

СИНТЕЗ НОВЫХ АЗИД-СОДЕРЖАЩИХ 6-ОКСОВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

С.С. Германов, Д.Е. Воткина

Научный руководитель – к.х.н, доцент П.В. Петунин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, ssg20@tpu.ru

Химия стабильных радикалов – перспективная и сравнительно молодая область исследований. В настоящее время парамагнитные свойства стабильных радикалов позволяют их использовать для создания материалов для гибкой электроники [1], новых типов органических светодиодов [2], а также исследуются в качестве энергоёмких материалов [3]. Но, несмотря на разнообразный спектр их использования, актуальной задачей остается расширение сфер применимости радикалов за счет введения в их структуру различных функциональных групп. Внимание нашей работы сосредоточено на синтезе стабильных радикалов, функционализированных азидными заместителями, которые можно путем термоллиза или фотолиза перевести в нитрены [4], которые являются возможными кандидатами на применение в качестве логических элементов квантового компьютера [5]. Более того, нитрены используются в органическом синтезе для получения азотсодержащих гетероциклов [6], которые могут выступать в качестве каркасов для создания мультиспиновых систем.

Таким образом, целью нашей работы является введение азидной группы в структуру 6-ок-

совердазильных радикалов, которые отличаются высокой стабильностью к широкому ряду внешних факторов.

Первой задачей нашей работы являлся синтез изомеров азидо-бензальдегида. Для этого по известным методикам были получены 3-азидо-бензальдегид **1a** (схема 1А) [7, 8] и 4-азидо-бензальдегид **1b** (схема 1Б) [9].

Далее по разработанной нами методике [10] были получены 6-оксовердазильные радикалы **5**. Из бензальдегидов **1** путем конденсации с фенилгидразином были синтезированы гидразоны **2**, которые впоследствии в реакции с трифосгеном были переведены в α -хлоркарбонил-гидразоны **3**. На следующей стадии путём циклизации получены замещённые тетразинан-3-оны **4**. Последующее их окисление проводилось с использованием смеси $K_3[Fe(CN)_6]$ и K_2CO_3 в двухфазной системе CH_2Cl_2 -вода в присутствии катализатора межфазного переноса $Et_4N^+Br^-$ (схема 2).

Таким образом, нами были успешно синтезированы два изомера азид-содержащего 6-оксовердазильного радикала, что открывает возможности для генерации квартетных и дублетных

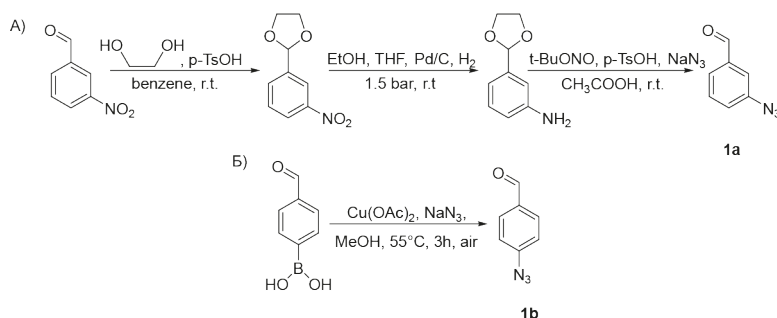


Схема 1. Получение 3-азидо- и 4-азидобензальдегидов

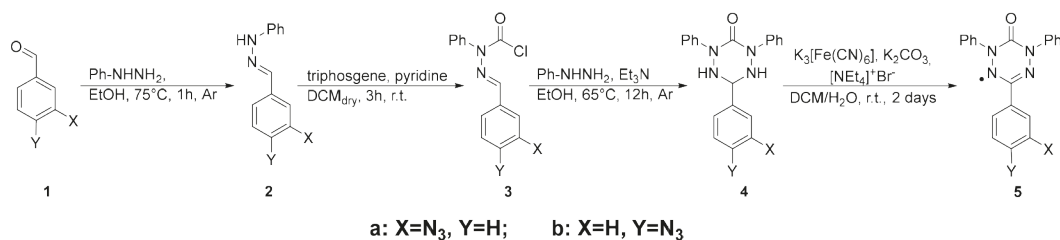


Схема 2. Синтез азид-содержащего вердазильного радикала 5

гетеродирадикалов методом фотолиза в замороженных матрицах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ № 20-73-00263.

