

## Список литературы

1. Roglans A., Pla-Quintana A., Moreno-Mañas M. Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions // *Chem. Rev.*, 2006.– Vol.106.– №11.– P.4622–4643.
2. Beller M., Fischer H., Kühlein K. Tandem diazotization Heck reactions: A general synthesis of substituted styrenes from anilines // *Tetrahedron Lett. Pergamon*, 1994.– Vol.35.– №47.– P.8773–8776.
3. Trusova M.E. et al. Arenediazonium salts trans-formations in water media: Coming round to origins // *Resour. Technol.*, 2016.– Vol.2.– №1.– P.36–42.
4. Filimonov V.D. et al. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: Their preparation, structures, and synthetic applicability // *Org. Lett.*, 2008.– Vol.10.– №18.– P.3961–3964.
5. Касанова А.Ж. Дисс. ... к.х.н.– Томск: Томский политехнический университет, 2016.– 122с.

## СИНТЕЗ НОВЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В СТРУКТУРЕ ЛИГАНДА ПОЛИВАЛЕНТНЫЙ ЙОД

О.В. Семёнов, С. Чамчуен

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, oleg.v.semyonov@gmail.ru

В последнее время наблюдается значительный рост в изучении пористых гибридных органическо – неорганических материалов, называемых органическими координационными сетями или металлоорганическими каркасами. Пористые органические координационные сети могут быть получены посредством самосборки соединителя (металла) и линкера (лиганда), где соединители и лиганды связаны между собой посредством связи металл-лиганд с образованием пористых кристаллических структур. В порах можно проводить широкий спектр процессов. Одной из характерных особенностей координационных сетей является возможность управления созданием поры. Теперь можно создавать поры с определенными размерами, просто выбирая лиганды с определенными формами и конкретными средами посредством функционализации лигандов. Поэтому некоторые реакции, которые невозможно выполнить в растворе, в настоящее

время проводятся в пористом пространстве. Еще одной особенностью органических координационных сетей является их гибкость, которая отличает их от надежных структур цеолитов. Такая гибкость обеспечивает динамическое поведение в пористых координационных сетях, которые облегчают структурные модификации (обмен гостей или химические реакции в порах) без потери его структурной целостности.

Нами был синтезирован новый металлоорганический каркас, содержащий в структуре лиганда йод. Соответствие структуры было подтверждено рентгенофазовым анализом [1]. Было проведено окисление йода до поливалентного состояния.

Полученные неокисленный и окисленные металлоорганические каркасы были опробованы в реакции йодометоксилирования [2].

Наблюдается увеличение конверсии стирола в ряду: MOF, MOF-I, MOF-I=O.

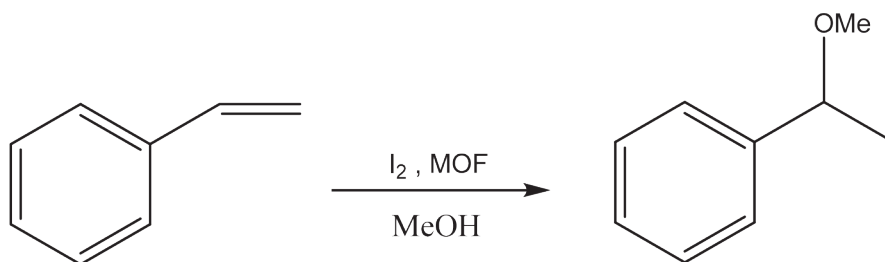


Схема 1.

## Список литературы

1. Hong D.H., Suh M.P. *Enhancing CO<sub>2</sub> Separation Ability of a Metal–Organic Framework by Post–Synthetic Ligand Exchange with Flexible Aliphatic Carboxylates // Chemistry–A European Journal*, 2014.– Vol.20.– №2.– P.426–434.
2. Mironova I.A., Yusubov M.S. et al. *Potassium 4-iodylbenzenesulfonate (PIBS): An efficient recyclable hypervalent iodine reagent for iodo-functionalization of alkenes, alkynes and ketones // Current Organic Synthesis*, 2016.– Vol.13.– №4.– P.629–637.

## НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПОЛИАЛЛИЛОВЫХ СПИРТОВ И ИХ КАРБОНАТОВ

А.М. Семенова, А.В. Пестов

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с., доцент А.В. Пестов

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН

620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20, sam@ios.uran.ru

Полиаллиловый спирт широко применяют для производства слоистых пластиков, теплоустойчивых органических стекол и пресспорошков, благодаря высокой термостойкости, термопластичности, способности при нагревании прессоваться в пленки и легко образовывать нити из расплава. Перспектива использования полиаллилового спирта в медицине описана новым подходом к контролю скорости высвобождения лекарственных веществ: кристаллы аспирина микронных размеров заключали в пленку полиаллилового спирта в условиях импульсной плазмы. Кроме того, полиаллиловый спирт применяют в качестве пеногасителя.

Очевидным методом получения полиаллиловых спиртов является полимеризация аллилового спирта. Однако двойная связь в нем не активирована и гидроксильная группа ингибирует любое инициирование полимеризации, поэтому аллиловый спирт менее способен к полимеризации, чем другие винильные соединения. Высокомолекулярные полиаллиловые спирты синтезируют восстановлением полиакрилатов литийалюминий-гидридом в сухом тетрагидрофуране. Таким образом, анализ описанных в литературе методов получения полиаллиловых спиртов позволяет сформулировать необходимость поиска новых, в том числе экологически более безопасных методов синтеза полиаллилового спирта и его производных.

В настоящей работе впервые предложен принципиально новый подход к синтезу полиаллилового спирта и его производных, заключающийся в полимеризации диаллил- и алкилаллилкарбонатов. Для их получения нами разработаны методы синтеза на основе последовательных

реакций переэтерификации аллиловым спиртом алкоксидов титана с последующей обработкой смешанного алкоксида дифенилкарбонатом. Предлагаемый в настоящей работе метод синтеза основан на реакции переэтерификации алкоксидов титана (IV), образующихся *in situ*, с коммерчески доступным дифенилкарбонатом.

Установлено, что полная переэтерификация алкоксида титана (IV) аллиловым спиртом достигается только в случае тетраэтокси- и тетраизопропоксититана (IV). Варьирование мольного соотношения аллиловый спирт/алкоксид титана позволяет целенаправленно изменять селективность образования диаллилкарбоната и аллилалкилкарбоната. Выход целевого продукта достигает 60–75%. Полученные соединения охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-Фурье и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии, газовой хроматографии.

Полимеризация диаллилкарбоната позволяет получать сшитый полиаллилкарбонат, который не подвергается гидролизу и алкоголизу в стандартных условиях проведения таких реакций. Однако использование гидразин гидрата позволило разрушить сшитую структуру полимера.

Полимеризация аллилэтилкарбоната позволила получить с выходом 61% полиаллилэтилкарбонат. Состав и строение полученного соединения подтверждено данными элементного анализа, ИК-Фурье и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии, термогравиметрии с ИК-идентификацией продуктов разложения.

Дальнейший гидролиз полученного полиаллилэтилкарбоната позволяет получать полиаллиловый спирт. Сведения о аллилалкилкар-