

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»**

На правах рукописи

МАРЧЕНКО РОМАН ДМИТРИЕВИЧ

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА АЗОЛИЛ-ПРОИЗВОДНЫХ
ЛИНЕЙНЫХ И КАРКАСНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

1.4.3 – органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., доцент Потапов Андрей Сергеевич

Томск – 2022 г

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЗОЛИЛ-ПРОИЗВОДНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	9
1.1 Методы синтеза и области применения бис(1,2,3-триазилил)алканов с гибким линкером и их бензопроизводных	9
1.1.1 Способы получения и области применения бис(1,2,3-триазилил)алканов с гибким линкером	9
1.1.2 Способы получения и области применения бис(бензотриазилил)алканов с гибким линкером	14
1.2 Методы синтеза и области применения некоторых азолил-адамантанов.....	23
1.2.1 Способы получения и области применения пиразолил- и триазилиладамантанов.....	23
1.2.2 Способы получения и области применения некоторых азолиладамантан карбоновых кислот	31
Глава 2. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ БИС(АЗОЛИЛ)АЛКАНОВ И АЗОЛИЛАДАМАНТАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.....	34
2.1 Синтез бис(1,2,3-триазилил)алканов	34
2.2 Синтез нормальных бис(бензо-1,2,3-триазилил)алканов	37
2.3 Синтез бис(азолил)адамантанов	44
2.4 Синтез азолиладамантан карбоновых кислот	59
Глава 3. ПУТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ БИС(АЗОЛИЛ)АЛКАНОВ И АЗОЛИЛАДАМАНТАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.....	63
3.1 Некоторые свойства бис(бензотриазол-1-ил)алканов с гибким линкером	63
3.2 Некоторые свойства бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантанов	72
3.3 Противомикробная активность некоторых производных азолов	78
Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	81
4.1 Методы синтеза бис(азолил)алканов и родственных соединений	82
4.2 Методы синтеза металл-органических полимеров	93
4.3 Метод определения противомикробной активности	96
ВЫВОДЫ.....	98
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	101

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Соединения на основе азолов, содержащих в качестве гетероатомов только атомы азота, нашли широкое применение в составе медицинских препаратов и в качестве эффективных лигандов для конструирования координационных соединений. Вещества, сочетающие в себе две или более азольных групп, являются особо перспективными для синтеза металл-органических координационных полимеров (МОКП). Материалы на основе МОКП могут проявлять селективные сорбционные свойства, устойчивую каталитическую активность, практически применимые фотофизические свойства, термостойкость, биологическую активность и другие свойства.

Степень разработанности темы. В настоящее время в литературе представлено ограниченное количество лигандов на основе азолов и МОКП на их основе, ряд органических соединений предположен, но не получен на практике. Зачастую рассмотрены лишь отдельные структурные изомеры. Кроме того, многие существующие методы органического синтеза производных азолов отличаются сложностью процесса, малодоступными, высокоопасными и токсичными реактивами.

Целью работы является разработка методов синтеза представителей ряда нормальных диазолилалканов, некоторых азолил-производных адамантана, а также исследование путей практического применения полученных соединений.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать методы синтеза и охарактеризовать ряд бис(1,2,3-триазолил)алканов с нормальной цепью и их бензопроизводных.
2. Разработать методы синтеза и охарактеризовать азолил-производные адамантанов и 1-адамантанкарбоновой кислоты.
3. Исследовать возможность использования бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)алканов и 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантана для синтеза координационных соединений.
4. Исследовать антибактериальную активность синтезированных соединений.

Научная новизна работы

1. Разработаны методики синтеза, доказано строение неизвестных ранее представителей бис(1,2,3-триазолил)алканов, бис(бензо-1,2,3-триазолил)алканов, 1,3-ди(азолил)адамантанов и 3-азолил-1-адамантанкарбоновых кислот.
2. Впервые предложен способ проведения реакции алкилирования азолов алифатическими диалогенпроизводными в отсутствие растворителя.
3. Впервые предложен метод селективного комплексообразования для выделения индивидуальных бис(бензо-1,2,3-триазолил)алканов со средней длиной цепи.

4. Синтезированы первые представители координационных полимеров с 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантаном в качестве линкера.

5. Впервые исследована противомикробная активность бис(бензо-1,2,3-триазолил)алканов, 3-(1,2,4-триазол-1-ил)-1-адамантанкарбоновой кислоты, 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантанкарбоновой кислоты.

Практическая значимость работы

1. Разработаны удобные методы синтеза известных и новых производных азолов, не требующие использования токсичных растворителей и дорогостоящих реагентов.

2. Предложен метод обогащения изомерной смеси бис(бензо-1,2,3-триазолил)алканов наиболее координационно активными лигандами, существенно упрощающий их выделение в индивидуальном виде.

3. Показана эффективность использования бис(азол-1-ил)алканов для синтеза дискретных координационных соединений, линейных и двухмерных координационных полимеров, обладающих люминесцентными свойствами.

4. Показан потенциал использования МОКП на основе 1,6-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)гексана в качестве противобактериального агента с замедленным высвобождением ионов серебра.

Методология и методы исследования

В работе использованы методы органического синтеза, газовой хроматографии-масс-спектрометрии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, спектрофлуориметрии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, элементного анализа, термогравиметрического анализа, микробиологические методы исследования противомикробной активности. Аналитические данные получены на оборудовании НИ ТПУ и Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Положения, выносимые на защиту

1. Методы синтеза и доказательства строения бис(1,2,3-триазолил)алканов с нормальной цепью и их бензопроизводных.

2. Методы синтеза и доказательства строения азолил-производных адамантанов и 1-адамантанкарбоновой кислоты.

3. Синтез и характеристические свойства МОКП на основе бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)алканов и 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантана.

Степень достоверности и апробация работы

Результаты работы доложены и обсуждены на V и VI международных научно-технических конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов "Высокие технологии в современной науке и технике" (Томск, 2016 г., 2017 г.), Dombay organic conference cluster

DOCC-2016 (Домбай, 2016 г.), VI всероссийской конференции молодых ученых "Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии" (Томск, 2016 г.), 7 международном симпозиуме "Наука и образование" (Владивосток, 2017 г.), The Fourth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing» (Москва, 2017 г.), III Всероссийском молодежном научном форуме «Наука будущего – наука молодых» (Нижний Новгород, 2017), 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Нижний Новгород, 2017 г.), XVIII и XIX международных научно- практических конференциях студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2017 г., 2018 г.), V всероссийской с международным участием конференции по органической химии (Владикавказ, 2018 г.). Работа выполнена при финансовой поддержке Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (№121031700321-3, 121031700313-8), Российского фонда фундаментальных исследований (№ 16-33-60149 мол_а_дк).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в международных рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных системах цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК РФ для публикации диссертационных исследований, 2 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в РИНЦ, 13 тезисов и материалов докладов на международных и российских конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 117 страницах, содержит 29 схем, 28 рисунков и 16 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора (гл.1), обсуждения результатов (гл.2,3), экспериментальной части (гл.4), выводов и списка литературы (174 ссылки).

Ниже приведена нумерация соединений, принятая в тексте диссертации.

- 1** – бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)метан
- 1'** – (бензо-1,2,3-триазол-1-ил)(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)метан
- 1''** – бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)метан
- 2** – 1,2-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)этан
- 2'** – 1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-2-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)этан
- 2''** – 1,2-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)этан
- 3** – 1,3-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)пропан
- 3'** – 1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-3-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)пропан
- 3''** – 1,3-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)пропан
- 4** – 1,4-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)бутан
- 4'** – 1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-4-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)бутан
- 4''** – 1,4-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)бутан

- 5 – 1,5-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)пентан
5' – 1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-5-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)пентан
5'' – 1,5-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)пентан
6 – 1,6-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)гексан
6' – 1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)гексан
6'' – 1,6-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)гексан
7 – 1,7-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)гептан
7' – 1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-7-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)гептан
7'' – 1,7-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)гептан
8 – 1,8-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)октан
8' – 1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-8-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)октан
8'' – 1,8-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)октан
9 – дибромметан
10 – 1,2-дибромэтан
11 – 1,3-дибромпропан
12 – 1,4-дибромбутан
13 – 1,5-дибромпентан
14 – 1,6-дибромгексан
15 – 1,7-дибромгептан
16 – 1,8-дибромоктан
17 – 1-хлорметилбензо-1,2,3-триазол
18 – 1-гидроксиметилбензо-1,2,3-триазол
19 – бензилтриэтиламмония хлорид
20 – 1,2-дихлорэтан
21 – 1-винилбензо-1,2,3-триазол
21' – 2-винилбензо-1,2,3-триазол
22 – 1-метилбензо-1,2,3-триазол
22' – 2-метилбензо-1,2,3-триазол
23 – 2-метилпропан-2-олат калия
24 – 1,10-дибромдекан
25 – 1,10-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)декан
26 – бис(1,2,3-триазол-1-ил)метан
26' – (1,2,3-триазол-1-ил)(1,2,3-триазол-2-ил)метан
26'' – бис(1,2,3-триазол-2-ил)метан
27 – 1,2-бис(1,2,3-триазол-1-ил)этан

- 27'** – 1-(1,2,3-триазол-1-ил)-2-(1,2,3-триазол-2-ил)этан
27'' – 1,2-бис(1,2,3-триазол-2-ил)этан
28 – 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантан
28' – 1-(1,2,4-триазол-1-ил)-3-(1,2,4-триазол-4-ил)адамантан
28'' – 1,3-бис(1,2,4-триазол-4-ил)адамантан
29 – 1,3-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)адамантан
29' – 1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-3-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)адамантан
29'' – 1,3-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)адамантан
30 – 3-(1,2,4-триазол-1-ил)-1-адамантанкарбоновая кислота
30' – 3-(1,2,4-триазол-4-ил)-1-адамантанкарбоновая кислота
31 – 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантанкарбоновая кислота
32 – $[\text{Cd}(\mathbf{3})_2(\text{NO}_3)_2]_\infty$
33 – $[\text{Cd}_2(\mathbf{3})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
34 – $[\text{Cd}_2(\mathbf{3})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
35 – $[\text{Ag}(\mathbf{4})(\text{NO}_3)]_\infty$
36 – $[\text{Ag}(\mathbf{4})(\text{NO}_3)]_\infty$
37 – $[\text{Ag}(\mathbf{6})(\text{NO}_3)]_\infty$
38 – $[\text{Ag}(\mathbf{6})(\text{NO}_3)]_\infty$
39 – $[\text{Ag}(\mathbf{28})\text{NO}_3]_\infty$
40 – $[\text{Cd}(\mathbf{28})_2(\text{NO}_3)_2]_\infty$
41 – $\{[\text{Cd}_2(\mathbf{28})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_\infty$
42 – $[\text{Ag}(\text{BtaH})\text{NO}_3]$
43 – 1,3-бис(1,2,3-триазол-1-ил)пропан
44 – 1,4-бис(1,2,3-триазол-1-ил)бутан
44' – 1-(1,2,3-триазол-1-ил)-4-(1,2,3-триазол-2-ил)бутан
44'' – 1,4-бис(1,2,3-триазол-2-ил)бутан
45 – 1,5- бис(1,2,3-триазол-1-ил)пентан
46'' – 1,6-бис(1,2,3-триазол-2-ил)гексан
47 – 1,4-дихлорбутан
48 – 1,6-гександиол
49 – диизопропил азодикарбоксилат
50 – 1,3-диазидопропан
51 – этенилтриметилсилан
52 – аскорбат натрия

- 53 – 1,1'-(этанди-1,2-ил)-бис(1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновая кислота)
- 54 – 1,2-диазидоэтан
- 55 – ацетилендикарбоновая кислота
- 56 – 1,2-бис(4,5-дикарбокси-1,2,3-триазол-1-ил)этан
- 57 – бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота
- 58 – 1,3,5,7-адамантанкарбоновая кислота
- 59 – тетрабутиламмония гексафторфосфат
- 60 – 1,1,3,3-тетраметоксипропан
- 61 – 1,3-дегидроадамантан
- 62 – этиловый эфир муравьиной кислоты
- 63 – натриевая соль 3-(1-адамантил)-1-гидроксипропен-3-она
- 64 – 1-адамантилмалоновый альдегид
- 65 – фенилвинилсульфоксид
- 66 – 1-нитроэтилен
- 67 – 1,4-дигидронафтален-1,4-эпоксид
- 68 – винилацетат
- 69 – гексаметилдисилазан
- 70 – 2-(триметилсилил)фенил трифторметансульфонат
- 71 – N,N-диметилформаимид азин
- 72 – п-толуолсульфоновая кислота
- 73 – 1-(адамантан-1-карбонилокси)-пиридин-2-тион
- 74 – камфора-10-сульфокислота
- 75 – 1-((1H-бензотриазол-1-ил)метил)-1-метилпирролидин-1-иум иодид
- 76 – 1,3-бис(имидазолил)адамантан
- 77 – 1,3-бис(этилимидазолил)адамантан
- 78 – 1,3-бис(диэтилимидазолил)адамантан
- 79 – $[Zn(28)(NO_3)_2]_{\infty}$

ГЛАВА 1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЗОЛИЛ-ПРОИЗВОДНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1 Методы синтеза и области применения бис(1,2,3-триазолил)алканов с гибким линкером и их бензопроизводных

1.1.1 Способы получения и области применения бис(1,2,3-триазолил)алканов с гибким линкером

1,2,3-Триазол является широко известным гетероциклом, производные которого проявляют разнообразные практически применимые свойства. Открытие клик-реакции азид-алкинового циклоприсоединения сделало замещенные 1,2,3-триазолы легкодоступными, после чего последовало масштабное изучение данных соединений, особенно в контексте фармацевтической и координационной химии [1–3]. К другим областям применения 1,2,3-триазолов относятся создание органических красителей, и флуорофоров [4], хемосенсоров [5].

Вещества, включающие в себя структурный фрагмент 1,2,3-триазола, демонстрируют противораковую, противовоспалительную, противотуберкулезную, противолейшманиозную, противотрипаносомную, антимикробную, противовирусную и антибактериальную активность [6]. Триазольное ядро в составе гибридных молекул зачастую является не просто линкером между фармакофорами, но также усиливает активность полученных конъюгатов за счет улучшения их растворимости и селективного взаимодействия с сайтом связывания целевого белка [7]. С увеличением количества и доступности гибридных соединений с 1,2,3-триазолом расширяется потенциал их применения в качестве антидиабетических, нейропротекторных агентов, а также в качестве средств для борьбы с болезнью Альцгеймера, ожирением, почечной анемией [8].

Открытие азид-алкинового циклоприсоединения и подбор эффективного катализатора (Cu(I)) сделал доступными производные 1,2,3-триазола, замещенные по положениям 1 и 4 [9]. Предпринимаются попытки альтернативных путей применения клик-химии для расширения спектра получаемых 1,2,3-триазолов [10]. Синтезированные через клик-реакцию ди- и трисимметричные лиганды с электронодонорными группами 1,2,3-триазола являются удобными строительными блоками для получения металл-органических координационных полимеров (МОКП) [11]. Присутствие нескольких донорных атомов азота и сильно поляризованного атома углерода обеспечивает координацию металла и комплексообразование с анионами как за счет водородных, так и галогенных связей. Использование этих

множественных центров связывания позволяет использовать триазолы в различных функциональных материалах, таких как сенсоры ионов металлов и анионов. Более того, показан потенциал триазолов в каталитических системах [12].

Несмотря на бурно развивающуюся область получения и применения структурно сложных соединений 1,2,3-триазола, незамещенный азол по-прежнему является труднодоступным соединением. Опубликовано лишь несколько работ, в которых приведен синтез незамещенных по положениям 4 и 5 гетероцикла бис(1,2,3-триазолил)алканов (таблица 1).

Таблица 1 – Способы получения бис(1,2,3-триазолил)алканов

Субстраты	Условия	Продукты	Источник
TzNa, 9	NaOH, CH ₃ CN (кип.)	26 (23%)	[13]
TzNa, 47		44 (8%), 44' , 44''	[14]
TzNa, 13		45 (13%)	[15]
1) 54 , 55 2) 53	1) Тoluол (кип.) 2) t (-CO ₂)	27 (61%)	[16]
50 , 51	CuSO ₄ (водн.), 52 , ТГФ	43 (76%)	[17]
1,2,3-триазол, 12	NaN, ДМФА _{кип}	44' (39%)	[18]
1,2,3-триазол, 48	49 , Ph ₃ P, ТГФ	46'' (35%)	

Robert Bronisz с коллегами синтезировали лиганды **26**, **44**, **45** путем алкилирования триазолата натрия терминальными дигалогеналканами дибромметаном в кипящем ацетонитриле в течение 2-3 суток с низкими выходами (Схема 1) [13–15].

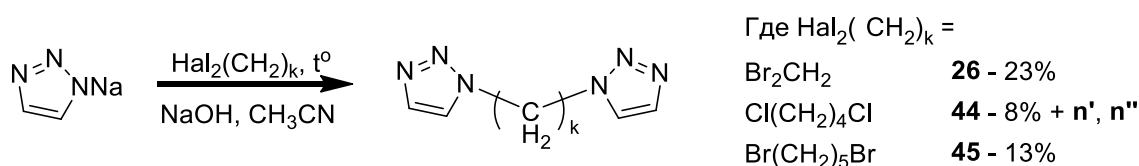


Схема 1 – Синтез бис(1,2,3-триазол-1-ил)алканов в работах [13–15]

В работе [16] Верещагин Л.И. с коллегами получили 1,2-бис(1,2,3-триазол-1-ил)этан **27** с хорошим выходом (61%) путем “сверху вниз”, разложением более сложного вещества. 1,2-Бис(4,5-дикарбокси-1,2,3-триазол-1-ил)этан **56** получают взаимодействием ацетилендикарбоновой кислоты с 1,2-дiazидоэтаном. Диазолилалкан **27** получен в результате термического декарбоксилирования **56** (схема 2).

