На правах рукописи

Потапов Андрей Сергеевич

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА БИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОВ И ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ОЛИГОМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Специальности 02.00.03 – органическая химия
02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Барнаул 2006

Работа выполнена на кафедре общей химии Алтайского государственного технического университета имени И. И. Ползунова

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Хлебников Андрей Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент Ильясов Сергей Гаврилович

кандидат химических наук, доцент Панченко Ольга Анатольевна

Ведущая организация: Кузбасский государственный технический университет

Защита состоится 27 октября 2006 года в 15-00 часов, в ауд. № 304, на заседании диссертационного совета К 212.004.06 в Алтайском государственном техническом университете им. И. И. Ползунова по адресу: 656038, г. Барнаул, пер. Некрасова, 64 (химический корпус).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова.

Автореферат разослан 26 сентября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н., доцент Напилкова О. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Бис(пиразол-1-ил)алканы являются эффективными хелатирующими лигандами. Включение фрагментов таких молекул в полимерные цепи позволило бы получать хелатирующие макролиганды (ХМЛ), содержащие в основной цепи атомы углерода и азота и способные образовывать макромолекулярные металлохелаты (ММХ) в результате полимераналогичных превращений. ХМЛ и ММХ являются весьма перспективными классами высокомолекулярных соединений благодаря их сорбционной способности, каталитической и биологической активности, термостойкости и ряду других ценных свойств.

Вместе с тем, в литературе нет примеров синтеза ХМЛ и ММХ на основе полимеров, содержащих фрагменты бис(пиразол-1-ил)метанов или подобных соединений. Кроме того, сами низкомолекулярные бис(пиразол-1-ил)метаны являются достаточно труднодоступными соединениями вследствие трудоемких методов их получения, требующих использования дорогостоящих межфазных катализаторов, абсолютно сухих растворителей или автоклавов.

Раздел работы, касающийся синтеза этинильных производных бис(пиразол-1-ил)метана и олигомеров на их основе, выполнен при частичной финансовой поддержке Сибирского отделения РАН (интеграционный грант 146); исследования, связанные с биологической активностью комплексов бис(пиразол-1-ил)метанов, выполнены при финансовой поддержке грантов NIH AR42426 и RR020185.

Целью работы является разработка новых удобных способов получения бис(пиразол-1-ил)метанов, их функциональных производных – мономеров для синтеза ХМЛ и ММХ с фрагментами бис(пиразол-1-ил)метана в основной цепи, а также исследование путей практического применения полученных низкомолекулярных органических соединений и олигомеров.

Научная новизна. Для синтеза бис-азолилалканов впервые применено двойное алкилирование азолов дигалогенпроизводными в суперосновной среде ДМСО – КОН.

Синтезированы неизвестные ранее функционально замещенные бис(пиразол-1-ил)метаны, а именно 4,4′-дииод-, диэтинил- и диформилпроизводные, бис(пиразол-1-ил)метан-3,3′,5,5′-тетракарбоновая кислота, ее тетраметиловый эфир, а также ряд пиразолсодержащих азометинов.

Впервые синтезированы олигомеры, содержащие фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана в основной цепи и путем полимераналогичных превращений получены макромолекулярные металлохелаты на их основе.

Практическая значимость. Предложен новый удобный способ получения бис-азолилалканов, делающий их легкодоступными соединениями.

Разработаны методы синтеза функциональных производных бис(пиразол-1-ил)метана, способных выступать в качестве мономеров для синтеза высокомолекулярных соединений.

Получены олигомеры с хелатообразующими группами в основной цепи, потенциально обладающие рядом ценных свойств.

Показано, что синтезированные органические соединения – бис(пиразол-1-ил)метаны – являются ценными полупродуктами для синтеза комплексов с ионами меди(II), обладающих биологической (антиоксидантной) и электрокаталитической активностью.

Установлена каталитическая активность комплекса палладия(II) с синтезированным олигомером, содержащим фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана, в реакции кросс-сочетания ароматических иодпроизводных с арилацетиленами, имеющей большое значение в синтетической практике, а также для получения антибиотиков и противораковых препаратов.

Показано, что полиазин, содержащий фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана, практически полностью извлекает ионы тяжелых металлов и лантаноидов из водных растворов, причем по сорбционной емкости в отношении ионов лантаноидов он значительно превосходит описанные в литературе сорбенты. Это позволяет рекомендовать полученный олигомер для очистки природных и сточных вод от тяжелых металлов, а также для концентрирования и извлечения лантаноидов из вод различного происхождения.

Положения, выносимые на защиту.

1. Новый способ получения бис-азолилалканов по реакции азолов с дигалогенпроизводными в суперосновной среде.
2. Методы синтеза функциональных производных бис(пиразол-1-ил)метана и олигомеров на их основе.
3. Данные о каталитической активности комплексов Pd(II) с олигомерными лигандами в реакции кросс-сочетания ароматических иодпроизводных с арилацетиленами.
4. Сорбционные характеристики полиазина, содержащего фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана в основной цепи.

