

ТРУСОВА МАРИНА ЕВГЕНЬЕВНА

Иодирование и диазотирование-иодирование ароматических соединений.
Синтез, строение и свойства стабильных арилдиазоний тозилатов

Специальность
02.00.03 – органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Томск 2009

Работа выполнена на кафедре органической химии и технологии органического синтеза в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Томский политехнический университет»

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Филимонов Виктор Дмитриевич
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Филимошкин Анатолий Георгиевич
	кандидат химических наук, доцент Кец Татьяна Станиславовна
Ведущая организация	Институт химии нефти СО РАН (г. Томск)

Защита состоится «24» июня 2009 года в 16 ч 30 мин, на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.04 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина 43а, 2-й корпус ТПУ, Малая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу 634050, г. Томск, ул. Белинского 53.

Автореферат разослан «22» мая 2009 года

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций,
кандидат химических наук, доцент

Гиндуллина Т.М.

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Иодароматические соединения - одни из наиболее широко используемых строительных блоков в органическом синтезе. Они особенно важны как незаменимые субстраты для многочисленных методов образования С-С связей, химии гетероциклических и металлоорганических соединений, синтеза органических соединений поливалентного иода.

Особый интерес представляют полииодзамещенные арены, поскольку с их участием значительно расширяются возможности иодорганического синтеза, а кроме того они являются исходными продуктами в получении рентгеноконтрастных средств.

Ароматические диазониевые соли также являются одними из наиболее важных строительных блоков в классическом органическом синтезе, а также в получении современных органических наноматериалов и иммобилизации органических остатков на металлические и неметаллические поверхности. Несмотря на огромные успехи синтезов на основе солей диазония, у большинства из последних имеется принципиальный недостаток – нестабильность и взрывоопасность, что всегда сдерживало их широкое промышленное применение. Поэтому получение новых стабильных солей диазония представляет важнейший интерес для органического синтеза и технологий органических веществ.

Работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ № 09-03-9919

Цель работы. Первоначальная цель работы состояла в разработке новых методов прямого и косвенного иодирования ароматических соединений, отвечающих современным требованиям зеленой химии и чистых химических технологий. В ходе исследования новых подходов к диазотированию-иодированию были получены новые арилдиазоний тозилаты, обладающие, как оказалось, уникальной для диазониевых солей стабильностью и безопасностью, и представляющие значительную важность для органической химии в целом. В связи с этим, значительная часть исследований должна была стать направленной на изучение данного типа диазониевых солей – определение их структуры, свойств, возможностей и ограничений для использования в органическом синтезе.

Научная новизна. Впервые установлены закономерности и препаративные возможности электрофильного иодирования аренов системами I_2/KIO_3 , $I_2/NaNO_3$, $I_2/PhI(OAc)_2$ без растворителя в условиях механической активации.

Разработаны новые подходы к получению широкого ряда ди-, три- и тетраиодаренов, основанные на комбинациях электрофильного иодирования аминов и последующего диазотирования-иодирования.

Предложен принципиально новый метод диазотирования аминов и синтеза стабильных, хорошо растворимых, не взрывоопасных и химически активных арилдиазоний тозилатов. Комплексом экспериментальных и теоретических

методов проведено исследование электронного и пространственного строения этих соединений.

Впервые определены возможности и ограничения использования арилдiazоний тозилатов в органическом синтезе (галогенирование, нитрование, азосочетание, арилирование олефинов, образование триазенов, восстановление), открыта их уникальная способность к спонтанной модификации углеродсодержащих нано- и макро-поверхностей органическими функциональными группами.

Впервые квантово-химическими методами DFT, *ab initio* и MP2 систематически исследованы взаимодействия diaзониевых катионов с анионами и получены данные об электронном строении широкого ряда арендiazониевых солей $\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{Cl}, \text{BF}_4, \text{TsO}, \text{CH}_3\text{COO}, \text{CF}_3\text{COO}$).

Практическая значимость. Методы синтеза полииодаренов важны для получения рентгеноконтрастных средств. Метод получения антивирусного препарата «Иодантипирин» твердофазным иодированием тетраалкиламмоний иоддихлоридами ($\text{Me}_4\text{N}^+\text{ICl}_2^-$) и ($\text{Et}_4\text{N}^+\text{ICl}_2^-$) не требует применения органических растворителей и в полной мере отвечает принципам зеленой химии и чистых химических технологий. Разработан высокоэффективный и безопасный метод синтеза *m*-хлорбензофенона как полупродукта противосудорожного препарата «Галодиф».

Показано, что арендiazоний тозилаты могут найти широкое использование в «зеленом» и безопасном органическом синтезе. Эти же соединения обеспечивают уникальные возможности модификации углеродсодержащих поверхностей органическими функциональными группами и открывают эффективные пути в получении и практическом использовании новых поколений композитных органо-неорганических нано- и макроматериалов.

Апробация работы. Отдельные части работы докладывались и обсуждались на V всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск 2004); III международной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск 2004); VII всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск 2006); V международной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск 2006); 2 тезиса докладов на VIII всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск 2007); 2 тезиса докладов на XLV международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск 2007); II молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Москва 2007); на всероссийской с международным участием конференции «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии» (Томск 2008); на III

российско-германском семинаре «КарлсТом 2008: Высокорастворимые системы: массоперенос, реакции и процессы» (Томск 2008).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей, материалы 4 докладов, тезисы 6 докладов, получено положительное решение на выдачу патента РФ.

Объем и структура работы. Работа изложена на 162 страницах, содержит 16 рисунков и 29 таблиц. Состоит из 4 глав, выводов, списка литературы и приложений.

Положения, выносимые на защиту.

1. Реакция окислительного иодирования ароматических соединений системой $I_2/PhI(OAc)_2$ в отсутствие растворителя;
2. Метод синтеза лекарственного препарата «Иодантипирин» отвечающий современным требованиям «Зеленой химии»;
3. Методы синтеза полииодароматических соединений, основанные на последовательных реакциях «прямого» и «косвенного» иодирования-диазотирования;
4. Принципиально новый подход к синтезу *m*-хлорбензофенона, как важного промежуточного продукта в синтезе лекарственного препарата «Галодиф»;
5. Синтез широкого ряда нового класса диазониевых солей на основе полимерного диазотирующего реагента и *n*-толуолсульфокислоты. Доказательства структуры полученных арилдиазоний тозилатов ЯМР-, ИК-спектроскопией, рентгеноструктурным анализом, а так же показатели уровня взрывобезопасности с использованием интегрированного метода DSC/DTA/TGA;
6. Использование арилдиазоний тозилатов в важнейших органических синтезах (бромирование, иодирование, нитрование, восстановление, азосочетание, образование триазенов, арилирование стирола) многие, из которых отвечают принципам «зеленой химии»;
7. Первые результаты по спонтанной модификации нано- и макро углеродных поверхностей с использованием арилдиазоний тозилатов;
8. Результаты исследований пространственного и электронного строения широкого ряда диазониевых солей ($4-RC_6H_4N_2^+X^-$ [$X = Cl, BF_4, TsO, CH_3COO, CF_3COO$]) квантово-химическими методами *ab initio*, DFT и MP2.

Основное содержание работы

1. Электрофильное иодирование аренов в отсутствие растворителя.

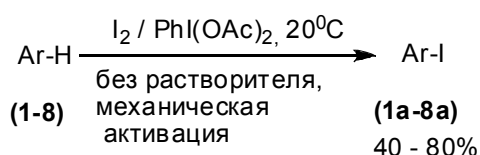
1.1 Исследование иодирующей способности иода в присутствии KIO_3 и $NaNO_3$ как окислителей без растворителя в условиях механической активации.

