

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АРЕНДИАЗОНИЙ ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАТОВ

М.Т. Естаева, магистрант гр. 4ГМ21, А.Ж. Касанова, аспирант гр. А3-17, А.Г.

Фефелова, аспирант кафедры БИОХ

Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,

тел.(8953)-9106001

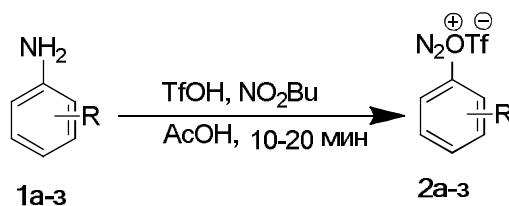
E-mail: mahagonya@mail.ru

Ароматические диазониевые соли являются незаменимыми строительными блоками органического синтеза, в том числе исходными продуктами для синтеза практически важных веществ (красители, биологически активные соединения). В то же время большинство известных ароматических солей диазония (арендиазоний хлориды, арендиазоний сульфаты, арендиазоний тетрафторбораты) обладают рядом недостатков - нестабильность в изолированных формах, взрывоопасность в сухом состоянии, они растворимы лишь в высоко полярных кислотных средах, либо нерастворимы вовсе.

На кафедре Биотехнологии и органического синтеза Томского политехнического университета ведутся интенсивные исследования в области создания и изучения свойств арендиазоний сульфонов. Так, впервые были получены и исследованы свойства арендиазоний тозилатов [1] и арендиазоний бензолдодецилсульфонатов [2] – устойчивых, невзрывоопасных и высоко растворимых в различных средах диазониевых солей.

Цель предлагаемой работы – разработка удобного метода синтеза арендиазоний трифторметансульфонатов и исследование их свойств. В настоящее время известны лишь несколько представителей этого класса солей диазония, полученных в результате азодесилилирования под действием $\text{NO}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ [3], либо обработкой триазинов трифторметансульфокислотой [4].

Мы впервые синтезировали широкий ряд арендиазоний трифторметансульфонатов (2 а - з) реакцией диазотирования соответствующих анилинов (1 а - з) (схема 1). Диазотирование протекает при температуре 10-14 °С, быстро, обеспечивая, как правило, высокий выход целевых продуктов (2 а - з) (таблица 1).



R= H (2a). 4-NO₂ (2б), 2-NO₂ (2в), 4-OCH₃ (2г), 4-CH₃ (2д), 4-COOH (2е), 4-But (2ж), 2-I (2з)

Схема 1

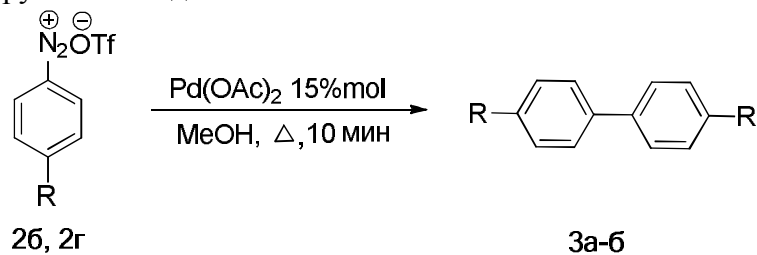
Структура синтезированных арилдиазоний трифлатов (2 а - з) доказывалась методами ИК- и ЯМР-спектроскопии (таблица 1). Интегрированный ДТА/ТГА/ДСК анализ (температура и энергия разложения) подтвердил устойчивость и безопасность солей (2 а - з) (таблица 1).

Таблица 1. Синтез и свойства солей диазония (**2а-з**), полученных при использовании системы (**1а-з**)/TfOH/AcOH, 20°C, 20 мин

Продукт	Выход, %	$\nu_{\text{N=N}},$ см^{-1}	$\delta_{\text{Cipso}},$ м.д. (DMSO- d_6)	$\Delta H_{\text{разл}},$ Дж/г
2 а	97	2297.9	115.52	
2 б	73	2304.5	121.91	932,1
2 в	74	2359,24	111.13	753,4
2 г	80	2298.08	103.29	328.9
2 д	75	2274.27	108.11	639.1
2 е	92	2361,56	119.70	445
2 ж	58	2275,96	112,05	458
2 з	83	2279.21	115,14	543.2