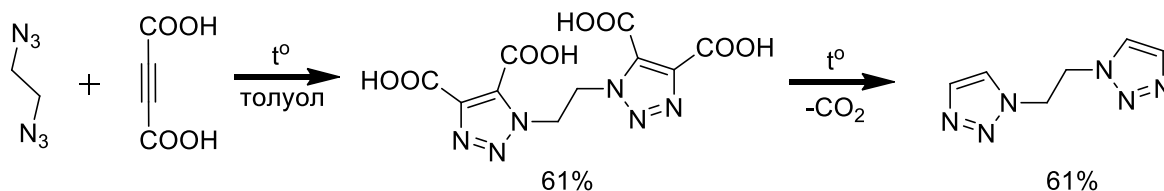


Схема 2 – Синтез 1,2-бис(1,2,3-триазол-1-ил)этана в работе [16]

Наиболее эффективным известным способом синтеза бис(1,2,3-триазол-1-ил)алканов является азид-алкиновое присоединение с образованием цикла *de novo*, катализируемое медью (“клик-реакция”). Достоинством является высокая селективность и хороший выход реакции. Однако данный способ имеет ограничения, сопряженные с невозможностью получения N1,N2- и N2,N2-замещенных изомеров продукта, а также использованием катализатора [17].

Несимметричный 1-(1,2,3-триазол-1-ил)-4-(1,2,3-триазол-2-ил)бутан **44'** в работе [18] получен прямым алкилированием триазола терминальным дибромалканом в жестких условиях (в кипящем ДМФА с гидридом натрия) с умеренным выходом (39%). В рамках вышеупомянутой работы с использованием реакции Мицунобу и незамещенного Tz синтезирован 1,6-бис(1,2,3-триазол-2-ил)гексан **46''** с умеренным выходом (35%) (Схема 3). Ранее показано, что в подобной реакции с замещенным 4-фенилтриазолом образуется большее количество N2,N2-продукта (50%), что может объясняться лучшей делокализацией электронной плотности в молекуле интермедиата [19].

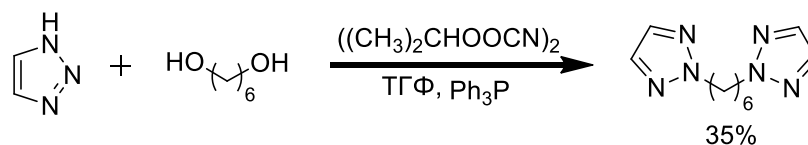


Схема 3 – Синтез 1,6-бис(1,2,3-триазол-2-ил)гексана реакцией Мицунобу [18]

Координационная химия бис(1,2,3-триазолил)алканов исследована лишь фрагментарно, причем наибольшее внимание как лиганду уделено 1,4-бис(1,2,3-триазол-1-ил)бутану. Опубликованы комплексы с лигандами Tz(CH₂)_nTz, где n=1,3,4,5,6 с преобладанием N1,N1-изомера (таблица 2).

Таблица 2 – Некоторые свойства комплексов бис(1,2,3-триазалил)алканов

Лиганд	Комплекс, размерность, изученные свойства	Источник
26	$[\text{Fe}(\mathbf{26})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (1D) и $[\text{Fe}(\mathbf{26})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (1D), термически-индуцированный спин-кроссовер, термохромия	[13]
43	Au- 43 (наночастицы), стабилизация наночастиц, катализ реакции восстановления 4-нитрофенола	[17]
44	$\{[\text{Fe}(\mathbf{44})_3](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ (2D), термически-индуцированный спин-кроссовер с гистерезисом	[14]
44, 44', 44''	Система “хозяин-гость”, “этоксипилларарен – 1,4-бис(1,2,3-триазалил)бутан”	[20]
44	$\{[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\mathbf{44})_3](\text{BF}_4)_2\}_\infty$ (2D), индуцируемый светом спин-кроссовер	[21,22]
44	$[\text{Fe}(\mathbf{44})_3]A_2$, где $A = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$ (2D), влияние межмолекулярных взаимодействий на структурные и спин-кроссоверные свойства	[23]
44, 44', 46''	$\{[\text{Ag}(\mathbf{44}')_2 \cdot (\text{PF}_6)]_\infty$ (1D), $\{[\text{Ag}_2(\mathbf{44}')_2(\mathbf{44})] \cdot (\text{BF}_4)_2\}_\infty$ (1D и 2D – того же состава), $\{[\text{Ag}_2(\mathbf{44}')_2(\mathbf{44})] \cdot (\text{PF}_6)_2\}_\infty$ (1D), $[\text{Ag}_2(\mathbf{46}'')(\text{NO}_3)_2]_\infty$ (3D), люминесценция и определение ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	[18]
45	$\{[\text{Fe}(\mathbf{45})_3](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ (3D), термически-индуцированный спин-кроссовер, обратимая термохромия	[15]

Robert Bronisz с соавторами [13–15] показали, что лиганды на основе 1,2,3-триазола (**26**, **44**, **45**), как и 1,2,4-триазола, с двухвалентным железом способны образовывать 1D, 2D и 3D координационные полимеры со спин-кроссоверными свойствами. Эти свойства характерны для металлоцентра Fe (II) и проявляются в виде изменения оптических, магнитных, диэлектрических и других свойств под действием внешних воздействий (излучение, температура, давление) [24]. В свою очередь, соединения со спин-кроссоверными свойствами имеют потенциальное применение как материалы для молекулярных переключателей, дисплеев, запоминающих устройств, “умных” пигментов. Авторами отмечается, что эластичность/гибкость линкера в 1, ω -диазолилалкановых лигандах оказывает значительное влияние на спин-кроссоверное поведение комплекса за счет возможности конформационных изменений [13].

Координационные соединения с лигандами **26**, **44** и **45** получены в стационарных условиях при комнатной температуре. Координационная сфера комплексов с **26** сформирована четырьмя кольцами 1,2,3-триазола и двумя молекулами нитрила [13]. Координационная сфера соединения с лигандом **44** представлена октаэдрически связанными группами 1,2,3-триазола. Данное соединение проявляет выраженный термальный гистерезис в области низких температур ($T_{1/2} = 101$ и 109 К) [14]. В координационном полимере с лигандом **45** ион металла также связан с шестью группами триазола. Исследователи отмечают, что конформационные изменения наблюдаются как при изменении температуры, так и при спиновом переходе, что обеспечивается высокой подвижностью пентанового линкера [15].

В работе [17] незамещенный Tz, **43**, полиэтиленгликоль (ПЭГ), некоторые производные Tz и ПЭГ рассмотрены в качестве стабилизаторов наночастиц золота в катализируемой ими реакции восстановления 4-нитрофенола до 4-аминофенола. Лиганд **43** показывает лучшую стабилизирующую способность по сравнению со свободным Tz, хотя и недостаточную для долговременной стабильности материала. Наночастицы, стабилизированные **43**, обладают самой низкой каталитической активностью среди исследованных образцов ($2,6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Наилучшими показателями стабильности и активности ($43,7 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) обладают наночастицы с амфифильным лигандом – трис(1,2,3-триазол-4-ил)полиэтиленгликолем, превосходя по активности даже катализатор, стабилизированный поливинилпирроллидоном (ПВП). Это объясняется более сильными связями Au-N и Au-O ПВП по сравнению со связями Au-N триазола, что ингибирует каталитическую активность поверхности.

Некоторые диазолилалканы рассматриваются в качестве “гостей” в супрамолекулярных структурах пиллараренов [20]. Данный класс соединений имеет потенциальное приложение для создания флуоресцентных и электрохимических сенсоров, искусственных трансмембранных каналов, накопителей информации, антибактериальных средств [25–28]. Изомерные “гостевые” молекулы 1,4-(1,2,3-триазолил)бутана имеют сильно отличающуюся способность связываться с “хозяином” – этоксипилларареном. N1,N1-изомер **44** имеет константу ассоциации в 1500 раз большую, чем N2,N2-изомер **44'**, что подчеркивает разницу между химически сходными соединениями на супрамолекулярном уровне [20].

На основе бис(1,2,3-триазолил)алканов получены и другие комплексы. В двухмерном координационном полимере $\{[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\mathbf{44})_3](\text{BF}_4)_2\}_\infty$ изучена макроскопическая индуцированная светом бистабильность между высокоспиновым и низкоспиновым состоянием ($0.01 \leq x \leq 1$), зависящая от содержания Fe (II). Сильный эффект кооперации, бистабильность с уменьшением индуцированной светом низкоспиновой фракции и увеличение ширины гистерезиса проявляются при увеличении доли ионов железа в комплексе выше 50% [21,22].

Huo Zhong Jian и соавторы [18] получили ряд координационных полимеров на основе лигандов **44**, **44'**, **46''** и серебра в условиях гидротермального синтеза. Три из пяти рассматриваемых комплексов являются мультилигандными и одновременно включают в себя изомерные бис(азолил)алканы **44** и **44'**. Трехмерный координационный полимер $[Ag_2(46'')(NO_3)_2]_\infty$ показал высокую стабильность в водных средах и селективное тушение люминесценции при наличии в среде ионов $Cr_2O_7^{2-}$, причем наличие ряда других ионов в среде не препятствует проявлению этих свойств. Устойчивость комплекса и низкий порог определения иона (0.23 мкМ) предполагают возможность создания средства определения распространенных промышленных загрязнителей, включающих $Cr_2O_7^{2-}$, в сточных водах.

1.1.2 Способы получения и области применения бис(бензотриазолил)алканов с гибким линкером

Бис(бензотриазолил)алканы обладают широким спектром ценных биологических и химических свойств. Способность соединений с бензотриазольным ядром подавлять рост и развитие бактерий, грибов, простейших, а также проявление фармакологически значимых эффектов (блокирование калиевых каналов, сродство к серотониновым и дофаминовым рецепторам, противосудорожное действие, ингибирование казеинкиназы, гистондеацилазы и т. д.) [29] позволяет обоснованно предполагать, что и другие соединения бензотриазола (BtaH) могут обладать ценными биологическими свойствами. Наиболее значимыми применениями химических свойств является образование координационных полимеров различной конфигурации [30] и противокоррозионных пленок [31–34].

BtaH, как субстрат для органической химии, обладает рядом преимуществ перед 1,2,3-триазолом. Вещество является доступным, легко вступает в реакции с образованием N-замещенных производных, проявляет выраженные амфотерные свойства, является технологичным в контексте выделения производных соединений, а химические свойства BtaH хорошо изучены [35]. По сравнению с другими родственными азолами, такими как 1,2,3-триазол, 1,2,4-триазол и тетразол, BtaH обладает сходным поведением в химических реакциях, однако является более крупной молекулой с меньшей полярностью и худшей растворимостью в воде. Данный фактор облегчает выделение продуктов реакции с помощью экстракции некоторыми органическими растворителями и осаждением водой.

Бис(бензотриазолил)алканы могут быть посредством реакции между BtaH и дибромалканом в присутствии K_2CO_3 и ПЭГ в условиях микроволнового облучения [36] или при наличии катализатора межфазового переноса (ТБАБ/основание) [37]; с литирированным 1-алкилбензотриазолом и иодом [38]. Бис(бензотриазол-1-ил)метан может быть селективно

получен реакцией бензотриазолата натрия и 1-хлорметилбензотриазола [39], конденсацией 1-гидроксиметилбензотриазола с бензоилхлоридом [40] или термическим разложением через образование 1-метиленбензотриазол-1-иума [41]. В большинстве случаев в качестве субстрата используется незамещенный BtaH (Таблица 3).

Таблица 3 – Способы получения нормальных бис(бензотриазолил)алканов

Субстраты	Условия	Продукты	Источник
BtaH, Hal ₂ Alk	K ₂ CO ₃ , ПЭГ, микроволновое излучение	Четыре N1-замещенных бис(бензотриазолил)алкана	[36]
75	Дифениловый эфир, 200°C	1 (38%)	[41]
BtaH, 17	NaNH ₂ , толуол (кип.)	1 (88%), 1' (4%)	[39]
18	C ₆ H ₅ COCl, 160°C	1 (36%)	[40]
BtaH, 17	CuI, K ₂ CO ₃ , ДМФА, 100°C	1 (90%)	[42]
BtaH, 17	толуол (кип.)	1 (69%)	[43]
BtaH, CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂ (кип.), K ₂ CO ₃ , KOH, ТБАС	1 (30%), 1' (24%), 1'' (5%)	[44,45]
BtaH, CH ₂ Cl ₂	KOH, ТБАБ, 20°C	1 (40%), 1' (31%), 1'' (6%)	[37]
BtaH, 20	K ₂ CO ₃ , ТБАБ, 60°C	2 (23%), 2' (24%), 2'' (4%)	
BtaH, ДХУК	KOH, K ₂ CO ₃ , 19 , ТГФ (кип.)	1'' (40%), 1 , 1'	[46]
BtaH, 9	KOH, ДМСО, 60°C	1'в (89%), 1 (30%)	[47,48]
BtaH, 11		3'-3'' (82%), 3 (24%)	[47]
BtaH, 10	NaOH, H ₂ O (кип.)	2' (83%)	[49]
	NaOMe, MeOH (кип.)	2'-2'' (30%), 21 , 21'	
22	n-BuLi, ТГФ, -78°C, N ₂	2 (8%)	[38]
22'	ТГФ, циклогексан, LDA, -78°C, N ₂	2'' (84%)	[50]
BtaH, 48	49 , Ph ₃ P, ТГФ	6'' (20%)	[19]
BtaH, 10	23 , MeOH, 80°C	2'' (74%)	[32]
BtaH, 12		4'' (68%)	
BtaH, 14		6'' (65%)	
BtaH, 10	MeONa, EtOH (кип.)	2'' (85%)	[51]
BtaH, 12		4'' (84%)	
BtaH, 14		6'' (82%)	
BtaH, 16		8'' (80%)	

Продолжение таблицы 3

Субстраты	Условия	Продукты	Источник
ВтаН, 24	MeONa, EtOH (кип.)	25 (80%)	[51]
ВтаН, 11	NaOH, ДМСО, H ₂ O	3 (47%), 3' (32%), 3'' (20%)	[52]
ВтаН, 12		4 (41%), 4' (34%), 4'' (23%)	
ВтаН, 14		6 (48%), 6' (28%), 6'' (28%)	

Общая схема получения бис(бензотриазолил)алканов согласно таблице 3 представлена на схеме 4.

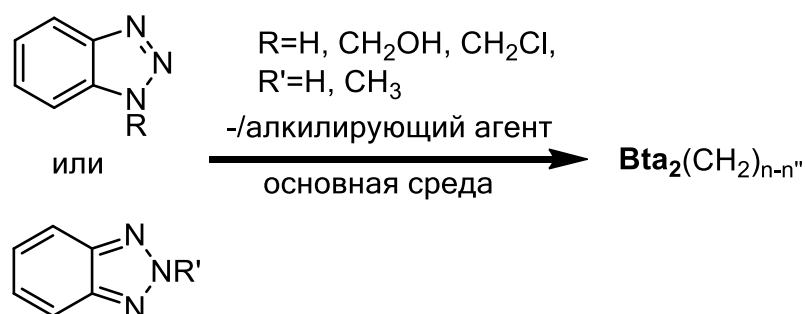


Схема 4 – Общий принцип синтеза большинства бис(бензотриазолил)алканов

Незамещенный ВтаН существует в двух таутомерных формах (Схема 5). 1Н-изомер обладает большим дипольным моментом и ароматичностью [53]. Преобладающая форма зависит от условий: в твердом состоянии вещество находится только в виде 1Н-бензотриазола, в растворе существуют обе формы с преобладанием 1Н (вода, метанол, ДМСО), в газовой фазе присутствуют обе формы [53].

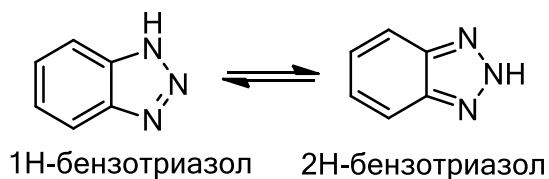


Схема 5 – Таутомерия бензотриазола

Данная способность ВтаН объясняет образование до трех изомеров в реакциях замещения по атому азота. В случае синтеза бис(бензотриазолил)алканов с использованием терминального дигалогеналкана в основной среде происходит образование интермедиата (монозамещенного алкильного фрагмента) с обеими таутомерными формами ВтаН (Схема 6). Это приводит к образованию в реакционной смеси нескольких изомерных продуктов.

