

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОАРИЛДИАЗОНИЙ КАМФОРСУЛЬФОНАТОВ И ГЕТЕРОАРИЛДИАЗОНИЙ П-ТОЛУОЛСУЛЬФОНАТОВ

А.Н. Санжиев

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

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sanzhievaldar@yandex.ru*

В современном тонком органическом синтезе соли диазония занимают роль универсальных строительных блоков из которых выстраивают различные сложные молекулы, не смотря на недостатки классических солей диазония (хлориды, сульфаты, тетрафторбораты), они участвуют в различных реакциях нуклеофильного замещения и современных палладий-катализируемых реакциях кросс-сочетания [1–3].

В НОЦ им. Н.М. Кижнера был разработан новый класс солей диазония, трифторметансульфонаты (OTf) и п-толуолсульфонаты (OTs). Данные соли лишены недостатков классических солей диазония так как они хорошо растворимы в органических растворителях (полярных и слабополярных), взрывобезопасны, стабильны в изолированном состоянии [4].

Гетероароматические соли диазония представляют большую практическую значимость, чем их ароматические карбоциклические аналоги. Тем не менее, на сегодняшний день отсутствуют надёжные методы их получения, так как многие из них являются неустойчивыми и распадаются с образованием карбкатионов, которые далее могут взаимодействовать с нуклеофилами, которые находятся в реакционной массе.

Таким образом, актуальной задачей является разработка удобного метода синтеза гетероарилдiazоний сульфонов.

На первом этапе работы мы исследовали влияние сульфокислоты на выход и чистоту

получаемой соли диазония. На примере 2-аминобензотиазола нет четкой корреляции между стабильностью и сульфокислотой: в обоих случаях полученная соль диазония (положительная проба на 2-нафтол) при осаждении диэтиловым эфиром выпадает в виде темного масла и дальнейшие попытки были неуспешны, однако выходы солей были высокими.

Подобное поведение характерно при диазотировании гетероароматических аминов [5] и при обработке иодидом калия образование единственного продукта – соответствующего иодгетероцикла (схема 2).

Одним из способов стабилизации солей диазония является проведение реакции при низкой температуре. Опустив температуру, мы смогли повысить выход продуктов на 5–10 процентов.

В дальнейшей работе мы планируем получить в индивидуальном виде ряд гетероарилдiazоний сульфонов и показать их химические свойства на примере различных реакций, в том числе палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания.

Таким образом, на данном этапе работы мы предлагаем методику получения солей диазония в присутствии сульфокислот (п-толуолсульфокислоты, камфорсульфокислоты) способных к дальнейшему превращению.

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

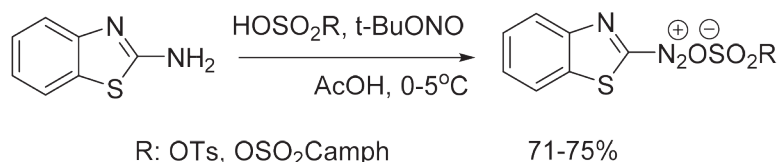


Схема 1.

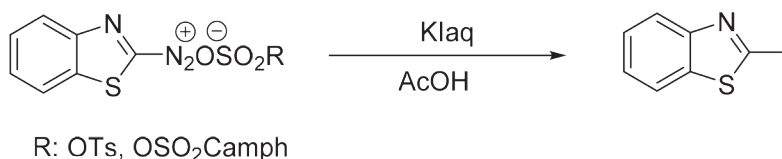


Схема 2.

Список литературы

1. Roglans A., Pla-Quintana A., Moreno-Mañas M. Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions // *Chem. Rev.*, 2006.– Vol.106.– №11.– P.4622–4643.
2. Beller M., Fischer H., Kühlein K. Tandem diazotization Heck reactions: A general synthesis of substituted styrenes from anilines // *Tetrahedron Lett. Pergamon*, 1994.– Vol.35.– №47.– P.8773–8776.
3. Trusova M.E. et al. Arenediazonium salts transformations in water media: Coming round to origins // *Resour. Technol.*, 2016.– Vol.2.– №1.– P.36–42.
4. Filimonov V.D. et al. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: Their preparation, structures, and synthetic applicability // *Org. Lett.*, 2008.– Vol.10.– №18.– P.3961–3964.
5. Касанова А.Ж. Дисс. ... к.х.н.– Томск: Томский политехнический университет, 2016.– 122с.

СИНТЕЗ НОВЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В СТРУКТУРЕ ЛИГАНДА ПОЛИВАЛЕНТНЫЙ ЙОД

О.В. Семёнов, С. Чамчуен

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, oleg.v.semyonov@gmail.ru

В последнее время наблюдается значительный рост в изучении пористых гибридных органическо – неорганических материалов, называемых органическими координационными сетями или металлорганическими каркасами. Пористые органические координационные сети могут быть получены посредством самосборки соединителя (металла) и линкера (лиганда), где соединители и лиганды связаны между собой посредством связи металл-лиганд с образованием пористых кристаллических структур. В порах можно проводить широкий спектр процессов. Одной из характерных особенностей координационных сетей является возможность управления созданием поры. Теперь можно создавать поры с определенными размерами, просто выбирая лиганды с определенными формами и конкретными средами посредством функционализации лигандов. Поэтому некоторые реакции, которые невозможно выполнить в растворе, в настоящее

время проводятся в пористом пространстве. Еще одной особенностью органических координационных сетей является их гибкость, которая отличает их от надежных структур цеолитов. Такая гибкость обеспечивает динамическое поведение в пористых координационных сетях, которые облегчают структурные модификации (обмен гостей или химические реакции в порах) без потери его структурной целостности.

Нами был синтезирован новый металлорганический каркас, содержащий в структуре лиганда йод. Соответствие структуры было подтверждено рентгенофазовым анализом [1]. Было проведено окисление йода до поливалентного состояния.

Полученные неокисленный и окисленные металлорганические каркасы были опробованы в реакции йодометоксилирования [2].

Наблюдается увеличение конверсии стирола в ряду: MOF, MOF-I, MOF-I=O.

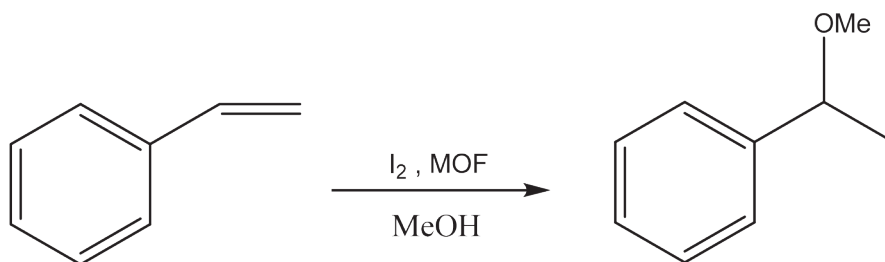


Схема 1.