Апробация работы. Основные результаты работы представлялись на III Региональной и IV-V Всероссийских студенческих научно-практических конференциях «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 2002-2004 г.; Всероссийских научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь», г. Барнаул, 2004-2006 г.; II и III Всероссийских и IV Международной научных конференциях «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий», г. Томск, 2002, 2004, 2006 г.; VIII Международной научно-практической конференции «Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты», г. Кемерово, 2005 г.; Всероссийской научной конференции «Химия – теория и практика. Экология», г. Барнаул, 2006 г.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 17 работах, из них статей в изданиях, рекомендованных ВАК, и зарубежных журналах – 7.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 271 источника и изложена на 171 стр., включающих 13 таблиц, 7 рисунков.

Достоверность результатов подтверждается применением современных физико-химических методов исследования – ИК, ЯМР и электронной спектроскопии, хромато-масс спектрометрии, вольтамперометрии.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во ***введении*** кратко сформулированы актуальность, цели исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор методов синтеза бис-азолилалканов, некоторых функциональных производных пиразола, а именно – иод-, этинил- и формилпиразолов. Кроме того, рассматриваются методы синтеза и свойства трех классов высокомолекулярных соединений, к которым относятся синтезированные в данной работе олигомеры, – полиазометинов, полиариленэтиниленов и полидиацетиленов.

Во ***второй главе*** приведены разработанные нами способы получения бис-азолилалканов и их производных и обсуждаются особенности проведенных синтезов.

В ***третьей главе*** описаны способы получения олигомеров, содержащих фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана в основной цепи.

В ***четвертой главе*** приведены результаты исследования путей практического применения синтезированных органических соединений. Представлены данные о биологической (антиоксидантной) и электрокаталитической активности низкомолекулярных комплексов бис(пиразол-1-ил)метанов и каталитической активности олигомерного комплекса с ионами палладия(II). Кроме того, показано наличие сорбционных свойств олигомеров по отношению к ионам тяжелых металлов и лантаноидов.

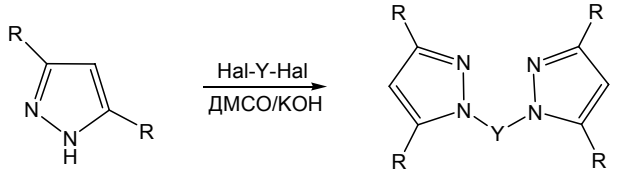
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Синтез некоторых производных бис-азолилалканов

Нами предлагается удобный метод синтеза бис-азолилалканов, в частности – бис(пиразол-1-ил)метанов, заключающийся во взаимодействии азотсодержащих гетероциклов с алифатическими дигалогенпроизводными в суперосновной системе ДМСО – KOH (Схема 1.1).

Реакции пиразола **1** и 3,5-диметилпиразола **2** с дибромметаном гладко протекают за 4 часа с выходами бис(пиразол-1-ил)метанов **3** и **4** 82% и 92% соответственно. Кроме того, нами было показано, что дибромметан

можно заменить на дихлорметан без существенного уменьшения выхода продукта **4**. Вследствие меньшей активности атома хлора в реакциях нуклеофильного замещения продолжительность синтеза возрастает до 18 часов при 40°C, но, несмотря на это, применение дихлорметана является более предпочтительным благодаря его большей доступности и меньшей токсичности по сравнению с дибромметаном.



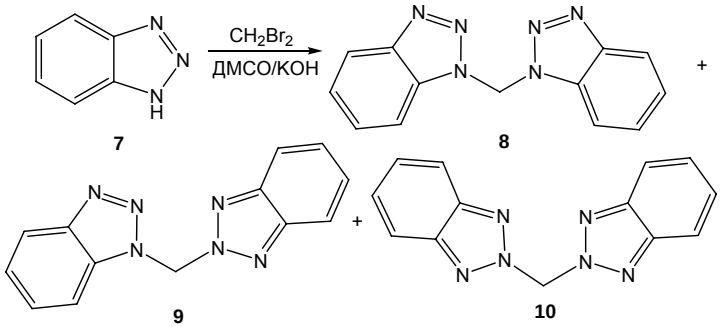
R = H (**1**)
R = Me (**2**)

Hal = Br; R = H;	Y =	$-CH_2-$	(**3**), 82%
Hal = Cl, Br; R = Me;	Y =	$-CH_2-$	(**4**), 92%
Hal = Br; R = Me;	Y =	$-(CH_2)_3-$	(**5**), 79%
Hal = Cl; R = Me;	Y =	$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$	(**6**), 96%

Схема 1.1

С целью получения хелатирующих лигандов – производных бис(пиразол-1-ил)метана с более длинным мостиком между гетероциклами, а также содержащих дополнительные донорные атомы, мы также применили в качестве агентов двойного алкилирования 1,3-дибромпропан и 2,2′-дихлордиэтиловый эфир. При этом были выделены соединения **5** и **6** за 2 и 20 часов с выходами 79 и 96% соответственно.

В аналогичных условиях нами была осуществлена реакция 1,2,3-бензотриазола **7** с дибромметаном, приводящая к образованию бис(бензотриазол-1-ил)метана **8** (содержание в полученной смеси изомеров 71.7%) наряду с изомерными соединениями **9** и **10** (28.1 и 0.2%) (схема 1.2). Следует отметить, что в предлагаемом нами методе достигается более высокая селективность реакции по сравнению с описанными в литературе методами синтеза соединения **8**, что позволяет применять для выделения целевого продукта **8** перекристаллизацию вместо колоночной хроматографии. Выход очищенного продукта **8** составляет 25-34%.