Список литературы

1. Ji L. et al., *Advanced Materials*, 2020. 32. (32). – P. 1908015.
2. Cui Z. et al., *CCS Chemistry*, 2020. 2. (4). – P. 1129–1145.
3. Nishide H. et al., *Electrochimica acta*, 2004. 50. (2–3). – P. 827–831.
4. Scriven E.F.V., *Chemical Reviews*, 1988. 88. (2). – P. 297–368.
5. Sugisaki K. et al., *ACS central science*, 2018. 5. (1). – P. 167–175.
6. Kim S. et al., *European Journal of Organic Chemistry*, 2020. 2020. (46). – P. 7134–7143.
7. Serwinski P.R. et al., *The Journal of organic chemistry*, 2004. 69. (16). – P. 5247–5260.
8. Kutonova K.V. et al., *Synthesis*, 2013. 45. (19). – P. 2706–2710.
9. Wu X. et al, *Journal of the American Chemical Society*, 2014. 136. (9). – P. 3579–3588.
10. Petunin P.V. et al., *New Journal of Chemistry*, 2019. 43. (38). – P. 15293–15301.

СИНТЕЗ 2-АЗИДО-2H-АЗИРИНОВ И ИХ CuAAC РЕАКЦИИ

А.А. Голубев

Научный руководитель – д.х.н., профессор кафедры органической химии Института Химии СПбГУ, доцент М.С. Новиков

Санкт-Петербургский Государственный Университет
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф,
Университетский проспект, дом 26, argolubev97@yandex.ru

Производные 2-галогеназириин-2-карбоновых кислот – это синтетически доступные соединения, для получения которых разработано несколько достаточно общих и эффективных методов. Не в последнюю очередь именно с этим связано довольно интенсивное развитие в последние годы химии этих соединений, направленное на их использование в качестве гибких синтетических блоков для получения разнообразных ациклических и циклических азотсодержащих соединений [1]. Одно из главных достоинств этих соединений – это их способность в определенных условиях обменивать галоген на функциональные группы и структурные фрагменты без разрушения азириновой системы. Поиск условий, обеспечивающих простой выход на такой экзотический класс азириновых производных, как 2-азидоазирины, а также оценка синтетических перспектив этих соединений, и явилось целью этой работы.

На примере метил-2-бром-3-фенил-2H-азириин-2-карбоксилата был проведен скрининг ряда азидирующих систем и установлено, что наилучшие результаты замещения галогена обеспечиваются при действии триметилсилилазида в присутствии Et_3N . Было установлено, что 2-азидо-2H-азирины 2 образуются в этой системе почти с количественным выходом, могут храниться длительное время в растворе при комнатной температуре, однако быстро разлагаются при выделении.

Для оценки синтетического потенциала полученных азидов была выбрана реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения с алкинами, катализируемая соединениями меди(I) (CuAAC). В качестве целевых продуктов этого синтеза ожидалось получить первые представители нового класса 2H-азиринов, 2-(1,2,3-триазол-1-ил)-2H-азириин-2-карбоксилаты 3 – ценные интермедиаты для гетероциклического синтеза. Все реакции проводились в одnoreакторном режиме без выделения азидов. В результате серии экспериментов удалось подобрать условия реакции, которые обеспечили высокие выходы азиринов 3, достигающие в некоторых случаях до 90% и более в расчете на две стадии. Найденные реакционные условия позволяют широко варьировать заместители как в азириновой, так и

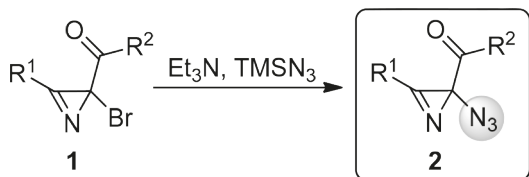


Схема 1.