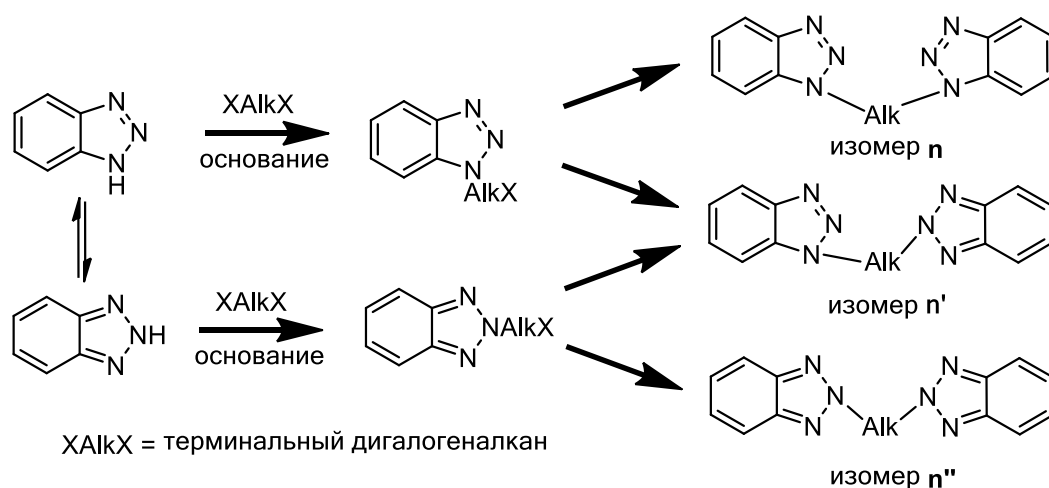


Схема 6 – Образование изомерных бис(бензотриазолил)алканов

Один из разделов настоящей работы посвящен синтезу бис(бензотриазолил)алканов с гибкими углеводородными линкерами, поэтому большее внимание уделено синтезу соединений с тремя и более метиленовыми группами в линкере. Авторами статьи [32] и патента [51] сообщено о получении N2,N2-изомеров с высокой селективностью и выходами в среде с алкоглятами короткоцепочечных спиртов. В статье исследователи провели синтез в две стадии, с выделением бромалкилбензотриазолов (схема 7). На первом этапе в реакционную смесь вносились эквимольные количества BtaH, дибромалкана (10 % избыток) и 2-метилпропан-2-олат калия. Выход монозамещенных бензотриазолов составил 86-91 %. На второй стадии хроматографически очищенный интермедиат в эквимольных количествах реагировал с BtaH (10 % избыток) в 2-метилпропан-2-олате калия с образованием продуктов с двух-, четырех- и шестиметиленовыми линкерами с выходами 81, 76 и 75 % соответственно [32]. В патенте данное химическое превращение реализовано с небольшими модификациями в одну стадию с большими выходами [51].

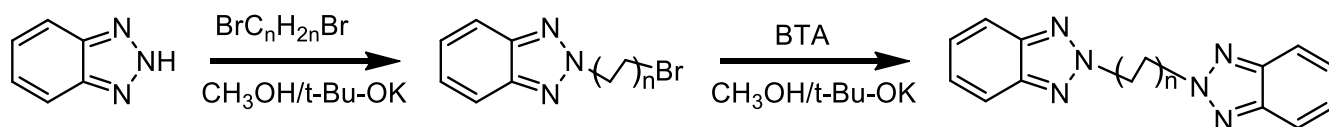


Схема 7 – Синтез бис(бензотриазол-2-ил)алканов в работе [32]

Xiaodong Shi с соавторами сообщил о реакции 1,2,3-бензотриазола с диолами в условиях реакции Мицунобу (диизопропил азодикарбоксилат **49**/Ph₃P в ТГФ), приводящей к формированию N2-замещенных производных с увеличенной селективностью [19]. Исследователи пошли путем модификации углеродных электрофилов вместо введения заместителей в NH-триазол. Однако с использованием данного метода 1,6-бис(бензотриазол-2-ил)гексан **6''** получен лишь с выходом 20 %.

В условиях единого принципа протекания реакции конкурирующими параметрами становятся селективность, технологичность, безопасность и количество используемых

реагентов. В синтезах с использованием суперосновной среды реакция нуклеофильного замещения протекает эффективно и не требует использования дорогих, огнезрывоопасных или сложных в обращении реагентов. Показано, что при алкилировании бензотриазола в суперосновной среде [47,48] образуется смесь изомеров с сопоставимыми количествами, что предполагает возможность получения всех трех изомеров с удовлетворительными выходами. Также в работе [47] отмечается влияние на положение замещения не только электронных эффектов, но и стерических факторов, усложняющих образование N2,N2-изомеров. В работах [47,54] в качестве альтернативного колоночной хроматографии способа выделения лиганда из реакционной смеси предложено селективное комплексообразование.

Бис(бензотриазолил)алканы имеют ряд практических применений (Таблица 4). В частности, комплексы на их основе проявляют хорошую каталитическую активность, а сами лиганды являются защитным компонентом для защиты систем от коррозии, окисления, деградации. Помимо прямого использования, незамещенные бис(бензотриазолил)алканы используются в качестве субстратов для дальнейшей функционализации.

Таблица 4 – Некоторые свойства бис(бензотриазолил)алканов

Соединение	Применение	Примечание	Источник
1	Катализатор	Pd, реакция Сузуки, $\eta=58\%$	[42]
1	Катализатор	Cu, N-арилирование, $\eta=74\%$	[55]
1	Катализатор	Pd, сочетание Соногаширы, $\eta=90\%$	[56]
1	Субстрат	Синтез производных с замещением по линкеру, с замещением алкилбензотриазола	[43,57–59]
2'', 4'', 6''	Ингибитор коррозии	Ингибирование сильнее с ростом гидрофобной алкановой цепи. Эффективность ингибирования до 99%	[32]
3	Антиокислитель	Защита электролита от окисления (в Li батарее)	[60]
3	Стабилизатор	Производство термостабильных светочувствительный материалов	[61]
3', 3''	Субстрат	Синтез производных с замещением по линкеру	[52]
4', 4''	Субстрат	Синтез производных с замещением по линкеру	[52]
6'	Субстрат	Синтез производных с замещением по линкеру	[52]
6''	Субстрат	Замещение по ароматическому циклу (органический краситель для фотоэлемента), линкеру, циклизация линкера	[52,62]

Бис(бензотриазолил)алканы являются перспективными строительными блоками для конструирования металлоорганических координационных полимеров. Далее рассмотрены МОКП на основе лигандов с гибкими, содержащими 3 и более метиленовых групп линкерами (Таблица 5). Множество степеней свободы гибких алкановых линкеров увеличивают количество возможных вариаций кристаллообразования, одновременно предъявляя повышенные требования к условиям синтеза для обеспечения воспроизводимости. На текущий момент исследован ряд металл-органических комплексов с полужесткими лигандами **1** [54,63–65] и **2** [66–72]. Известные координационные полимеры на базе гибких лигандов (**3-6**) преимущественно синтезированы с использованием изомера **n**, однако известны отдельные примеры с другими изомерами (**3'** [73], **3''** [74]), что показывает практическую возможность получения комплексов с изомерами **n'** и **n''**. Основным способом координации для бис(бензотриазолил)алканов является мостиковый через атомы азота N^3 и N^3 , но в некоторых

случаях возможно образование $N^3, N^2, N^{2'}, N^{3'}$ -связей с двумя металлоцентрами в полимерной цепи [75,76].

Таблица 5 – Координационные свойства бис(бензотриазолил)алканов

Лиганд	Комплекс, размерность, изученные свойства	Источник
3	$[(CdI_2)_2(\mathbf{3})]_{\infty}$ (1D), фотолюминесценция	[72]
4	$[(CdBr_2)_2(\mathbf{4})]_{\infty}$ (2D), фотолюминесценция	[72]
6	$[(CdBr_2)_2(\mathbf{6})_2]_{\infty}$ (1D), фотолюминесценция	[72]
6	$[(CdI_2)_4(\mathbf{6})_4]_{\infty}$ (1D), фотолюминесценция	[72]
3	$[Cu(N(CN)_2)_2(\mathbf{3})]_{\infty}$ (1D)	[77]
3	$[Cu_2(N(CN)_3)_2(\mathbf{3})_4](ClO_4)_2$ (0D)	[77]
3	$[Co(N(CN)_2)_2(\mathbf{3})]_{\infty}$ (3D), магнитные свойства	[77]
3	$[Ni(N(CN)_2)_2(\mathbf{3})]_{\infty}$ (3D), магнитные свойства	[77]
4	$[Cu(N(CN)_2)_2(\mathbf{4})]_{\infty}$ (2D), магнитные свойства	[77]
3	$[Cu(\mathbf{3})Cl_2]_2 * CH_3OH$ (0D), электрохимические свойства	[78]
4	$[Cu(\mathbf{4})_{1.5}Cl_2]_{\infty}$ (2D), электрохимические свойства	[78]
6	$[K(Cu_6Br_7)(\mathbf{6})]_{\infty}$ (2D), фотолюминесценция	[76]
6	$[(CuBr)_4(\mathbf{6})]_{\infty}$ (2D), фотолюминесценция	[76]
6	$[(CuBr)_2(\mathbf{6})]_{\infty}$ (3D), фотолюминесценция	[76]
6	$[K(Cu_6Br_7)(\mathbf{6})]_{\infty}$ (2D), полупроводниковые свойства	[75]
6	$[(CuCl)_2(\mathbf{6})]_{\infty}$ (3D), фотолюминесценция	[79]
4	$[Cu_2I_2(\mathbf{4})]_{\infty}$ (1D), фотолюминесценция	[80]
5	$[Cu_2I_2(\mathbf{5})]_{\infty}$ (1D), фотолюминесценция	[80]
5	$[Cu_4I_4(\mathbf{5})]_{\infty}$ (1D), прототип белого светодиода	[80]
3	$[(CuCl)_2(\mathbf{3})]_{\infty}$ (1D), фотолюминесценция	[73]
4	$[(CuI)_2(\mathbf{4})]_{\infty}$ (1D), фотолюминесценция	[73]
4	$[(CuBr)_2(\mathbf{4})]_{\infty}$ (2D), фотолюминесценция	[73]
3'	$[(CuBr)_3(\mathbf{3}')]_{\infty}$ (2D), фотолюминесценция	[73]
4	$[(CuCl)_2(\mathbf{4})]_{\infty}$ (3D), фотолюминесценция	[73]
3	$[Ag_2(\mathbf{3})_3](NO_3)_2]_{\infty}$ (2D), нелинейные оптические свойства	[81]
3	$[Co(\mathbf{3})Cl_2]_{\infty}$ (1D)	[74]
3	$[Cu(\mathbf{3})Cl_2]_{\infty}$ (2D)	[74]
3''	$[Cu_2(\mathbf{3}'')_2Cl_2]_{\infty}$ (1D)	[74]
3	$[Zn(\mathbf{3})(NCS)_2]_{\infty}$ (1D), нелинейные оптические свойства	[82]
4	$[Zn(\mathbf{4})(NCS)_2]_{\infty}$ (1D), нелинейные оптические свойства	[82]

Продолжение таблицы 5

Лиганд	Комплекс, размерность, изученные свойства	Источник
3	$[\text{Ni}(\mathbf{3})_2(\text{NCS})_2]_\infty$ (1D), нелинейные оптические свойства	[83]
3	$[\text{Co}(\mathbf{3})_2(\text{NCS})_2]_\infty$ (1D), нелинейные оптические свойства	[83]
4	$[\text{Co}(\mathbf{4})_2(\text{NCS})_2]_\infty$ (2D), нелинейные оптические свойства	[84]
4	$[\text{Mn}(\mathbf{4})_2(\text{NCS})_2]_\infty$ (2D), нелинейные оптические свойства	[84]
4	$[\text{Cd}(\mathbf{4})_2(\text{NCS})_2]_\infty$ (2D), нелинейные оптические свойства	[84]
4	$[\text{CdI}_2(\mathbf{4})(\text{CH}_3\text{OH})]_\infty$ (1D)	[85]

Размерность структур металлоорганических координационных соединений бис(бензотриазолил)алканов охватывает все возможные типы, от дискретных комплексов до трехмерных полимерных структур. Основными методами получения МОКП на основе бис(бензотриазолил)алканов являются сольвотермальный синтез и синтез при стационарных условиях (rt).

В работе [72] при изучении фотолюминесцентных свойств комплексов на основе бис(бензотриазолил)алканов в твердой фазе при комнатной температуре основная их часть продемонстрировала максимум эмиссии в диапазоне 330-370 нм. По сходству полос излучения комплексных соединений и лигандов (380 ± 5 нм) авторы делают предположение, что люминесцентные свойства МОКП обусловлены внутрилигандной флуоресцентной эмиссией. Гипсохромный сдвиг и увеличение интенсивности флуоресценции по отношению к лигандам обусловлены координацией ионами кадмия и увеличением конформационной жесткости органических молекул, что уменьшает безызлучательный переход внутрилигандного π - π^* возбужденного состояния.

Авторы работы [77] синтезировали, изучили структурные и магнитные свойства МОКП на основе 1-метилбензотриазола, 1,3-бис(бензотриазол-1-ил)пропана **3**, 1,4-бис(бензотриазол-1-ил)бутана **4** с солями некоторых двухвалентных металлов. Комплексы с мостиковыми лигандами **3** и **4** получены в сочетании с ди- и трицианамидами, а их размерность во многом зависит от иона металла. Измерение магнитной восприимчивости трехмерных МОКП показало околонулевую антиферромагнитную связь в комплексе $[\text{Co}(\text{N}(\text{CN})_2)_2(\mathbf{3})]_\infty$ и слабую ферромагнитную связь в $[\text{Ni}(\text{N}(\text{CN})_2)_2(\mathbf{3})]_\infty$. Двухмерная слоистая структура $[\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)_2(\mathbf{4})]_\infty$ с более длинным лигандом демонстрирует очень слабую магнитную связь, характерную для сетей с Cu(II).

Исследование электрохимических свойств дискретного двухъядерного комплекса $[\text{Cu}(\mathbf{3})\text{Cl}_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ и двухмерного МОКП $[\text{Cu}(\mathbf{4})_{1.5}\text{Cl}_2]_\infty$ показало, что их окислительно-восстановительные потенциалы находятся в диапазоне 0,1-0,9 В, квазиобратимы и

контролируются диффузией. Коэффициенты диффузии уменьшаются с увеличением молекулярной массы комплексов и размером молекул [78].

Ионы щелочных металлов могут играть важную роль в образовании МОКП, даже без включения в состав конечной структуры. Авторы работы [76] использовали при синтезе МОКП в качестве органического лиганда гибкий 1,6-бис(бензотриазол-1-ил)гексан **6**, координирующийся центром CuBr, и бромиды щелочных металлов. Исследователям удалось получить редкую гибридную структуру – анионную ленту [Cu₆Br₇] в составе комплекса [K(Cu₆Br₇)(**6**)]_∞, для синтеза которой присутствие KBr является ключевым фактором. В ряду от Na⁺, K⁺, Rb⁺ до Cs⁺ получены неорганические скелетные структуры [Cu₄Br₄] – двойная цепь в [(CuBr)₄(**6**)]_∞, зигзагообразная лента [Cu₆Br₇] в [K(Cu₆Br₇)(**6**)]_∞, одинарная спираль [Cu₂Br₂] в [(CuBr)₂(**6**)]_∞ и двухъядерный кластер [Cu₂Br₅] в Cs₃Cu₂Br₅ соответственно.

Соединение [(CuCl)₂(**6**)]_∞ имеет искривленную тетрагональную геометрию, в которой атом Cu (I) связан с двумя ионами Cl⁻ и двумя донорными атомами азота разных лигандов **6**. Комплекс термически стабилен до 300 °С, после чего начинается разложение органического каркаса, а также имеет сильную красную флуоресценцию при 538 нм в твердой фазе при *rt* [79].

Одномерные МОКП [Cu₂I₂(**4**)]_∞, [Cu₂I₂(**5**)]_∞ и [Cu₄I₄(**5**)]_∞ являются многообещающими соединениями для приложения в энергетике. Такие многонитевые линейные структуры (димерные, тетрамерные и гексамерные кластеры) отличаются сильным связыванием металл-лиганд, высокой термо- и фотостабильностью, малой шириной запрещенной зоны, что дополнительно подтверждается расчетами методом теории функционала плотности. Наиболее значимым практическим результатом является успешное использование 1,5-бис(бензотриазол-1-ил)пентана в разработке прототипа белого светодиода [80].

В работе [73] связывают возрастающую размерность комплексов и структурные особенности МОКП (от 1D до 3D) с длиной спейсера и изомерией бис(бензотриазолил)аклановых лигандов. Все комплексы демонстрируют высокую термическую стабильность и выраженные флуоресцентные свойства в твердой фазе при *rt*. Природа противоиона также является определяющей в образовании кластеров в составе МОКП – авторами получены соединения, включающие биядерные кластеры {Cu₂Hal₂}, кубановые кластеры {Cu₄Hal₄}, одиночные цепочки {CuHal}_n, лестницеобразные цепочки {Cu₃Hal₃}_n и неизвестные ранее ленты {Cu₈Hal₈}_n. В статье описан редкий случай создания координационного полимера на основе несимметричного 1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-3-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)пропана – [(CuBr)₃(**3'**)]_∞.

Ряд работ посвящен синтезу и исследованию нелинейных оптических свойств МОКП на основе бис(бензотриазолил)алканов [81–84]. Нелинейная оптика находит применение в оптической передаче информации, лазерной технике, спектроскопии, а также решает некоторые

вопросы фотоники, медицины и экологии. Комплекс $[[Ag_2(3)_3](NO_3)_2]_\infty$ в ДМФА является хорошим оптическим ограничителем с низким значением порога ограничения $0,16 \text{ Дж/см}^2$ при импульсе 8 нс и $0,56 \text{ Дж/см}^2$ при импульсе 30 пс, что является одним из лучших результатов для аналогичных материалов [81]. В работе [82] комплексы $[Zn(3)(NCS)_2]_\infty$ и $[Zn(4)(NCS)_2]_\infty$ в ДМФА показали нелинейные свойства третьего порядка слабее и обладали более выраженными преломляющими свойствами по сравнению с аналогичным МОКП на основе 1,4-бис(бензимидазол-1-ил)бутана (при исследовании пульсирующим лазером 7 нс с длиной волны 532 нм). В тех же экспериментальных условиях на комплексах $[Ni(3)_2(NCS)_2]_\infty$ и $[Co(3)_2(NCS)_2]_\infty$ показана зависимость нелинейных оптических свойств от природы координированного иона металла [83]. МОКП $[Co(4)_2(NCS)_2]_\infty$, $[Mn(4)_2(NCS)_2]_\infty$ и $[Cd(4)_2(NCS)_2]_\infty$ проявляют сильные нелинейные оптические абсорбцию и преломление (исследование методом Z-сканирования в ДМФА) [84].

