 (N-CH₃); 49,8 (α-CH₂); 59,6 (C⁴-Pz); 140,7 (C⁵-Pz); 142,0 (C³-Pz). Найдено, %: C 26.90; H 3.30; N 6.72. C₁₉H₂₈F₆I₂N₄O₆S₂. Вычислено, %: C 27.16; H 3.36; N 6.67.

4,4'-диiod-2,2'-диметил-1,1'-(1,10-декан)дипиразолия бистрифлат (7). Получен аналогично соединению 1. Выход 92 %, перекристаллизовали из диметилформамида, т. пл. 164–166 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 1511, 1466 (ν_{Pz}), 1279 (βCH), 1027 (дышащие колебания Pz), 1250 (C–F), 1164 (S=O), 636 (C–S). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ, м. д.: 1,28 ш (12H, ε,δ,γ-CH₂); 1,81 м (4H, β-CH₂); 4,09 с (6H, N-CH₃); 4,39 т (4H, α-CH₂); 8,67 с (2H, C³-Pz); 8,73 с (2H, C⁵-Pz). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆): δ, м. д.: 25,5 (ε-CH₂); 27,6 (δ-CH₂); 28,3 (γ-CH₂); 28,7 (β-CH₂); 37,0 (N-CH₃); 49,7 (α-CH₂); 59,6 (C⁴-Pz); 140,7 (C⁵-Pz); 142,0 (C³-Pz). Найдено, %: C 28.53; H 3.33; N 6.81. C₂₀H₃₀F₆I₂N₄O₆S₂. Вычислено, %: C 28.12; H 3.54; N 6.56.

4,4'-диiod-2,2'-диметил-1,1'-(1,11-ундекан)дипиразолия бистрифлат (8). Получен аналогично соединению 1. Выход 86 %, перекристаллизовали из диметилформамида, т. пл. 94–95 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 1531, 1469 (ν_{Pz}), 1280 (βCH), 1028 (дышащие колебания Pz), 1250 (C–F), 1159 (S=O), 636 (C–S). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ, м. д.: 1,28 ш (14H, ζ,ε,δ,γ-CH₂); 1,81 м (4H, β-CH₂); 4,09 с (6H, N-CH₃); 4,39 т (4H, α-CH₂); 8,66 с (2H, C³-Pz); 8,72 с (2H, C⁵-Pz). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ, м. д.: 25,5 (ζ-CH₂); 27,7 (ε-CH₂); 28,3 (δ-CH₂); 28,8 (γ,β-CH₂); 37,0 (N-CH₃); 49,8 (α-CH₂); 59,6 (C⁴-Pz); 140,7 (C⁵-Pz); 142,0 (C³-Pz). Найдено, %: C 29.06; H 3.53; N 6.52. C₂₁H₃₂F₆I₂N₄O₆S₂. Вычислено, %: C 29.04; H 3.71; N 6.45.

4,4'-диiod-2,2'-диметил-1,1'-(1,12-додекан)дипиразолия бистрифлат (9). Получен аналогично соединению 1. Выход 93 %, перекристаллизовали из диметилформамида, т. пл. 131–132 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 1506, 1469 (ν_{Pz}), 1326 (βCH), 1033 (дышащие колебания

Pz), 1266 (C–F), 1154 (S=O), 638 (C–S). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6): δ , м. д.: 1,26 ш (16H, $\zeta, \epsilon, \delta, \gamma$ -CH $_2$); 1,81 м (4H, β -CH $_2$); 4,09 с (6H, N-CH $_3$); 4,39 т (4H, α -CH $_2$); 8,66 с (2H, C 3 -Pz); 8,72 с (2H, C 5 -Pz). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6): δ , м. д.: 25,4 (ζ -CH $_2$); 27,6 (ϵ -CH $_2$); 28,3 (δ -CH $_2$); 28,9 (γ, β -CH $_2$); 37,0 (N-CH $_3$); 49,8 (α -CH $_2$); 59,5 (C 4 -Pz); 140,7 (C 5 -Pz); 142,0 (C 3 -Pz). Найдено, %: C 29.70; H 3.62; N 6.42. C $_{22}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: C 29.94; H 3.88; N 6.35.

