

**DIE BESTÄNDIGE ARYLDIAZONIUMSULFONATE: METHODEN DER SYNTHESE UND
UNTERSUCHUNGEN**

R.C. Dovbnya, A.A. Chudinov, A.Zh. Kassanova

Wissenschaftsleiterin: Fr. Dr. E. A. Krasnokutskaya

Wissenschaftsbetreuerin: Fr. Dr. E. Prokhorec

Politechnische Universität Tomsk, Russland, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

E-mail: rada.dovbnya.94@gmail.com

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ АРИЛДИАЗОНИЙ СУЛЬФОНАТОВ

Р.С. Довбня, А.А. Чудинов, А.Ж. Касанова

Научный руководитель: профессор, д.х.н., А. Е.А.Краснокутская

Руководитель – лингвист: доцент, к.п.н., Е.К. Прохорев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: rada.dovbnya.94@gmail.com

***Аннотация.** В данной работе представлены методы синтеза арендиазоний сульфонов - устойчивых, пожаро- взрывобезопасных ароматических диазониевых солей, исследованы физические и некоторые химические свойства арендиазоний сульфонов.*

Aromatische Diazoniumsalze sind wesentliche Bausteine der organischen Synthese [1, 2], einschließlich Materialien für die Synthese von praktisch wichtigen Substanzen (Farbstoffe, biologisch aktive Verbindungen).

Die meisten der bekannten aromatischen Diazoniumsalzen (Arendiazonium Chloride, Sulfate Arendiazonium, Arendiazonium Tetrafluoroborate) haben eine Reihe von Fehlern - Instabilität in isolierter Form, Explosivität in einem trockenen Zustand, so sind sie in organischen Lösungsmittel nicht löslich.

So ist es aktuell, nachhaltige, bei der Lagerung sichere und in Wasser lösliche organische Lösungsmitteln, aromatischen Diazoniumsalzen zu erforschen.

Das Ziel des Artikels ist es, Verfahren für die Synthese zu betrachten und die Eigenschaften von Aryldiazoniumsulfonat studieren.

Am Lehrstuhl für Biotechnologie und Organische Chemie der Polytechnischen Universität Tomsk werden umfangreiche Forschungen in der Entwicklung und Untersuchung der Eigenschaften von Arendiazoniumsulfonat durchgeführt.

So wurde eine einzigartige neue Klasse von aromatischen Diazoniumsalzen zuersterhalten - Arendiazoniumtosylate (Verbindung 2 (V-2)) [3], die lagerstabil, beständig, leichtlöslich in Wasser und einigen organischen Lösungsmitteln sind [3] (*Abbildung 1*).

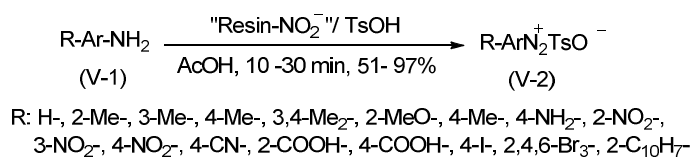


Abb. 1.

Später haben die gleichen Autoren eine Anzahl von Arendiazoniumdodecylbenzolsulfonat (Verbindung 3 (V-3)) – erstes Beispiel der lipophilen Diazoniumsalze - synthetisiert [4]. Die Anwesenheit in dem Molekül Diazoniumsalze von langkettigen Alkylradikal hat hohe Löslichkeit von Arendiazoniumdodecylbenzolsulfonat gewährleistet, nicht nur in Wasser und polaren organischen Lösungsmitteln, aber auch in Tetrahydrofuran, Chloroform, Methylenchlorid und CCl_4 erzielt. Das erlaubt den Autoren, über die Schaffung der ersten Klasse von lipophilen aromatischen Diazoniumsalzen [4] zu sprechen, beschrieben als resistente, nicht explosive, bisher unbekannte Diazoniumsalze.

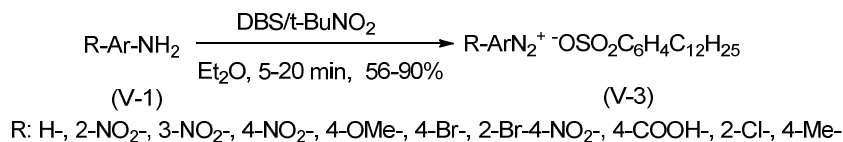


Abb. 2.

Weiter wurde am Lehrstuhl für Biotechnologie und Organische Chemie des Instituts für Physik der Hochtechnologie der Polytechnischen Universität Tomsk eine neue Methode für die Synthese von Arendiazoniumtriflat (Verbindung 4 (V-4)) entwickelt. Die Reaktion der Diazotierung der Aniline (Verbindung 1 (V-1)) wurde durch die Einwirkung von n-Butylnitrit in Essigsäure durchgeführt (Abbildung 3) [5]. Diazotierung wird bei Temperatur von 10-14 °C schnell durchgeführt, und bietet, in der Regel, eine hohe Ausbeute an den Zielprodukten von 97 bis 58% an. Diazoniumsalz wurde auf den Boden des Glases mit Diethylether abgeschieden.

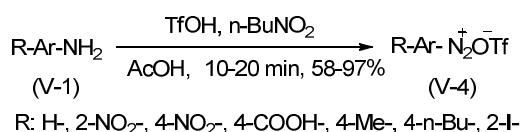


Abb. 3.

