

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

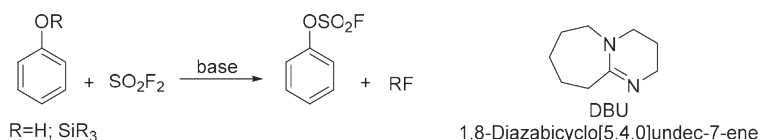


Схема 1. Общий метод синтеза арилфторсульфатов

завышению межатомных расстояний S–F. Было найдено, что гибридный функционал XAPW91, содержащий обменную часть XAlpha, в сочетании с triple-zeta базисом Попла 6-311G(2d, 2p), дает хорошее согласие с экспериментальной геометрией для фторсодержащих соединений гипервалентной серы – SOF_4 и метилентетрафторида серы $\text{CH}_2=\text{SF}_4$ [3]. Однако мы обнаружили, что для ряда спиртов, аминов, алканов и алкенов функционал XAPW91 с базисами Попла, а также с def2-базисами [4] приводит к существенному занижению длин химических связей, в то время как геометрия молекул SO_2F_2 , SOF_4 и фторсульфонильной группы в этих приближениях воспроизводится в целом удовлетворительно. Поэтому на первом этапе работы нами выполнено исследование геометрического строения серии органических соединений методом DFT и сделаны рекомендации по рациональному выбору функционала, который мог бы обеспечить приемлемую точность расчетов для типичных реагентов и субстратов SuFEx-реакций. Оптимальным функционалом является M06-2X с использованием комбинированного базиса, когда для атома серы использовался расширенный базисный набор 6-311++G(3df), а для остальных атомов – 6-311++G(2d, 2p).

Список литературы

1. Dong J., Krasnova L., Finn M.G., Sharpless K.B. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014.– 53.– P.9430–9448.
2. Oakdale J.S., Kwisnek L., Fokin V.V. // *Macromolecules*, 2016.– 49.– P.4473–4479.
3. Jursic B.S. // *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 1997.– 418.– P.165–169.
4. Nikandrov E.M., Ruzanov D.O., Panina N.S., Belyaev A.N. // *Russian Journal of General Chemistry*, 2017.– 87.– P.2612–2619.

Конформационный анализ промежуточных продуктов $\text{DBU-SO}_2\text{F}_2$ показал, что интермедиаты с наименьшей энергией образуются при присоединении SO_2F_2 к DBU по двойной связи $\text{C}=\text{N}$. При этом, атом фтора переходит к углероду молекулы DBU (рисунок 1).

Сравнение изменений энергии Гиббса и энтальпий различных промежуточных продуктов позволило выбрать наиболее термодинамически стабильные частицы. Кроме того, сравнение рассчитанных термодинамических значений подтвердило, что реакция SuFEx с силильными производными фенола термодинамически более выгодна, чем при использовании фенола в качестве исходного реагента.

Таким образом, с применение квантово-химических расчетов дает возможность установить ключевые стадии предлагаемого механизма реакции. Планируется детальное изучение переходных состояний и влияния растворителей.

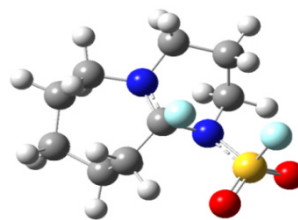


Рис. 1. Промежуточный продукт $\text{DBU-SO}_2\text{F}_2$ обладающей наименьшей энергией