

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 НИН 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 диалогенпроизводными 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 тетраметилвый 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 диалогенпроизводными в суперосновной среде.

2. Методы синтеза функциональных производных бис(пиразол-1-ил)метана и олигомером 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 полидиациленов.

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 – КОН (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 предпочтитель-

ным благодаря его большей доступности и меньшей токсичности по сравнению с дибромметаном.

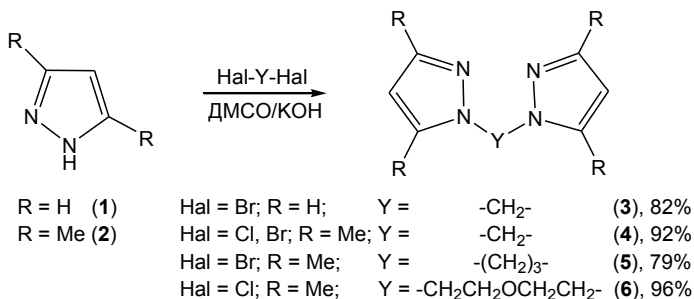


Схема 1.1

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%.

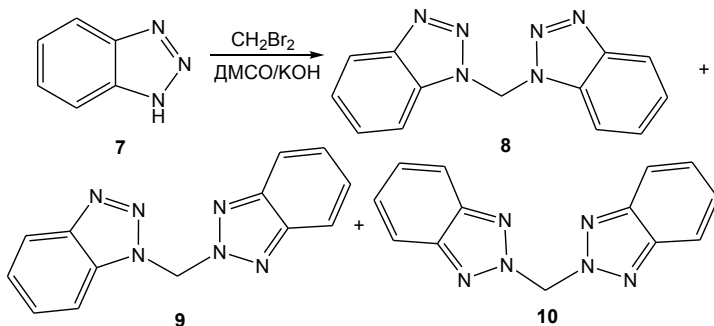


Схема 1.2

Предложенные нами способы получения бис-азолилалканов не требуют применения дорогостоящих межфазных катализаторов, экологически опас-

ных 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 диодпроизводных **11-14** от высоких до близких к количественным (схема 1.3).

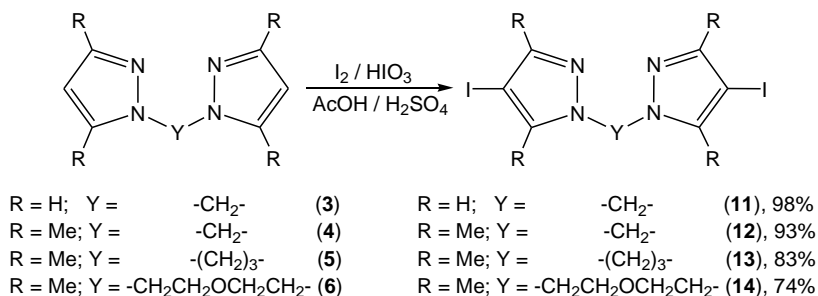


Схема 1.3

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 этильные группы. Они сравнительно легко вводятся в ароматические системы кросс-сочетанием с производными ацетилена и способны участвовать в различного рода реакциях гомо- и гетерополиконденсации.

Диодпроизводные **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°C 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°C (схема 1.4). Щелочное расщепление протекает с близкими к количественным выходами (92 и 94%) и не осложняется образованием побочных продуктов.

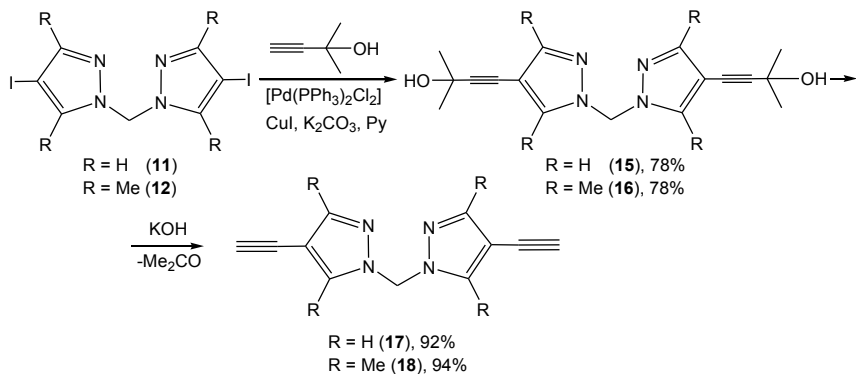


Схема 1.4

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.

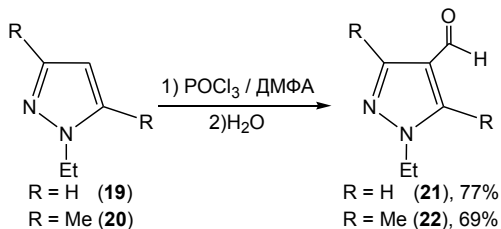


Схема 1.5

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°C было выделено только исходное соединение.