Arendiazoniumtrifluormethansulfonate sind im Gegensatz zu traditionsgebunden Diazoniumsalze gut löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln: EtOH, MeOH, AcOH, DMSO, MeCN, THF; durch das Beheizen in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 . Darüber hinaus zeigt der Vergleich der Daten die Löslichkeit von Diazoniumsalzen, dass Arentrifluormethansulfonaten eine Zwischenstellung unter den jeweiligen Arendiazoniumdodecylbenzolsulfonat und Tosylate besetzen. Die hohe Löslichkeit von Diazoniumtriflat, vor allem in niedrigen polaren Lösungsmitteln, eröffnet grundlegend neue Möglichkeiten für ihre Verwendung in der organischen Synthese.

Die Struktur der synthetisierten Arendiazoniumtriflat und -tosylate wurde durch IR- und NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

DTA / TGA / DSC Methode erwies sich thermische Stabilität (T, °C) und Brand- und Explosionsbeständigkeit (ΔH , J / g) des Arendiazoniumtriflats und -tosylats.

Thermische Effekte charakterisieren Sicherheitsniveau von explosiven Stoffen. Nach UNESCO Daten [6] wurde festgestellt, dass Verbindungen, die einen Wärmeeffekt des Zerfalls weniger als 800 J / g haben, sicher sind.

So zeigen die Ergebnisse der DTA / TGA / DSC Methode nicht-explosiv erhaltenes Diazoniumsalz (Zerfallsenergie von 328-753 J / g). Der Zersetzungsbereich und die Zerfallsenergie von Triflat und Tosylat Diazoniumsalze sind vergleichbar.

Die Untersuchung der chemischen Eigenschaften der synthetisierten Arendiazoniumsulfonat hat erlaubt festzustellen, dass sie das typische Verhalten von Diazoniumsalzen zeigen: Bildung der Produkte der Kupplung der Diazoverbindungen mit 2-naphthol (Nachweisreaktion auf das Diazoniumsalz), der Ersatz der Diazogruppe geht leicht auf Jodidion (Verbindung 5 (V-5)) (Abbildung 4) [3, 5, 7].

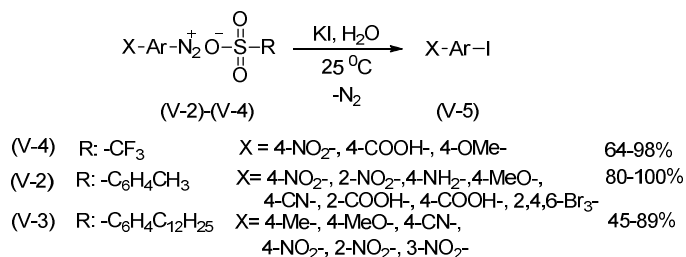


Abb.4.

Die Ergebnisse der auf den Abbildung 1, 2, 3 dargestellten Methoden erlauben den Schluss zu ziehen, dass die Einführung einer Benzolsulfonatgruppe in das Molekül eines aromatischen Diazoniumsalzes bedeutend die Stabilität erhöhen und ihre explosiven Eigenschaften reduzieren.

Zusammenfassend können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden. In dem Artikel wurde Methoden für die Synthese von stabilen Arendiazoniumsulfonat dargestellt. Die Eigenschaften von Arendiazoniumsulfonat wurden untersucht. Es wurde gezeigt, dass die erhaltenen Diazoniumsalze während der Lagerung sicher und leicht löslich in Wasser sind.

QUELLENVERZEICHNIS

1. Roglands A., Pla-Quintana A., Moreno-Marias M. (2006). Diazoniumsalze als Substrate in palladiumskatalysierten Kreuzkupplungs Reaktionen. *Chemische Überprüfung*, no.11, pp. 4622-4643.
2. Oger, N., Le Grogneq, E., Felpin, F.-X. (2015, Mai). Das Berühren diazonium Salze im Fluss für die organische und materielle. *Chemie. Organische Grenzen*, no. 5, pp. 590–614. Erhalten am 30. Januar 2015, von der Datenbasis <http://rsc.li/frontiers-organic>
3. Filimonov V.D., Trusova M.E., Postnikov P. S., Krasnokutskaya E. A., Young Min Lee, Ho Yun Hwang, Hyunuk Kim, and Ki-Whan Chi (2008). Ungewöhnlich stabiler, vielseitiger und reiner Arendiazonium Tosylates: Ihre Vorbereitung, Strukturen und synthetische Anwendbarkeit. *Organische Briefe*, no. 18, pp. 3961–3964.
4. Gusel'nikova O. A., Kutonova K. V., Trusova M. E., Postnikov P. S., Filimonov V. D. (2014). First examples of arendiazonium 4-dodecylbenzenesulfonates: synthesis and characterization. *Russian Chemical Bulletin*, no. 1, pp. 289.
5. Estaeva M.T. Synthese und Untersuchungen Arendiazoniumtrifluormethansulfonate: Masterarbeit. – Tomsk, 2014. – pp. 41–46.
6. Website UNECE [elektronische Ressource] // URL: [<http://www.unece.org/trans/danger/danger.htm>] (Behandlungsdatum: 10.03.2016).
7. Kutonova K.B., Trusova M.E., Postnikov P. S., Filimonov V.D. (2012). Das erste Beispiel der Reactionen von Chloro- und Hidrodediazotierung aromatischer Amine unter Wirkung von Natriumnitrit, CCl₄, CHCl₃ im Wegfall von Kupfer. *Post Akadimie der Wissenschaften. Serie chemische* no. 1, pp. 203–205.