4,4'-диiod-2,2',3,3',5,5'-гексаметил-1,1'-(1,4-бутан)дипиразолия бистрифлат (10). Получен аналогично соединению 1. Выход 83 %, перекристаллизовали из диметилформамида, т. пл. 212–214 °C. ИК-спектр, см $^{-1}$: 1537, 1468 (ν_{Pz}), 1276 (βCH), 1029 (дышащие колебания Pz), 1254 (C–F), 1150 (S=O), 637 (C–S). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6): δ , м. д.: 1,74 м (4H, β -CH $_2$); 2,45 с (6H, 3-Ме-Pz); 2,48 с (6H, 5-Ме-Pz); 4,01 с (6H, N-CH $_3$); 4,48 т (4H, α -CH $_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl $_3$): δ , м. д.: 12,2 (3-Ме-Pz); 13,0 (5-Ме-Pz); 24,5 (β -CH $_2$); 35,0 (N-CH $_3$); 47,2 (α -CH $_2$); 68,0 (C 4 -Pz); 147,0 (C 5 -Pz); 148,0 (C 3 -Pz). Найдено, %: C 26.92; H 2.97; N 7.15. C $_{18}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: C 26.16; H 3.17; N 6.78.

4,4'-диiod-2,2',3,3',5,5'-гексаметил-1,1'-(1,5-пентан)дипиразолия бистрифлат (11). Получен аналогично соединению 1. Выход 97 %, перекристаллизовали из ацетонитрила, т. пл. 226–227 °C. ИК-спектр, см $^{-1}$: 1543, 1465 (ν_{Pz}), 1317 (βCH), 1031 (дышащие колебания Pz), 1258 (C–F), 1153 (S=O), 638 (C–S). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6): δ , м. д.: 1,36 м (2H, γ -CH $_2$); 1,71 м (4H, β -CH $_2$); 2,45 с (6H, 3-Ме-Pz); 2,48 с (6H, 5-Ме-Pz); 4,00 с (6H, N-CH $_3$); 4,46 т (4H, α -CH $_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl $_3$): δ , м. д.: 13,0 (3-Ме-Pz); 13,1 (5-Ме-Pz); 22,5 (γ -CH $_2$); 27,5 (β -CH $_2$); 35,0 (N-CH $_3$); 47,0 (α -CH $_2$); 68,5 (C 4 -Pz); 147,0 (C 5 -Pz); 148,0 (C 3 -Pz). Найдено, %: C 27.10; H 3.13; N 6.61. C $_{19}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: C 27.16; H 3.36; N 6.67.

4,4'-диiod-2,2',3,3',5,5'-гексаметил-1,1'-(1,6-гексан)дипиразолия бистрифлат (12). Получен аналогично соединению 1. Выход 94 %, перекристаллизовали из диметилформамида, т. пл. 251–252 °C. ИК-спектр, см $^{-1}$: 1546, 1465 (ν_{Pz}), 1269 (βCH), 1029 (дышащие колебания Pz), 1254 (C–F), 1157 (S=O), 638 (C–S). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6): δ , м. д.: 1,34 ш (4H, γ -CH $_2$); 1,68 м (4H, β -CH $_2$); 2,45 с (6H, 3-Ме-Pz); 2,47 с (6H, 5-Ме-Pz); 4,00 с (6H, N-CH $_3$); 4,46 т (4H, α -CH $_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6): δ , м. д.: 13,6 (3-Ме-Pz); 13,8 (5-Ме-Pz); 25,4 (γ -CH $_2$); 28,3 (β -CH $_2$); 35,6 (N-CH $_3$); 48,0 (α -CH $_2$); 68,8 (C 4 -Pz); 147,8 (C 5 -Pz); 148,6 (C 3 -Pz).

4,4'-диiod-2,2',3,3',5,5'-гексаметил-1,1'-(1,7-гептан)дипиразолия бистрифлат (13). Получен аналогично соединению 1. Выход 86 %, перекристаллизовали из ацетонитрила, т. пл. 183–184 °C. ИК-спектр, см $^{-1}$: 1547, 1467 (ν_{Pz}), 1280 (βCH), 1030 (дышащие колебания Pz), 1254 (C–F), 1163 (S=O), 639 (C–S). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6): δ , м. д.: 1,32 ш (6H, δ, γ -CH $_2$); 1,66 м (4H, β -CH $_2$); 2,44 с (6H, 3-Ме-Pz); 2,47 с (6H, 5-Ме-Pz); 4,00 с (6H, N-CH $_3$); 4,45 т (4H, α -CH $_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl $_3$): δ , м. д.: 13,0 (3-Ме-Pz); 13,2 (5-Ме-Pz); 25,0 (δ -CH $_2$); 28,0 (γ, β -CH $_2$); 35,0 (N-CH $_3$); 47,8 (α -CH $_2$); 68,5 (C 4 -Pz); 147,0 (C 5 -Pz); 148,0 (C 3 -Pz). Найдено, %: C 28.76; H 3.51; N 6.28. C $_{21}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: C 29.04; H 3.71; N 6.45.