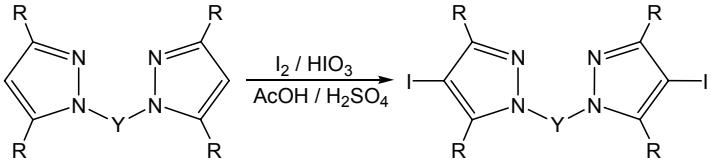
7 **8** **9** **10**

Схема 1.2

Предложенные нами способы получения бис-азолилалканов не требуют применения дорогостоящих межфазных катализаторов, экологически опасных растворителей и, кроме того, значительно сокращают продолжительность синтеза, т.е. делают их легкодоступными соединениями.

Координационные свойства бис(пиразол-1-ил)алканов можно варьировать в широких пределах путем введения различных функциональных групп в пиразольные циклы. Реакционноспособные функциональные группы необходимы также и для включения фрагментов бис(пиразол-1-ил)метана в полимерную цепь. В качестве одной из функциональных групп для введения в синтезированные производные бис(пиразол-1-ил)метана, были выбраны атомы иода, в связи с тем, что их можно легко заменить на многие другие функциональные группы.

Окислительное иодирование соединений **3-6** было осуществлено двумя эквивалентами системы I_2-HIO_3-H_2SO_4 в уксусной кислоте с выходами дииодпроизводных **11-14** от высоких до близких к количественным (схема 1.3).



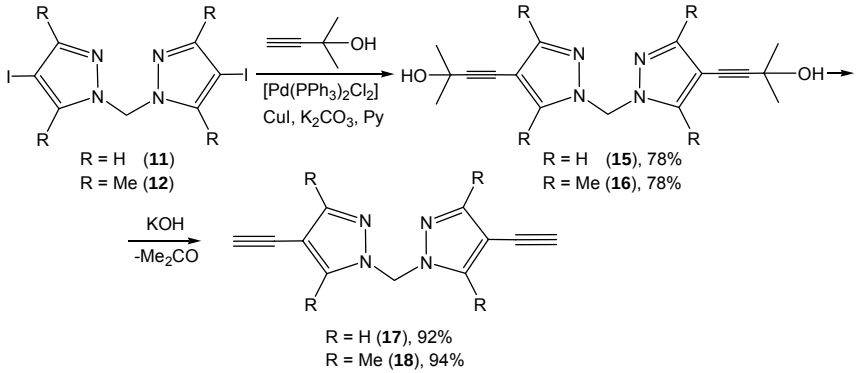
R = H; Y = $-CH_2-$ (**3**) R = H; Y = $-CH_2-$ (**11**), 98%
R = Me; Y = $-CH_2-$ (**4**) R = Me; Y = $-CH_2-$ (**12**), 93%
R = Me; Y = $-(CH_2)_3-$ (**5**) R = Me; Y = $-(CH_2)_3-$ (**13**), 83%
R = Me; Y = $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ (**6**) R = Me; Y = $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ (**14**), 74%

Схема 1.3

Для введения фрагментов бис(пиразол-1-ил)метанов в полимерную цепь необходимо, чтобы в мономерных соединениях присутствовали группы, способные к реакциям полимеризации или поликонденсации. Для этой роли подходят этинильные группы. Они сравнительно легко вводятся в ароматические системы кросс-сочетанием с производными ацетилена и способны участвовать в различного рода реакциях гомо- и гетерополиконденсации.

Дииодпроизводные **11** и **12** были введены в реакцию с 2-метил-3-бутин-2-олом (диметилэтинилкарбинолом) в присутствии $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ в пиридине (реакция Соногаширы). Кросс-сочетание при 100°С протекает за 5-6 часов с высокими выходами (78%) ацетиленовых спиртов **15** и **16** (схема 1.4).

Спирты **15** и **16** были превращены в соответствующие терминальные ацетилены **17** и **18** по обратной реакции Фаворского, т. е. отщеплением молекул ацетона под действием KOH в толуоле при 110°С (схема 1.4). Щелочное расщепление протекает с близкими к количественным выходами (92 и 94%) и не осложняется образованием побочных продуктов.



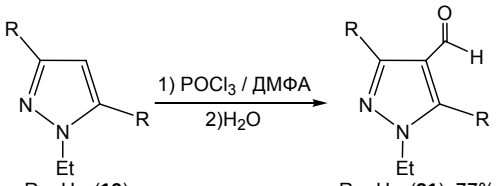
R = H (**11**)
R = Me (**12**)

R = H (**15**), 78%
R = Me (**16**), 78%

R = H (**17**), 92%
R = Me (**18**), 94%

Схема 1.4

Еще одной реакционноспособной и достаточно легко вводимой функциональной группой является карбонильная группа. Формилирование синтезированных нами производных пиразола проводили по реакции Вильсмайера. С целью отработки методики и синтеза модельных соединений было осуществлено формилирование 1-этилпиразолов **19** и **20** за 13 и 6 часов с выходами соединений **21-22** 77 и 69% соответственно (схема 1.5). Более высокая реакционная способность диметилзамещенного производного **20** обусловлена, очевидно, электронодонорным эффектом метильных групп.