1.2 Методы синтеза и области применения некоторых азолил-адамантанов

1.2.1 Способы получения и области применения пиразолил- и триазолиладамантанов

Производные адамантана с азотсодержащими группами известны как противовирусные соединения, среди которых наиболее изученным является римантадин [86–89]. Подобные соединения обладают и другими видами биологической активности, включая строительные блоки для конструирования сетей ДНК и скаффолды для презентации биологически активных пептидов [90–92]. Также производные адамантана находят применение в синтезе полимеров [93], дизайне наноструктурных материалов [94,95], получении ионных жидкостей [96] и координационной химии [97,98]. Жесткость азолов с адамантановым линкером, трехмерная структура и неполярный каркас делает азолил-адамантаны надежными лигандами при конструировании металл-органических полимеров [99].

Адамантан и другие диамантоиды легко подвергаются функционализации и являются ценными субстратами в органической химии [100]. В литературе хорошо освещены способы синтеза моноазолиладамантанов, однако дизамещенным уделено значительно меньше внимания (Таблица 6). Адамантан склонен к реакциям нуклеофильного замещения с образованием интермедиата-карбокатиона. Влияние электроотрицательных заместителей оказывает дестабилизирующее влияние на адамантильный катион, снижая реакционную способность [101]. Азолы проявляют электроноакцепторные свойства по отношению к адамантану, чем отчасти объясняется большая легкость образования монозамещенных производных по сравнению с дизамещенными в реакциях нуклеофильного замещения.

Таблица 6 – Методы синтеза некоторых пиразолил- и триазолиладамантанов

Субстраты	Условия	Продукты	Источник
Tr, BrAdm	120-200 °С	N4-TrAdm (56%)	[89]
BtaH, BrAdm		N1-BtaAdm (24-45%), N2-BtaAdm (24-45%)	
Py, BrAdm	120 °С	N1-PyAdm (61%)	[102], [103]
Tr, BrAdm	120 °С	N1-TrAdm (58%)	[104]
Py, BrAdm		N1-PyAdm (80%)	
		180 °С	
Py, BrAdm	230 °С	C4-PyAdm (78%), N1-PyAdm (12%)	[105]
AdmCOOH, Py	2,4,6-коллидин, 59 , электрохимическая реакция	N1-PyAdm (35%), N1-TzAdm (44%), N2-TzAdm (21%)	[106]
AdmNHNH ₂	60 , HCl, EtOH _{водн}	N1-PyAdm (62-63%)	[107], [108]
61 , Py	диоксан _{кип}	N1-PyAdm (71%)	[109]
Py, BrAdm	микроволновое излучение	C3-PyAdm (44%), C3,5-PyAdm ₂ (6%)	[110]
CH ₃ COAdm, 62	1) EtONa _{сух} , толуол; 2) NH ₂ NH ₂ ·HCl, EtOH _{водн}	C3-PyAdm (42%)	[111]
63 , NH ₂ NH ₂ ·2HCl	50% EtOH _{кип}	C3-PyAdm (77%)	[112]
Py, Adm	AlBr ₃ и CBr ₄ (по 0,5 экв), механическая активация	C4-PyAdm (83%)	[113]
Tr, Adm		N1-TrAdm (93%)	
BtaH, Adm		N1-BtaAdm (91%)	
Tr, Adm	AlBr ₃ и CBr ₄ (по 2 экв), механическая активация	TrAdm (11%), 28'' (81%)	
64 , [N ₂ H ₅ ⁺][HSO ₄ ⁻]	HCl, EtOH, t°	C4-PyAdm (97%)	[114]
Tz, AdmOH	H ₂ SO _{4конц}	N1-TzAdm (50%)	[115]

Продолжение таблицы 6

Субстраты	Условия	Продукты	Источник
AdmN ₃ , 65	толуол, 110 °С	N1-TzAdm (88%)	[116]
AdmN ₃ , 66		N1-TzAdm (73%)	
AdmN ₃ , 67		N1-TzAdm (71%)	
AdmN ₃ , 68	120 °С, микроволновое излучение	N1-TzAdm (78%)	[117]
BtaH, AdmI	I ₂ O ₅ , диоксан, 85-90 °С	N1-BtaAdm (17%), N2-BtaAdm (50%)	[118]
AdmCl, BtaH	69 , AlCl ₃ , CHCl ₃	N1-BtaAdm (60%)	[119]
AdmCl, Tr		N1-TrAdm (70%)	
AdmN ₃ , 70	CsF, CH ₃ CN	N1-BtaAdm (78%)	[120]
AdmNH ₂ , 71	72 , о-ксилол _{кип}	N4-TrAdm (52%)	[121]
Adm(NH ₂) ₂ , 71	72 , о-ксилол _{кип}	28'' (64, 70%)	[121], [122]
Tr, 73	74 , ДМФА, облучение	C3-TrAdm (52%)	[123]
AdmOH, Tr	H ₂ SO ₄ _{конц}	N1-TrAdm (48 и 85%)	[124], [125]

Несмотря на большой потенциал бис(азолил)адамантанов (в частности, производных пиразолов и триазолов), известно лишь несколько способов синтеза таких лигандов. К. Домасевич и его коллеги адаптировали метод трансаминирования N,N-диметилформамид азина [126] для получения 1,3-бис(1,2,4-триазол-4-ил)адамантана (**28''**) в условиях кислотного катализа с хорошим выходом (70%) (Схема 8) [122].

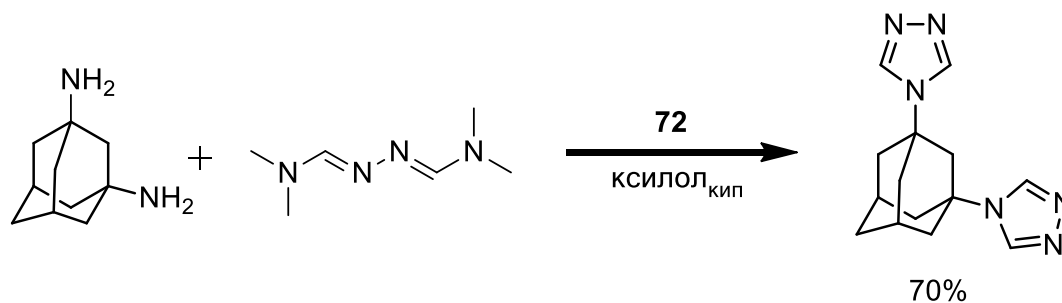


Схема 8 – Синтез 1,3-бис(1,2,4-триазол-4-ил)адамантана в работе [122]

В 2014 году Wei с коллегами сообщили о возможности синтеза ряда моноазолиладамантанов соединений путем механической активации адамантана и азота в

присутствии трибромида алюминия и тетрабромметана. При использовании двух эквивалентов $\text{AlBr}_3\text{-CBr}_4$ и 1,2,4-триазола авторами получен 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантан (81%) в качестве основного продукта реакции. Предполагаемым механизмом реакции является образование катиона Adm^+ под действием суперэлектрофила $[\text{Al}_2\text{Z}_7]^+\text{CZ}_3^+$ (где $\text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}$) с последующей атакой азола [113]. К преимуществам метода относятся отсутствие растворителя, атомная экономия реагентов, селективность, мягкие условия, высокие выходы и короткое время реакции (5-10 минут). Метод имеет и некоторые недостатки – использование высокорективного трибромида алюминия в условиях механической активации и проблемы масштабирования процесса для синтеза более чем миллимолярных количеств вещества.

Ввиду малого количества примеров синтеза бис(азолил)адамантанов в данной диссертационной работе также рассмотрены варианты синтеза монозамещенных пиразолил и триазолилаадамантанов. К. Домасевич с коллегами в работе [121] получили монозамещенный N4-TrAdm реакцией трансминирования N,N-диметилформамид азина подобно синтезу **28''**.

Возможно получать моно(азолил)адамантаны прямым алкилированием соответствующего незамененного азола 1-галогенадамантаном. Положение алкилирования пиразола в значительной мере зависит от условий реакции. При относительно низкой температуре (120 °C) преимущественно образуется N1-PyAdm (61%), при повышении до 230 °C преобладает более устойчивый C4-PyAdm [102–105]. C3-изомер PyAdm может быть получен при воздействии на реакционную смесь микроволновым излучением (выход 44%), также в реакционной смеси отмечено наличие примеси C3,5-PyAdm₂ (6%). При увеличении соотношения бромадамантан:пиразол до значения 1:1 в результате реакции образуется только C3,5-PyAdm₂ (48%) (Схема 9) [110].

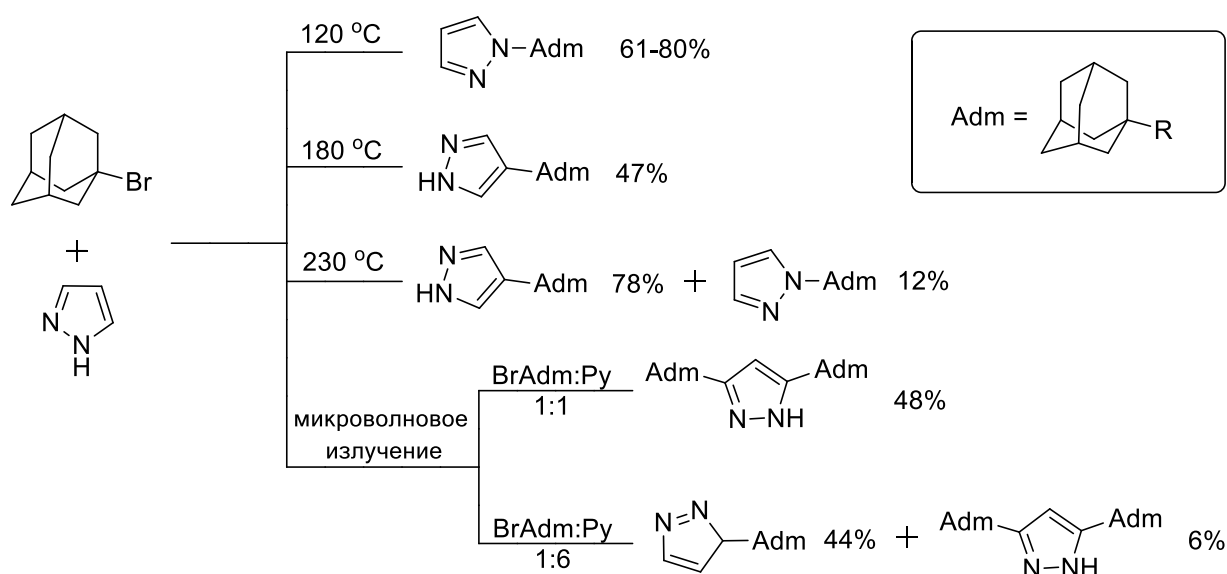


Схема 9 – Прямой синтез монопиразолилаадамантанов методом сплавления [102–105,110]

Помимо галогенадамантанов в качестве субстрата могут использоваться и другие производные адамантана. Возможен процесс N-алкилирования гетероциклов неактивированной карбоновой кислотой в условиях электрохимического декарбоксилирования с получением N1-PyAdm (35%), N1-TzAdm (44%), N2-TzAdm (21%) и некоторых их производных [106].

1,3-Дегидроадамантан также является подходящим субстратом для синтеза ряда пиразолил- и имидазолиладамантанов в относительно мягких условиях, в отсутствие катализаторов и других реагентов. В работе [109] сообщается о получении данным способом N1-PyAdm, 1-(1-адамантил)-4-бром-пиразола и 1-(1-адамантил)-3,5-диметилпиразола с хорошими (71-80%) выходами.

В нескольких работах сообщается о синтезе C-замещенных [111,112,114] и N-замещенных [107,108] 1-адамантилпиразолов с образованием цикла *de novo* с выходами от умеренных до отличных (42-97%). Исследована противовирусная активность соединения C3-PyAdm, однако в отношении вируса птичьего гриппа А H7N1 оно проявило на три порядка более слабую активность, чем модельный римантадин [112].

Ряд N1-TzAdm получен с помощью реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения к 1-азидоадамантану. Диполярофилами выступают фенилвинилсульфоксид **65** (выход 88%), 1-нитроэтилен **66** (73%), 1,4-дигидронафтаден-1,4-эпоксид **67** (71%) [116]. Также в 2009 году был представлен вариант синтеза из того же субстрата с использованием винилацетата в условиях микроволнового излучения (выход 78%). Авторы предполагают, что разработанный ими однокамерный микроволновый синтез может найти промышленное применение благодаря использованию доступных реагентов и небольшим трудозатратам [117]. Однако, предложенные методы неприменимы для синтеза N2-TzAdm.

Недавно (2019) был [115] осуществлен региоселективный синтез незамещенных (50%) и NO₂-производных (97%) 1-(1-адамантил)-1,2,3-триазола путем замещения гидроксильной группы AdmOH в кислой среде. В концентрированной серной кислоте 1,2,3-триазол находится в форме 1H,3H-1,2,3-триазолий катиона, а N2 вовлечен в распределение положительного заряда. Это затрудняет электрофильную атаку, поэтому алкилирование по катиону азота не происходит. Так, к образованию продукта приводит атака адамантильного катиона нейтральной молекулы 1,2,3-триазола. Несмотря на меньшую реакционную способность нитротриазола, уменьшается и стабильность катиона 1,2,3-триазолия, что в конечном счете приводит к ускорению реакции: через 3 часа конверсия 97 % для нитротриазола и 50 % для незамещенного триазола. Ранее реакция в идентичных условиях была разработана для получения 1,2,4-триазол-1-иладамантана с выходами 48 % [124] и 85 % [125].

Американскими учеными разработан способ получения N1-замещенных бензотриазолов с помощью реакции клик-химии [120]. В ходе оптимизации условий авторами подобран

источник фторид-ионов - CsF и диполярный апротонный растворитель. Реакция проходит легче всего с ароматическими и гетероароматическими азидами, хорошо с алкилазидами и некоторыми другими соединениями. Так, в присутствии бензилазида из *o*-(триметилсилил)фенил трифлата возможно получение 1-(1-адамантил)-бензотриазола с хорошим (78%) выходом [120].

Другие представленные в литературе способы получения 1-адамантил-N-бензотриазолов, а также некоторых 1-адамантил-N-1,2,4-триазолов, сводятся к реакции замещения с использованием 1-галогенадамантана в условиях повышенной температуры. В статье Gonzales M.E. и др. приведен синтез N1-TrAdm (58%) [104], N4-TrAdm (56%), N1-BtaAdm и N2-BtaAdm (24-45%) из бромадамантана и соответствующего свободного азота [89]. N1-BtaAdm (17%) и N2-BtaAdm (50%) получены из 1-иодадамантана в присутствии I₂O₅ в качестве окислителя для генерации карбокатиона [118]. N1-BtaAdm (60%) и N1-TrAdm (70%) с хорошими выходами получены из 1-хлорадамантана в присутствии гексаметилдисилазана и кислоты Льюиса AlCl₃ [119]. Синтезы с использованием 1-бромадамантана проведены без использования катализаторов и дополнительных реагентов, но обладают несколько меньшими выходами.

Не нашел широкого применения ввиду небольшой эффективности радикальный способ получения C3-TrAdm. Источником адамантильного радикала является 1-(адамantan-1-карбонилокси)-пиридин-2-тион **73** в камфора-10-сульфокислоте **74**. Алкилирование 1,2,4-триазола проходит при пониженной температуре (0 °C), выход варьируется от 30 % в CH₂Cl₂ до 52 % в ДМФА и при избытке азота [123].

Несмотря на обилие возможностей получения незамещенных монопиразолил- и монотриазолиладамантанов, координационные свойства данных соединений изучены слабо. Комплексные соединения N1-TrAdm и C4-PyAdm с Zn(NO₃)₂ и CuCl₂ соответственно, а также некоторых производных лигандов представлены в работе Потапова и соавторов [104]. Возможно, малая представленность в литературе рассматриваемых соединений в разрезе координационной химии объясняется низким значением дентантности лигандов, и, соответственно, ограничениями в размерности и прочности образующихся МОКП. 1,3-Бис(1,2,4-триазол-4-ил)адамantan **28''** является примером относительно хорошо изученного полидентантного лиганда-бис(азолил)адамantan (Таблица 7).

