

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКИХ ТРИАЗЕНАХ

А.И. Швыркова¹, Н.В. Жукова²

Научный руководитель: доцент, д.х.н. М.Е. Трусова

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050²ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Нефтехим»

Россия, г. Томск, Кузовлевский тракт 2, стр.270, 634067

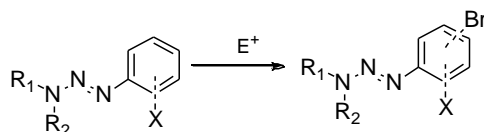
E-mail: NatalyaZhukova23.02@yandex.ru

Ароматические триазены и их замещенные производные являются очень полезным и широко используемым в различных областях науки классом соединений [1]. До недавнего времени они применялись в основном, в качестве промежуточной устойчивой формы диазосоединений, используемых для получения азокрасителей [2]. Однако, благодаря наличию триазеновой группировки, высокой реакционной способности и, следовательно, широкой практической значимости, ароматические триазены привлекают внимание многих исследователей с точки зрения получения новых полезных веществ. В органическом синтезе ароматические триазены широко используются в качестве строительных блоков, в частности, галогензамещенные триазены используются в качестве субстратов для получения новых гетероциклических систем, таких, как, например, бензотриазолы, индолы, индазолы, карбазолы, хинолины, фенантрены, индолы, а также их производных. Кроме того, из ароматических триазенов получают замещенные анилиновые производные, ароматические соли диазония и другие вещества. Во второй половине прошлого века в медицинскую практику были внедрены триазенопроизводные, обладающие противораковой активностью [3].

Условно реакции ароматических триазенов можно разделить на две больших группы: реакции, протекающие с использованием триазеновой группировки и реакции, протекающие в ароматическом кольце. Первая группа реакций, более узкая и в настоящее время хорошо исследована. Вторая группа реакций более широкая и исследована недостаточно. В частности, о реакциях галогенирования ароматического кольца триазенов в литературных источниках на сегодняшний день имеются скудные данные. Согласно литературным данным галогензамещенные триазены получают из соответствующих галогензамещенных анилинов [4].

Целью настоящей работы является систематическое исследование электрофильных свойств ароматических триазенов и получение новых полезных органических продуктов.

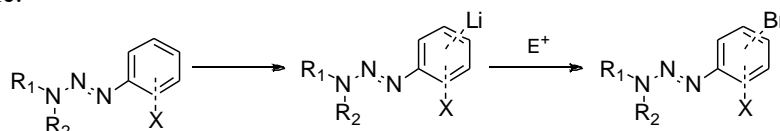
В основу данного исследования были положены два типа реакций электрофильного замещения: прямое галогенирование и галогенирование через стадию обмена металл/галоген. Прямое галогенирование (бромирование) ароматических триазенов протекало согласно общей схеме:



где: R₁, R₂=CH₃; C₂H₅; -(CH₂)₂; -(CH₂)₃; X=H, -OMe, -NO₂; E⁺=Br₂, NBS.

Процесс прямого галогенирования проводился без катализатора в очень мягких условиях: в интервале температур от -78 °С до комнатной температуры и на воздухе. Бромлирующим агентом являлся раствор молекулярного брома или N-бромсукцинимида (NBS) в ТГФ в количестве от 1,05 до 2,4 эквивалентов. В качестве растворителя также использовался ТГФ (хч). Время проведения реакции подбиралось экспериментально от 40 до 180 мин., контроль за ходом реакции осуществлялся методами ТСХ и ГХ/МС.

Процесс галогенирования (бромирования) через стадию обмена металл/галоген проводился согласно общей схеме:



где: R₁, R₂=CH₃; C₂H₅; -(CH₂)₂; -(CH₂)₃; X=H, -OMe, -NO₂; E⁺=Br₂.

Процесс литирования ароматических триазенов проводился при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве литирующих агентов использовались 2,5 М раствор *n*-бутиллития в гексане или 1,6 М раствор *трет*-бутиллития в пентане. Эквивалентное количество литирующего агента варьировалось от 1,05 до 2,4. Время проведения стадии литирования подбиралось экспериментально от 40 до 180 мин. Реакция обмена проводилась при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 40 мин. Выделение продуктов реакции проводилось с использованием метода колоночной хроматографии, в качестве элюента использовался ЭА/гексан или $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Полученные в результате реакции продукты были проанализированы с использованием методов ГХ/МС, ЯМР (^1H).

При проведении работы было выявлено влияние различных условий проведения реакции на выход, конверсию и селективность процесса получения бромзамещенных триазенов. Установлены закономерности влияния на протекание процесса природы триазеновой группы и заместителя ароматического кольца, количества и природы электрофила, времени и температуры реакции. Наиболее эффективными и удобными условиями проведения процесса являются комнатная температура, использование ТГФ в качестве растворителя, NBS в количестве 1,2 эквивалента в качестве бромлирующего агента. Наиболее легко подвергаются реакциям электрофильного замещения (бромирования) ароматические триазены содержащие электронодонорные заместители в кольце и наименее объемную триазеновую группу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M.M. Haley, D.B. Kimball. Triazenes: A Versatile Tool in Organic Synthesis//Journal Angew. Chem. Int. Ed. – 2002 – V.41 – 3338-3351.
2. Починок В.Я. Триазены. Киев: Изд-во Киевского ун-та, 1968. 227 с.
3. C.S. Rondstedt, S.J. Davis. 1-Aryl-3,3-dialkyltriazenes as Tumor Inhibitors//Journal of Organic Chemistry – 1957 – V.22 – 200-3.
4. W.Yang, J.Zhou, B.Wang, H.Ren. Lewis Acid-Promoted Synthesis of Unsymmetrical and Highly Functionalized Carbazoles and Dibenzofurans from Biaryl Triazenes: Application for the Total Synthesis of Clausine C, Clausine R, and Clauraila A.//Chemistry-A European Journal – 2011 - V.17– I. 49 – P. 13665-13669.