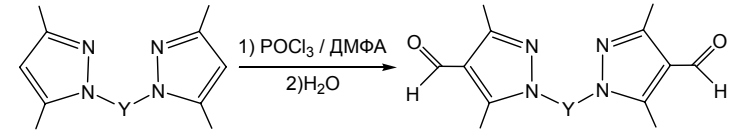


R = H (**19**)
R = Me (**20**)

R = H (**21**), 77%
R = Me (**22**), 69%

Схема 1.5

По аналогичной методике с двумя эквивалентами трихлороксида фосфора было осуществлено формилирование бис(3,5-диметил-1-пиразолил)метана **4**, а также соединений **5** и **6** (схема 1.6). При попытке провести реакцию с незамещенным бис(пиразол-1-ил)метаном **3** после 24 часов нагревания при 100°С было выделено только исходное соединение.



Y = $-CH_2-$ (**4**)
Y = $-(CH_2)_3-$ (**5**)
Y = $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ (**6**)

Y = $-CH_2-$ (**23**), 87%
Y = $-(CH_2)_3-$ (**24**), 92%
Y = $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ (**25**), 81%

Схема 1.6

Для предварительной оценки реакционной способности карбонильной группы, соединенной с пиразольным циклом, моноальдегиды **21** и **22** были введены в реакцию с гидразином и различными диаминами – с этилендиамином, *п*-фенилендиамином и бензидином. Также мы провели реакцию бис-альдегида **23** с анилином (схема 1.7).

Кроме реакций с азотсодержащими нуклеофилами было осуществлено взаимодействие альдегида **22** с углерод-центрированным нуклеофилом, генерируемым из ацетона в условиях конденсации Кляйзена-Шмидта (схема 1.7). По данным ЯМР спектроскопии, реакция протекает стереоспецифично с образованием единственного *E*,*E*-изомера **35**.

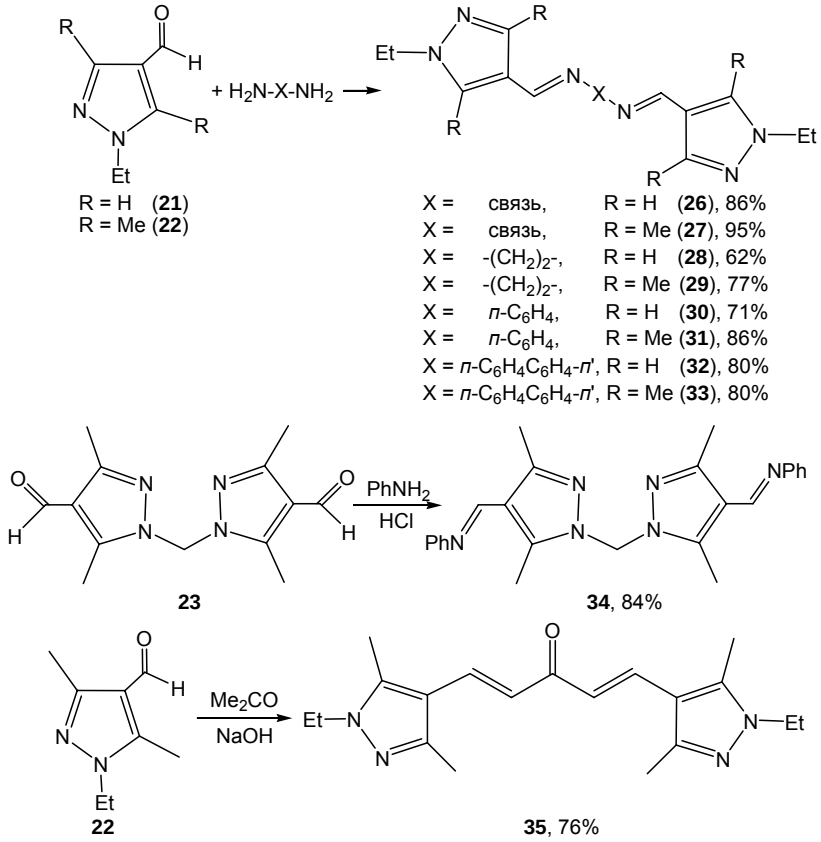


Схема 1.7

Таким образом, карбонильная группа в соединениях **21**-**23** является достаточно реакционноспособной, эти альдегиды легко и с высокими выходами образуют продукты конденсации (азины и основания Шиффа) с гидразином и диаминами уже при комнатной температуре. Проведенные реакции являются моделями процессов поликонденсации диальдегидов с

диаминами с образованием полимерных соединений – полиазинов (при конденсации с гидразином) и полиазометинов (если в конденсации участвуют диамины).

Структура всех синтезированных соединений была доказана методами ИК и ЯМР спектроскопии, а также данными элементного анализа.