4,4'-диiod-2,2',3,3',5,5'-гексаметил-1,1'-(1,8-октан)дипиразолия бистрифлат (14). Получен аналогично соединению 1. Выход 99 %, перекристаллизовали из ацетонитрила, т. пл. 193–195 °C. ИК-спектр, см $^{-1}$: 1543, 1465 (ν_{Pz}), 1275 (βCH), 1032 (дышащие колебания Pz), 1257 (C–F), 1158 (S=O), 639 (C–S). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6): δ , м. д.: 1,29 ш (8H, δ, γ -CH $_2$); 1,66 м (4H, β -CH $_2$); 2,44 с (6H, 3-Ме-Pz); 2,47 с (6H, 5-Ме-Pz); 4,00 с (6H, N-CH $_3$); 4,45 т (4H, α -CH $_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl $_3$): δ , м. д.: 13,0 (3-Ме-Pz); 13,2 (5-Ме-Pz); 25,5 (δ -CH $_2$); 28,2 (γ, β -CH $_2$); 35,0 (N-CH $_3$); 47,8 (α -CH $_2$); 68,5 (C 4 -Pz); 147,0 (C 5 -Pz); 148,0 (C 3 -Pz). Найдено, %: C 29.82; H 3.21; N 6.20. C $_{22}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: C 29.94; H 3.88; N 6.35.

4,4'-диiod-2,2',3,3',5,5'-гексаметил-1,1'-(1,9-нонан)дипиразолия бистрифлат (15). Получен аналогично соединению 1. Выход 83 %, перекристаллизовали из диметилформамида, т. пл. 105–107 °C. ИК-спектр, см $^{-1}$: 1547, 1468 (ν_{Pz}), 1273 (βCH), 1031 (дышащие колебания Pz), 1255 (C–F), 1159 (S=O), 640 (C–S). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6): δ , м. д.: 1,28 ш (10H, ϵ, δ, γ -CH $_2$); 1,65 м (4H, β -CH $_2$); 2,44 с (6H, 3-Ме-Pz); 2,47 с (6H, 5-Ме-Pz); 4,00 с (6H, N-CH $_3$); 4,45 т (4H, α -CH $_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl $_3$): δ , м. д.: 13,1 (3-Ме-Pz); 13,3 (5-Ме-Pz); 25,5 (ϵ -CH $_2$); 28,0 (δ -CH $_2$); 28,4 (γ -CH $_2$); 28,6 (β -CH $_2$); 35,1 (N-CH $_3$); 47,7 (α -CH $_2$); 68,3 (C 4 -Pz); 147,2 (C 5 -Pz); 148,2 (C 3 -Pz). Найдено, %: C 31.42; H 3.73; N 6.33. C $_{23}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: C 30.82; H 4.05; N 6.25.

4,4'-диiod-2,2',3,3',5,5'-гексаметил-1,1'-(1,10-декан)дипиразолия бистрифлат (16). Получен аналогично соединению 1. Выход 92 %, перекристаллизовали из диметилформамида, т. пл. 142–143 °C. ИК-спектр, см $^{-1}$: 1547, 1468 (ν_{Pz}), 1273 (βCH), 1031 (дышащие колебания Pz), 1255 (C–F), 1156 (S=O), 640 (C–S). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6): δ , м. д.: 1,27 ш (12H, ϵ, δ, γ -CH $_2$); 1,65 м (4H, β -CH $_2$); 2,44 с

(6H, 3-Me-Pz); 2,47 с (6H, 5-Me-Pz); 4,00 с (6H, N-CH₃); 4,45 τ (4H, α-CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ, м. д.: 13,0 (3-Me-Pz); 13,1 (5-Me-Pz); 27,0 (ε,δ-CH₂); 27,8 (γ-CH₂); 28,0 (β-CH₂); 35,0 (N-CH₃); 47,0 (α-CH₂); 68,0 (C⁴-Pz); 147,0 (C⁵-Pz); 148,0 (C³-Pz). Найдено, %: C 31.00; H 3.76; N 5.93. C₂₄H₃₈F₆I₂N₄O₆S₂. Вычислено, %: C 31.66; H 4.21; N 6.15.

