

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ С КОНФОРМАЦИОННО ЖЁСТКИМИ ЛИНКЕРАМИ

А.Э. Шмидт, А.С. Потапов

Научный руководитель: профессор, д.х.н., А.С. Потапов
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Томск, проспект Ленина, 30
 E - mail: schmidt_andrey_1991@mail.ru

В последнее время металл – органические каркасные структуры (МОК) приобретают важное значение в таких областях как катализ, разделение и очистка газов, адресная доставка лекарств в органы мишени, разработка нелинейно оптических и люминесцентных материалов. Разнообразие областей применения материалов подобного рода обуславливается их модульным строением, которое, в свою очередь, достигается вариацией компонентов, условий, методов синтеза, а также возможностью постсинтетической функционализации [1].

В составе металл – органических каркасных структур выделяются кластеры или ионы металлов и органические линкеры, связывающиеся друг с другом с образованием полимерной структуры [2]. Одними из самых распространенных типов линкеров для МОК на сегодняшний день являются азотсодержащие гетероциклы, в частности, азолы. И если гибкие лиганды на основе полиазолилалканов применяются в синтезе МОК уже относительно давно [3-4], то азольные производных с такими конформационно жесткими линкерами, как каркасные углеводороды и ацетиленовые производные, ранее не рассматривалась.

Первый этап работы предполагал получение дибромпроизводной составляющей реакции. Для этого были проведены бромирование норборнена и димеризация 3-бromo-1-пропина как модельных субстратов – представителей каркасных углеводородов и производных ацетилена соответственно.

ГХ – МС анализ реакционной массы после реакции бромирования норборнена и отгонки более низкокипящих фракций показал, что реакционная смесь состоит преимущественно из одного из дибромнорборнанных производных и небольших количеств остальных продуктов бромирования (Схема 1).

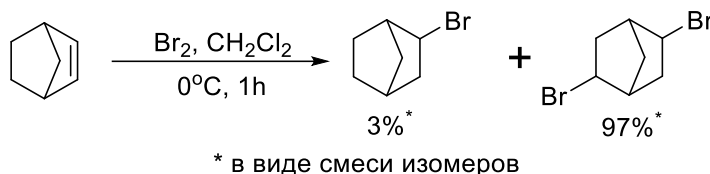


Схема 1

В дальнейшем производилось сплавление данной РМ с пиразолом и имидазолом. В случае пиразола методом ГХ-МС были идентифицированы исходные реагенты, а также продукты моно- и дизамещения брома на пиразолил. Содержание целевого продукта составило 4%. В реакции с имидазолом наблюдались исключительно монобромид и продукт монозамещения (Схема 2):

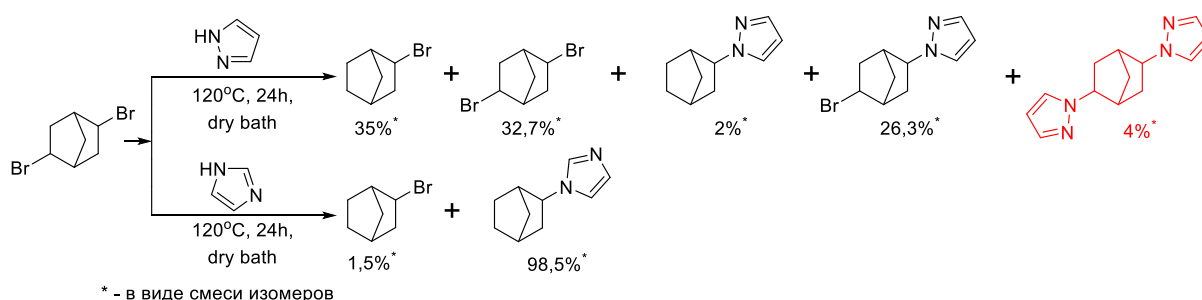


Схема 2

Для синтеза прекурсора лигандов с ацетиленовыми линкерами нами была выбрана реакция димеризации терминальных алкинов. В случае пропаргилбромиды были опробованы несколько

методик, однако только в случае одной был зафиксирован продукт димеризации с низким выходом (Схема 3).

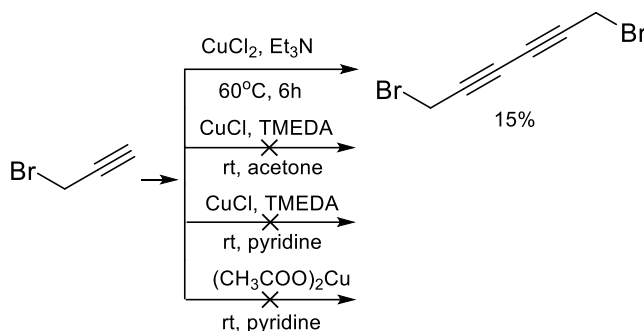


Схема 3

Было решено использовать иной подход к синтезу прекурсоров, а именно проведение реакции пропаргилирования имидазола (Схема 4):

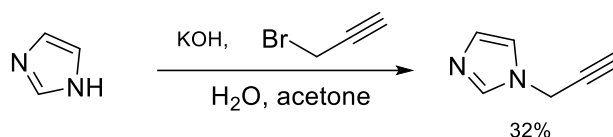


Схема 4

В дальнейшем предполагается введение полученного продукта в реакцию окислительной димеризации.

Таким образом, были получены продукты реакции моно- и дибромнорборнана с пиразолом и имидазолом, а также прекурсор лиганда с ацетиленовым линкером, однако во всех случаях требуется оптимизация методик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Бутова В.В., Солдатов М.А., Гуда А.А., Ломаченко К.А., Lamberti С. Металл-органические каркасные структуры: строение, свойства, методы синтеза и анализа. // *Успехи химии*. – 2016. – vol. 85 – No. 3 – P. 280-307.
2. Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. // *Science*. – 2013. – vol. 341.
3. Barsukova M., Goncharova T., Samsonenko D., Dybtsev D., Potapov A. Synthesis, crystal structure, and luminescent properties of new zinc(II) and cadmium (II) metal-organic frameworks based on flexible bis(imidazol-1-yl)alkane ligands. // *Crystals*. – 2016. – vol. 132 – No. 6.
4. Semitut E.Y., Komarov V.Y., Filatov E.Y., Kuznetsova A.S., Khlebnikov A.I., Potapov A.S. Synthesis and structural characterization of copper(II) coordination polymers with 1,1,2,2-tetra(pyrazol-1-yl)ethane. // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2016. – vol. 64 – P. 23-26.