2 Синтез олигомеров, содержащих фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана в основной цепи

С целью включения фрагментов молекул бис(пиразол-1-ил)метана в полимерную цепь терминальные диацетилены **17** и **18** были введены в реакцию окислительной поликонденсации по Хэю, протекающей под действием кислорода в присутствии CuCl в пиридине (схема 2.1). Было установлено, что для получения олигомеров с высокими выходами требуется применение не каталитических количеств хлорида меди(I), а его избытка по отношению к диацетилену, что обусловлено, по-видимому, образованием прочного комплекса между мономером и CuCl, препятствующим протеканию каталитической реакции.

Степень полимеризации олигомера **37** увеличивается с ростом температуры поликонденсации и неизменном количестве катализатора (таблица 2.1). Видимо, это связано с повышением растворимости продуктов поликонденсации, обеспечивающим более продолжительное время пребывания макромолекул в зоне реакции, в течение которого происходит их рост.

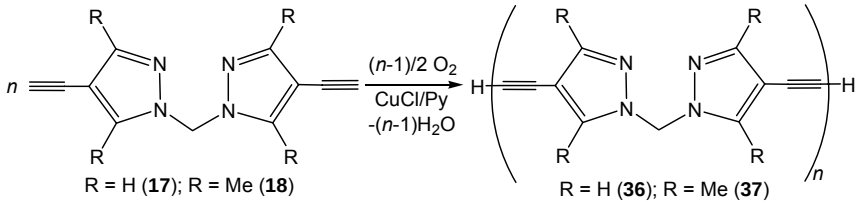


Схема 2.1

Таблица 2.1 – Условия и выходы продуктов окислительной поликонденсации терминальных ацетиленов **17** и **18**

Исходный мономер	CuCl, моль/моль мономера	Температура, °С	Продолжительность синтеза, ч	Выход олигомера, %	$\bar{n}$ ($\overline{M_n}$)
17	2.10	20	4	68 (**36**)	8 (1550)
17	2.10	60	4	70 (**36**)	–[a]
18	0.67	20	1	14 (**37**)	–
18	0.67	20	4	70 (**37**)	$\bar{n}$>36
18	2.10	20	4	86 (**37**)	18 (4500)
18	2.10	40	4	81 (**37**)	36 (9000)
18	2.10	60	4	70 (**37**)	$\bar{n}$>36

Примечание. [a] Степень полимеризации не определена из-за низкой растворимости продукта реакции.

При конденсации дииодпроизводных **11** и **12** с *n*-диэтинилбензолом в присутствии 1.5 мол% комплекса $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ и 3 мол% CuI в пиридине нами были получены олигомерные продукты **38** и **39** (схема 2.2).

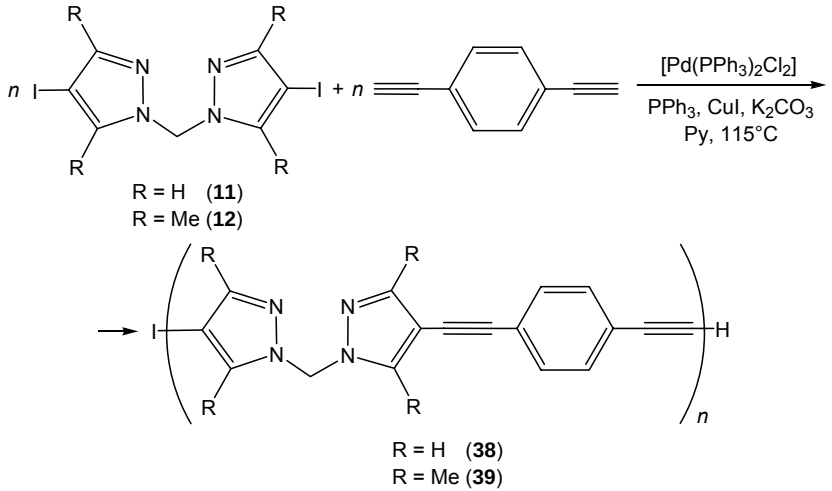


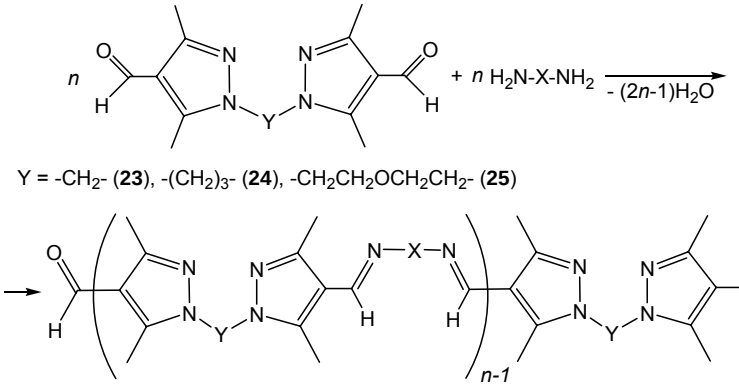
Схема 2.2

Средние молекулярные массы олигомеров были определены по результатам анализа на содержание иода. Невысокие значения степеней полимеризации ($\bar{n}$ 3, $\overline{M_n}$ 940 для олигомера **38** и $\bar{n}$ 2, $\overline{M_n}$ 780 для **39**) обусловлены, по-видимому, низкой растворимостью полученных соединений, приводящей к выпадению продуктов поликонденсации в осадок уже при малых $\bar{n}$.

