

4-(бис((1H-имидазол-1-ил)метил)амино)фенол (8), 1,1-(1-бромэтен-1,2-диил) бис(1H-имидазол) (10), 1,1,1-(этен-1,1,2-триил)трис(1H-имидазол) (11).

Список литературы

1. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004.– Vol.3.– P.73.
2. Potapov A.S., Nudnova E.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D., Petrenko T.V. *Inorg. Chem. Commun.*, 2015.– Vol.53.– P.72–75.
3. Kreno L.E., Leong K., Farha O.K., Allendorf M., Van Duyne R.P., Hupp J.T. *Chem. Rev.*, 2012.– Vol.112.– P.1105–25.
4. Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B. *Chem. Rev.*, 2012.– 112p.– 1126–62.
5. Chughtai A.H., N. Ahmad, Younus H.A., Laypkov A., Verpoort F. *Chem. Soc. Rev.*, 2015.– Vol.44.– P.6804–49.
6. Potapov A.S., Nudnova E.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D., Petrenko T.V. *Inorg. Chem. Commun.*, 2015.– Vol.53.– P.72–75.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект №15-13-10023.

СИНТЕЗ ЙОДПРОИЗВОДНЫХ ТРИМЕЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ 1D МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Е.В. Казакова, А.А. Королюк, Д.С. Чумерин, К.А. Васильева
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Троян

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

В 90-х годах прошлого столетия был получен новый класс координационных полимеров, который основан на металлоорганических каркасных структурах (Metal Organic Frameworks – MOFs). Эти структуры являются собой соединениями, которые состоят из ионов металлов, координированных мостиковыми органическими лигандами через атомы азота или карбоксилатные фрагменты [1]. Синтез металлоорганических каркасов притягивает внимание многих исследователей, из-за возможности получить различные уникальные соединения, представляющие собой интерес для таких областей, которые связаны с применением пористых материалов, а именно, для хранения, а так же разделения газовых смесей и катализа [2].

Поскольку структура MOFs зависит от выбора металлов и органических лигандов, то применение различных органических лигандов может быть использовано для управления архитектурой каркасной структуры, а дальнейшее модифицирование структуры металлоорганических каркасов, включая их внутрикристаллическое пространство – для создания новых свойств или оптимизации уже имеющихся характеристик (каталитических, адсорбционных и т.д.).

Особый интерес в этом направлении имеет использование в качестве органических пре-

курсоров для создания 1D-металлоорганических каркасов йодопроизводных 1,3,5-бензотрикарбонной (тримезиновой) кислоты. Соединения поливалентного йода в настоящее время занимают ключевое место среди реагентов органического синтеза. Йодарены привлекли существенный текущий интерес в качестве мягких и высокоселективных реагентов для окисления спиртов до карбонильных соединений, а также для целого ряда других полезных окислительных превращений [3].

Целью данной работы являлось получение 2-йод-1,3,5-бензотрикарбонной кислоты, которая в дальнейшем будет использоваться для создания металлоорганических каркасов. Синтез 2-йод-1,3,5-бензотрикарбонной кислоты осуществляли в два этапа:

1) Получение тимезиновой кислоты проводилось путем окисления мезитилена перманганатом калия в присутствии серной кислоты при температуре 60 °С. В результате были получены кристаллы белого цвета с $T_{пл} = 380$ °С (соответствует литературным данным для тримезиновой кислоты [4]). Выход продукта составил 18 %.

2) Йодирование тримезиновой кислоты осуществляли взаимодействием с металлическим йодом в присутствии нитрата натрия, уксусной и серной кислот. В результате был

выделен осадок белого цвета, установление структуры которого осуществляли с использованием ^1H ЯМР-спектроскопии.

Наличие функциональных групп в структу-

ре йодтримезиновой кислоты позволит в дальнейшем получать соединения поливалентного йода и использовать их в качестве прекурсоров для создания MOFs.

Список литературы

1. Yaghi O.M., Li H., Davis C., Richardson D., Groy T.L. *Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids // Accounts of Chemical Research, 1998. – Vol. 31. – №8. – P.474–484.*
2. Ferey G. *Hybrid porous solids: past, present, future // Chem. Soc. Rev., 2008. – Vol. 37. – P.191–214.*
3. Юсубов М.С., Функ Т.В., Гильмханова М.П., Жолобова Г.А., Дрыгунова Л.А., Юсубова Р.Я. *Синтез и применение соединений поливалентного иода. // Материал всероссийской научной конференции «Современные проблемы органической химии», Новосибирск, 5–9 июня, 2007.*
4. *Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т.1. – С. 269.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ N-АЛКЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Е.С. Казанцева

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.И. Хлебников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, esk38@tpu.ru

В настоящее время имеются многочисленные экспериментальные данные о кинетике кислотного гидролиза енаминов. Однако, недостаточно изученным остается влияние различных факторов (влияние стерических сопряжений, энергии ограниченных орбиталей, заряда на β -углероде, устойчивости образующегося корбений-иммониевого иона) на реакционную способность енаминов.

В енаминах имеет место n, p -сопряжение между электронной парой атома азота и олефиновой связью. В результате возникает повышенная электродная плотность на β -углероде, который таким образом, является электронным центром при атаке электрофилов. Взаимодействие енаминов с электрофилами обычно изучают на модельной реакции кислотного гидролиза, в которой в качестве электрофила выступает протон (схема 1).

В нашей работе исследованы N-алкенильные производные азотсодержащих гетероциклов: карбазола, феноксазина и фенотиазина (схема 2) [1, 2]. В каждом ряду было изучено N-винилпроизводное, а также соединения, в которых один из радикалов R^1 , R^2 или R^3 представлял собой метильную либо фенильную группы.

Нами были проведены квантово-химиче-

ские расчеты высокого уровня методом теории функционала плотности с применением пакета программ GAUSSIAN [3, 4]. Для расчетов был использован базис B3LYB/6-31+G(d,p).

Выполнена оптимизация геометрии N-алкенильных производных карбазола, фенотиазина и феноксазина в вакууме. Кроме того, сделаны расчеты для соответствующих корбений-иммониевых ионов, образующихся в лимитирующей стадии β -протонирования олефиновой связи в модельной реакции кислотного гидролиза. Проанализированы геометрические параметры молекул (угол между олефиновым фрагментом и гетероциклом), оценены величины энтропии и энергии Гиббса, энергии ограниченных орбиталей (ВЗМО и НСМО).

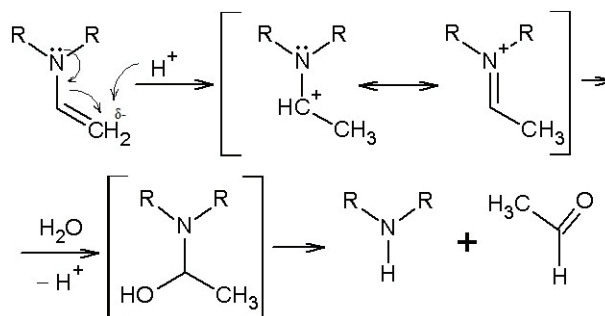


Схема 1.