

ем 4-карбоксивензольдиазоний тозилата (АДТ) АДТ-СООН [2]: ультрафиолетовая (УФ), термическая и электрохимическая.

Для анализа модифицированной поверхности была определена ее смачиваемость, которая является значимым показателем, косвенно характеризующим биологическую совместимость и оказывающим влияние на адгезию и жизнеспособность клеток [3]. Определение угла смачивания поверхности скэффолдов осуществлялось с помощью прибора Easy Drop (Kguess, Германия).

Нами был разработан ряд методов модифицирования поверхности скэффолдов, существенно отличающихся по условиям и количеству функциональных групп. Так, функционализация поверхности с использованием УФ-облучения в качестве стимула приводила к значительным изменениям угла смачивания (от 81° для исходного материала до 34° для модифицированного).

Термический метод активации диазониевой соли не привел к значимым результатам. Величина измеренного угла смачиваемости составила лишь  $80,7^{\circ} \pm 12,77^{\circ}$ , что свидетельствует о практически полном отсутствии реакции.

Электрохимическая активация соли проводилась при наложении потенциала в трехэлек-

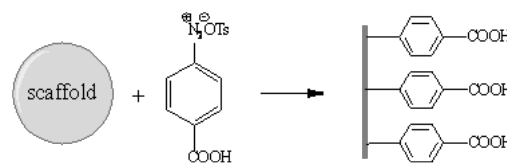


Схема 1. Схема модификации поверхности скэффолдов с АДТ-СООН

тродной ячейке с одновременной регистрацией вольтамперных кривых. В работе использовались серебряный электрод сравнения Ag/AgCl, вспомогательный платиновый электрод, в качестве рабочего электрода – скэффолд. Эксперимент проводился в растворе соли с концентрацией 1 мМ. Наименьший угол смачиваемости показал образец после трехкратного модифицирования –  $36,4^{\circ} \pm 9,14^{\circ}$ .

Как видно по полученным результатам, наименьший угол смачиваемости, т.е. улучшенная гидрофильность поверхности, наблюдалась у образцов после УФ- и электрохимической активации. Таким образом, исследование показало, что модификация поверхности АДТ-СООН значительно улучшает смачиваемость поверхности и позволяет рассматривать полученные образцы как перспективные материалы для дальнейших применений

### Список литературы

1. Koptioug A. et al. *Additive manufacturing for medical and biomedical applications: advances and challenges // Materials science forum. Trans 2. Tech Publications, 2014.– Vol.783.– P.1286–1291.*
2. Filimonov V.D., Trusova M.E., Postnikov P.S., Krasnokutskaya E.A., Lee Yang Min, Hwang Ho Yun, Kim Honyuk, and Chi Ki-Wan // *Organic letters, 2008.– Vol.10.– №18.– P.3961–3964.*
3. Rahmany M.B., Van Dyke M. *Biomimetic approaches to modulate cellular adhesion in biomaterials: A review // Acta biomaterialia, 2013.– Vol.9.– №3.– P.5431–5437.*

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 1-ОКСИДОПИРИДИНДИАЗОНИЙ СУЛЬФОНАТОВ

Н.С. Антонкин

Научный руководитель – д.х.н. Е.А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nsantonkinmail@gmail.com

Как известно, диазотирование 2- и 4-аминопиридинов, а также выделение таких солей диазония представляет существенные трудности из-за низкой устойчивости пиридин-2- и 4-диазоний иона, что во многом связано с электроноакцепторным влиянием азота цикла [1]. Однако, существуют методы, которые позволяют умень-

шить это влияние, например, получение замещенных по атому азоту производных пиридина, в частности 1-оксид – и 1-метилпроизводных [2, 3, 4]. Некоторые работы показывают, что 1-оксидопиридин диазоний ионы относительно устойчивы как в растворе [2], так и в индивидуальном виде [6].

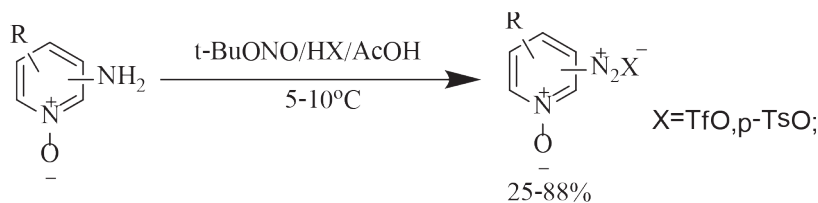


Схема 1.

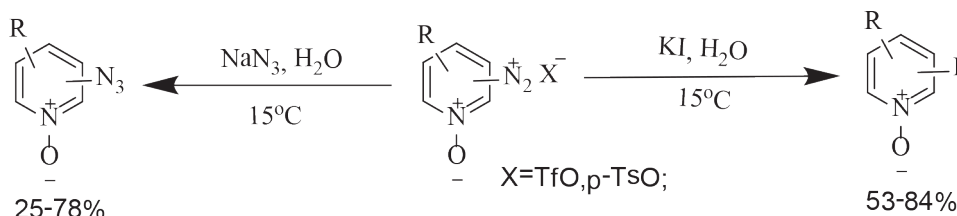


Схема 2.

Целью работы является синтез ряда 1-оксидопиридиндiazоний сульфонатов и исследование их физико-химических свойств.

Было продемонстрировано, что аминопиридин-1-оксиды превращаются в соответствующие 1-оксидопиридиндiazоний сульфонаты под действием системы TfOH(p-TsOH)/t-BuONO/AcOH (схема 1).

Полученные соли diazonия были выделены в индивидуальном виде и исследованы современными физико-химическими методами.

Показано, что в присутствии нуклеофилов происходит дediazотирование с превращением в соответствующие производные пиридин 1-оксида (схема 2).

Особый интерес для изучения представляют 1-оксидпиридин-2-diazоний сульфонаты в связи с известным равновесием [6] (схема 3). Нами



Схема 3.

было впервые продемонстрировано влияние противоиона на данное равновесие, что было подтверждено методом ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ .

Таким образом, нами разработан метод получения 1-оксидопиридин-2-, -3- и -4-diazоний сульфонатов. Получены соответствующие азидо- и иодопиридин 1-оксиды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-01097.

### Список литературы

1. Kalatzis E. Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part I. Diazotisation and nitrosation of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -amino-derivatives in dilute acid solutions // *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, 1967. – P.273–277.
2. Kalatzis E., Mastrokalos C. Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part 4. Kinetics of the diazotisation of 2- and 4-aminopyridine 1-oxide // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1977. – №14. – P.1830–1835.
3. Kalatzis E., Mastrokalos C. Reaction of N-Heteroaromatic Bases with Nitrous-Acid. 8. Kinetics of the Diazotization of 1-Methyl-4-Aminopyridinium and 1-Methoxy-4-Aminopyridinium Perchlorate in Aqueous Perchloric-Acid // *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, 1983. – Vol.1. – P.53–56.
4. Razus A. C. et al. Azulene-1-azopyridine 1'-oxides // *Dyes and pigments*, 2003. – Vol.57. – №3. – P.223–233.
5. Kalatzis E., Mastrokalos C. Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part 4. Kinetics of the diazotisation of 2- and 4-aminopyridine 1-oxide // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1977. – №14. – P.1830–1835.
6. Becker H.G.O., Böttcher H., Haufe H. 1, 2, 3, 5-Oxatriazolium-Salze Ein Beitrag zur Diazotierung von o-Amino-N-oxiden // *Journal für Praktische Chemie*, 1970. – Vol.312. – №3. – P.433–439.