Как было показано выше, карбонильные группы, связанные с пиразольным циклом в моноальдегидах **21** и **22**, а также в бис-альдегиде **23**, обладают достаточно высокой активностью в реакциях с азотсодержащими нуклеофилами. Это позволяет ожидать образования полимерных соединений при реакции диальдегидов с гидразином и диаминами.

При реакции соединений **23**-**25** с гидразин-дигидрохлоридом были выделены полиазины **40**-**42**, а при реакциях бис-альдегида **23** с диаминами (этилендиамин, *n*-фенилендиамин и *o*-фенилендиамин, бензидин) – полиазометины **43**-**46** (схема 2.3).

Степени полимеризации синтезированных полиазинов и полиазометинов были определены методом ЯМР в ДМСО-d_6 (олигомер **41**), ДМФА-d_7 (соединения **42**, **45**) или, ввиду нерастворимости в обычных органических растворителях, в трифторуксусной кислоте (олигомеры **40**, **43**, **44** и **46**). Как известно, связь C=N в концентрированных кислотах может подвергаться ацидолизу, поэтому степени полимеризации, определенные в CF_3COOH, следует рассматривать только как оценку нижнего предела $\bar{n}$.



X = связь; Y = $-CH_2-$ (**40**) X = *п*-C_6H_4; Y = $-CH_2-$ (**44**)
X = связь; Y = $-(CH_2)_3-$ (**41**) X = *o*-C_6H_4; Y = $-CH_2-$ (**45**)
X = связь; Y = $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ (**42**) X = *п*-$C_6H_4C_6H_4$-*п*'; Y = $-CH_2-$ (**46**)
X= $-(CH_2)_2-$; Y = $-CH_2-$ (**43**)

Схема 2.3

Таблица 2.2 – Выходы, средние степени полимеризации и среднечисленные молекулярные массы пиразолсодержащих полиазинов и полиазометинов

Олигомер	Выход, %	$\bar{n}$	$\overline{M_n}$
40	85	28	7400
41	82	11	3400
42	90	15	5050
43	81	–[а]	–
44	73	7[б]	2700
45	78	3	1350
46	73	5[б]	2500

Примечания. [а] Быстро разлагается в CF_3COOH. [б] Нижний предел $\bar{n}$.

Таким образом, нами были впервые синтезированы олигомерные соединения, содержащие фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана в основной цепи. Высокая хелатообразующая способность низкомолекулярных бис(пиразол-1-ил)метанов позволяет ожидать, что полученным олигомерам также будут присущи комплексообразующие свойства.

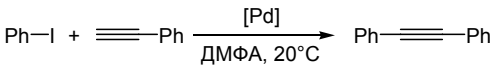
3 Пути практического применения хелатирующих низкомолекулярных и макролигандов на основе производных бис(пиразол-1-ил)метана

В качестве моделей элементарных звеньев ММХ нами были получены комплексы синтезированных низкомолекулярных органических лигандов с ионами меди(II) и исследованы их некоторые свойства.

Была установлена биологическая активность комплексов бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана (L_1) и его дииодпроизводного с нитратом меди(II)*. В *in vitro* экспериментах на модельной неферментативной системе феназин метасульфат – никотинамиддинуклеотид было показано, что полученные соединения $[Cu(L^1)(O_2NO)_2]$ (**47**) и $[Cu(L^2)(O_2NO)_2]\cdot 2H_2O$ (**48**) проявляют достаточно высокую супероксиддисмутазную активность, то есть ингибируют продукцию анион-радикалов $O_2^{\bullet-}$. Концентрации комплексов **47** и **48**, при которых выделение $O_2^{\bullet-}$ подавляется на 50% (IC_{50}), хотя и выше (0.45 и 0.79 мкмоль/л), чем для природного фермента супероксиддисмутазы (СОД, IC_{50} 0.04 мкмоль/л), но того же порядка величины, что и описанные в литературе синтетические аналоги СОД (IC_{50} 0.26÷0.54 мкмоль/л). Следует отметить, что свободные лиганды L_1 и L_2 во всех контрольных экспериментах не проявляли каталитической активности, а $Cu(NO_3)_2$ был гораздо менее активен (IC_{50} 1.1 мкмоль/л), т.е. наблюдаемые эффекты возникают именно в результате взаимодействия ионов меди(II) с бис(пиразол-1-ил)метанами.

Кроме того, по данным циклической вольтамперометрии, соединения **47** и **48** проявляют электрокаталитическую активность в реакциях восстановления кислорода, пероксида водорода и нитрит-ионов на поверхности модифицированного ими угольно-пастового электрода. Таким образом, органические лиганды – бис(пиразол-1-ил)метаны – могут служить полупродуктами для получения биологически активных веществ (антиоксидантов), биомиметических моделей металлоферментов и компонентов электрохимических сенсоров.

При взаимодействии эквивалентных количеств полиазина **40** с хлоридом палладия(II) и трифенилфосфином в ДМФА были выделены олигомерные комплексы «**40**-$PdCl_2$» и «**40**-$PdCl_2$-PPh_3». Нами была исследована каталитическая активность синтезированных комплексов палладия в реакции сочетания терминальных ацетиленов с арил- и винилгалогенидами (реакция Соногаширы) на примере конденсации иодбензола и фенилацетилена с образованием толана (схема 3.1).