Нами показано, что в отсутствие растворителя растирание смеси дуrola (1) (активный субстрат в реакциях S_E) в присутствии KIO_3 и стехиометрических добавок серной кислоты приводит к иодированию субстрата, однако процесс

сопровождался сильным смолообразованием, что снижает выход целевого иоддуrolа (**1a**) (20%).

Попытка заменить серную кислоту на AcOH, p-TsOH, NaHSO₄ не привела к успеху: в этих условиях продукт иодирования зафиксирован не был (данные ТСХ). Иодирование дуrolа под действием I₂/NaNO₃/H₂SO₄ проходило еще менее эффективно: в течение 10 часов методом ТСХ были зафиксированы лишь следовые количества иодарена. Таким образом, описанные эксперименты с активным в S_E процессах дуrolом (**1**) показали малую перспективность использования систем I₂/KIO₃/H⁺ и I₂/NaNO₃/H⁺ для иодирования в условиях «solvent-free».

1.2 Иодирование иодом в присутствии фенилиодозоацетата (ФИА) без растворителя в условиях механической активации.



Мы установили, что система I₂/ФИА без растворителя легко иодирует дуrol, дифениловый эфир, дифенил, ацетанилид, флуорен, флуоренон и урацил. При этом активность данного реагента в отсутствие растворителя выше, чем в растворах - реакции протекают быстрее и не требуют дополнительной активации сильными кислотами. Однако по отношению к дезактивированному *n*-нитротолуолу исследуемая система оказалась инертной, как это имеет место и в растворах.

1.3 Использование тетраалкиламмоний дихлориодатов Alk₄N⁺ICl₂⁻ для синтеза иодантипирина в отсутствие растворителя в условиях механической активации. 4-Иодантипирин - известный медицинский препарат, обладающий противовоспалительным и антивирусным действием, используется в качестве радиофармпрепарата и при лечении клещевого энцефалита. Поэтому разработка прогрессивных методов его получения весьма актуальна.

Мы исследовали твердофазное иодирование антипирина и его бензолсульфоокислой соли (БСК) действием I₂, ICl и солями Me₄N⁺Cl₂⁻ и Et₄N⁺Cl₂⁻.

Таблица 1. Иодирование антипирина и БСК в условиях механической активации без растворителя при 20⁰С, 45 мин, при соотношении субстрат:реагент 1:1.2

Субстрат	Реагент	4-Иодантипирин, %
Антипирин	Et ₄ N ⁺ Cl ₂ ⁻	97
БСК	Et ₄ N ⁺ Cl ₂ ⁻	88
Антипирин	Me ₄ N ⁺ Cl ₂ ⁻	96
БСК	Me ₄ N ⁺ Cl ₂ ⁻	82
Антипирин	ICl	63
БСК	ICl	50
Антипирин	I ₂	57
БСК	I ₂	44

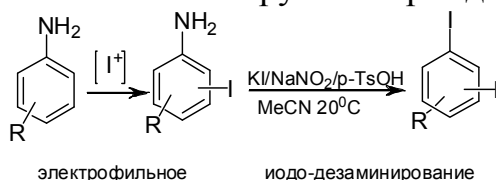
Установлено, что иод обладает низкой иодирующей активностью, а ICl, напротив, чрезмерно активен и приводит к осмолению. Наиболее удобными

агентами оказались соли $\text{Me}_4\text{N}^+\text{I}^-\text{Cl}_2^-$ и $\text{Et}_4\text{N}^+\text{I}^-\text{Cl}_2^-$, которые обеспечивают почти количественный выход целевого 4-иодантипирина. Предлагаемый метод иодирования полностью исключает использование органического растворителя на всех стадиях синтеза (очистка технического продукта проводится водой), что, безусловно, является существенным преимуществом перед традиционными жидкофазными методами.

2 Методы косвенного иодирования ароматических соединений.

2.1 Синтез ароматических полииодидов.

Мы разработали удобный и эффективный метод получения широкого ряда ди-, три- и тетраиодсодержащих аренов (**15б**, **16в-г**, **17в-г**, **19б**, **20в**, **21б**, **22б**), основанный на последовательном электрофильном иодировании аминов и замены amino-группы через диазотирование на иод.



3,4,5- I_3 (15б)	50%
2- I -5- NO_2 (16в)	73%
2,3- I_2 -5- NO_2 (16г)	70%
2- NO_2 -4- I (17в)	90%
2,4- I_2 -6- NO_2 (17г)	60%
2,6- I_2 -4- COCH_3 (19б)	60%
2F-5- I (22б)	68%
2,4,6- Br_3 (23а)	78%
2,4,6- Cl_3 (24а)	80%

Электрофильное иодирование проводилось, известными реагентами: $\text{I}_2/\text{HIO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, NIS/EtOH , $\text{NIS}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{EtOH}$, ICl/KCl , $\text{Me}_4\text{N}^+\text{ICl}_2^-/\text{AcOH}$, $\text{ICl}/\text{AcONa}/\text{AcOH}$ и

оптимизированы для конкретных соединений, что позволило получить как моно-, так и диiodпроизводные аминов (**15-22**) с высокими препаративными выходами.

Замена amino-группы на иод проводилась в одну стадию по реакции диазотирования-иодирования с использованием ранее разработанной системы $\text{NaNO}_2/\text{KI}/p\text{-TsOH}$ в ацетонитриле. В результате был получен широкий ряд полиiodаренов как с донорными, так и акцепторными заместителями в кольце. Полученные соединения являются потенциальными медицинскими диагностикумами и представляют значительный интерес для препаративного органического синтеза в качестве высоко реакционноспособных строительных блоков.

При использовании в качестве кислоты при иодо-дезаминировании $p\text{-TsOH}$ был замечен факт стабильности промежуточно образующихся солей диазония

В связи с важностью этого факта для органической химии, наша работа была далее направлена на получение и исследование данного типа диазониевых солей в сравнении с известными арилдиазоний хлоридами и тетрафторборатами.

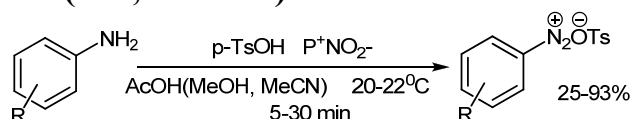
3. Синтез стабильных арилдиазоний тозилатов. Исследование их структуры и свойств.

3.1. Синтез стабильных арилдиазоний тозилатов и Z-1-арил-2-тозилдиазенов.

Известно два подхода к получению ароматических диазониевых солей с использованием NaNO_2 и AlkONO . Мы разработали альтернативный способ диазотирования на основе полимерного

диазотирующего реагента ($P^+NO_2^-$), представляющего собой анионит, насыщенный нитрит-ионами.

Разработанный метод диазотирования очень прост и заключается в следующем: к уксуснокислому раствору *n*-толуолсульфокислоты прибавляется полимерный диазотирующий агент $P^+NO_2^-$ и ароматический амин. Реакция протекает при комнатной температуре, за 20-30 минут. После чего анионит отфильтровывается, и продукт высаживается диэтиловым эфиром (Метод А). В случае ароматических аминов с акцепторными заместителями (**15-17**, **23**, **31-37**, **39**, **40**) в бензольном кольце образуются кристаллические АДТ (**15a-17a**, **23a**, **31a-37a**, **39a**, **40a**), а в случае донорных аминов (**26-30**) и анилина (**25**) - маслообразные продукты (**25a**, **26a-30a**).