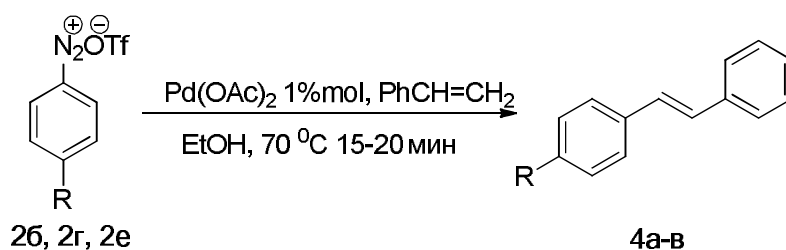
Важно отметить, что аренидазоний трифторметансульфонаты в отличие от традиционных солей диазония хорошо растворимы в воде и органических растворителях: EtOH, MeOH, AcOH, DMSO, в хлороформе и что особенно важно, в тетрагидрофуране. Последнее обстоятельство открывает новые возможности для использования солей диазония.

Нами было показано, что арилдиазоний трифторметансульфонаты (**2 а - з**) вступают в типичные для солей диазония реакции: азосочетание с β -нафтолом, замена диазо-группы на йод.



R = 4-NO₂ (**3а**), (80%), 4-OMe (**3б**) 100%

Схема 2



R = 4-NO₂(**4а**), (80%), 4-OMe (**4б**) 89%, 4-COOH (**4в**) 69.3%

Схема 3

На примере солей (**2б, 2г, 2е**) мы впервые показали, что данные соединения способны вступать в палладий-катализируемые реакции сочетания (схема 2,3) с образованием соответствующих симметричных диариллов (**3 а - б**) и стильбенов (**4 а -**

в) с высоким выходом. Важно отметить, что соответствующие арендиазоний тетрафторбораты в аналогичных процессах либо менее реакционноспособны [5], либо обеспечивают более низкие выходы целевых продуктов вследствие участия в побочных процессах [6].

Таким образом, мы предлагаем удобный метод синтеза широкого ряда устойчивых, пожаро- взрывобезопасных, хорошо растворимых в органических растворителях арендиазоний трифтометансульфонатов, способных с высокими выходами вступать в палладийкатализируемые реакции С-С-сочетания.

Работа выполнена при поддержке гранта Гос.задание «Наука» проект № 2387. Фефелова А. Г. благодарит фонд РФФИ грант № 14-03-00743а за финансовую поддержку при выполнении аналитической части работы.

Список литературы:

1. Filimonov V. D., Trusova M., Postnikov P., Krasnokutskaya E. A., Lee Y. M., Hwang H. Y., Kim H., Chi K.-W. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability // *Org.Lett.* – 2008. – № 18. – С.3961–3964.

2. Гусельникова О. А., Кутонова К. В., Трусова М. Е., Постников П. С., Филимонов В. Д. Синтез и характеристика первых представителей додецилбензолсульфонатов арендиазония // *Известия РАН. – Серия химическая.* – 2014. – № 1. –С. 289–290.

3. Weiss R., Wagner K. – G., Hertel M. Azodesilylierung – eine neue aprotische Diazotierungstechnik // *Chem.Ber.* – 1984. – № 117. – С.1965–1972.

4. Picherit C., Wagner F., Uguen D. The sequel to a carbocyclic nucleoside synthesis: a divergent access to both arenediazonium ions and aryl triflates // *Tetr. Lett.*– 2004. – № 45. – С.2579–2583.

5. Kalkahambkar R. G., K. K. Laali. Arenediazonium salts immobilized in imidazolium ionic liquids as electrophilic partners in the Pd(OAc)₂ – catalyzed Matsuda-Heck arylation // *Tetr. Lett.* – 2011. – № 52. – С.1733-1737.

6. Robinson M. K., Kochurina V. S., Hanna J. M. Palladium-catalyzed homocoupling of arenediazonium salts: an operationally simple synthesis of symmetrical biaryls // *Tetr. Lett.* – 2007. – № 48. – С.7687-7690.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ САЛИЦИЛОВЫХ СПИРТОВ: АГЛИКОНОВ ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛ ГЛИКОЗИДОВ

М. А. Ключенко, студент гр. 4ГМ31

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Томск, пр. Ленина, 30, тел.(3822)-56-38-61

E-mail: klyuchenkomaksim@mail.ru

Кора осины - давно известное народное средство, хорошо зарекомендовавшее себя при целой гамме заболеваний различных органов и систем, как противопаразитарное средство [1], а также обладающее противовоспалительным