[Pd] = "**40**-$PdCl_2$" или "**40**-$PdCl_2$-PPh_3"

Схема 3.1

При введении в реакцию катализатора «**40**-$PdCl_2$» в количестве 0.5 мол% реакция кросс-сочетания протекает за 6.5 часов при комнатной температуре с количественным выходом толана. Продукт реакции (толан) был

* Изучение биологической активности выполнено совместно со Щепеткиным И. А., Коротковой Е. И., Лукиной А. Н.

идентифицирован по температуре плавления, спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C. Олигомерный комплекс «**40**-$PdCl_2$-PPh_3» проявляет еще большую каталитическую активность. В его присутствии в аналогичных условиях реакция завершается за 2 часа. В условиях оригинальной методики Соногаширы реакция иодбензола с фенилацетиленом завершается за 3 часа при комнатной температуре с выходом толана 90%. Достоинствами предлагаемого нами катализатора являются возможность проведения реакции в ДМФА вместо легколетучего и токсичного триэтиламина. Кроме того, гетерогенные катализаторы – макромолекулярные металлохелаты палладия – легко отделить от реакционной смеси по окончании синтеза и повторно использовать, в отличие от традиционного гомогенного катализатора реакции Соногаширы – комплекса $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$.

Нами была исследована сорбция ионов тяжелых металлов и ионов лантаноидов из водных растворов олигомерами, содержащими фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана, на примере полиазина **40**. Сорбцию проводили в статических условиях при комнатной температуре.

Сорбционные характеристики олигомера **40** по отношению к ионам лантаноидов приведены в таблице 3.1. Как видно, сорбционная емкость полиазина **40** по ионам лантаноидов значительно превышает сорбционную емкость описанных в литературе сорбентов этих ионов, при этом достигается практически полное извлечение ионов лантаноидов из разбавленных водных растворов.

Таблица 3.1 – Сорбционные характеристики полиазина **40** по отношению к ионам лантаноидов

Ионы лантаноидов	Сорбционная емкость, ммоль/г	Коэффициент распределения $K_d\cdot 10^{-3}$, $см^3/г$	Степень извлечения, %
La^{3+}	3.55	16.3	99.6
Ce^{3+}	0.577	15.2	99.6
Sm^{3+}	2.90	12.9	99.5
Dy^{3+}	4.63	10.6	99.4
Ho^{3+}	3.91	13.5	99.5
Литературные данные:			
Полистиролазоарсеназо	1.0	–	–
Полистирол-бис-2[(О-карбометокси)фенокси]этиламин	1.84	–	–

Сорбционные емкости полиазина **40** по ионам тяжелых металлов приведены в таблице 3.2. Предлагаемый нами сорбент по сорбционной емкости в отношении ионов Pb^{2+} не уступает промышленно выпускаемому хелатирующему сорбенту SPHERON® OXIN, для которого емкость по Pb^{2+} составляет 46.5 мг/г. Для оценки возможности применения хелатирующего сорбента на основе олигомера **40** в целях очистки воды от загрязнения тяжелыми металлами был приготовлен ряд модельных раство-

ров, каждый из которых содержал один из ионов тяжелых металлов в концентрации, превышающей ПДК в 20 раз (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Сорбционные характеристики олигомера **40** по отношению к ионам тяжелых металлов

Ион	Сорбционная емкость, мг/г	Степень извлечения, %	Концентрация водного раствора до сорбции, мг/л	Концентрация водного раствора после сорбции, мг/л	ПДК в воде, мг/л
Zn^{2+}	7.4	90.0	100	10	5
Cd^{2+}	20.9	98.8	–	–	0.001
Pb^{2+}	45.4	96.5	0.6	0.084	0.03
Cu^{2+}	18.8	95.8	20	0.85	1
Hg^{2+}	57.8	–	–	–	0.0005

После однократной обработки этих модельных растворов олигомером **40** содержание тяжелых металлов в воде значительно снижалось и приближалось к уровню ПДК, а в случае ионов Cu^{2+} становилось ниже ПДК (таблица 3.2). Несмотря на невысокую сорбционную емкость, степени извлечения ионов металлов из разбавленных ($1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) растворов, достаточно высоки, и приближаются к 100%.

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый удобный способ получения бис(пиразол-1-ил)метана и родственных соединений по реакции дигалогенпроизводных с пиразолами в суперосновной среде ДМСО – KOH, делающий их легкодоступными соединениями.

2. Разработаны методы синтеза неизвестных ранее функциональных производных бис(пиразол-1-ил)метана, а именно 4,4′-дииод-, диэтинил- и диформилпроизводных.

3. Впервые синтезированы олигомеры (полиацетилены, полиазины и полиазометины), содержащие фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана в основной цепи и исследованы их некоторые свойства.

4. Показана возможность применения синтезированных органических лигандов – бис(пиразол-1-ил)метанов – в качестве полупродуктов для получения биологически активных веществ, моделей металлоферментов и компонентов электрохимических сенсоров.