В попытках получения кристаллических арилдiazоний тозилатов (**25a-30a**) из аминов с донорными заместителями мы использовали дополнительную стадию выделения, которая состояла в следующем. К получившимся маслообразным продуктам добавляется растворенный в диэтиловом эфире исходный ароматический амин (10% в расчете на исходный субстрат) и при длительном растирании действительно образуются кристаллы (**25b-30b**) (метод Б), однако эти соединения, как оказалось, являются не солями диазония, а ковалентными *Z*-1-арил-2-тозилдiazенами (*Z*-ArN=N-OTs). Выходы и некоторые физико-химические свойства арилдiazоний тозилатов (**25a-30a**) и продуктов (**25b-30b**) даны в таблице 2.

В целом, метод А применим для диазотирования анилинов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями, а также и для пространственно затрудненного анилина **23**, т. е. реакция имеет общий характер.

Таблица 2. Результаты диазотирования ароматических аминов $RC_6H_5NH_2$ (**15-17,23,25-40**) системой ($P^+NO_2^-$)/*p*-TsOH в уксусной кислоте при 20 °C и выделения продуктов по методам А и Б.

R	Продукты	Выход, %	Температура, °C	
			Плавления	Разложения ^a
H(25)	$C_6H_5N_2^+$ (25a)	91	67-68	-
	$C_6H_5N=N-OTs$ (25b)	63	224	224
2-Me(26)	2-MeC ₆ H ₄ N=N-OTs (26b)	83	182	188
3-Me(27)	3-MeC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (27a)	87	масло	
	3-MeC ₆ H ₄ N=N-OTs (27b)	72	158 – 161	163
4-Me(28)	4-MeC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (28a)	87	96-97	
	4-MeC ₆ H ₄ N=N-OTs (28b)	86	120	129
2-MeO(29)	2-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (29a)	82	масло	-
	2-MeOC ₆ H ₄ N=N-OTs ^e (29b)	51	149 – 151	156

4-MeO(30)	4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (30a)	89	масло	-
	4-MeOC ₆ H ₄ N=N-OTs ^e (30b)	79	118 – 120	168
4-NH ₂ (31)	4-NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (31a)	66	149 – 151	148
2-NO ₂ (17)	2-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (17a)	95	155	144
3-NO ₂ (32)	3-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (32a)	85	134	141
4-NO ₂ (16)	4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (16a)	84	132	137
4-NC (33)	4-NCC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (33a)	97	124	113
2-HO ₂ C (34)	2-HO ₂ CC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (34a)	82	128	121
4-HO ₂ C (35)	4-HO ₂ CC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (35a)	80	114 – 115	97
4-I (15)	4-IC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (15a)	60	124 – 126	115
2,4,6-Br ₃ (23)	2,4,6-Br ₃ C ₆ H ₂ N ₂ ⁺ (23a)	58	152	139
β-C ₁₀ H ₇ (36)	β-C ₁₀ H ₇ N ₂ ⁺ (36a)	84	134 – 136	174
C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄ (37)	⁺ N ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (37a)	25	246	269
4-C ₄ H ₉ (38)	4-C ₄ H ₉ C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ (38a)	25	82-84	
α-C ₁₄ H ₇ O ₂ (39)	α-C ₁₄ H ₇ O ₂ N ₂ ⁺ (39a)	46	142	
4-C ₆ H ₅ N=N (40)	4-C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅ N ₂ ⁺ (40a)	88	103	

Полученные соединения отличаются необычной для диазониевых солей стабильностью. Они хранятся в темноте при комнатной температуре в течение нескольких месяцев без изменений, а соль **16a** сохраняется и при выдерживании на прямом солнечном свете в течение 2 недель.

Нами впервые для класса сульфонатных диазониевых солей XC₆H₄N₂⁺ TsO⁻ изучено строение продуктов X=*p*-I (**15a**), X=*o*-NO₂ (**17a**), X=*p*-CN (**33a**) с помощью рентгеноструктурного анализа и однозначно доказано наличие диазониевых групп.

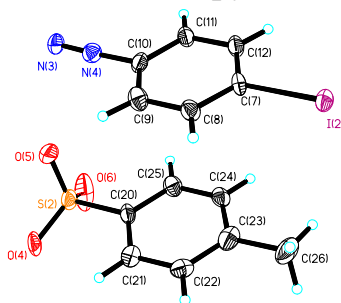


Рис. 1. Данные РСА диазоний тозилата **15a**.

Строение полученных АДТ (**15a-17a**, **25a**, **26a-30a**, **31a-40a**), и продуктов (**25b-30b**) исследовано также методами ЯМР ¹³C, ¹H и ИК, для отнесения сигналов в спектрах ЯМР использовали 2D COSY метод.

Для доказательства структуры ковалентно построенных Z-1-арил-2-тозилдиазенов Z-ArN=NOTs **25b-30b** использовали масс-спектрономию и ЯМР ¹³C в сравнение с расчетными спектрами ЯМР ¹³C методом GIAO B3LYP/6-311G**.

3.2 Исследование термической устойчивости арилдиазоний тозилатов.

Для определения отношения некоторых АДТ к нагреванию и оценки уровня их взрывоопасности мы провели соответствующие исследования двумя методами. Первый метод (метод А) заключался в нагревании образца АДТ в открытом бюксе в токе азота и нагревании со скоростью (5-20 °C/мин.), регистрацию тепловых эффектов и изменения массы образца проводили интегрированным методом DSC/DTA/TGA. Второй метод состоял в определении тепловых эффектов разложения в закрытом бюксе в атмосфере азота (метод Б).

Мы обнаружили, что АДТ с акцепторными заместителями **15a – 17a, 23a, 32a-37a, 39a, 40a** разлагаются при температуре выше 120 °С (исключение составляет **35a** Тразл. = 97 °С) с экзотермическим эффектом и выделением азота.

Оба метода исследований показали сходные результаты в определении температур разложения и тепловых эффектов. Наиболее важным является оценка тепловых эффектов, характеризующая уровень взрывоопасности исследуемых соединений. Международные стандарты ЮНЕСКО ([\[http://www.unesco.org/trans/danger/danger.htm\]](http://www.unesco.org/trans/danger/danger.htm)) устанавливают, что вещества, имеющие тепловые эффекты разложения ниже 800 Дж/г относятся к безопасным и могут транспортироваться подобно обычным соединениям. Полученные результаты говорят о том, что АДТ относятся к классу невзрывоопасных соединений по количеству выделяемой энергии при разложении (Энергия разложения АДТ от -184.7 до -420 Дж/г). Исключение составляют две арилдиазониевые соли *o*-карбоксиарилдиазоний тозилат **34a** и α -антрахинондиазоний тозилат **39a**.

Для сравнения впервые исследовано термическое разложение *p*-нитроарендиазонийтетрафторборат и показано, что его энергия разложения близка к энергии разложения изученных АДТ.

3.3. Химические превращения арилдиазоний тозилатов и Z-1-арил-2-тозилдиазенов. Ароматические соли диазония являются важнейшими строительными блоками тонкого органического синтеза, однако их широкое промышленное применение сдерживается низкой стабильностью и взрывоопасностью. Полученные арилдиазоний тозилаты (АДТ), ввиду их стабильности и хорошей растворимости могут иметь огромное значение для органического синтеза и технологии, однако их химические свойства практически неизвестны. Мы исследовали химические свойства АДТ на примере принципиально важных реакций органического синтеза.