Таблица 7 - Некоторые свойства комплексов 1,3-бис(1,2,4-триазол-4-ил)адамантана

Лиганд	Комплекс, размерность, изученные свойства	Источник
28''	$\{[\text{Cu}_4(\mathbf{57})_2(\text{OH})_2(\mathbf{28}'')_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (3D)	[122]
28''	$[\text{Cd}_3(\mathbf{28}'')_3(\mu\text{-NCS})_3](\text{NCS})_3$ (3D), $[\text{Cd}_3(\mathbf{28}'')_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (3D), $[\text{Cu}_3(\mathbf{28}'')_4(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{SO}_4)_2 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ (3D), $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\mathbf{28}'')_2](\text{NO}_3) \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ (3D)	[121]
28''	$\{[\text{Cd}_3(\mathbf{28}'')_6](\text{NCSe})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (3D)	[127]
28''	$[\text{Mo}_2\text{O}_6(\mathbf{28}'')] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3D)	[128]
28''	$[\text{Mo}_2\text{F}_2\text{O}_5(\mathbf{28}'')]$ (1D)	[129]
28''	$[\text{Ag}_2(\mathbf{28}'')_2](\text{ClO}_4)_2$ (2D), $[\text{Ag}_2(\text{VO}_2\text{F}_2)_2(\mathbf{28}'')_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1D), термостабильность, фотолюминесценция	[130]
28''	$[\text{Ag}_2(\mathbf{28}'')_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3D), $[\text{Cd}_2(\mathbf{28}'')_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CdBr}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2D), $[\text{Cd}(\mathbf{28}'')_4(\text{CdI}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1D)	[131]
28''	$[\text{Cu}(\mathbf{28}'')(\text{SO}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2D), $[\text{Cu}_3(\mathbf{28}'')_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]\text{SO}_4 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ (2D), $[\text{Cu}_3(\mathbf{28}'')_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SiF}_6)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (2D), термостабильность, магнитные свойства	[132]
28''	$\{\text{Fe}_3(\mathbf{28}'')_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (3D), термостабильность, магнитные и сенсорные свойства	[133]
28''	$[\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\mathbf{28}'')_2(\mathbf{58})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2D), термостабильность, магнитные свойства	[134]
28''	$[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mathbf{28}'')_4](\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ (2D), $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\mu_4\text{-O})(\mathbf{28}'')_2(\text{MoO}_4)_3] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ (2D), $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\mathbf{28}'')_2](\text{Mo}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2D), термостабильность, магнитные и каталитические свойства	[135]
28''	$[\text{Mo}_2\text{O}_6(\mathbf{28}'')] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2D), термостабильность, каталитические свойства	[136], [137]
28''	$[\text{Zn}(\text{tr}_2\text{ad})\text{Cl}_2]_\infty$ (1D), $\{[\text{Cu}(\text{tr}_2\text{ad})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (2D), $[\text{Cd}_2(\text{tr}_2\text{ad})\text{Cl}_4]_\infty$ (2D), $\{[\text{Cu}(\text{tr}_2\text{ad})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\}_\infty$ (2D), $\{[\text{Cd}(\text{tr}_2\text{ad})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (2D), термостабильность	[138]

К. Домасевич с соавторами разработали подход к получению координационных полимеров на основе лиганда **28''** (Таблица 7), а также других диазолилалканов – (1,2,4-триазол-4-ил)адамантана [121], 1,2-бис(1,2,4-триазол-4-ил)этана, 1,3-бис(1,2,4-триазол-4-ил)пропана, 1,4-бис(1,2,4-триазол-4-ил)циклогексана, 1,6- и 4,9-бис(1,2,4-триазол-4-ил)диамантанов [128,130], 3,3'-бис(1,2,4-триазол-4-ил)-1,1'-диадмантана [129]. Для синтеза МОКП с 1,3-бис(1,2,4-триазол-4-ил)адмантаном коллективом учёных преимущественно

использовался метод гидротермального синтеза с медленным охлаждением, хотя в отдельных случаях целевые соединения получали медленным испарением растворителя [121].

МОКП $[Ag_2(28'')_2](ClO_4)_2$, $[Ag_2(VO_2F_2)_2(28'')_2] \cdot H_2O$ стабильны при температуре до 300 °С, в отличие от комплекса с лигандом транс-1,4-бис(1,2,4-триазол-4-ил)циклогексаном (tr_2cy) $[Ag_2(VO_2F_2)_2(tr_2cy)_2] \cdot 4H_2O$, разложение которого начинается при 160 °С. Соединение $[Ag_2(28'')_2](ClO_4)_2$ не имеет пика абсорбции в видимой области спектра, причем отсутствует и максимум поглощения свободного лиганда **28''** при 320 нм. Биметаллический комплекс $[Ag_2(VO_2F_2)_2(28'')_2] \cdot H_2O$ сильно поглощает излучение с максимумами абсорбции около 250 и 320 нм. Спектр люминесценции координационного полимера $[Ag_2(28'')_2](ClO_4)_2$ очень близок к спектру свободного лиганда **28''**, но имеет небольшой bathochromic сдвиг [130].

Система $CuSO_4/28''/H_2O$ очень чувствительна к условиям синтеза, особенно к значению pH. Комплекс $[Cu_3(28'')_4(H_2O)_4](SiF_6)_3 \cdot 16H_2O$ стабилен до 190 °С, затем необратимо разлагается до 330 °С с потерей кристаллической структуры. Зависимость эффективного магнитного момента от температуры указывает на слабое антиферромагнитное взаимодействие в тримере МОКП. При rt магнитный момент в тримере комплекса составляет около 3,15 μ_B , медленно снижается до 3 μ_B при снижении температуры до 40 °К, затем быстро - до 1,86 μ_B при 1,8 °К [121].

Соединение $\{Fe_3(28'')_4[Au(CN)_2]_2\}[Au(CN)_2]_4 \cdot 8H_2O$ при 52-127 °С обратимо теряет воду, необратимое разложение комплекса происходит около 307 °С. Наличие гостевых молекул изменяет окраску МОКП с коричневого (дегидратированная форма, без "гостей") на розовый (гости: вода, фуран, толуол, тиофен, пиррол). Способность к изменению цвета комплекса в зависимости от связанности с гостевыми молекулами может привести к созданию хемосенсоров с удобной визуализацией. Измерение магнитной чувствительности показало, что комплекс в диапазоне температур 2-300 °К является диамагнетиком [133].

Координационный полимер, включающий два различных лиганда, $[Cu_4(OH)_2(28'')_2(58)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ стабилен при температурах до 180 °С, при этом потеря связанной воды происходит в диапазоне 120-190 °С, а стремительная деградация комплекса начинается при 260 °С. Магнитная восприимчивость χ_{MT} соединения увеличивается при охлаждении с 0,0053 $cm^3K/моль$ (300 °К) до 0,0132 $cm^3K/моль$ (1,9 °К), что объясняется уменьшением внутрискластерных обменных взаимодействий в дискретных единицах $\{Cu_4(OH)_2\}$ при снижении температуры [134].

В работе [135] исследован фазовый состав при синтезе комплексов $([Cu^{II}_2(28'')_4](Mo_8O_{26}))$, $[Cu^{II}_4(\mu_4-O)(28'')_2(MoO_4)_3] \cdot 7,5H_2O$, $[Cu^I_2(28'')_2](Mo_2O_7) \cdot H_2O$ в зависимости от состава реакционной смеси. Авторам удалось выявить диапазон соотношений компонентов для получения каждого из комплексов в чистом виде. МОКП $[Cu^{II}_2(28'')_4](Mo_8O_{26})$

стабилен при температуре до 310 °С, комплекс $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\mu_4\text{-O})(\mathbf{28}'')_2(\text{MoO}_4)_3] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ теряет связанную воду в диапазоне 70-210 °С и необратимо окисляется при 240 °С. Магнитная восприимчивость $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mathbf{28}'')_4](\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ при охлаждении изменяется слабо (0,85 см³К/моль при 1т, 0,99 см³К/моль при 1,9 °К), у комплекса $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\mu_4\text{-O})(\mathbf{28}'')_2(\text{MoO}_4)_3] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ - значительно сильнее (1,36 см³К/моль при 300 °К и многократно уменьшается при низкой температуре). Оба МОКП испытаны в качестве катализаторов эпоксирирования цис-циклооктена и окисления бензилового спирта различными типами окислителей. Комплексы не пригодны для катализа реакции эпоксирирования цис-циклооктена ввиду низкой эффективности и селективности. Исследованные соединения показали лучшие результаты для синтеза бензойной кислоты из бензилового спирта (через сутки реакции $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mathbf{28}'')_4](\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ - 70% продукта, 26% субстрата; $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\mu_4\text{-O})(\mathbf{28}'')_2(\text{MoO}_4)_3] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ – 90% продукта, субстрат отсутствует) [135].

Комплексное соединение $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\mathbf{28}'')] \cdot \text{H}_2\text{O}$ является наиболее термически устойчивым из исследованных: потеря воды наблюдается при 115-220 °С, разложение комплекса при 340-350 °С. При катализе реакции эпоксирирования циклооктана комплекс показал низкую активность в среде α,α,α -трифтортолуол/трет-бутилгидропероксид в декане (конверсия менее 20 %/24 ч) [137] и хорошую активность в $\text{H}_2\text{O}_{2\text{водн}}$ (конверсия 79 %/24 ч). Однако в окисляющей среде комплекс почти полностью трансформируется в $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\mathbf{28}'')]$ уже через 4 часа реакции, что сильно снижает эффективность реакции. При катализе реакции окисления бензилового спирта и бензальдегида суточная конверсия субстрата составила 37 % и 60 % с селективностью 88 % (PhCHO) и 100 % (PhCOOH) соответственно [136].

1.2.2 Способы получения и области применения некоторых азолиладамантан карбоновых кислот

Традиционным видом органических лигандов являются карбоновые кислоты [139,140]. Производные пиразола, помимо выраженной способности к координации [141], проявляют потенциально применимые в медицине свойства [142,143]. Объединяя пиразольный фрагмент и карбоновую кислоту в одной жесткой молекуле, возможно получить лиганд, позволяющий создавать МОКП с уникальными свойствами [144,145].

В настоящее время в литературе слабо представлены методы получения азолиладамантанкарбоновых кислот. В статье [146] для синтеза 3-(1,2,4-триазол-4-ил)адамантан-1-карбоновой кислоты **30'** использован зарекомендовавший себя ранее метод трансминирования N,N-диметилформамид азина с образованием гетероцикла (выход 78 %) [121]. С лигандом **30'** авторами в гидротермальных условиях получен линейный МОКП $[\text{MoO}_3(\mathbf{30}')] \cdot \text{H}_2\text{O}$, в котором координация осуществляется гетероатомами триазола, а карбоксильные группы находятся в свободном состоянии. Комплекс обладает хорошей

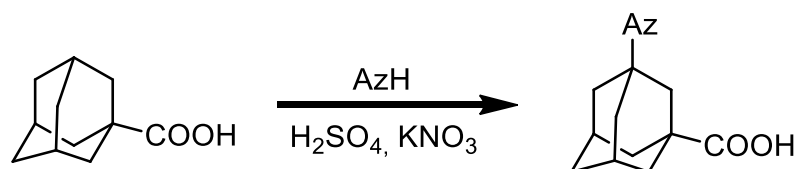
термоустойчивостью (до 270 °С) и может использоваться для катализа реакций окисления в жидкой фазе. В системе для эпоксилирования олефинов $[\text{MoO}_3(\mathbf{30}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$ /циклооктен/ H_2O_2 в ацетонитриле при суточном синтезе комплекс показал 100 % конверсию субстрата в продукт с абсолютной селективностью [146]. В литературе известен лишь один аналогичный пример комплекса, показывающий в данных условиях полную конверсию [137]. Применение МОКП $[\text{MoO}_3(\mathbf{30}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$ в других реакциях окисления показывает более скромные результаты (Таблица 8).

Таблица 8 – Область применения комплекса $[\text{MoO}_3(\mathbf{30}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$ в реакциях окисления [146]

Реакция (субстрат)	T, °C	t, ч	Продукты	Конв, %	Сел, %
Эпоксилирование олефинов (Cy)	70	24	CyO	100	100
Окислительное дегидрирование (BzOH)	70	24	PhCHO/PhCO ₂ H	63	68/32
Окисление альдегидов (PhCHO)	70	24	PhCO ₂ H	61	100
Сульфоокисление (MePhS)	35	3	MePhSO/MePhSO ₂	100	46/54

где Cy – циклооктен, CyO – циклооктен оксид, BzOH – бензиловый спирт, PhCHO – бензальдегид, PhCO₂H – бензойная кислота, MePhS – метилфенил сульфид, MePhSO – метилфенил сульфоксид, MePhSO₂ – метилфенил сульфон.

Потапов с коллегами [147] предложил другой способ получения азолиладамантанкарбоновых кислот, а именно производных 1,2,4-триазола и тетразола, путем реакции в концентрированной серной кислоте (Схема 10). Авторам удалось гладко провести реакцию адамантилирования как незамещенных, так и замещенных 1,2,4-триазолов и тетразолов, в условиях отсутствия типичной уходящей группы (брома- и гидроксила-) и наличия дестабилизирующего карбокатион фактора – карбоксильной группы. Тем не менее, реакция с пиразолом и имидазолом привела к образованию лишь гидрокси-производных адамантанов, что связывают с низкой кислотностью данных гетероциклов.



где AzH - азол

Схема 10 – Синтез азолиладамантанкарбоновых кислот по методу [147]

С 3-(1,2,4-триазол-1-ил)адамантан карбоновой кислотой **30** и метил-производным 3-(3-метил-1,2,4-триазол-1-ил)адамантан карбоновой кислотой $\text{CH}_3\text{TrAdmCOOH}$ синтезированы комплексы с Cu (II) и Ni (II) в сольво-термальных условиях: $[\text{Cu}_2(\mathbf{30})_4(\text{H}_2\text{O})_{0.7}]\cdot\text{DMF}\cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$

(1D), $[\text{Cu}(\mathbf{30})_2(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (1D), $[\text{Ni}(\mathbf{30})_2(\text{MeOH})_2]$ (1D), $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{TrAdmCOOH})_3(\text{MeOH})]^+\text{NO}_3^-$ (2D). Все МОКП демонстрируют сходную термическую стабильность и начинаются с потери молекул растворителя (кроме последнего). Комплекс $[\text{Cu}(\mathbf{30})_2(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ показал высокую каталитическую активность в реакции N-сочетания Чана-Эванса-Лама с имидазолом и фенилбороновой кислотой (конверсия 99%/24 часа). Примечательно, что другие комплексы, напротив, не показали активности в данной реакции. Авторами сделан вывод, что условием данного успешного катализа является не только присутствие меди, но и координационное окружение [147].

Бис(азолил)алканы с нормальными или жесткими углеводородными линкерами, азолил-производные адамантанкарбоновой кислоты имеют обширную потенциальную область применения, включающую средства для защиты от коррозии, стабилизаторы химических систем, наночастиц, антиокислители, синтез координационных соединений и другие. В свою очередь, МОКП на основе рассматриваемых лигандов могут обладать практически значимыми каталитическими, нелинейными оптическими, люминесцентными, сенсорными, магнитными, сорбирующими, полупроводниковыми свойствами и хорошей термической стабильностью.

Ограничениями для дальнейшего развития этой области являются несовершенные методы синтеза, часто характеризующиеся невысокими выходами и/или использованием ряда опасных реагентов. Некоторые потенциально перспективные органические лиганды не были выделены в чистом виде или недостаточно охарактеризованы современными физико-химическими методами. Типичными способами выделения соединений является эффективная, но трудоемкая колоночная хроматография, а также сопряженный со значительными потерями метод перекристаллизации. Имеются фрагментарные сведения о синтезе и свойствах МОКП на основе рассматриваемых азолов.

Настоящая работа направлена на восполнение пробелов в данной области знаний: совершенствование способов синтеза лигандов на основе азолов и их координационных соединений, исследование некоторых их свойств. Достижение цели и задач диссертационного исследования позволит увеличить доступность и спектр применения как органических лигандов, так и их МОКП.

ГЛАВА 2. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ БИС(АЗОЛИЛ)АЛКАНОВ И АЗОЛИЛАДАМАНТАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

2.1 Синтез бис(1,2,3-триазолил)алканов

В Главе 1 показано, что широко используемое азид-алкиновое присоединение в присутствии катализатора позволяет получать только N1,N1-замещенные бис(1,2,3-триазолил)алканы, а другие способы синтеза сопряжены с использованием опасных реагентов. Перспективным является применение метода синтеза диазолилалканов в суперосновной среде.

Суперосновная (сильноосновная, сверхосновная) среда – среда, способная ионизировать слабые кислоты в большей степени, чем 0,1 М раствор щелочей в воде [148]. Обычно используется среда "апротонный растворитель-NaOH/КОН", например, с амфифильным растворителем – ДМСО. Реакционная способность ионизированного нуклеофила значительно зависит от степени его сольватации. "Сильные" анионы с локализованным зарядом, такие как гидроксиды или алкоксиды, образуют водородные связи, устойчивые в водных и спиртовых растворах. В диполярных апротонных растворителях они нестабильны и способны эффективно вступать в реакции нуклеофильного замещения и присоединения с образованием карбанионов [149]. Дополнительно, присутствие в среде основания позволяет связывать образующийся в реакции с галогенидами галогенводородную кислоту.

Нами предлагается удобный способ синтеза новых бис(1,2,3-триазолил)алканов, а именно бис(1,2,3-триазолил)метанов и 1,2-бис(1,2,3-триазолил)этанов, в суперосновной среде.

Метод получения заключается во взаимодействии 1,2,3-триазола с терминальными дигалогеналканами в суперосновной системе ДМСО-КОН (схема 11). Альтернативным способом получения целевых соединений является синтез в отсутствие растворителя. Предлагаемые способы синтеза бис(1,2,3-триазолил)алканов конкурентоспособны по сравнению с описанными ранее в литературе, так как требуют менее пожаровзрывоопасных и менее токсичных реагентов и растворителей. Более того, предлагаемые способы позволяют получать N1,N2- и N2,N2-замещенные соединения.

