

**РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛ-
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

Н.П. Бурлуцкий

Научный руководитель: в.н.с., д.х.н. А.С. Потапов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: np-bur@mail.ru

**VARIOUS METHODS FOR PRODUCING OF NEW LIGANDS BASED ON PYRAZOLE-
CARBOXYLIC ACIDS**

N.P. Burlutsky

Scientific supervisor: Leading researcher, Dr. A.S. Potapov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: np-bur@mail.ru

***Abstract.** This study describes two possible methods of synthesis of ligands based on pyrazole-carboxylic acids (compounds with two pyrazolic rings joined by linkers of several methylene groups). The different spectral analyses of compounds obtained by both methods are given.*

Введение. Соединения, имеющие два пиразольных кольца и две карбоксильные группы, сочетают в себе одновременно несколько полезных свойств. Карбоксильную группу можно легко превратить в другую функциональную группу (галогенангидрид, амид, сложный эфир и так далее). Два пиразольных кольца, соединённых линкером, выступают в качестве лиганда по отношению к ионам металлов. Две карбоксильных группы дают возможность получать полимерные соединения, в том числе металл-органические координационные полимеры.

Данная работа включает описание двух возможных методов получения новых пиразол-карбоновых кислот, не описанных ранее в научной литературе.

Экспериментальная часть. За основу первого способа получения пиразол-карбоновых кислот приняты методики, описанные в статьях [1, 2]. Методом двойного алкилирования α,ω -дибромалканами 3,5-диметилпиразола в среде гидроксид калия – диметилсульфоксид (т.н. суперосновная среда) получают исходные соединения – бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алканы. Следующая стадия – реакция с избыточным количеством дихлорангидрида щавелевой кислоты, в результате водород в положениях 4 и 4' пиразольных колец замещается на хлорангидридную группу – данная реакция протекает за тридцать три часа.

В случае ранее синтезированных веществ с короткими (одно-три метиленовых звена) линкерами из полученных хлорангидридов целевые карбоновые кислоты образуются по реакции гидролиза.

Для получения карбоновых кислот с длинными (четыре-шесть метиленовых звеньев между пиразольными кольцами) уже известная методика была несколько усовершенствована. Поскольку вещества с длинными линкерами проявляют в определённых условиях нестабильность, нужные кислоты нельзя получить только реакцией гидролиза хлорангидридов. Так, хлорангидриды, вступая во взаимодействие с водой, не только гидролизуются, но также и одновременно отщепляют одну или две

карбоксильные группы. Для предотвращения данного эффекта необходимо использовать метиловый спирт – тогда хлорангидриды метанолизуются без декарбоксилирования, превращаясь в метиловые эфиры целевых кислот. Сами эфиры далее подвергаются гидролизу в щелочной среде при кипячении – данная реакция проходит за шестнадцать часов. Полученный в результате реакции раствор соли закисляют соляной кислотой, и выпавший осадок карбоновой кислоты или центрифугируют и отфильтровывают.

Ниже представлена схема первого синтетического пути. В целях упрощения, начиная со второй стадии, не показано второе пиразольное кольцо.

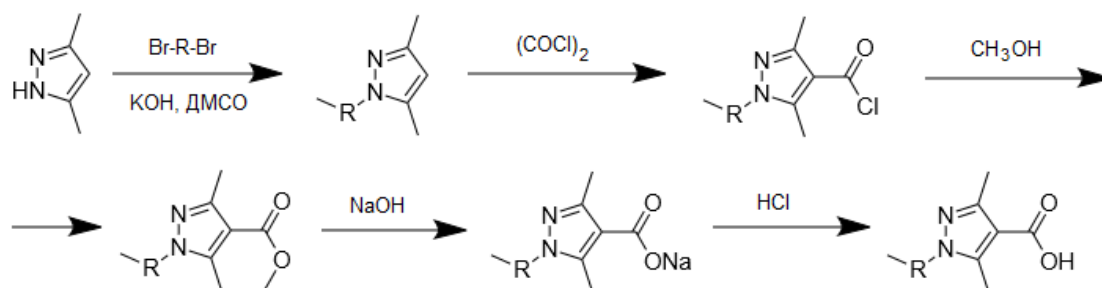


Рис. 1. Общая схема синтеза 1

Эти же карбоновые кислоты можно получить и иным методом. Для этого в качестве необходимо получить этиловый эфир 3,5-диметилпиразол-4-карбоновой кислоты по реакции ацетоуксусного эфира с сернокислым гидразином в щелочной среде. Полученный эфир подвергается двойному алкилированию в суперосновной среде с образованием этилового эфира целевой кислоты. Следующие стадии получения (гидролиз, подкисление раствора, выделение) аналогичны предыдущему способу. В приведённой ниже схеме второе пиразольное кольцо также не показано, начиная с третьей стадии.