3.3.1. Галогенирование арилдиазоний тозилатов. Важнейшим превращением диазониевых солей являются реакции галогенирования, эти реакции относятся к реакциям нуклеофильного замещения и протекают с потерей азота. Чаще их проводят в сильнокислотных условиях и в присутствии солей меди (реакция Зандмейера). Мы исследовали галогенирование арилдиазоний тозилатов **15a-17a, 23a, 25a-40a**, при этом использовали водные растворы без добавок солей меди, что соответствует требованиям «зеленой химии».

3.3.1.1 Иодирование арилдиазоний тозилатов. Оказалось, что соли диазония **16a, 17a, 30a, 31a, 33a, 35, 36a, 40a** в водной среде при комнатной температуре спонтанно взаимодействуют с 2.5 кратным избытком KI. Реакция сопровождалась бурным выделением азота и образованием соответствующего арилиодида с высоким выходом. (Таблица 3).

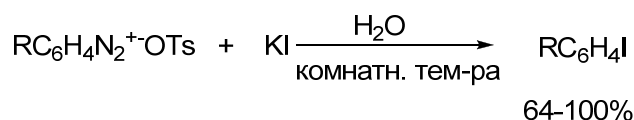


Таблица 3. Результаты иодирования фенилдиазоний тозилатов (**16a**, **17a**, **30a**, **31a**, **33a**, **35**, **36a**, **40a**) и Z-1-арил-2-тозилдiazенов(**306**)

Субстрат	время реакции, мин	Арилиодид; выход, %
<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ OTs (16a)	5	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ I; 97
<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ OTs (17a)	5	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ I; 85
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ N=N-OTs (306)	30	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ I; 80
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ OTs (30a)	40	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ I; 94
<i>n</i> -NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ OTs (31a)	20	<i>n</i> -NH ₂ C ₆ H ₄ I; 100
<i>n</i> -COOH C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ OTs (35a)	4.5 час	<i>n</i> -COOH C ₆ H ₄ I; 91
<i>n</i> -CNC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ OTs (33a)	20	<i>n</i> -CNC ₆ H ₄ I; 64
<i>o</i> -COOH C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ OTs (34a)	200	<i>o</i> -COOH C ₆ H ₄ I; 93
<i>n</i> -C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅ N ₂ ⁺ OTs (40a)	15	<i>n</i> -C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅ I; 56

Оказалось, что Z-1-арил-2-тозилдiazены (**306**) так же взаимодействуют с KI, давая соответствующий иодид с высоким выходом за соизмеримое время. Таким образом, было показано, что diazeny проявляют активность в реакции иодирования подобно «истинным» солям diaзония.

Мы также исследовали возможности иодирования АДТ без предварительного выделения как в уксусной кислоте, так и в водном растворе, в которых проводили diaзотирование (таблица 4).

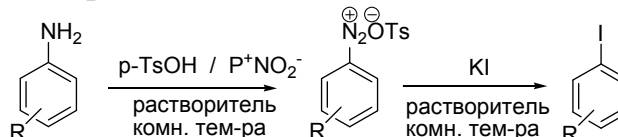
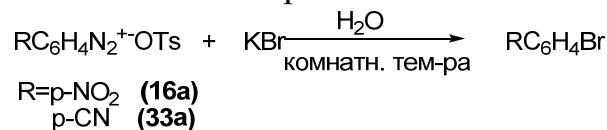


Таблица 4. Результаты diaзотирования – иодирования ароматических аминов в водной среде и в уксусной кислоте

Субстрат	Иодид	Растворитель; время diaзотирования/иодирования мин, мин.	Выход, %
<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ I	AcOH; 25/5	96
<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ I	H ₂ O; 35/5	95
<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ I	AcOH; 35/15	82
<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ I	H ₂ O; 40/20	84
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ I	AcOH; 20/30	80
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ I	H ₂ O; 90/40	85
<i>o</i> -COOH C ₆ H ₄ NH ₂	<i>o</i> -COOH C ₆ H ₄ I	AcOH; 40/270	63
<i>o</i> -COOH C ₆ H ₄ NH ₂	<i>o</i> -COOH C ₆ H ₄ I	H ₂ O; 50/300	60

3.3.1.2 Бромирование арилдиазоний тозилатов. Реакцию бромирования diaзониевых солей (реакция Зандмейера) в классическом виде проводят в сильноокислом растворе в присутствии катализатора (Cu или Cu(I)). При бромировании поддерживают низкую температуру порядка 0-5 °C.

Оказалось, что АДТ с акцепторными заместителями **16a**, **33a** легко реагируют с KBr без использования каких-либо катализаторов, реакция сопровождается выделением азота и завершается за 30-40 мин.

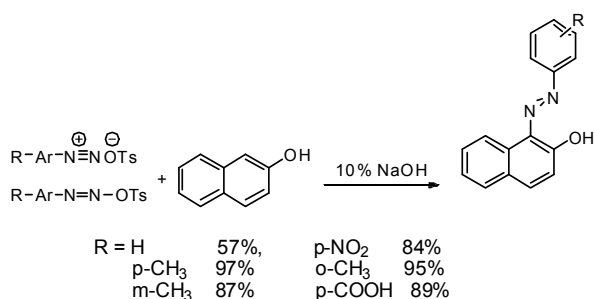


Выход чистых арилбромидов составил 80 % (4-бромнитробензол) и 74 % (4-бромнитрилбензол). Однако АДТ с донорными заместителями в бензольном кольце проявили низкую активность в аналогичных условиях, образуя преимущественно фенолы. Z-1-Арил-2-тозилдiazены не вступают в реакции нуклеофильного замещения с KBr.

3.3.2. Нитрование арилдiazоний тозилатов. Подобно бромированию АДТ нитрованию подверглись, лишь АДТ с акцепторными заместителями в бензольном кольце. Мы получили *p*-динитробензол с выходом 80 % из соединения **16a** и NaNO₂ в водной среде без добавок катализаторов за 40 минут при комнатной температуре. В сходных условиях АДТ **30a** не вступил в реакцию с NaNO₂, происходило лишь образование соответствующего фенола.

Полученные результаты согласуются с известными данными о снижении реакционной способности diaзониевых солей с донорными заместителями в реакциях нуклеофильного замещения.

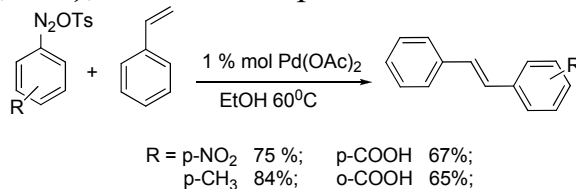
3.3.3. Реакция азосочетания.



Азосочетание, относится к реакциям diaзониевых солей, протекающих без потери азота. Реакция применяется в производстве азокрасителей и является качественной пробой на diaзониевую группу.

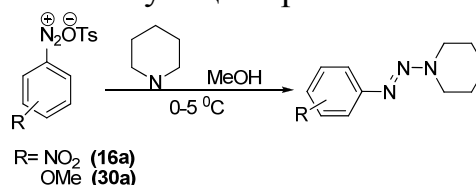
Оказалось, что в реакцию азосочетания с β-нафтолом легко вступают не только арилдiazоний тозилаты **15a-17a**, **23a**, **25a-39a**, но и Z-1-арил-2-тозилдiazены **25b-30b**.