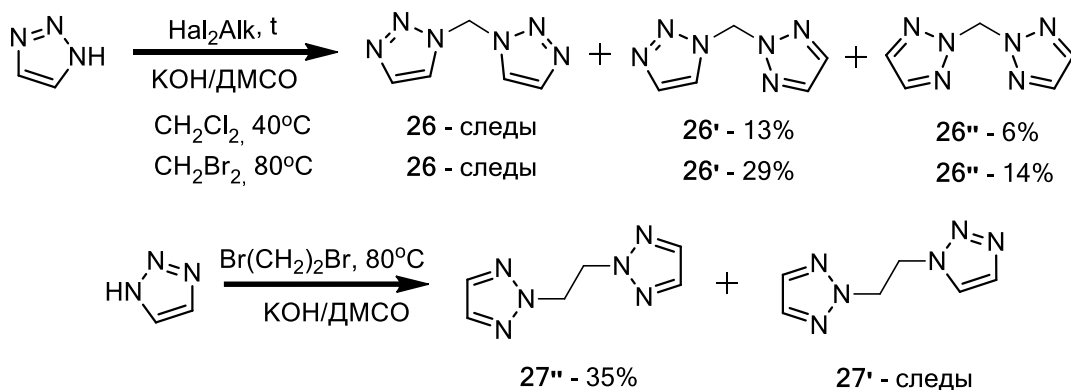


Схема 11 – Синтез бис(1,2,3-триазолил)алканов в суперосновной среде

Соединения в следовых количествах **26** и **27** зафиксированы с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, но не были выделены в дальнейшем. Ряд изомерных продуктов **26-26''** и **27-27''** получен вследствие явления прототропной таутомерии в исходной молекуле 1,2,3-триазола. Низкие выходы при получении соединений **26-26''** обусловлены меньшей активностью атома хлора в реакциях нуклеофильного замещения по сравнению с бромом. Синтез соединений **27-27''** в условиях отсутствия растворителя приводит к несколько большему выходу продуктов ввиду сокращения потерь продукта при выделении (Схема 12).

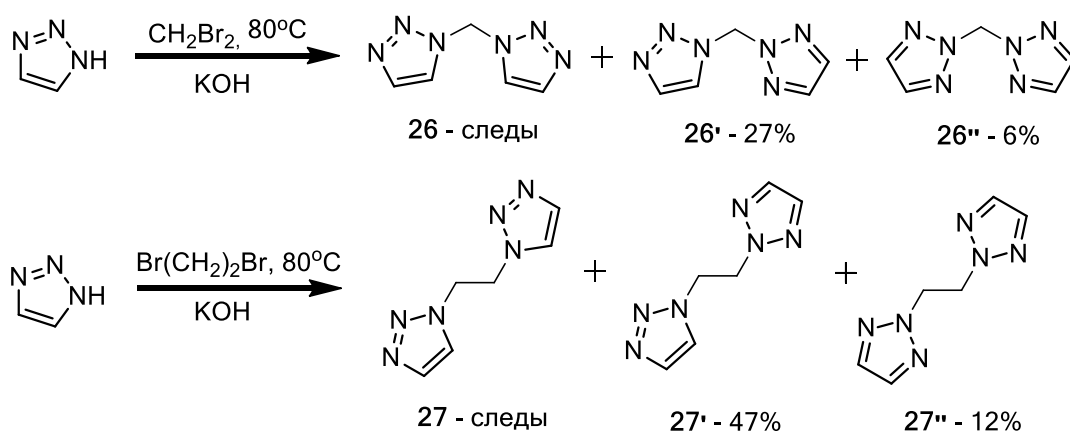


Схема 12 – Синтез бис(1,2,3-триазолил)алканов в отсутствие растворителя

Изомерный состав продуктов реакции в суперосновной среде и в отсутствие растворителя, по-видимому, обусловлен различной стабильностью депротонированного субстрата и полупродукта реакции – 1-бром-2-(1,2,3-триазолил)этана. Для визуализации фракций **26-26''** и **27-27''** в процессе колоночной хроматографии показала высокую эффективность обработка пластинок ТСХ раствором CuCl_2 в ацетоне с образованием окрашенных комплексов.

Физико-химические закономерности для соединений, синтезированных в рамках данной работы, единообразны внутри каждой группы изомеров. Так, спектры ЯМР для симметричных N2,N2-изомеров (например, **26''**, **27''**), отличаются простотой, так как имеют всего по две

магнитно неэквивалентных группы атомов водорода и углерода. Все сигналы производных с этановым линкером **27'**, **27''** смещены в область сильных полей благодаря экранирующему влиянию дополнительных CH_2 -групп по сравнению с соединениями с метановым линкером **26'**, **26''**.

Анализ ГХ/МС бис(1,2,3-триазалил)алканов проведен без предварительной дериватизации, закономерности масс-спектрометрической фрагментации рассмотрены на примере изомеров бис(1,2,3-триазалил)метана (рисунок 1). Ионизация проводилась методом электронного удара (70 эВ) с анализом на квадрупольном детекторе масс.

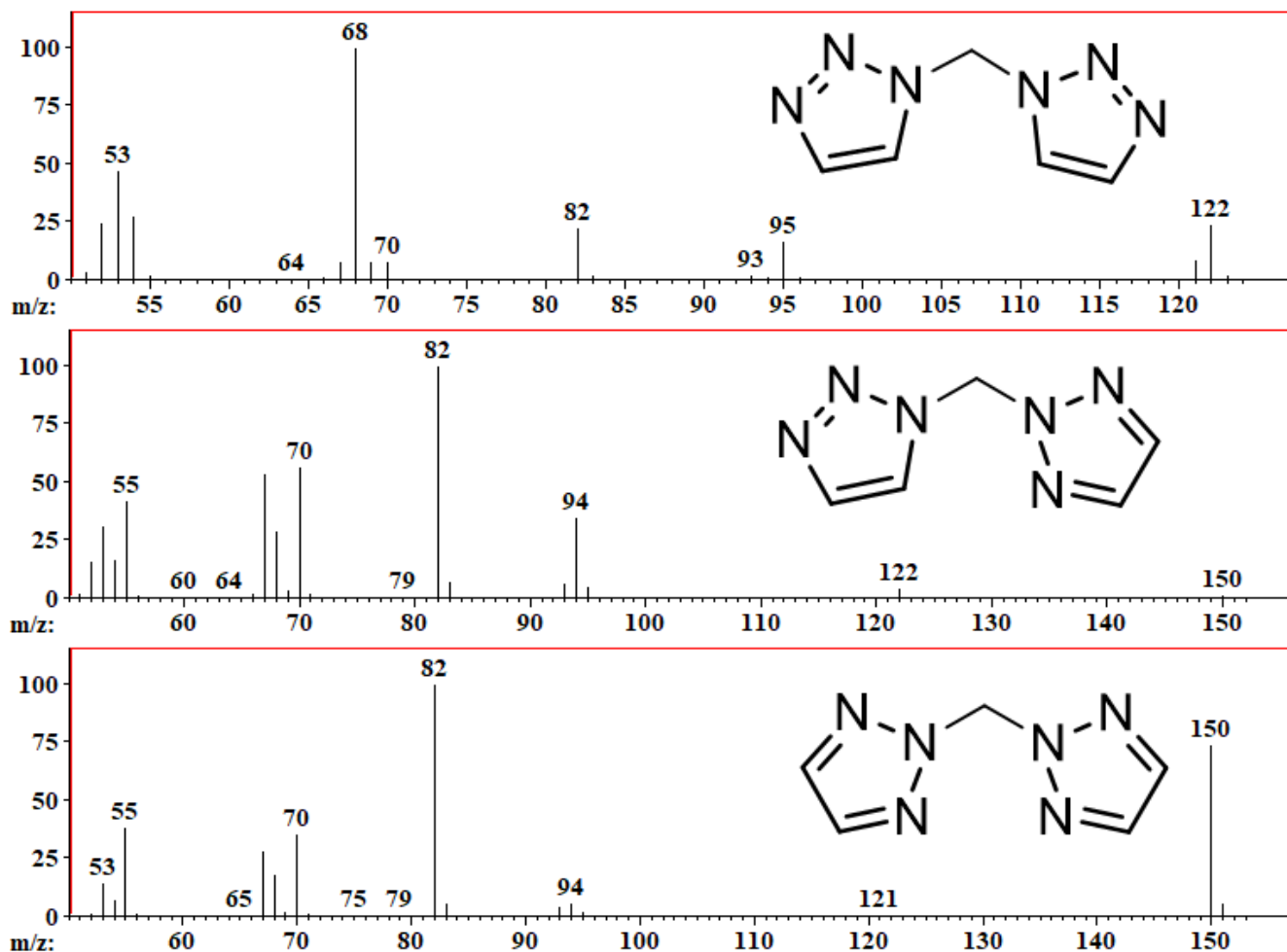


Рисунок 1 – Масс-спектры электронного удара изомерных бис(1,2,3-триазалил)метанов

Гетероциклические соединения способны к образованию стабильного молекулярного иона, но его интенсивный сигнал зафиксирован только для N₂,N₂-изомера **26''**, слабый – для **26'**. Предположительно, это обусловлено легкостью отщепления молекулы N₂ в бис(1,2,3-триазол-1-ил)метане **26** с образованием достаточно устойчивого катион-радикала (m/z 122) (схема 13). В дальнейшем ион теряет группы [C₂H₃]⁺ (m/z 27), [HCN]⁺ (m/z 27) и образует триазалий радикал-катион (m/z 68). Альтернативным путем распада, преобладающим в N₂-замещенных соединениях, является разрыв по связи азот-углерод алифатического линкера. Наибольшую интенсивность в масс-спектре N₁,N₁-изомера показывает триазалий радикал-

катион, в то время как в двух других – метилен триазолий радикал-катион. Таким образом, ГХ/МС позволяет с высокой надежностью отличать друг от друга изомеры бис(1,2,3-триазолил)алканов. Фрагментация несимметричного изомера **26'** не приведена на схеме по причине повторения картины распада аналогично соединениям **26** и **26''**.

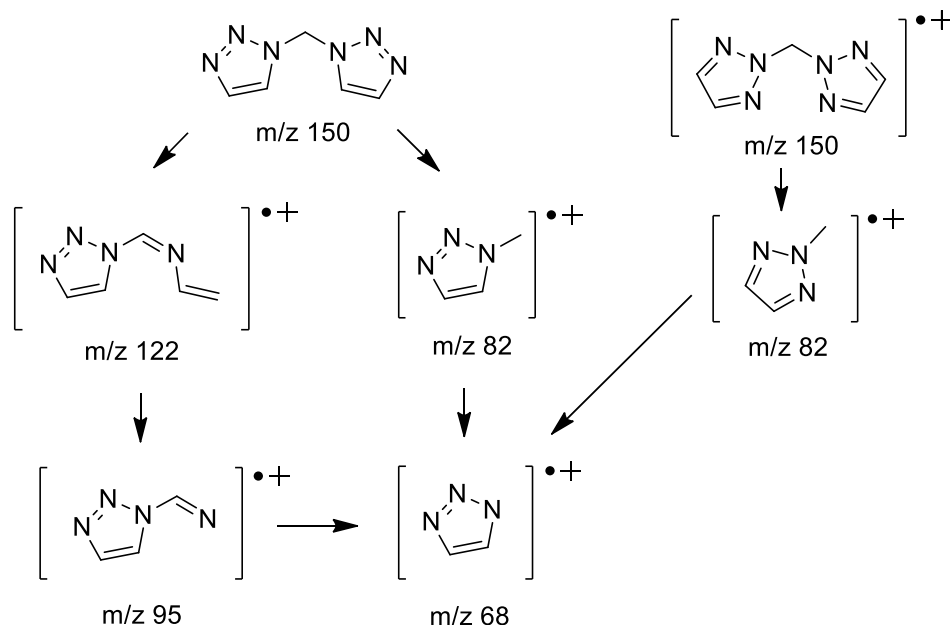


Схема 13 – Предполагаемая фрагментация бис(1,2,3-триазол-1-ил)метана и бис(1,2,3-триазол-2-ил)метана

Характерные полосы ИК-спектроскопии рассмотрены на модели N2,N2-изомера, так как другие изомеры имеют более сложную картину поглощения и являются менее информативными. Интерпретация осуществлена по литературным данным [150–152]. Полоса на 2992 см^{-1} соответствует валентным колебаниям С-Н метиленовой группы,. Полосы на 3139 , 3129 , 3046 см^{-1} относятся к валентным колебаниям С-Н триазола. Полосы поглощения на 1429 , 1384 , 1411 и 1339 см^{-1} являются следствием "скелетных" валентных колебаний гетероцикла, полосы 1242 , 1183 , 1065 см^{-1} – "дышащих" колебаний кольца и внутривалентных деформационных С-Н триазола. Сильные сигналы в области низких частот 827 , 775 и 747 см^{-1} соответствуют внеплоскостным деформационным колебаниям С-Н кольца.

2.2 Синтез нормальных бис(бензо-1,2,3-триазолил)алканов

Описанные в Главе 1 способы получения бис(бензотриазолил)алканов требуют использования малодоступных, опасных и/или сложных в обращении реагентов, оборудования. Нами предложен эффективный способ алкилирования бензотриазола в суперосновной среде терминальными дибромалканами, содержащими от двух до восьми метиленовых групп в углеводородном линкере (схема 14). Данный метод лишен перечисленных выше недостатков,

обеспечивает синтез с высоким выходом (80-92 %) и легко масштабируется до десятков граммов продукта.

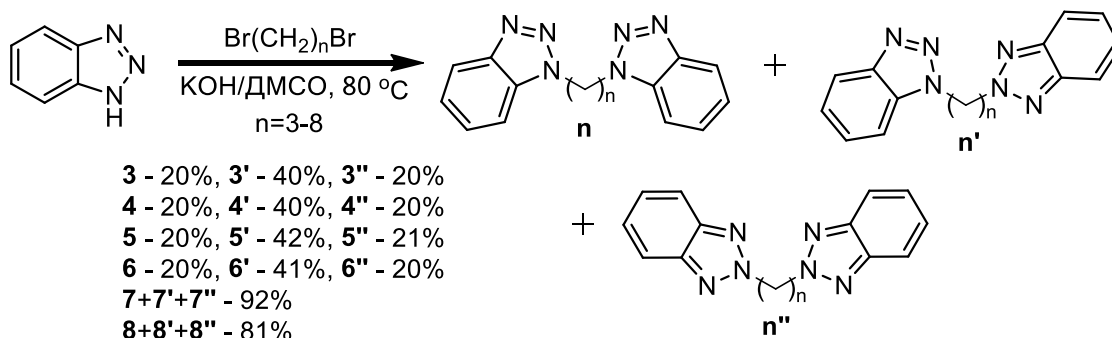


Схема 14 – Синтез бис(бензотриазолил)алканов в суперосновной среде

Образование ряда изомеров **n-n'-n''** наблюдается вследствие прототропной таутомерии в молекуле субстрата – бензотриазола. Соотношение изомеров в реакционной смеси прямо определено только в случае соединений **3-3''** методом ЯМР ^1H . Характеристическими являются сигналы метиленовой группы, соединенной с бензотриазольным ядром $\text{W}\alpha\text{-CH}_2$: **3** – 4.68 т, **3'** – 4.73 т и 4.80 т, **3''** – 4.87 т (рисунок 2). В продуктах синтеза с большей длиной линкера характеристические сигналы метиленовых групп перекрываются вследствие отсутствия влияния индукционного эффекта атомов азота бензотриазола на дистанции, превышающей три метиленовых группы.

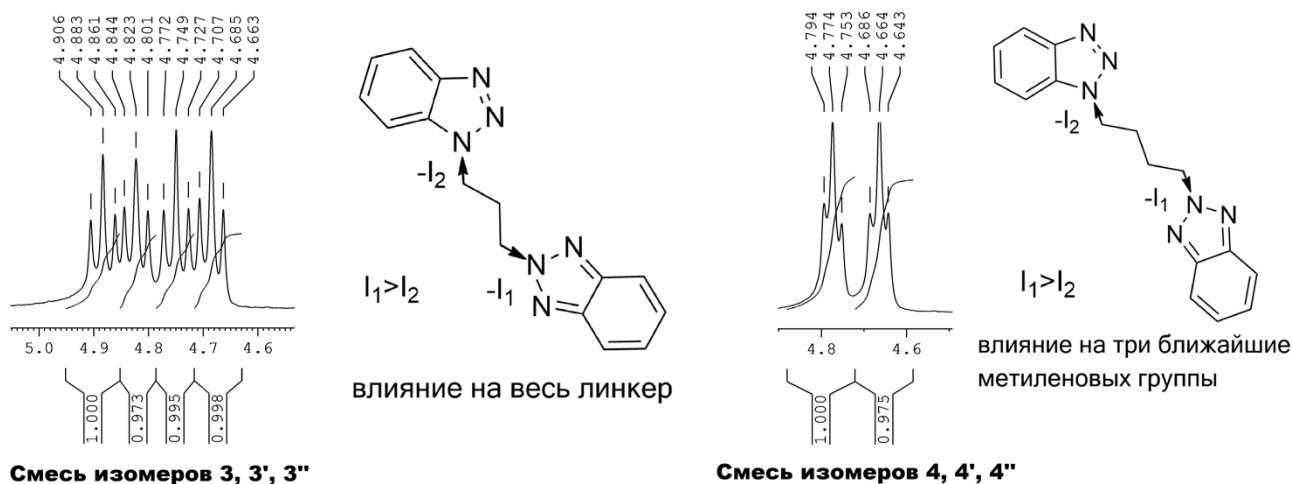


Рисунок 2 – Определение соотношения изомеров методом ^1H ЯМР

Для всех бис(бензотриазолил)алканов качественный и ориентировочный количественный состав смеси изомеров определяли методом ГХ/МС. Пример картины фрагментации и характеристические сигналы рассмотрены на примере 1,3-бис(бензотриазолил)пропанов (рисунок 3).

