

процесса разложения НДНП. Расчетная энергия активации первого этапа термического разложения составила 132,17 кДж/моль, второго этапа – 318,69 кДж/моль.

Исследование термического поведения пластификатора НДНП на приборе совмещенного ТГА/ДСК-анализа TGA/DSC1 (Mettler Toledo) было проведено при массе образцов ~9 мг в закрытом тигле в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °С/мин. Исследование показало, что потеря массы пластификатора вследствие летучести начинается при температурах выше 120 °С; по достижении 200–204 °С начинается интенсивная потеря массы вследствие термиче-

ского разложения НДНП. Температуры, соответствующие потере 10, 20, 50, 90 % массы пластификатора, составляют, соответственно  $T_{10}=201$ ;  $T_{20}=208$ ;  $T_{50}=217$ ;  $T_{90}=258$  °С. Данные, полученные методами ДСК и ТГА/ДСК, хорошо согласуются.

Таким образом, проведенные исследования показали, что нитрат 4,4-динитропентанола-1 является соединением с высокой термической стойкостью, обладает умеренной чувствительностью к механическим воздействиям, имеет большой экзотермический эффект разложения. Его особенностью является склонность к кристаллизации из переохлажденного состояния.

### Список литературы

1. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул.* – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 591 с.
2. Тарасевич Б.Н. *ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы.* – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.
3. Kissindger H.E. // *J. Anal. Chem.*, 1977. – V.81. – P.2572.

## ПРЯМОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ В ЭФИРЫ ФЕНОЛОВ И ГЕКСАФТОРИЗПРОПАНОЛА

Р.О. Гуляев, А.Н. Санжиев

Научный руководитель – д.х.н, профессор В.Д. Филимонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, guljaev.g2016@yandex.ru

Эфиры 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанола (ГФИП)  $\text{ROCH}(\text{CF}_3)_2$  представляют большой интерес благодаря их важности в областях медицинской химии и материаловедения [1–3]. Такие эфиры могут быть легко преобразованы в ряд других функциональных групп и часто используются в промышленности в качестве ароматизаторов, фармацевтических препаратов, в полимерных структурах, радиотреккерах, вспомогательных материалах и агрохимикатах. Кроме того, трифторметил ( $\text{CF}_3$ ) группа незаменима в органическом синтезе. Будучи наименьшей фторалкильной группой, она значительно увеличивает биодоступность и метаболическую стабильность лекарств-кандидатов без изменения их стерического профиля [4–6].

На сегодняшний день методы описанные в литературе для получения эфиров  $\text{ROCH}(\text{CF}_3)_2$  имеют ряд недостатков, например реагенты используемые для получения сложных эфиров ГФИПа, которые могут не иметь широкой пере-

носимости для функциональных групп, а также быть токсичными или опасными для пользователя. Кроме того, побочные продукты, сопровождающие эти реакции, часто трудно отделить от желаемого эфира, во многих случаях получения эфиров с использованием ГФИПа наблюдается образование фторидов [7].

Наша группа обнаружила, что трифторметансульфонаты 1-арендиазония (АДТ) легко образуют эфиры фенола и ГФИПа при нагревании в растворах ГФИПа с высокими выходами 60–87% (метод А, рисунок 1). Также мы впервые обнаружили, что добавление диазотирующего агента  $t\text{-BuONO}$  в раствор ряда ароматических и гетероциклических аминов в ГФИПе в отсутствие кислот при комнатной температуре с последующим нагреванием реакционных растворов приводит к образованию сложных эфиров ГФИП с выходами 70–96% (метод В, рисунок 2). Таким образом, наша группа предлагает простые и селективные методы получения эфи-

ров ГФИПа из солей диазония, а также ароматических или гетероциклических аминов.

### Вывод

Впервые нами было показано, что эфиры 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанола были легко и с высокими выходами получены путем нагревания солей арендиазония в ГФИП, а также ароматических или гетероциклических аминов с добавлением t-BuONO. Было установлено, что метод В наиболее селективен по сравнению с простым нагреванием диазониевых солей в ГФИП. Предлагаемые методы синтезов эфиров ГФИП позволяют легко и селективно получать ароматические или гетероциклические эфиры гексафторизопропанола, также следует отме-

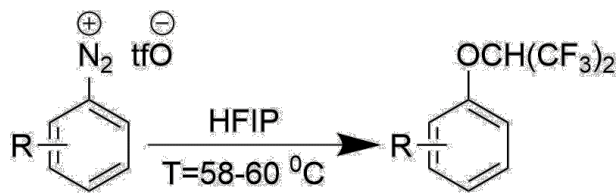


Рис. 1. Получение эфиров ГФИП из трифторметансульфонатов арендиазония (метод А)

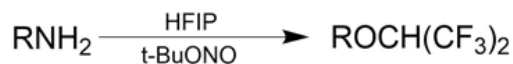


Рис. 2. Прямое превращение ароматических или гетероциклических аминов в эфиры ГФИП (метод В)

тить, что в данных реакциях не было обнаружено образование фторидов а также других побочных продуктов мешающих выделению эфира.

### Список литературы

2. Tressaud A. Haufe G.D. // *Fluorine and Health*, 2008.– V.63.– P.130–133.
3. Barbaro P. // *Journal of the American Chemical Society*, 2009.– V.15.– P.58–64.
4. Abbott C.A. // *Cochrane Database Syst Rev*, 2015.– V.10.– P.65–69.
5. Otera J. Nishikido // *Journa Esterification*, 2010.– V.34.– P.50–52.
6. Riemenschneider, W. Bolt, H.M. Esters // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2005.– V.7.– P.26–30.
7. Rosato D.V., Rosato D.V. & Rosato M.V. // *Plastic Product Material and Process Selection Handbook*, 2004.– V.43–45.

## НЕОЖИДАННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ АРЕНДИАЗОНИЯ В 1,1,1,3,3,3-ГЕКСАФТОР-2-ПРОПАНОЛЕ В ОТСУТСТВИИ КИСЛОТ

Р.О. Гуляев

Научный руководитель – д.х.н, профессор В.Д. Филимонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, guliaev.g2016@yandex.ru

Ароматические соли диазония являются ценными строительными блоками, которые используются в тонком органическом синтезе и в промышленности [1]. Они также используются для подготовки современных макро и наноразмерных композитных органических материалов, благодаря их способности реагировать со многими металлическими и неметаллическими поверхностями с потерей азота и образование ковалентных связей между ароматическими радикалами и поверхностью [2].

Хотя они широко используются, большинство диазониевых солей имеют существенные недостатки, такие как плохая стабильность при хранении потенциально взрывоопасный харак-

тер в сухом состоянии, они часто плохо растворим в воде и органических растворителях [1].

На сегодняшний день наиболее доступными солями диазония являются галогениды (в первую очередь хлориды), сульфаты, трифлаты и тетрафторбораты. Однако использование кислот при получении вышеупомянутых диазосоединений приводит к ряду проблем, например, сложность в проведении дальнейших превращений солей диазония без выделения так как кислота также может вступать в реакции давая соединения, сложно отделяемые от необходимых продуктов, а также диазотирование в кислых средах требует охлаждения реакционных масс. К тому же эти диазосоединения обладают рядом суще-