3.3.4. Арилирование стирола. Мы впервые показали возможность участия АДТ и в реакциях образования C-C связей на примере конденсации со стиролом. Оказалось, что стирированию успешно подвергаются АДТ, как с акцепторными (**16a**, **34a**, **35a**), так и с донорными заместителями (**30a**)



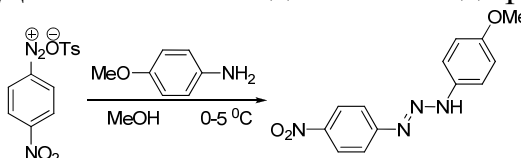
3.3.5. Реакция образования триазенов. Известно, что diaзониевые соли в реакции с первичными и вторичными аминами образуют триазены.

Нами показано, что АДТ **16a**, **30a** легко реагируют с пиперидином в метиловом спирте, давая соответствующие триазены с высоким выходом



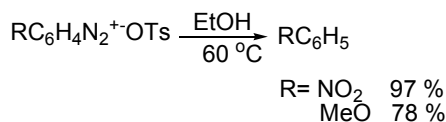
По данной схеме легко образуется триазен из 4-нитрофенилдиазоний тозилата (**16a**) (выход 97%), однако 4-метоксифенилдиазоний тозилат (**30a**) дает сложную смесь продуктов, в числе которых обнаружен 4-тозилоксианизол.

В сходной реакции АДТ **16a** с *n*-анизидином выход триазена составил 75%.

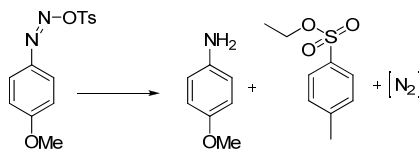


3.3.6. Термическое разложение фенилдиазоний тозилатов. Нами была исследована реакция термического разложения арилдиазоний тозилатов и Z-1-арил-2-тозилдiazенов в различных растворителях (этиловый спирт, ацетонитрил, вода и бензол). Состав продуктов определялся ГХ-МС методом.

При 60 °C в этилового спирта *n*-нитрофенилдиазоний тозилат (**16a**) восстанавливался до нитробензола в течение 30 мин с выходом 97 % и *n*-метоксифенилдиазоний тозилат (**30a**) – до анизола с выходом 78 %. При этом реакции восстановления проходят существенно быстрее, чем с арендиазоний тетрафторборатами.

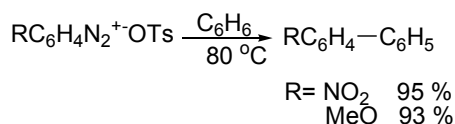


Однако, при термическом разложении 1-(4-метоксифенил)-2-тозилдiazена (**30b**) происходит не восстановление, но образуется с 92 % выходом *n*-анизидин (**30**).



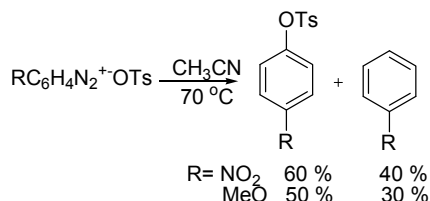
Типичной реакцией радикального замещения диазо-группы, является реакция образования бифенилов (реакция Гомберга-Бахмана) в которой образование бифенилов происходит через генерирование свободных радикалов при распаде солей диазония.

Для подтверждения генерирования свободных радикалов из АДТ **16a** и **30a**, мы исследовали их термическое разложение в среде бензола, при температуре кипения растворителя. В течение 30 минут произошла полная конверсия исходных АДТ и получены 4-нитробифенил и 4-метоксибифенил с выходами 95 и 93% соответственно



Нужно отметить, что реакции термического разложения солей диазония могут протекать как по радикальному механизму, так и по нуклеофильному, в зависимости от условий. Для определения соотношения этих процессов мы исследовали разложение АДТ **16a** и **30a** в ацетонитриле и воде.

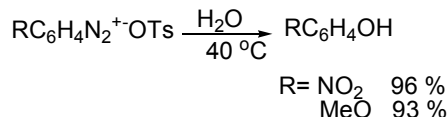
В ацетонитриле при 70 °С (30 минут) *n*-нитрофенил- (**16a**) и *n*-метоксифенилдиазоний (**30a**) тозилаты дали 60 % 4-тозилоксинитробензола и 40% нитробензола, 50 % 4-меток시아цетанилида и 30 % продукта восстановления - анизол.



При термическом разложении в ацетонитриле тозилдиазена (**30b**), обнаруживается лишь *n*-анизидин **30** с количественным выходом.

Примером другого типа нуклеофильного замещения при термическом разложении солей диазония, может являться известная реакция образования фенолов в водном растворе.

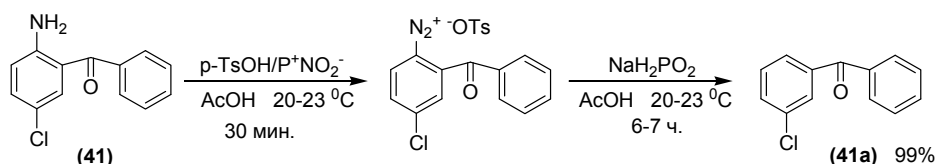
Мы исследовали нуклеофильное замещение диазо-группы в АДТ **16a** и **30a** на OH в водном растворе при 40 °С и показали, что соответствующие фенолы образуются с количественными выходами



Таким образом, АДТ проявляют сходную активность с известными диазониевыми солями, т.е. способны участвовать как в свободнорадикальных, так и нуклеофильных превращениях. Важно отметить, что в некоторых реакциях они обладают преимуществом перед известными солями, так как хорошо растворимы в воде и во многих органических растворителях.

3.3.7. Диазотирование-восстановление 2-амино-5-хлорбензофенона. *m*-Хлорбензофенон (41a**),** представляет важность как исходный субстрат в производстве антиконвульсанта «Галодиф».

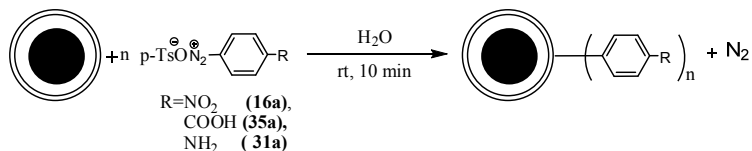
Нами предложен новый подход к получению *m*-хлорбензофенона (**41a**). Соединение **41a** по предложенному методу легко получается через диазотирование-восстановление с использованием на стадии диазотирования *p*-TsOH и полимерного диазотирующего агента в растворе ледяной уксусной кислоты. В результате на первой стадии с количественным выходом образуется стабильная и долго хранящаяся диазониевая соль 2-амино-5-хлорбензофенона $\text{ArN}_2^+\text{TsO}^-$.



Последующую стадию восстановления проводят под действием NaH_2PO_4 известным образом. Предлагаемый способ имеет ряд преимуществ перед известным способом и был запатентован.

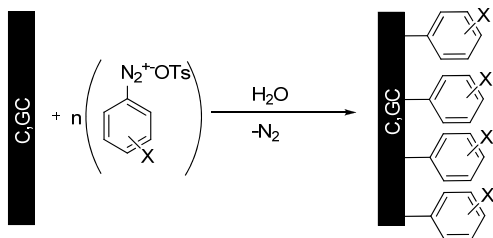
3.3.8 Ковалентная модификация макро- и наноповерхности. В последнее время возрастает интерес к наноструктурам и использованию их в научных и прикладных целях, в том числе в органическом синтезе, медицине, биотехнологии и генной инженерии.