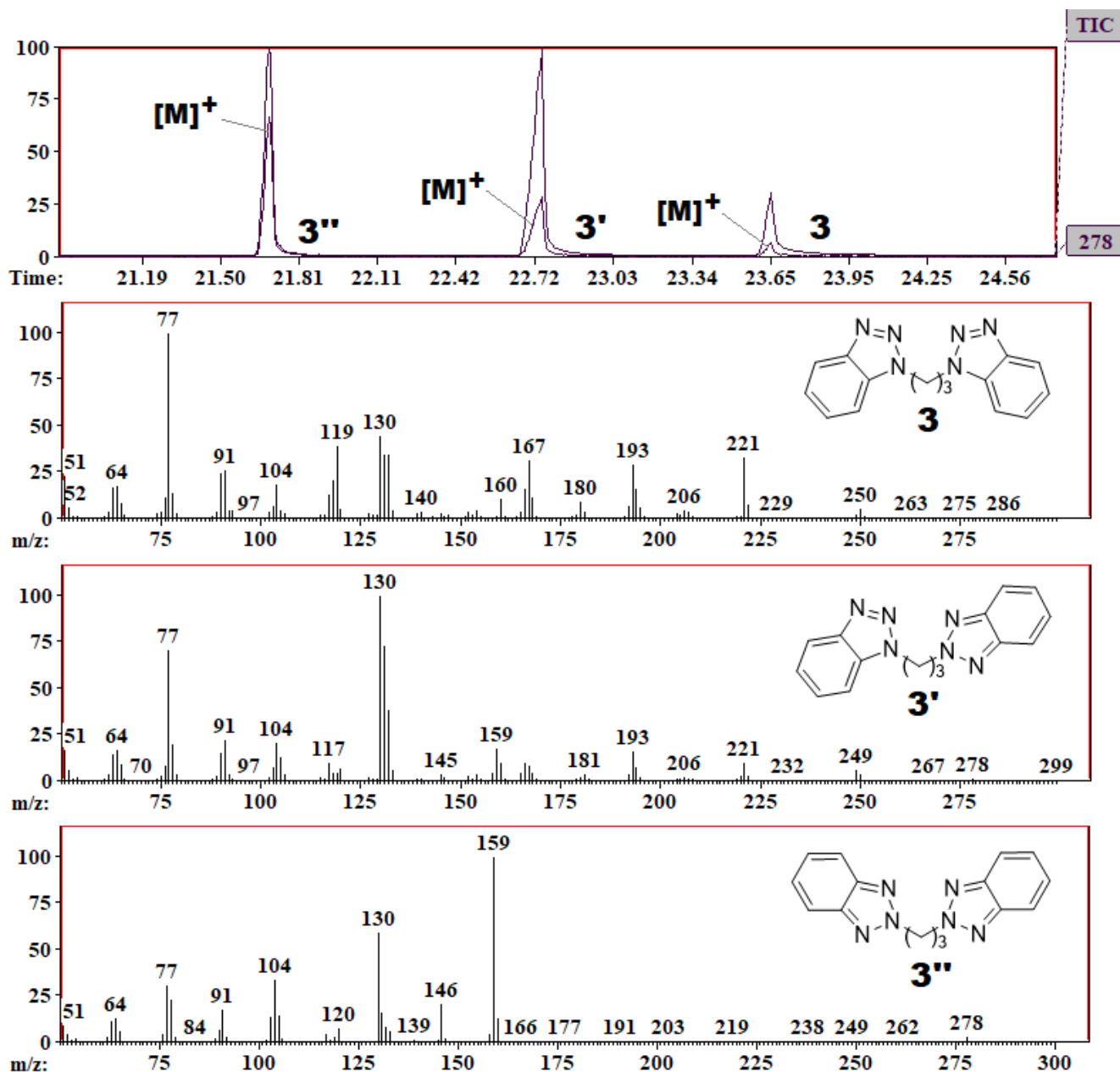


Рисунок 3 – Хроматограмма и масс-спектры электронного удара бис(бензотриазолил)пропанов

Хроматограмма демонстрирует наличие сигнала молекулярного иона (m/z 278) для всех изомеров, причем его интенсивность хорошо согласуется с рассмотренными ранее бис(1,2,3-триазолил)метанами ($3 < 3' < 3''$). Фрагментация бис(бензотриазолил)алканов рассмотрена на примере 1,3-бис(бензотриазол-1-ил)пропана **3** (схема 15). Высоковероятным событием для N1-замещенных триазолов является потеря молекулы азота, причем в бензотриазоле образующийся катион-радикал стабилизируется за счет делокализации заряда по бензольному кольцу (m/z 250, 221). Дальнейший распад может происходить с последовательным отщеплением фрагментов (m/z 131, 119, 104, 91) углеводородного линкера или образованием сразу стабильного бензольного иона (m/z 77). Другим путем распада, основным для N2,N2-изомера ввиду невозможности легкого ухода группы N₂, является отщепление частиц по C-N связи линкер-

азол или по С-С связи внутри углеводородной цепи. В результате образуются достаточно устойчивые катион-радикалы, стабилизированные делокализацией заряда по всему бензотриазольному кольцу, включающие как незамещенный бензотриазол (m/z 119), так и алкилбензотриазолы с m/z 160 и 132. Данная схема фрагментации соответствует литературным данным по распаду 1-метилбензотриазола при ионизации электронным ударом [153]. Для N2,N2-изомера также зафиксирован ион этилбензотриазола (m/z 146). В конечном счете катион-радикалы бензотриазола также расщепляются с перегруппировкой до нитрила (m/z 91) и/или бензольного иона (m/z 77). Масс-спектр несимметричного соединения **3'** по картине распада близок к N1,N1-изомеру и не обладает значимыми отличиями. Спектр **3''** отличается простотой, отсутствием выраженных сигналов на промежутке от молекулярного иона (m/z 278) до характерного высокоинтенсивного пропилбензотриазольного катион-радикала (m/z 159). Сигналы с m/z 167 и 193 на масс-спектрах соответствуют компонентам неподвижной фазы хроматографической колонки.

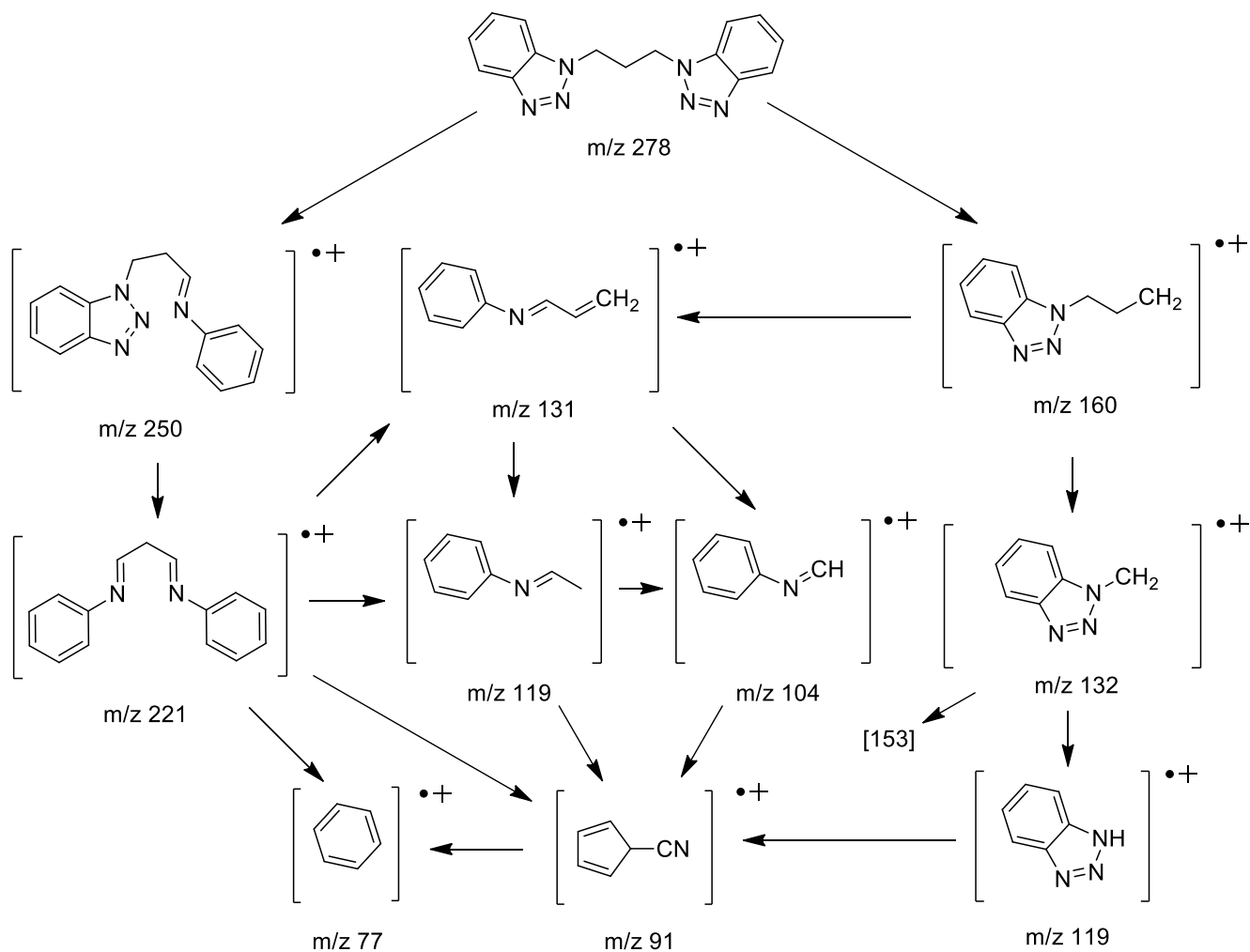


Схема 15 - Предполагаемая фрагментация 1,3-бис(бензотриазол-1-ил)пропана

Инфракрасная спектроскопия также демонстрирует различия изомеров: характеристические для соединений **3-6** и **3'-6'** полосы валентных колебаний ароматического кольца 1,2,3-бензотриазола наблюдаются около 1616 и 1590 см^{-1} , в то время как для **3''-6''** – в районе 1564 см^{-1} ; полосы плоскостных валентных колебаний кольца бензотриазола изомеров **3-6** и **3'-6'** находятся около 1496 см^{-1} и отсутствуют у соединений **3''-6''**; сигнал внеплоскостных колебаний кольца и деформационных СН колебаний у N^1 -замещенных веществ наблюдается около 796 см^{-1} , у N^2 -замещенных – около 844 см^{-1} .

В целях оптимизации условий получения температура и избыток основания варьировались на примере синтеза **3-3''** (таблица 9). Показано, что длина углеводородного линкера и избыток основания не оказывают значительного влияния на количество и состав продукта, а оптимальной из апробированных является температура 80 °С. Соотношение изомеров **3**, **3'** и **3''** близко к статистически ожидаемому 1:2:1, что свидетельствует о практически равной стабильности 1- и 2-замещенных интермедиатов.

Таблица 9 – Оптимизация условий синтеза изомерных 1,3-бис(бензо-1,2,3-триазолил)пропанов

Выход, %	Соотношение изомеров n:n':n''	Условия		
		$\text{Br}(\text{CH}_2)_a\text{Br}$, a=...	Температура, °С	Избыток КОН
80	1:1,97:1	3	80	1,5
80	не определено	4		
83		5		
81		6		
92		7		
81		8		
77	1:1,82:0,78	3	100	2,25
82	1:1,84:0,8		80	3
73	1:1,94:0,83		100	1,5
69	1:1,75:0,67		60	
67	1:1,76:0,82		40	

Нами показана возможность синтеза наиболее перспективного для координационной химии изомера **n** в отсутствие растворителя на примере получения **3** (Схема 16). Несмотря на некоторое общее снижение выхода продуктов реакции (67 % против 80 % в ДМСО), изомерный состав продукта сдвигается в сторону образования 1,3-бис(бензотриазол-1-ил)пропана, соотношение **3:3':3''** составляет 49:42:9. Использование основания в реакции необходимо, так

как в аналогичном синтезе в отсутствие KOH в реакционной смеси зафиксированы лишь следы продукта.

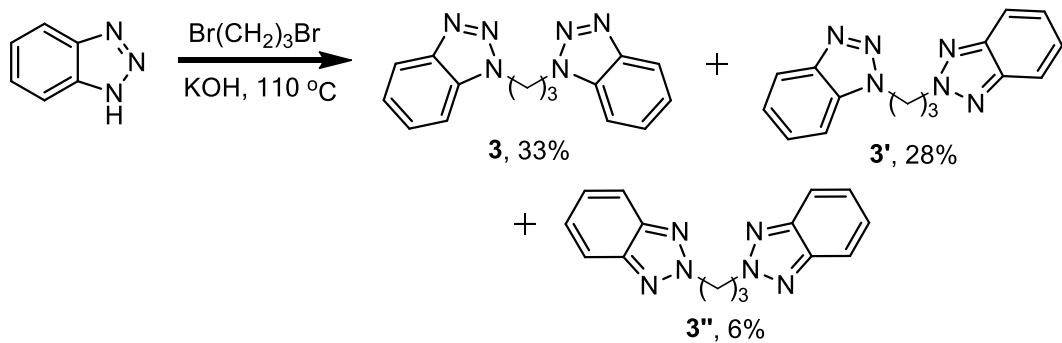


Схема 16 – Синтез 1,3-бис(бензотриазолил)пропана в отсутствие растворителя

В случае реакции с 1,2-дибромэтаном ожидаемые 1,2-бис(бензотриазолил)этаны **2-2''** зафиксированы лишь в следовых количествах ввиду преобладания реакции элиминирования с образованием более стабильных N-винилбензотриазолов **21-21'** (схема 17). Уменьшение температуры реакции до 40 °С не привело к значимым изменениям в составе продукта. Примечательно, что в аналогичном синтезе с 1,2,3-триазолом, рассмотренном в пункте 2.1, реакция алкилирования азота 1,2-дибромэтаном проходит без осложнений. Вероятно, это связано с большей возможностью делокализации заряда в молекуле бензотриазола, по сравнению с 1,2,3-триазолом.

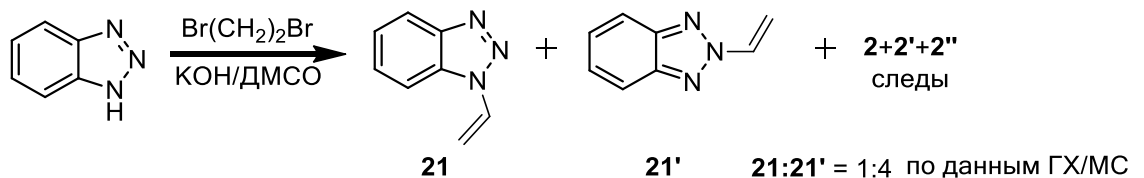


Схема 17 – Синтез N-винилбензотриазолов

В качестве способа выделения изомеров бис(бензотриазолил)алканов, альтернативного колоночной хроматографии, нами предложено разделение с помощью селективного комплексообразования со свежеприготовленным раствором хлорида меди(II) (схема 18). Данный метод требует меньшего количества органических растворителей и более удобен при синтезе больших количеств вещества.