5. Установлена каталитическая активность олигомерных комплексов палладия(II) с полиазином, содержащим фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана, в реакции кросс-сочетания ароматических иодпроизводных с

арилацетиленами (реакция Соногаширы) на примере синтеза толана из иодбензола и фенилацетилена.

6. Показано, что полиазин, содержащий фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана, проявляет сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов (Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}) и лантаноидов (La^{3+}, Ce^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}). Степень извлечения указанных ионов из разбавленных водных растворов близка к 100%. По сорбционным емкостям в отношении ионов лантаноидов исследованный олигомер значительно превосходит описанные в литературе сорбенты.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Потапов А. С. Синтез бис-азолилметанов на основе бензотриазола и пиразола в суперосновной среде / А. С. Потапов, А. И. Хлебников // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2003. – Т. 46. – Вып. 7. – С. 66-71.

2. Потапов А. С. Подходы к синтезу макромолекулярных металлохелатов на основе бис-пиразолилметанов / А. С. Потапов, А. И. Хлебников // Ползуновский вестник. – 2004. – Вып. 4. – С. 10-22.

3. Потапов А. С., Хлебников А. И., Огородников В. Д. Синтез формильных производных 1-этилпиразола, бис(3,5-диметил-1-пиразолил)метана и азометинов на их основе / А. С. Потапов, А. И. Хлебников, В. Д. Огородников // Ж. орган. химии. – 2006. – Т. 42. – Вып. 4. – С. 569-573.

4. Schepetkin I. Decomposition of reactive oxygen species by copper(II) bis(1-pyrazolyl)methane complexes / I. Schepetkin, A. Potapov, A. Khlebnikov, E. Korotkova, A. Lukina, G. Malovichko, L. Kirpotina, M. T. Quinn // Journal of Biological Inorganic Chemistry. – 2006. – Vol. 11. – pp. 499-513.

5. Потапов А. С. Электрохимические свойства комплексов меди(II) с бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном в растворе и в составе угольно-пастового электрода / А. С. Потапов, А. И. Хлебников, М. П. Чернов // Ползуновский вестник. – 2006. – Вып. 2. – Ч. 1. – С. 8-12.

6. Потапов А. С. Синтез мономерных и олигомерных этинилсодержащих бис(пиразол-1-ил)метанов / А. С. Потапов. А. И. Хлебников, С. Ф. Василевский // Ж. орган. химии. – 2006. – Т. 42. – Вып. 9. – С. 1384-1389.

7. Potapov A. S. Synthesis of mixed-ligand copper(II) complexes containing bis(pyrazol-1-yl)methane ligands / A. S. Potapov, A. I. Khlebnikov // Polyhedron. – 2006. – Vol. 25. – Is. 14. – pp. 2683-2690.

8. Потапов А. С. Получение бис-бензотриазолилметана и его комплекса с Cu^{2+} // Материалы III Региональной студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 14-15 мая 2002 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – С. 57-59.

9. Потапов А. С. Синтез диазолилметанов на основе 3,5-диметилпиразола / А. С. Потапов, А. И. Хлебников, С. Ф. Василевский // Материалы II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий», Томск, 26-28 ноября 2002 г. Т. 1. – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – С. 279-281.

10. Потапов А. С. Синтез диазолильных производных алканов // Материалы IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 13-14 мая 2003 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – С. 58-59.

11. Потапов А. С. Синтез новых хелатных лигандов на основе производных пиразола // Материалы V Всероссийской студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 11-12 мая 2004 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – С. 60-61.

12. Потапов А. С. Синтез олигомерных соединений на основе ацетиленовых производных пиразола // Материалы 62-ой Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь». Секция «Химические технологии» Алт. гос. тех. ун-т им. И.И. Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2004. – С. 63.

13. Потапов А. С. Синтез комплексов производных бис(1-пиразолил)метана с ионами переходных металлов / А. С. Потапов, А. И. Хлебников // Материалы III Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий», Томск, 2-4 сентября 2004 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – С. 84-85.

14. Потапов А. С. Синтез пиразолсодержащих альдегидов и оснований Шиффа / А. С. Потапов, А. И. Хлебников // Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты: доклады VIII международной научно-практической конференции – Кузбасский государственный технический университет, г. Кемерово, 2005. – С. 143-145.

15. Домина Г. А. Синтез 1,3-бис(3,5-диметил-1-пиразолил)пропана в суперосновной среде / Г. А. Домина, А. С. Потапов, А. И. Хлебников // Материалы 2-ой Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь». Секция «Химические технологии» Алт. гос. тех. ун-т им. И.И. Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2005. – С. 4.

16. Потапов А. С. Окисление бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана перманганатом калия / А. С. Потапов, С. А. Зуйкова, А. И. Хлебников // Материалы 3-ей Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь». Секция «Химические технологии». Подсекция «Общая химия» Алт. гос. тех. ун-т им. И.И. Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2006. – С. 3-4.

17. Потапов А. С. Синтез бис[2-(пиразол-1-ил)]этилового эфира и его производных / А. С. Потапов, А. И. Хлебников // Материалы IV Международной научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий», Томск, 11-16 сентября 2006 г. – Т. 1.– Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – С. 291-292.