Мы провели предварительные исследования по определению реакционной способности АДТ по отношению к углеродсодержащим поверхностям, в качестве которых выбраны наночастицы металлов, покрытые углеродными оболочками (Fe, Ni, Co) (диаметр >10 нм)* а также графитовые электроды, используемые в вольтамперометрических анализаторах***. Оказалось, что полученные нами АДТ обладают очень высокой активностью – при контакте водных растворов АДТ **16a**, **31a**, **35a** с нанопорошками происходит без какого-либо дополнительного инициирования спонтанная и мгновенная реакция с выделением азота.



В ИК-спектрах модифицированных порошков четка видны полосы поглощения ароматического кольца в коротковолновой области ($500\text{--}1300\text{ см}^{-1}$) и характеристические полосы функциональных групп (1400 см^{-1} от NO_2 -группы, 3500 см^{-1} – COOH -группы, 1640 см^{-1} – NH_2 -группы), которые не наблюдаются в ИК-спектрах исходных порошков.

Показано также, что АДТ **16a**, **31a**, **35a** в водных растворах спонтанно реагируют с поверхностью стеклоуглеродного электрода. Полученные модифицированные электроды были исследованы в вольтамперометрическом



анализе кварцетина. На рис. 2 представлена градуировочная зависимость пика тока от концентрации кварцетина на графитовом (1) и модифицированных графитовых электродах с различными заместителями, из которой видно, что модифицированные

* Нанопорошки металлов получены в лаборатории профессора Ермакова А.Е., Институт физики металлов, УРО АН, Екатеринбург, и работы проводились совместно с к.х.н. Федущак Т.А.

** Работа проводилась совместно с лабораторией микропримесей ТПУ ХТФ, зав. д.х.н. Слепченко Г.Б., аспирантами Мартынюк О.А. Постниковым П.С. и Кам Фам Ньунг

электроды обладают большей чувствительностью по сравнению с графитовыми. При этом наибольший аналитический сигнал наблюдается при использовании в качестве модификаторов АДТ с карбоксильной (**35a**) (МГЭ- COOH) или аминогруппой (**31a**) (МГЭ- NH₂), по сравнению с модификатором с нитрогруппой (**16a**) (МГЭ-NO₂).

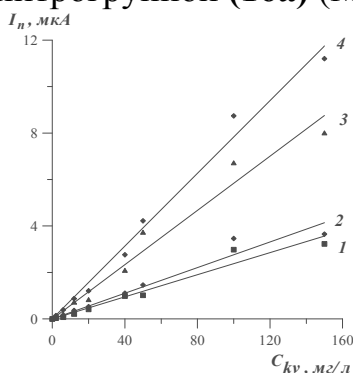


Рис.2 Градуировочная зависимость тока от концентрации кверцетина на графитовом (1) и модифицированных графитовых электродах (МГЭ) с различными заместителями. 2- МГЭ-NO₂; 3-МГЭ- NH₂; 4-МГЭ- COOH

Углубленное изучение полученных композиционных органико-неорганических наноматериалов и модифицированных электродов является предметом дальнейших специальных исследований и не входит в нашу задачу.

3.4 Квантово-химические исследования строения и термодинамических свойств ароматических диазониевых солей методами ab initio и DFT. (для удобства восприятия результатов введена новая нумерация) В настоящей работе впервые проведены квантово-химических исследования электронного и пространственного строения ряда ароматических диазониевых солей (АДС) 4-RC₆H₄N₂⁺X⁻ (**1-5**) [X= Cl (**1**), BF₄ (**2**), TsO (**3**), CH₃COO (**4**), CF₃COO (**5**)] в сравнении с изолированными катионами 4-RC₆H₄N₂⁺ (**6**) [R=H (**a**), Me (**b**), OMe (**c**), NH₂ (**d**), Cl (**e**), F (**f**), CN (**g**), COOH (**h**), NO₂ (**i**)] и вычислены некоторые факторы, определяющие реакционную способность АДС.

Выбранный ряд анионов солей **1-5** перекрывает весь спектр известных АДС от классических неустойчивых арендиазоний хлоридов **1**, относительно устойчивых ацетатов и трифторацетатов **4, 5** и «стабильных» тетрафторборатов **2**. Особый интерес представляют арендиазоний тозилаты **3**, полученные в данной работе.

Оптимизация геометрии и определение термодинамических параметров исследованных соединений проводились методами ab initio RHF и методом функционала плотности (DFT) B3LYP в базисе 6-311G* с использованием natural bond orbitals (NBO). Вычисления методом MP2/6-311G** проводились с использованием программы PC GAMESS version 7.1 (Tornado) на вычислительном кластерном комплексе Т-платформы (HPC-0011102-001) ТПУ. Все полученные стационарные структуры не имеют мнимых частот колебаний. Для определения термодинамических свойств оптимизированных соединений в растворителях применяли модель PCM. Оптимизированные структуры были исследованы также методом ADF (Amsterdam Density Functional).

Оказалось, что только метод RHF позволяет локализовать стационарные структуры, отвечающие истинным диазониевым солям $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{X}^-$ **1-5** (рис. 4). В то время как B3LYP и MP2 методы для солей **1**, **4** и **5** предсказывают их существование в форме син-ковалентных структур $\text{ArN}=\text{N}-\text{X}$.

При моделировании взаимодействий бензолдиазоний катиона **6a** и хлорид-иона методом DFT B3LYP, помимо стационарных структур, мы нашли также и структуру, отвечающую переходному состоянию реакции замещения диазониевой группы на хлор и имеющую одну мнимую частоту колебаний -569 cm^{-1} (рис. 3).

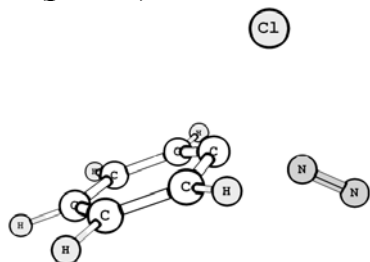


Рис. 3. Вычисленная методом b3lyp/6-311G* структура переходного состояния реакции хлорид-иона с бензолдиазоний катионом **6a**.

Таким образом методы DFT B3LYP, и MP2 не позволили выявить структуры отвечающие по строению и спектрам известным бензолдиазониевым солям с такими анионами, как Cl^- , CH_3COO^- и, отчасти, CF_3COO^- .

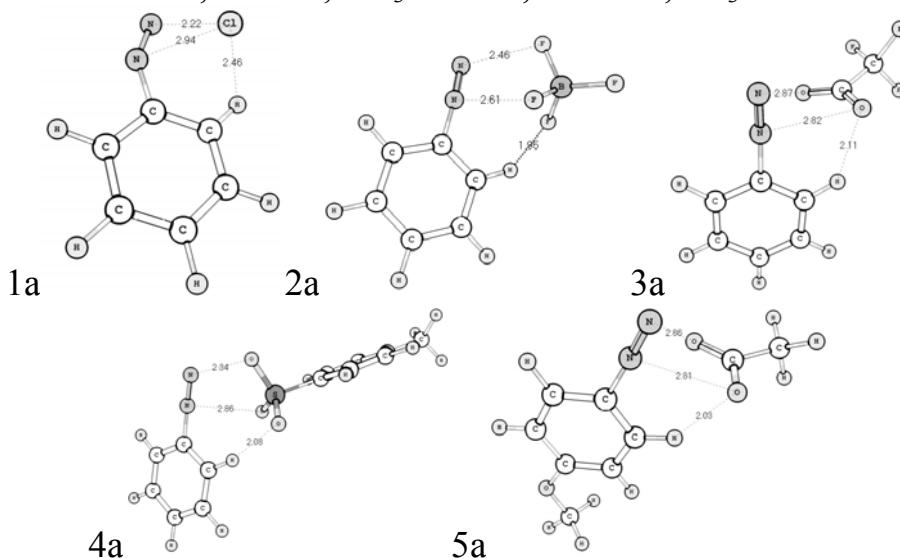


Рис. 4. Оптимизированные пространственные структуры арендиазониевых солей **1a**, **2a**, **3a**, **4a**, **5a**, рассчитанные методом RHF.

