

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-

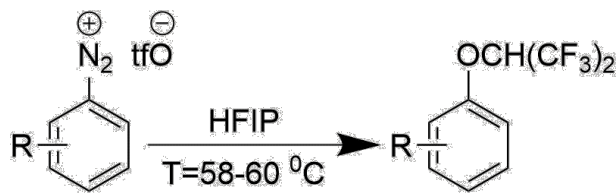


Рис. 1. Получение эфиров ГФИП из трифторметансульфонатов арендиазония (метод А)

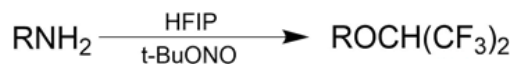


Рис. 2. Прямое превращение ароматических или гетероциклических аминов в эфиры ГФИП (метод В)

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-

ственных недостатков: взрывоопасность в сухом состоянии, низкая растворимость в воде (арендиазоний тетрафторбораты), нерастворимость в органических растворителях (арендиазоний хлориды, сульфаты) [4]. В связи с этим, исследования, направленные на разработку новых удобных методов синтеза стабильных ароматических солей диазония, являются весьма актуальными [5].

Таким образом целями данного исследования являются: разработка и исследование метода безкислотного получения солей арендиазония а также исследование структуры и физико-химических свойств полученных солей арендиазония

Нашей командой впервые было обнаружено, что добавление различных алкилнитритов в раствор ряда ароматических аминов в гексафторпропанол в отсутствие кислот с постоянным перемешиваем, при комнатной температуре приводит к образованию стабильных солей арендиазония с выходами 70–96 %.

**Вывод:** впервые мы показали, что соли арендиазония могут быть легко получены путем диазотирования различных анилинов в присутствии 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанола. Полученные соли стабильны, которые можно хранить в сухом твердом состоянии. На нескольких примерах солей мы показали, что они обладают высокой реакционной способностью в известных реакциях солей диазония с образованием ароматических йодидов, азидов и борных кислот, а также могут вступать в реакции азосочетания для получения различных азокрасителей. Данные соединения также реакционноспособны в Pd-катализируемых реакциях C–C-сочетания. Следует отметить, что все реакции были проведены в реакционной массе без выделения солей диазония. Из-за простоты приготовления и исключения из реакций кислот, стабильности при хранении, хорошей растворимости и высокой реакционной способностью, данные соли могут найти широкое применение в органическом синтезе.

### Список литературы

1. Zollinger H. *Diazo Chemistry*. / Zollinger H. // Weinheim.– New York. Basel. Cambridge. Tokyo, 1994.– 445 p.
2. Saunders K.H. *The aromatic diazo-compounds and their technical applications* / Saunders K.H. // London, 1936.– 224 p.
3. Hodgson H.H. *The reaction of hydroxylamine with cytosine and related compounds* / Hodgson H.H., Marsden E. // *J. Chem. Soc.*, 1940.– №64.– P.208.
4. Weiss R. *Azodesilylierung – eine neue aprotische Diazotierungstechnik* / Weiss R., Wagner K.-G., Hertel M. // *Chem. Ber.*, 1984.– №117.– P.1965–1972.
5. Park J.Y. *Synthesis and antioxidant effect of caffeic acid analogues bearing a carboxy and hydroxymethyl group* / Park J.Y., Park H.J., Im W.B., Yoon S.H., Kim S.W., Lee J.K. // *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012.– №12.– P.3860–3863.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА $SuFEx$ РЕАКЦИЙ

Н.В. Даниленко

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.И. Хлебников

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

Реакция фтористого обмена серы(VI) успешно применяется для синтеза малых молекул, меченых белков, полимеров и для модифицирования поверхностей [1, 2]. Хотя механизм  $SuFEx$  реакции пока остается неизученным, мы получили некоторые предварительные сведения о протекании этого процесса.

Целью настоящего исследования было изучение механизма реакции  $SuFEx$  с помощью метода DFT. Удобный метод синтеза арилфтор-

сульфатов включает применение DBU в качестве основания (схема 1). В настоящей работе DBU изучается как составная часть интермедиатов.

Ранее отмечалось, что широко используемые в DFT расчетах гибридные функционалы B3LYP, B3P86, B3PW91 не дают удовлетворительного согласия между рассчитанными и экспериментальными геометрическими параметрами для соединений со связью S–F [3] – в частности, оптимизация геометрии приводит существенному