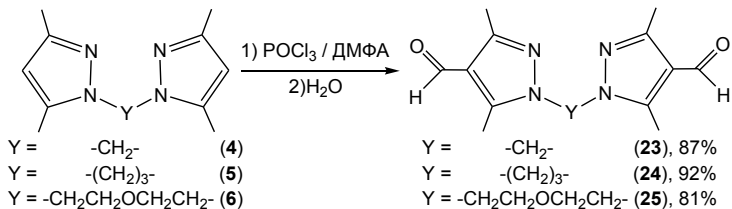


Схема 1.6

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, *n*-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**.

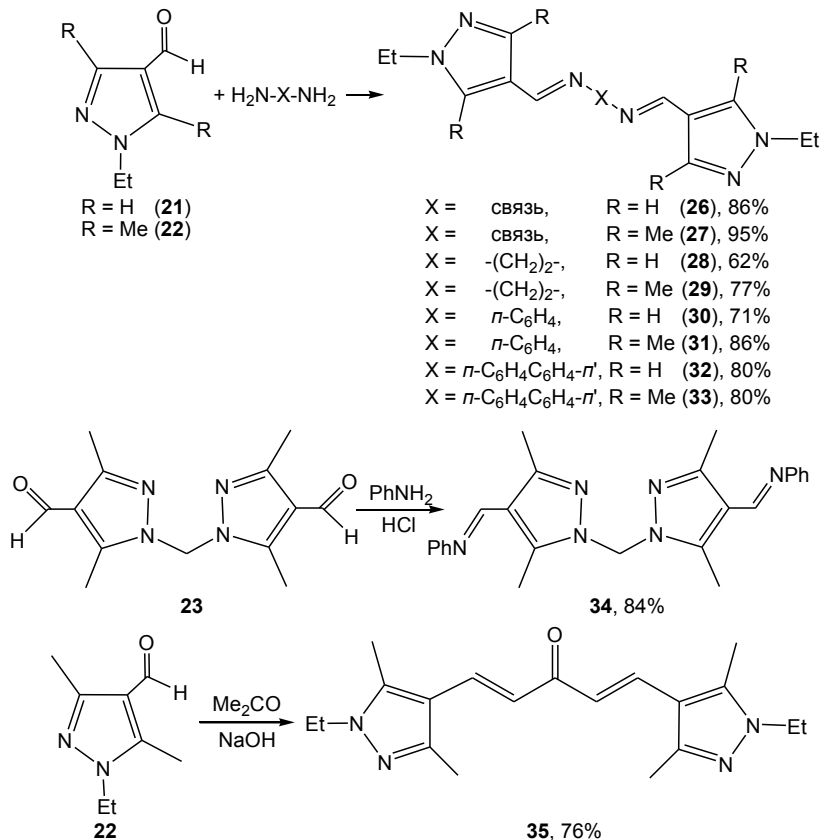


Схема 1.7

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 образо-

ванием 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.

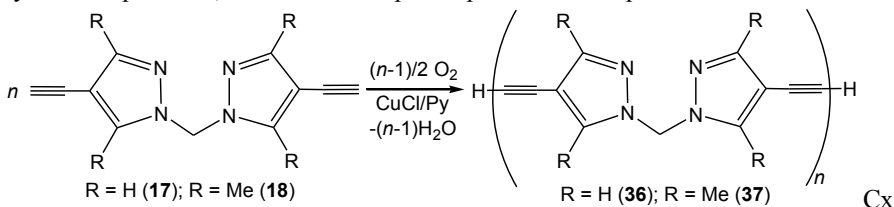


Таблица 2.1 – Условия и выходы продуктов окислительной поликонденсации терминальных ацетиленов **17** и **18**

| Исходный мономер | CuCl, моль/моль мономера | Температура, °C | 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 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ и 3 мол% CuI в пиридине нами были получены олигомерные продукты **38** и **39** (схема 2.2).