Вычисленные расстояния между атомами анионного фрагмента X и атомами N^1 и N^2 оказываются короче суммы их Ван-дер-Ваальсовых радиусов. При этом во всех арендиазоний хлоридах **1** атом хлора расположен ближе к атому N^2 диазониевой группы, чем к атому N^1 . Обратная ситуация наблюдается для ацетатов **4** и трифторацетатов **5**, у которых наиболее тесные контакты атомы кислорода анионов имеют с атомами N^1 . В тетрафторборатах **2** и тозилатах **3** наиболее короткими контактами являются $\text{N}^2\cdots\text{F}$ и $\text{N}^2\cdots\text{O}$ согласно расчетам по методу B3LYP, однако метод RHF предсказывает в качестве

кратчайших контактов N¹---F для тетрафторборатов **2** (исключением выступает соль **2d**). Для тозилатов **3** метод RHF предсказывает наиболее короткие расстояния N²---O для большинства солей (**3b-g**). Таким образом, оба атома азота N¹ и N² в той или иной мере связаны с анионами, что находится в соответствии с экспериментальными данными. Как видно из рис. 4, достаточно короткие межатомные расстояния наблюдаются между анионами и одним из *орто*-протонов ароматического цикла H², что указывает на возможность образования водородных связей H²---X.

В таблице 5 приводятся порядки внутри- и межмолекулярных связей (NAO) и индексы Виберга (W) тех же связей в катионе **6a** и АДС **1a-5a**, вычисленные методом NBO на основе RHF оптимизированных структур.

Таблица 5. NAO порядки связей и индексы Виберга (W), вычисленные методом NBO RHF/6-311G*

R	X ⁻	N ¹ -N ²	C ¹ -N ¹	X-N ¹	X-N ²	X-H ²
H 1a	Cl	1.8297 (2.8156)	0.8123 (0.9417)	0.0017 (0.0108)	0.0156 (0.0150)	0.048 (0.0237)
H 2a	BF ₄	1.8285 (2.8298)	0.8112 (0.9366)	0.0077 (0.0034)	0.0090 (0.0066)	0.0051 (0.0084)
H 3a	TsO	1.8274 (2.8238)	0.8116 (0.9366)	0.0059 (0.0035)	0.0101 (0.0077)	0.0272 (0.0156)
H 4a	CH ₃ CO ₂	1.8425 (2.8390)	0.8132 (0.9356)	0.0101 (0.0081)	0.0050 (0.0067)	0.0071 (0.0159)
H 5a	CF ₃ CO ₂	1.8320 (2.8369)	1.8165 (0.9383)	0.0055 (0.0047)	0.0024 (0.0031)	0.0047 (0.0116)
H 6a	нет	1.8177 (2.8142)	0.8218 (0.9487)			

В работе приведены вычисленные методом RHF энергии диссоциации диазониевых солей **1-5** при (ε= 0) и в высокополярной водной среде по модели PCM (уравнение 1).

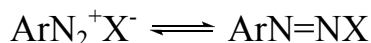


Из расчетов следует, что в неполярной среде (ε= 0) сила связывания между диазониевыми катионами и анионами возрастает в следующем ряду: BF₄⁻ < Cl⁻ < TsO⁻ < CF₃COO⁻ < CH₃COO⁻. Электроноакцепторные заместители R в диазониевом катионе усиливают прочность связи с анионами X, а электронодонорные – ослабляют. В целом величины ΔH диссоциации изученных солей с BF₄⁻, Cl⁻ и TsO⁻ удовлетворительно коррелируют с σ_p⁺ константами заместителей R. Увеличение полярности среды приводит к резкому снижению энергий диссоциации всех изученных АДС в результате сильной сольватации свободных катионов ArN₂⁺ и анионов X⁻. Так, вычисленные в воде энергии сольватации для изученных ионов равны (ккал/моль): C₆H₅N₂⁺ -51.58, Cl⁻ -77.53, BF₄⁻ -59.14, TsO⁻ -67.43, CH₃COO⁻ -78.74, CF₃COO⁻ -64.50, т.е. сравнимы по величине с ΔH_{diss.} и ΔG_{diss.} в неполярной среде. Степень диссоциации АДС с различными анионами в воде возрастает в

следующем порядке $\text{BF}_4^- < \text{CF}_3\text{COO}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{TsO}^- < \text{Cl}^-$. Этот ряд качественно совпадает с известной плохой растворимостью арендиазоний тетрафторборатов и, напротив, высокой растворимостью хлоридов и тозилатов. Таким образом, в высокополярной среде сольватационные факторы, влияющие на прочность связей диазониевый катион-анион, доминируют над электронными эффектами, обеспечивающими ионные взаимодействия в неполярной среде.

Заряды NBO солей **1-5** изменяются более регулярным образом, чем ESP заряды, и подчиняются некоторым закономерностям. Так, имеет место параллельное и ожидаемое снижение электронной плотности NBO на атомах C^1 и N^2 с возрастанием электроноакцепторного характера заместителей R и приблизительные корреляции зарядов с σ_p^+ константами этих заместителей.

Давно известно, что с увеличением pH среды диазониевые соли способны изомеризоваться в соединения ковалентной природы, существующие в син- и анти-формах [Zollinger H. Diazo Chemistry. // Weinheim. New York. Basel. Cambridge. Tokyo. – 1994;]



Мы впервые вычислили термодинамические параметры этих переходов в газовой фазе и в водных растворителях. Вычисленные данные показывают, что изомеризация АДС в ковалентные формы термодинамически выгодна только для бензолдиазонийацетата **4a**. Для остальных соединений существенно более стабильными оказываются ионные диазониевые состояния, при этом их относительная стабильность возрастает с увеличением полярности среды.

Для оценки природы связи диазониевый катион-анион мы провели расчеты оптимизированных методом RHF структур АДС **1a-5a**, фенилдиазоний катиона **6a** и соответствующих анионов – Cl^- , BF_4^- , TsO^- , CH_3COO^- , CF_3COO^- с помощью программы ADF (Amsterdam Density Functional). Чтобы оценить вклады во взаимодействие между ионами, был осуществлен анализ разделения энергии (EPA) в рамках программы ADF. Согласно этой схеме, энергия формирования диазониевых солей (D_e) из катиона и аниона может быть разложена следующим образом:

$$D_e = -(\Delta E_{\text{prep}} + \Delta E_{\text{int}}) \quad (2),$$

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}} \quad (3),$$

Таблица 6. Результаты расчета методом ADF общей энергии формирования D_e и энергетических составляющих для солей диазония **1a-6a**.

