

тио- и гидроксигруппы создадут координационные центры и обеспечат необходимую степень гидрофильности формируемых гелей. Октавинилсилсесквиоксан, в свою очередь, является удобным исходным кремнийорганическим мономером для получения наноструктурированных материалов дендримерной природы с заданной пространственной структурой за счет наличия восьми функциональных винильных групп.

Реакция проводилась в три стадии: первая стадия заключалась во взаимодействии дитиола и винилтриэтоксисилана под воздействием ультрафиолетового излучения в течение 30 минут (рис. 1).

Вторая стадия заключалась во взаимодействии 3,6-диоксо-9-тио-11-триэтоксисилундекантиола, полученного в первой стадии, с октавинилсилсесквиоксаном в соотношении 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 в диэтиловом эфире действием ультрафиолетового излучения в течение 4 часов (рис. 2).

Список литературы

1. Hai-Bo He, Bin Li, Jun-Ping Dong, Yun-Yi Lei, Tian-Lin Wang, Qiong-Wei Yu, Yu-Qi Feng and You-Bao Sun. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013. – V.5. – P.8058–8066.

Третья стадия: к соединению **1** в диэтиловом эфире добавляли 1-тиоглицерин в количестве эквивалентном числу оставшихся винильных групп. Реакция проводилась под воздействием ультрафиолетового излучения в течение 4 часов (рис. 3).

Полученные соединения, представляющие собой бесцветные вязкие жидкости, были исследованы методами ИК-, ЯМР-, ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -спектроскопии.

Таким образом, методом клик-химии нами получены новые высокофункционализированные кремнийорганические соединения дендримерной природы на основе октавинилсилсесквиоксана, способные к гидролитической поликонденсации с образованием сорбционно-активных материалов, являющихся предметом наших дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ, проект №4.8063.2017/8.9

СИНТЕЗ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ТРИАЗЕНОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А.В. Швыркова¹, Н.В. Жукова²

Научный руководитель – д.х.н., доцент М.Е. Трусова

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

²ООО «НИОСТ»

634067, Россия, г. Томск, Кузовлевский тракт 2, стр. 270, NatalyaZhukova23.02@yandex.ru

Согласно литературным данным в последнее время заметно расширилась область применения ароматических галогензамещенных триазенов в органическом синтезе. В последнее время такие триазены стали использоваться в реакциях сочетания (Хека, Сузуки, Соногаширы) [1], карбонилирования (в синтезе амидов карбоновой кислоты) [2], получении элементоорганических соединений и прочих.

В настоящее время основным способом получения галогенсодержащих ароматических триазенов, согласно литературным данным, яв-

ляется использование галогензамещенных аминов. Альтернативных способов введения галогеновых групп в ароматическое кольцо триазенов не было найдено. Кроме того, не было найдено систематизированных данных по их использованию в качестве источника получения диазониевых солей.

Целью настоящей работы является получение I- и Cl-замещенных ароматических триазенов в мягких условиях и их использование для получения соответствующих диазосолей. Данное исследование является продолжением на-

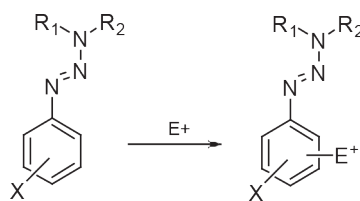


Схема 1.

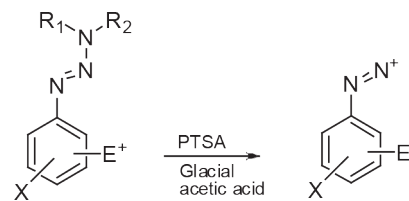


Схема 2.

шей работы по введению брома в ароматическое кольцо триазенов и изучению электрофильных свойств ароматических триазенов [3].

Основными реакциями получения галогензамещенных триазенов в данном исследовании были реакции электрофильного замещения атома Н ароматического кольца триазена галоген-ионами, генерируемыми из соответствующих сукцинимидов, согласно общей схеме 1, где: $R_1, R_2 = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; -(\text{CH}_2)_2; -(\text{CH}_2)_3$; $X = \text{H}, -\text{OMe}, -\text{NO}_2, -\text{CN}$; $E^+ = \text{NCS}, \text{NIS}$.

Процессы проводились в мягких условиях (при комнатной температуре), в качестве растворителей были использованы хлороформ или хлористый метилен. Полученные I- и Cl-замещенные ароматические триазены были выделены, их структуры подтверждалась методами ЯМР (^1H и ^{13}C), ИК и ГХ-МС.

Основными реакциями получения галогензамещенных солей диазония в данном исследовании было разложение соответствующих триазенов. Синтез диазосолей проводился в мягких условиях, образец оставлялся при перемешивании в смеси п-толуолсульфокислоты и ледяной уксусной кислоты всего на несколько минут. Общую схему реакции можно представить в следу-

ющем виде:

Окончание реакции определяли с использованием метода ТСХ.

В данной работе были подобраны условия синтеза I- и Cl-замещенных ароматических триазенов: выявлено влияние природы и количества соответствующих сукцинимидов, установлено влияние заместителя и растворителя на выход целевого продукта. Наиболее подходящим условиями проведения процесса галогенирования ароматических триазенов является проведение реакции в хлороформе при комнатной температуре с использованием соответствующих сукцинимидов в количестве 1,1 эквивалента в качестве галогенирующего агента. Ароматические триазены, содержащие электронодонорные заместители в кольце наиболее легко подвергаются реакциям электрофильного замещения (галогенирования). С триазенами, содержащими электроноакцепторные заместители ($-\text{NO}_2, -\text{CN}$) в указанных условиях реакции с сукцинимидами не протекают.

Так же в работе получен ряд галогензамещенных ароматических солей диазония. Их структуры были подтверждены с использованием физико-химических методов анализа.

Список литературы

1. *Knepper Kerstin et al. European Journal of Organic Chemistry, 2006(8).– 1886–1898.*
2. *Yin Zhiping et al. From European Journal of Organic Chemistry, 2017(27).– 3992–3995.*
3. *ВТСНТ-2017: сборник научных трудов VI Международной научно-технической конфе-*

ренции молодых ученых, аспирантов и студентов / под ред. А.Н. Яковлева; Томский политехнический университет.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017.– 395с.