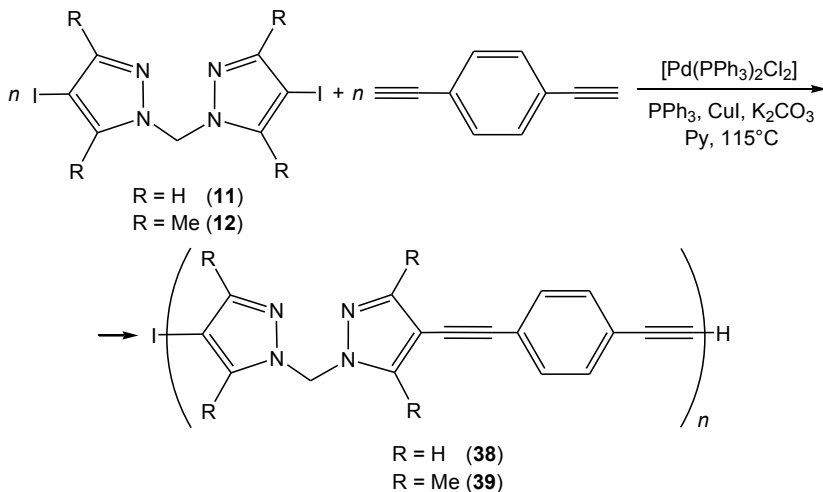


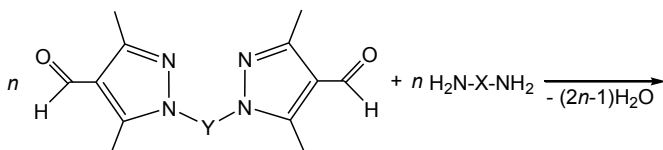
Схема 2.2

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

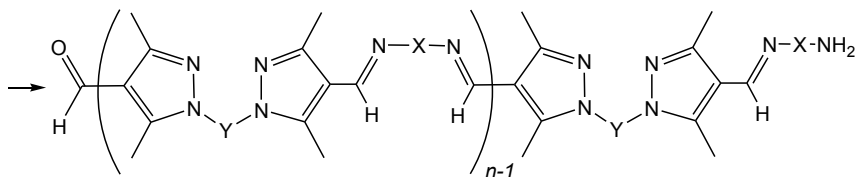
Как было показано выше, карбонильные группы, связанные с пиразольным циклом в моноальдегидах **21** и **22**, а также в бис-альдегиде **23**, обладают достаточно высокой активностью в реакциях с азотсодержащими нуклеофилами. Это позволяет ожидать образования полимерных соединений при реакции диальдегидов 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 $\text{C}=\text{N}$ в концентрированных кислотах может подвергаться ацидолизу, поэтому степени полимеризации, определенные в CF_3COOH , следует рассматривать только как оценку нижнего предела \bar{n} .



Y = $-\text{CH}_2-$ (**23**), $-(\text{CH}_2)_3-$ (**24**), $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ (**25**)



X = связь; Y = $-\text{CH}_2-$ (**40**) X = \textit{p} - C_6H_4 ; Y = $-\text{CH}_2-$ (**44**)
 X = связь; Y = $-(\text{CH}_2)_3-$ (**41**) X = \textit{o} - C_6H_4 ; Y = $-\text{CH}_2-$ (**45**)
 X = связь; Y = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ (**42**) X = \textit{p} - $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\textit{-p}$; Y = $-\text{CH}_2-$ (**46**)
 X = $-(\text{CH}_2)_2-$; Y = $-\text{CH}_2-$ (**43**)

Схема 2.3

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

| Олигомер | Выход, % | \bar{n} | \bar{M}_n |
|-----------|----------|-------------|-------------|
| 40 | 85 | 28 | 7400 |
| 41 | 82 | 11 | 3400 |
| 42 | 90 | 15 | 5050 |
| 43 | 81 | \bar{n}^a | – |
| 44 | 73 | 7^b | 2700 |
| 45 | 78 | 3 | 1350 |
| 46 | 73 | 5^b | 2500 |

Примечания. ^a Быстро разлагается в CF_3COOH . ^b Нижний предел \bar{n} .

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

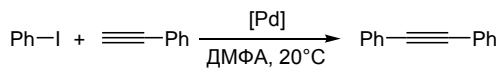
3 Пути практического применения хелатирующих низкомолекулярных и макролигандов на основе производных бис(пирозол-1-ил)метана

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 диодпроизводного 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^- . Концентрации комплексов **47** и **48**, при которых выделение O_2^- 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 полиамина **40** с хлоридом палладия(II) и трифенилфосфином в ДМФА были выделены олигомерные комплексы «**40**-PdCl₂» и «**40**-PdCl₂-PPh₃». Нами была исследована каталитическая активность синтезированных комплексов палладия в реакции сочетания терминальных ацетиленов с арил- и винилгалогенидами (реакция Соно-гаширы) на примере конденсации иодбензола и фенилацетилена с образованием толана (схема 3.1).



[Pd] = "**40**-PdCl₂" или "**40**-PdCl₂-PPh₃"

Схема 3.1

При введении в реакцию катализатора «**40**-PdCl₂» в количестве 0.5 мол% реакция кросс-сочетания протекает за 6.5 часов при комнатной температуре с количественным выходом толана. Продукт реакции (толан) был идентифицирован по температуре плавления, спектрам ЯМР ¹H и ¹³C. Олигомерный ком-

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

плекс «**40**-PdCl₂-PPh₃» 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(PPh₃)₂Cl₂].

Нами была исследована сорбция ионов тяжелых металлов и ионов лантаноидов из водных растворов олигомерами, содержащими фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана, на примере полиазиана **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 полиазиана **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 полиазиана **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)фенокс]этиламин | 1.84 | – | – |

Сорбционные емкости полиазиана **40** по ионам тяжелых металлов приведены в таблице 3.2. Предлагаемый нами сорбент по сорбционной емкости в отношении ионов Pb²⁺ не уступает промышленно выпускаемому хелатирующему сорбенту SPHERON® OXIN, для которого емкость по Pb²⁺ 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 растворов, 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 Cu²⁺ 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 высокие, 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 – КОН, делающий их легкодоступными соединениями.

2. Разработаны методы синтеза неизвестных ранее функциональных производных бис(пиразол-1-ил)метана, а именно 4,4'-диод-, 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. 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 техно-

логии». 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.