4,4'-диiod-2,2',3,3',5,5'-гексаметил-1,1'-(1,11-ундекан)дипиразолия бистрифлат (17). Получен аналогично соединению 1. Выход 81 %, перекристаллизовали из диметилформамида, т. пл. 99–100 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 1546, 1467 (ν_{Pz}), 1273 (βCH), 1031 (дышащие колебания Pz), 1256 (C–F), 1155 (S=O), 639 (C–S). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ, м. д.: 1,25 ш (14H, ζ,ε,δ,γ-CH₂); 1,65 м (4H, β-CH₂); 2,44 с (6H, 3-Me-Pz); 2,47 с (6H, 5-Me-Pz); 4,00 с (6H, N-CH₃); 4,45 τ (4H, α-CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ, м. д.: 13,1 (3-Me-Pz); 13,2 (5-Me-Pz); 25,6 (ζ-CH₂); 28,0 (ε-CH₂); 28,4 (δ-CH₂); 28,9 (γ,β-CH₂); 35,1 (N-CH₃); 47,7 (α-CH₂); 68,3 (C⁴-Pz); 147,0 (C⁵-Pz); 148,1 (C³-Pz).

4,4'-диiod-2,2',3,3',5,5'-гексаметил-1,1'-(1,12-додекан)дипиразолия бистрифлат (18). Получен аналогично соединению 1. Выход 78 %, перекристаллизовали из диметилформамида, т. пл. 125–127 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 1540, 1466 (ν_{Pz}), 1273 (βCH), 1031 (дышащие колебания Pz), 1257 (C–F), 1152 (S=O), 639 (C–S). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ, м. д.: 1,24 ш (16H, ζ,ε,δ,γ-CH₂); 1,65 м (4H, β-CH₂); 2,44 с (6H, 3-Me-Pz); 2,47 с (6H, 5-Me-Pz); 4,00 с (6H, N-CH₃); 4,45 τ (4H, α-CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ, м. д.: 13,1 (3-Me-Pz); 13,2 (5-Me-Pz); 25,5 (ζ-CH₂); 28,2 (ε-CH₂); 28,5 (δ-CH₂); 28,9 (γ,β-CH₂); 35,0 (N-CH₃); 47,6 (α-CH₂); 68,3 (C⁴-Pz); 147,2 (C⁵-Pz); 148,1 (C³-Pz). Найдено, %: C 33.00; H 4.31; N 6.17. C₂₆H₄₂F₆I₂N₄O₆S₂. Вычислено, %: C 33.27; H 4.51; N 5.97.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе представлен новый способ получения солей дипиразолия, получен ряд новых соединений, показано, на примере нескольких представителей, что эти соединения обладают биологической активностью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части госзадания на выполнение НИР № 4.774.2014/К и Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 14-03-98006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bekhit, A. A. Design, synthesis and biological evaluation of some pyrazole derivatives as anti-inflammatory-antimicrobial agents / A. A. Bekhit, T. Abdel-Aziem // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2004. – Vol. 12. – P. 1935–1945.
2. Abdel-Aziz, M. Synthesis of novel pyrazole derivatives and evaluation of their antidepressant and anticonvulsant activities / M. Abdel-Aziz, G. A. Abu-Rahma, A. A. Hassan // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2009. – Vol. 44. – P. 3480–3487.
3. Herrmann, W. A. Methyltrioxorhenium / pyrazole – A highly efficient catalyst for the epoxidation of olefins / W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, H. Ding, W. R. Thiel, H. Glas // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1998. – Vol. 555. – P. 293–295.
4. Han, Y. Pyrazolin-4-ylidenes: a new class of intriguing ligands / Yuan Han, H. V. Huynh. // *Dalton Trans.* – 2011. – Vol. 40. – P. 2141–2147.
5. Затонская, Л. В. Получение солей пиразолия с использованием иодметана в качестве алкилирующего агента / Л. В. Затонская, А. С. Потапов, А. И. Хлебников // *Ползуновский вестник*. – 2014. – № 3. – С. 50–52.
6. Потапов, А. С. Синтез бис(пиразол-1-ил)алканов с длинным полиметиленовым линкером в суперосновной среде / А. С. Потапов, Л. В. Затонская, А. И. Хлебников // *Ползуновский вестник*. – 2013. – № 1. – С. 7–9.

Затонская Л.В. – аспирант, научный сотрудник кафедры химической технологии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Потапов А.С. – д.х.н., профессор кафедры биотехнологии и органической химии Национального исследовательского Томского политехнического университета; профессор кафедры химической технологии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Щепеткин И.А. – к.м.н., старший научный сотрудник университета штата Монтана, Бозман, США.

Хлебников А.И. – д.х.н., профессор кафедры биотехнологии и органической химии Национального исследовательского Томского политехнического университета; профессор кафедры химической технологии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.