Соединение	ΔE_{Pauli} , %	ΔE_{elstat} , %	ΔE_{orb} , %	D_e , kcal/mol
$\text{PhN}_2^+\text{Cl}^-$ 1a	26.3	67.3	6.4	96
$\text{PhN}_2^+\text{BF}_4^-$ 2a	38.0	7.7	54.3	78
$\text{PhN}_2^+\text{TsO}^-$ 3a	32.5	7.0	60.5	81
$\text{PhN}_2^+\text{CH}_3\text{COO}^-$ 4a	35.1	8.2	56.7	97
$\text{PhN}_2^+\text{CF}_3\text{COO}^-$ 5a	39.6	9.2	51.2	84
PhN_2^+ 6a (7 inner)	48.1	11.0	40.9	57

PhN ₂ ⁺ 6a (7 _{opt})	48.4	11.9	39.7	36
---	------	------	------	----

Хорошо видно, что во всех солях **2a-5a** за исключением хлорида **1a** вклад энергии орбитального взаимодействия ΔE_{orb} существенно больше энергии электростатического взаимодействия ΔE_{elstat} . Бензолдiazоний хлорид **1a** резко отличается от остальных АДС преобладанием электростатического взаимодействия. Важно отметить, что вычисленные значения D_e для АДС **2a-5a** (табл. 8) находятся в идеальной линейной взаимосвязи со значениями ΔH диссоциации тех же солей.

Выводы

1. Установлены основные закономерности электрофильного иодирования аренов и некоторых гетероциклов в отсутствие растворителя под действием иода и фенилиодозоацетата или тетраалкиламмоний иододихлоридов $\text{Alk}_4\text{N}^+\text{ICl}_2$.
2. Разработан высокоэффективный метод синтеза лекарственного препарата «Иодантипирин» с использованием тетраалкиламмоний иододихлоридов в отсутствие органических растворителей, отвечающий требованиям зеленой химии и чистых химических технологий.
3. Предложен общий и эффективный подход к получению полииодаренов как предшественников рентгеноконтрастных средств на основе комбинаций реакций электрофильного иодирования ароматических аминов и диазотирования-иодирования.
4. В ходе разработки новых подходов к диазотированию аминов под действием полимерного диазотирующего агента и толуолсульфокислоты был впервые получен широкий ряд арендiazоний тозилатов (АДТ), которые, как оказалось, обладают уникальной для diaзониевых солей стабильностью, не взрывоопасностью и хорошей растворимостью в воде и органических растворителях.
5. Впервые показано, что АДТ, обладают высокой реакционной способностью в важных реакциях органического синтеза – бромирование, иодирование, нитрование, восстановление, азосочетание, образование триазенов, арилирование стирола. Установлены зависимости реакционной способности АДТ от строения. Благодаря своей безопасности и повышенной растворимости АДТ, могут занять важное место в органическом синтезе и органических технологиях, особенно в «зеленых» и «чистых» технологиях.
6. Комплексом методов (ИК, ЯМР, DSC/DTA/TGA, PCA) изучено строение АДТ. Впервые для широкого ряда солей diaзония изучена природа электронных взаимодействий diaзониевых катионов с анионами квантово-химическими методами *ab initio*, DFT и MP2;
7. Найдено, что полученные АДТ обладают уникальной и чрезвычайно важной способностью к спонтанному взаимодействию с углеродсодержащими нано- и макро-поверхностями, обеспечивая легкую прививку к поверхностям органических функциональных групп.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Краснокутская Е.А., Трусова М.Е., Филимонов В.Д. Иодирование аренов системой иод-фенилиодозоацетат в твердой фазе. //Журнал органической химии-2005 - т. 41. - с. 1788-1789;
2. Краснокутская Е.А., Гиберт Н.С., Трусова М.Е., Филимонов В.Д // Синтез 4-иодантипирина без растворителя в условиях механической активации // Хим.-Фарм. Ж., - 2007 – 41 – с 112;
3. Трусова М.Е., П.С. Постников, Е.А. Краснокутская, В.Д. Филимонов, Ki-Wan Chi. Новый подход к синтезу стабильных арилдиазоний тозилатов их структура и применения в органическом синтезе // Известия Томского политехнического университета. – 2008.- 3.-312. – 83-86;
4. Трусова М.Е. Синтез ароматических полииодидов из анилинов // Известия Томского политехнического университета. – 2008 – 3.-312. – 87-91;
5. Filimonov V. D., Trusova M., Postnikov P., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H. and Ki-Wan Chi Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability // Org.Lett. – 2008. – 10. – 18. – 3961-3964;
6. Трусова М.Е Исследование препаративных возможностей реагентов окислительного иодирования $I_2/NaNO_3$, KI/KIO_3 , I_2 /фенилиодозодиоацетат в условиях «solvent free» //«Химия и химическая технология в XXI веке». Тезисы V Всероссийской студенческой научно-практической конференции – 12-15 мая 2004 – Томск: Изд. ТПУ. – 2004. – 68 – 69;
7. Трусова М.Е. Разработка экономичного способа получения полииодаренов из ароматических аминов // «Химия и химическая технология в XXI веке». Тезисы VII Всероссийской студенческой научно-практической конференции – 12-15 мая 2004 – Томск: Изд. ТПУ. – 2004 – 107;
8. Краснокутская Е.А., Лесина Ю.А., Горлушко Д.А., Трусова М.Е. Изучение процессов иодирования в условиях механохимической активации в твердой фазе // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий :Материалы III Всероссийской научно-практической конференции – Томск: Изд.ТПУ. – 2004. – с. 66-67
9. Трусова М.Е Эффективные методы синтеза ароматических полииодидов через реакции электрофильного иодирования и иододезаминирования // Материалы XLV МНСК «Студент и научно-технический прогресс»:Химия / НГУ. Новосибирск – 2007 – с 56;
10. Семенищева Н.И., Трусова М.Е., Третьяков А.Н., Краснокутская Е.А. Стабильные арилсульфонатные соли диазония мономерного и полимерного строения: новые подходы к получению, структура и использование в органическом синтезе // Материалы XLV МНСК «Студент и научно-технический прогресс»:Химия / НГУ. Новосибирск – 2007 – с 52;
11. Постников П.С., Трусова М.Е., Семенищева Н.И. Новый метод синтеза стабильных солей диазония и их экспериментальное и теоретическое

- исследование // «Химия и химическая технология в XXI веке». Тезисы VIII Всероссийской студенческой научно-практической конференции – 12-15 мая 2007 – Томск: Изд. ТПУ. – 2007. – 153;
12. Семенищева Н.И., Горлушко Д.А., Белянин М.Л., Трусова М.Е., Краснокутская Е.А. Разработка научных основ современных технологий синтеза иодорганических соединений как субстратов медицинских препаратов // «Химия и химическая технология в XXI веке». Тезисы VIII Всероссийской студенческой научно-практической конференции – 12-15 мая 2007 – Томск: Изд. ТПУ. – 2007. – 161;
13. Семенищева Н.И., Трусова М.Е., Третьяков А.Н. Мономерные и полимерные арилдиазоний тозилаты: получение, исследование строения и применение в органическом синтезе // Тезисы докладов II Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» - 16-18 октября 2007 – Москва – 56.
14. Постников П.С., Трусова М.Е., Фам Кам Н., Федущак Т.А. Поверхностная модификация наночастиц с использованием новых солей диазония // Материалы всероссийской с международным участием конференции «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии». Изд.: ТГУ. – II том. – 19-22 сентября. – 2008. – 111-112;
15. Филимонов В.Д., Постников П.С., Трусова М.Е., Фам Кам Н. Стабильные арилдиазоний тозилаты – новый эффективный реагент для модификации поверхности наночастиц // Тезисы докладов русско-немецкого семинара «КарлсТом 2008: высокоразбавленные системы: массоперенос, реакции и процессы». – 26-29 октября.- Томск. – 2008. – 221-223.
16. Штрыкова В.В., Трусова М.Е., Филимонов В.Д. Способ получения м-хлорбензофенона // Положительное решение на выдачу патента РФ №2008109669/(010459);