**Новый метод однореакторного синтеза азобензолов в слабокислой среде и его оптимизация**

***Пахомов Е.А., Калинин А.Е.***

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет, ИШНПТ, НОЦ Кижнера, Томск, Россия*

*E-mail: eap50@tpu.ru*

Азобензолы – класс органических веществ, которые исторически используются в качестве красителей и лекарственных вешеств [1]. Однако в последнее время особые свойства молекул азобензолов, такие как способность переключаться между E и Z-изомерными формами под действием света [2], представляют обширный интерес в областях нано- и биотехнологии [3, 4].

В данной работе нам удалось разработать и оптимизировать новый метод однореакторного синтеза азобензолов в слабокислой среде из анилинов и фенолов в уксусной кислоте или гексафторизопропаноле (ГФИП) в присутствии трет-бутил нитрита с выходом от 65 до 99% в зависимости от анилина. Показано, что вместо трет-бутил нитрита возможно применять более дешевый нитрит натрия с сопоставимыми выходом и временем реакции.



Рис 1. Общая схема однореакторного синтеза азобензолов

Предприняты успешные попытки масштабирования метода (на синтез 3 грамма, выход 63%). Успешно осуществилось приближение метода к «зеленой» химии на примере реакции п-нитроанилина с 2-нафтолом в смеси уксусной кислоты с водой в соотношении 60:40 объемных % (выход 77%), при этом продукт реакции отделялся фильтрованием, а к полученному фильтрату прибавляли новую порцию п-нитроанилина, 2-нафтола и нитрита и реакция повторялась еще раз. Во второй раз продукт выделяли с выходом 76%. Данный результат наглядно показывает возможность существенного сокращения расхода уксусной кислоты. Исследована стабильность и время жизни *in situ* сгенерированного диазониевого катиона в растворе уксусной кислоты, причем для катиона из п-нитроанилина время жизни составило 9 дней, а для катиона из анизидина – 13 дней, что согласуется с теоретическими представлениями о стабильности диазониевых солей.

С помощью метода газовой хроматографии с масс-спектрометрией показано, что в предложенном методе реакция азосочетания практически полностью подавляет проходящую параллельно с ней реакцию нитрозирования фенола. Так, в отсутствии п-нитроанилина в смеси фенола, уксусной кислоты и т-бутил нитрита весь фенол переходит в нитрозофенол за 2 часа, в то время как в присутствии п-нитроанилина уже через полчаса 90% всего фенола вступает в реакцию азосочетания, а по окончанию реакции суммарное количество нитрозо-производных фенола относительно первоначального количество исходного вещества в смеси составляет меньше 1%.

**Литература**

1. Shah H. U. R. et al Synthetic routes of azo derivatives: A brief overview // Journal of Molecular Structure. - 2021. – Vol. 1244, P. 1 – 20

2. Burdette Sh. et. al. Photoisomerization in different classes of azobenzene // Chem. Soc. Rev.. - 2012. –Vol. 41. - P. 1809-1825.

3. Kiraly B. et. al. Molecular machines drive smart drug delivery // Nanomedicine. - 2010. - №9. - P. 1309 – 1312.

4. Wu Zh. et. al. Photoregulation between small DNAs and reversible photochromic molecules // Biomater. Sci. - 2019. –Vol. 7. - P. 4944 – 4962.