

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Направление подготовки/профиль 04.06.01 Химические науки / 02.00.03 Органическая химия
Школа Инженерная школа новых производственных технологий
Отделение Научно-образовательный центр Н.М.Кижнера

Научный доклад об основных результатах подготовленной
научно-квалификационной работы

Тема научного доклада
Синтез и исследование физико-химических свойств пиридиндиазоний сульфонов УДК 547.822.6

Аспирант

Группа	ФИО	Подпись	Дата
A7-17	Санжиев Алдар Николаевич		25.05.21

Руководитель профиля подготовки

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор НОЦ Н.М. Кижнера	Филимонов Виктор Дмитриевич	д.х.н., профессор		25.05.21

Руководитель отделения

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель НОЦ Н.М. Кижнера на правах кафедры	Краснокутская Елена Александровна	д.х.н., профессор		25.05.21

Научный руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель НОЦ Н.М. Кижнера на правах кафедры	Краснокутская Елена Александровна	д.х.н., профессор		25.05.21

Аннотация

Ароматические соли являются важными строительными блоками современного органического синтеза, в том числе исходными компонентами производства красителей, лекарственных соединений и других полезных продуктов, а в последние годы активно используются для модификации твердых поверхностей при получении уникальных органо-неорганических макро- и наноразмерных композитных материалов.

Известно, что диазотирование ароматических аминов в присутствии таких сульфокислот, как *n*-толуолсульфокислота (*p*-TsOH) [1], трифторметансульфокислота (TfOH) [2] или камфорсульфокислота (CamphSO₃H) [3] обеспечивает получение относительно устойчивых арендиазоний сульфонатов ArN₂⁺RSO₃⁻.

В противоположность этому, диазотирование аминопиридинов в присутствии *p*-TsOH, TfOH не приводит к солям диазония [4–6]. Основными продуктами реакций являются пиридилсульфонаты (PyOSO₂R) – пиридилтозилаты и пиридилтрифлаты, что традиционно объясняется неустойчивостью солей диазония пиридинового строения.

Ранее было показано, что диазотирование 3- и 4-аминопиридинов в присутствии камфорсульфокислоты приводит к относительно устойчивым солям диазония. В данной работе детально исследовалось диазотирование ряда аминопиридинов в различных растворителях (ДМСО, ДМФА, водная паста) в присутствии CamphSO₃H с использованием различных диазотирующих агентов (*n*-BuNO₂, NaNO₂). Однако оказалось, что и в этом случае основными продуктами являются эфиры камфорсульфокислоты (пиридилкамфорасульфонаты.) Таким образом, полученные данные подтвердили общий характер поведения аминопиридинов при диазотировании в присутствии сульфокислот: основными продуктами этих процессов являются не соли диазония, а пиридиновые эфиры сульфокислот. На основании полученных результатов был разработан метод синтеза ранее неизвестных пиридилкамфорасульфонатов.

Недавно в нашей лаборатории было показано, что N-оксиды аминопиридинов и N-оксиды аминохинолинов успешно дизотируются в присутствии *p*-TsOH с образованием соответствующих солей диазония, которые легко вступающих в реакцию иододезаминирования [7].

Целью данной работы явилось исследование реакции диазотирования N-оксидов аминопиридинов в присутствии сульфокислот (*p*-TsOH, TfOH, CamphSO₃H).

Впервые показано, что аминопиридин-1-оксиды в растворе уксусной кислоты в присутствии сульфокислот (TsOH, TfOH, CamphSO₂OH) диазотируются действием *трет*-бутилнитрита (*t*-BuONO) с образованием 1-оксидопиридиндиазоний сульфонатов (тозилатов, трифлатов, камфорсульфонатов). Во всех случаях диазотирование проходит в течение 1 часа. Соли диазония извлекаются обработкой реакционной массы диэтиловым эфиром. Молекулярная структура полученных солей диазония доказывалась результатами элементного анализа, данными ИК-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии с ионизацией электроспреем.

В ходе исследований установлено, что 1-оксидо-2-пиридиндиазоний сульфонаты могут существовать в двух таутомерных формах: циклической и нециклической, что обусловлено природой заместителя в пиридиновом цикле.

Показано, что 1-оксидопиридиндиазоний сульфонаты хорошо растворимы в воде и органических растворителях различной полярности (AcOH, MeCN, ДМСО, ДМФА, CH₂Cl₂, CHCl₃, ТГФ). В отличие от арендиазоний сульфонатов пиридиновые соли диазония менее устойчивы при хранении, но также безопасны при работе.

Установлено, что 1-оксидопиридиндиазоний сульфонаты в реакциях, типичных для солей диазония (взаимодействие с KI, NaN₃, 2-нафтол) ведут себя подобно арендиазоний сульфонатам.

Отличительной особенностью пиридиновых солей диазония (показано на примере 1-оксидо-2-пиридиндиазоний сульфонатов) является

восстановление до пиридин-1-оксида в условиях палладий катализируемых реакциях C-C-сочетания (по типу Хека, Соногашеры, Сузуки).

Показано, что 1-оксидопиридиндиазоний сульфонаты в отличие от ароматических солей диазония в присутствии CoCl_2 в растворе ТГФ могут вступать в реакцию C-C-сочетания с реагентами Гриньяра.

Предварительно показано, что 1-оксидопиридиндиазоний сульфонаты гладко реагируют с аминами, образуя с хорошими выходами пиридинтриазены – важные полупродукты органического синтеза, соединения с потенциальной биологической активностью.

Список литературы

1. Filimonov V.D. et al. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: Their preparation, structures, and synthetic applicability // *Org. Lett.* 2008. Vol. 10, № 18. P. 3961–3964.
2. Filimonov V.D. et al. Synthesis, Structure, and Synthetic Potential of Arenediazonium Trifluoromethanesulfonates as Stable and Safe Diazonium Salts // *European J. Org. Chem.* 2019. Vol. 2019, № 4. P. 665–674.
3. Vajpayee V. et al. Halogenation and DNA cleavage via thermally stable arenediazonium camphorsulfonate salts // *Tetrahedron.* 2013.
4. Tretyakov A.N. et al. A new one-pot solvent-free synthesis of pyridinyl tosylates via diazotization of aminopyridines // *Tetrahedron Lett.* 2011. Vol. 52, № 1. P. 85–87.
5. Krasnokutskaya E.A. et al. A new synthesis of pyridinyl trifluoromethanesulfonates via one-pot diazotization of aminopyridines in the presence of trifluoromethanesulfonic acid // *Tetrahedron Lett.* 2014. Vol. 55, № 28. P. 3771–3773.
6. Kassanova A.Z. et al. A Novel Convenient Synthesis of Pyridinyl and Quinolinylnyl Triflates and Tosylates via One-Pot Diazotization of Aminopyridines and Aminoquinolines in Solution // *Synth.* 2016. Vol. 48, № 2. P. 256–262.
7. Krasnokutskaya E.A., Chudinov A.A., Filimonov V.D. A New, Simple, and General Synthesis of N -Oxides of Iodopyridines and Iodoquinolines via the Diazotization-Iodination of Heterocyclic Amino N -Oxides in the Presence of p -Toluenesulfonic Acid in Water // *Synth. Department of Biotechnology and Organic Chemistry, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050, Russian Federation: Georg Thieme Verlag, 2018. Vol. 50, № 6. P. 1368–1372.*