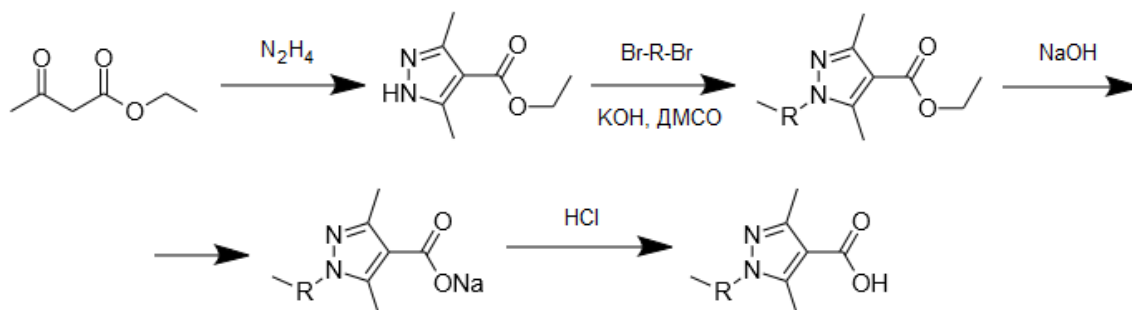


Рис. 2. Общая схема синтеза 2

Данные два способа можно применить для получения кислот на основе незамещённого пиразола. Первый путь реализуется полностью аналогично, второй с незначительными изменениями (вместо реакции ацетоуксусного эфира с гидразином проводится этерификация пиразола в избытке спирта в кислой среде).

Результаты. Новые бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алкан-4,4'-дикарбоновые кислоты с длинными линкерами (-бутан-, -пентан- и -гексан-) были получены обоими способами.

Для подтверждения структуры данных кислот был использован метод ядерного магнитного резонанса как наиболее надёжный. Сами кислоты не растворяются в органических растворителях, за исключением диметилсульфоксида, частично – в ацетонитриле. Также можно растворить их натриевые соли в тяжёлой воде. Предшествующие получению кислот метиловые и этиловые эфиры хорошо растворяются в различных веществах средней полярности – хлороформе, бензоле, толуоле, этилацетате,

а также в более полярных спиртах. Спектры ЯМР метиловых и этиловых эфиров были получены в дейтерированном хлороформе, и подтвержденную таким образом структуру можно считать достоверной. Поскольку в них отсутствуют легко замещаемые протоны, их спектры получаются чистыми, и интенсивность совпадает с теоретической. Спектры карбоновых кислоты были получены в дейтерированном диметилсульфоксиде. В данном случае интерпретация ЯМР-спектра несколько усложняется. Лабильный протон карбоксильной группы легко замещается, и его пик не всегда видно в спектре. Дальнейшее подтверждение структуры карбоновой кислоты может дать элементный анализ и косвенные методы, например, качественные реакции (растворение в растворе гидроксида натрия).

Методом газовой хроматографии и масс-спектропии возможно исследовать структуру эфиров, но не самих карбоновых кислот. В спектрах метиловых эфиров новых полученных кислот обнаружены молекулярные (м.и.) и преобладающие по количеству (п.и.) ионы: -бутан-: м.и. 362, п.и. 167; -пентан-: м.и. 376, п.и. 167; -гексан-: м.и. 390, п.и. 167. Ионы в масс-спектрах этиловых эфиров: -бутан-: м.и. 390, п.и. 207; -пентан-: м.и. 404, п.и. 181; -гексан-: м.и. 418, п.и. 207. Другие обнаруженные ионы в спектрах свидетельствуют о возможном характере распада с последовательным отрывом фрагментов сложноэфирной группы, целого пиразольного кольца, метиленовых звеньев линкера и далее – множественные возможные пути распада оставшегося пиразольного кольца.

Методом инфракрасной спектроскопии можно обнаружить характерные полосы поглощения для карбоновых кислот: 1697-1974 см^{-1} (вал. карбонильной группы), 1543 и 1506-1497 см^{-1} (вал. пиразольного кольца), 757-745 см^{-1} (деф. пиразольного кольца).

Получение лигандов на основе незамещенного пиразола оказалось сложнее. Так, первым методом оказалось возможным получить метиловый эфир бис(пиразол-1-ил)бутан-4,4'-дикарбоновой кислоты (производные пентана и гексана не образуются), но не саму кислоту – в ходе гидролиза образуются также продукт её декарбоксилирования, от которого очистить целевое вещество не представляется возможным. Также нельзя получить -метан-дикарбоновую кислоту (только монокарбоновую [2]), но при этом вторым методом был получен метиловый эфир дикарбоновой кислоты, вследствие чего второй синтетический путь выглядит более многообещающим.

Заключение. В результате выполненных исследований было получено несколько новых веществ – карбоновых кислот на основе 3,5-диметилпиразола и их метиловых и этиловых эфиров. Структура полученных веществ подтверждается спектрометрическими методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Potapov A.S., Domina G.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D. Facile Synthesis of Flexible Bis(pyrazol-1-yl)alkane and Related Ligands in a Superbasic Medium // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2007. – V. 30. – P. 5112–5116.
2. Потапов А.С., Домина Г.А., Хлебников А.И., Огородников В.Д., Петренко Т.В. Теоретическое и экспериментальное исследование карбоксилирования некоторых бис(пиразол-1-ил)алканов // *Известия Томского политехнического университета*. – 2011. – Т. 318, № 3. – С. 126–130.