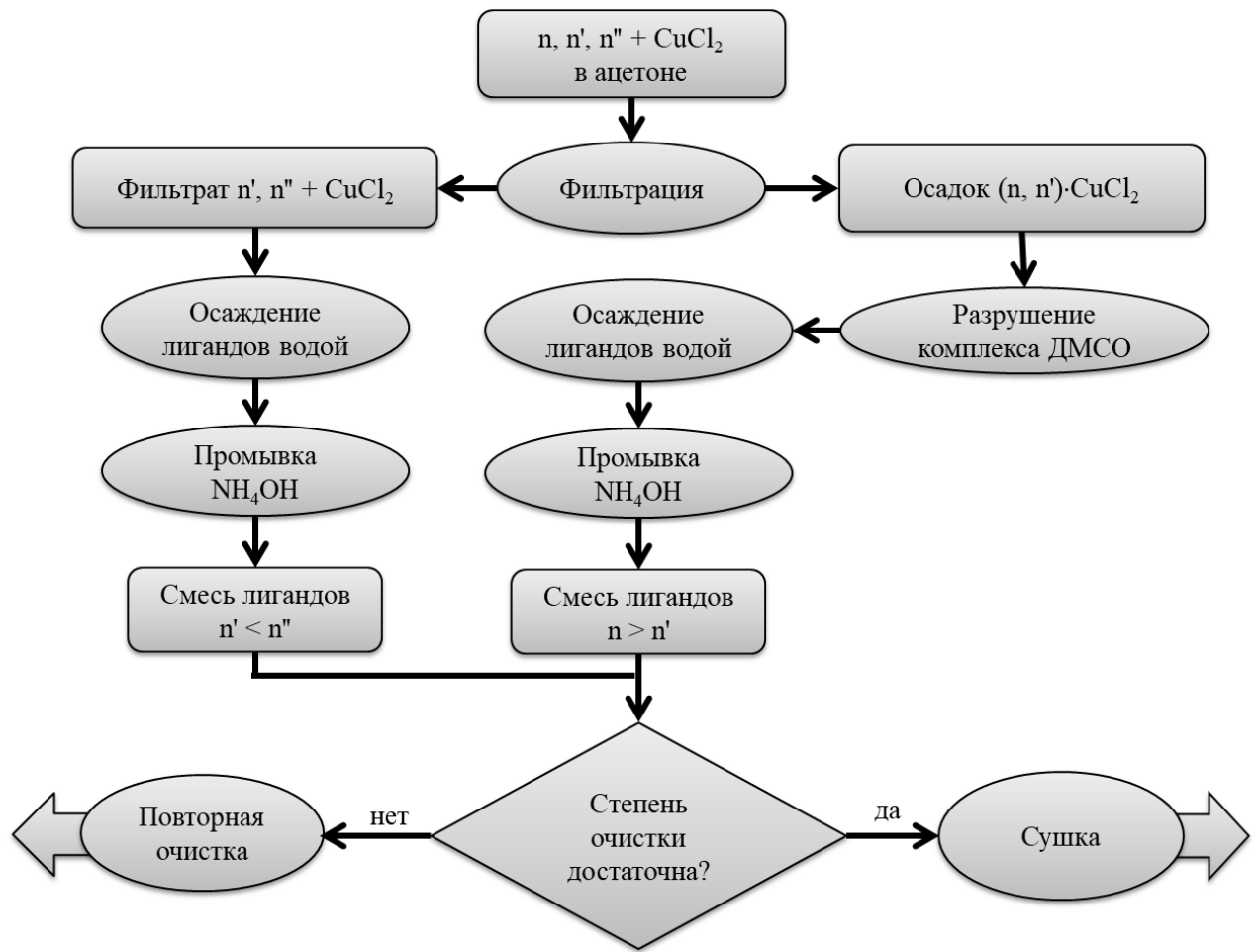


Схема 18 – Выделение индивидуальных изомеров методом комплексообразования

Комплексообразование является конкурентным процессом, при котором наиболее предпочтительно образование координационных соединений с бензотриазол-1-ил-фрагментами [54]. Изомеры **n** легко образуют соединения с CuCl_2 , несимметричные **n'** способны к комплексообразованию в меньшей степени, **n''** не образуют координационные соединения в испытанных условиях вовсе (рисунок 4). Данные координационные соединения могут быть полимерами, однако их структура не была установлена ввиду отсутствия возможности выделить монокристаллы, пригодные для РСА. Комплексы легко разрушаются добавлением более сильного лиганда (например, ДМСО), остатки CuCl_2 удаляются водным NH_4OH в виде окрашенного аммиаката меди. Метод пригоден для обогащения смеси продуктов для дальнейшего разделения. Более того, путем повторения цикла разделения возможно выделение каждого изомера в индивидуальном виде, при этом после оптимизации метода для **n**-изомеров чистота после первого цикла составляет 95-100 %. Содержание изомеров оценивалось с помощью метода ГХ-МС. Общий выход продукта за цикл составляет около 90 %.

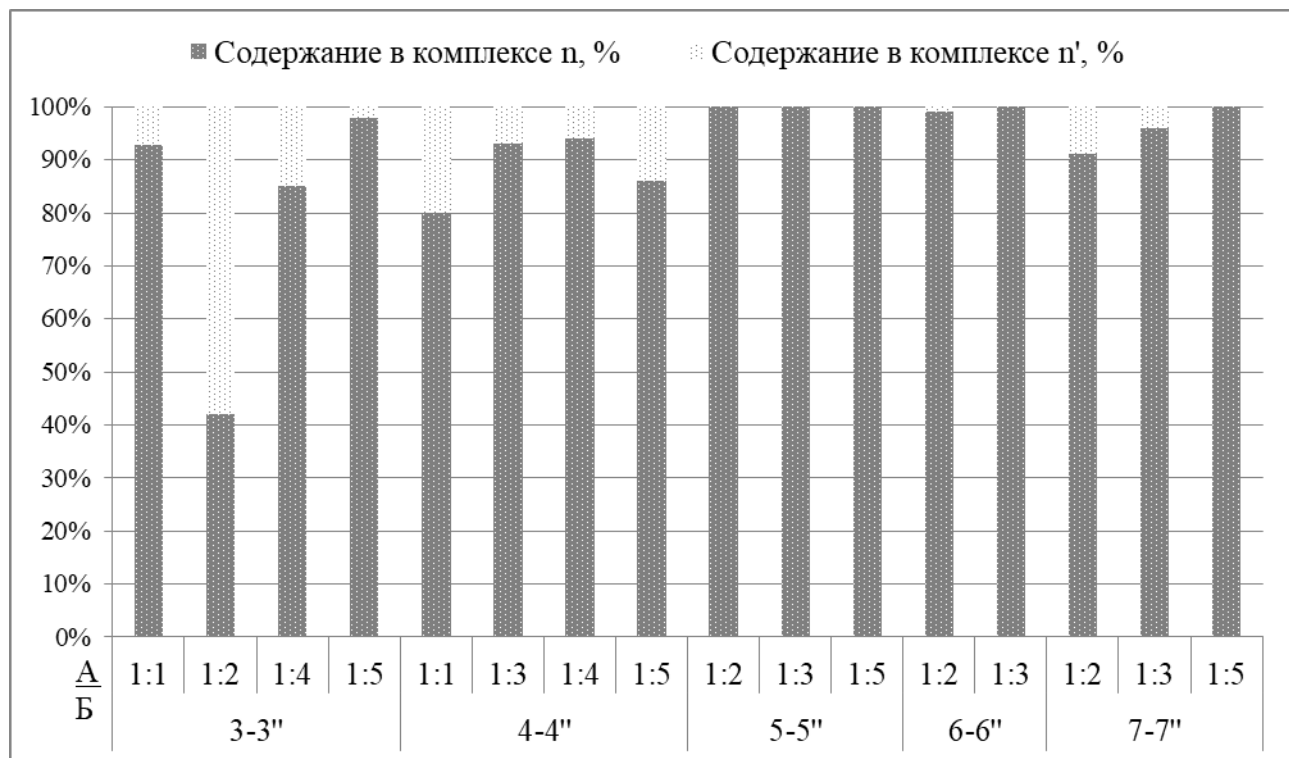


Рисунок 4 – Состав комплексных соединений $n \cdot \text{CuCl}_2$ при однократном осаждении. Строка "А" – соотношение металл:лиганд, строка "Б" – исходная смесь изомеров

В общем случае с увеличением в растворе концентрации ионов меди(II) селективность процесса уменьшается. Важным условием для воспроизводимого комплексообразования является активное перемешивание раствора. При осаждении лигандов с линкером длиной 5 и 6 метиленовых линкеров удается выделить чистый n изомер за один цикл.

2.3 Синтез бис(азолил)адамантанов

Алкилирование 1,2,4-триазола 1,3-дибромадамантаном в суперосновной среде КОН/ДМСО не приводит к образованию дизамещенных азолиладамантанов даже при повышении температуры. Верхний предел температурного диапазона ограничен 140-150 °С, при которых начинается катализируемое основанием разложение ДМСО. Успешный синтез проведен при высокой температуре методом сплавления. С помощью оптимизации условий реакции по температуре (120, 180 и 230 °С), влиянию неорганического (КОН) и органического (триэтиламин) основания выявлены оптимальные среди апробированных условия получения 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантана (схема 19).

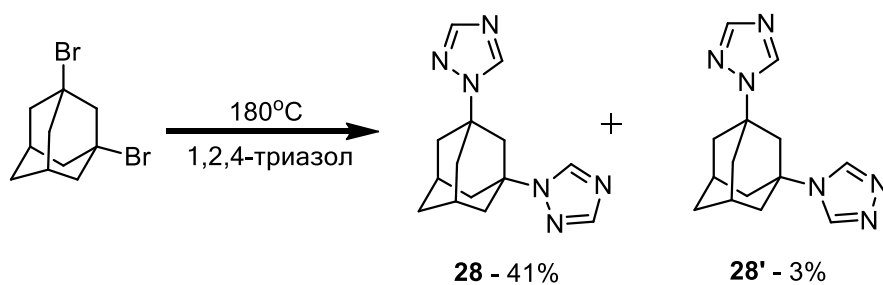


Схема 19 – Синтез 1,3-бис(1,2,4-триазолил)адамантанов методом сплавления

При температуре 120 °С образования целевого продукта не зафиксировано, при 230 °С образуются большие количества примесей, в том числе неустановленной структуры. В случае использования оснований в реакционной смеси обнаружено повышенное количество гидроксипроизводных адамантана и моноазилиладамантана. "Холостые" реакции в отсутствие азота показали, что 1,3-дибромадамантан при высоких температурах частично разлагается с образованием побочных продуктов, особенно в присутствии оснований (схема 20). Состав реакционной смеси предположен по данным ГХ/МС. Снизить содержание гидроксипроизводных адамантана возможно при использовании обезвоженных реагентов и сред.

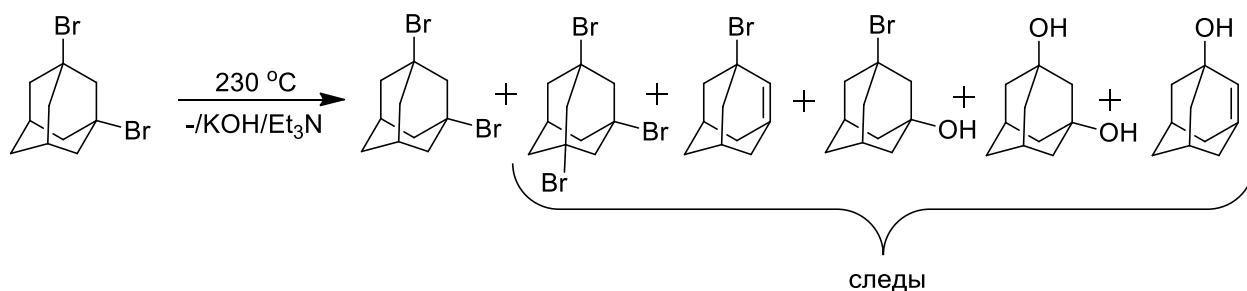


Схема 20 – Разложение 1,3-дибромадамантана при высоких температурах

Для визуализации фракций **28** и **28'** в процессе колоночной хроматографии показала высокую эффективность обработка пластинок ТСХ раствором CuCl_2 в ацетоне с образованием окрашенных комплексов.

Сигналы ЯМР ^1H и ^{13}C интерпретированы исходя из теории электронных эффектов заместителей и квантово-химических расчетов химических сдвигов с помощью программного обеспечения Gaussian. Сила экранирования атомов в 1,3-бис(1,2,4-триазолил)адамантанах зависит от воздействия электронодонорного эффекта адамантана и акцепторного – гетероцикла. Проведенные квантово-химические расчеты позволили с высокой вероятностью интерпретировать химические сдвиги для атомов углерода и частично – водорода. Сигналы атомов Н4, Н8, Н9, Н10 для симметричного изомера **28** на экспериментальном спектре представлены мультиплетом, что обусловлено спин-спиновыми взаимодействиями в адамантане (Рисунок 5). В случае с несимметричным соединением **28'** мультиплет изменяет форму и уширяется, что также усложняет соотнесение атомов и сигналов. В симметричном 1,3-

бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантане **28** наблюдается наложение сигналов протонов H2, H5 и H7, усложняющее интерпретацию. Сигнал с высокой интенсивностью на спектре ЯМР соединения **28** в районе 2,14 м.д. является примесью неустановленной природы, что выявлено при соотнесении полученных данных с литературными [113].

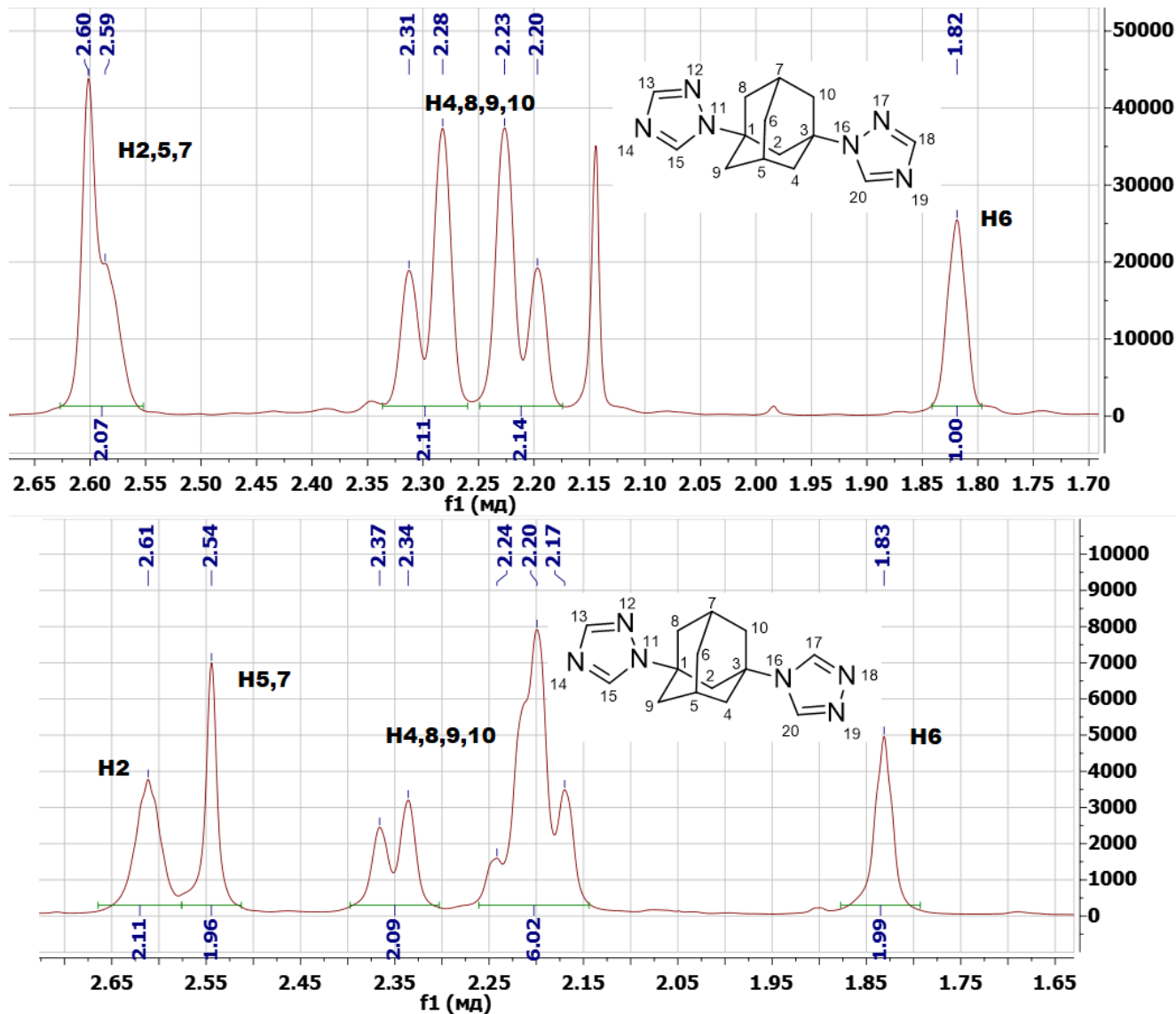
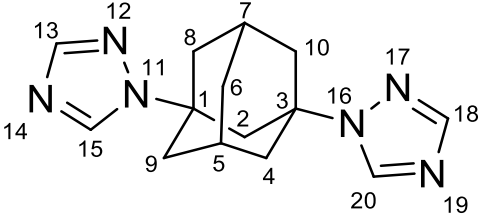
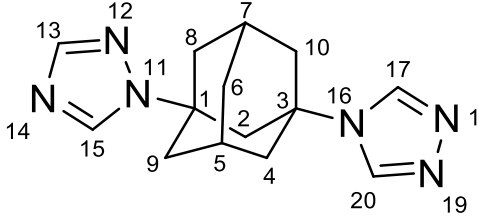


Рисунок 5 – Сигналы атомов водорода адамантана в соединениях **28** и **28'**, полученные методом ¹H ЯМР

Соотнесение расчетных химических сдвигов изомеров 1,3-бис(1,2,4-триазилил)адамантанов с экспериментальными приведено в таблице 10. Точность квантово-химических расчетов является удовлетворительной.

Таблица 10 – Интерпретация сигналов ЯМР ^1H и ^{13}C 1,3-бис(1,2,4-триазолил)адамантанов

№ атома				
	$\delta_{\text{расч.}}$, М.Д.	$\delta_{\text{эсп.}}$, М.Д.	$\delta_{\text{расч.}}$, М.Д.	$\delta_{\text{эсп.}}$, М.Д.
H2	2,52	2,59-2,60	2,31	2,61
H4, H10	2,07	м 2,20-2,31	2,05	м 2,17-2,37
H5, H7	2,17	2,59-2,60	2,22	2,54
H6	1,69	1,82	1,69	1,83
H8, H9	2,07	м 2,20-2,31	2,07	м 2,17-2,37
H13	7,74	7,95	7,72	8,20
H15	7,78	8,23	7,70	7,95
H18	7,74	7,95	-	-
H17	-	-	7,95	8,39
H20	7,78	8,23	7,95	8,39
C1	62,7	59,58	62,5	59,3
C2	42,3	47,18	44,0	48,24
C3	62,7	59,58	59,6	56,87
C4, C10	39,1	41,20	39,2	40,87
C5, C7	37,7	29,69	32,6	34,29
C6	32,7	34,55	32,4	29,67
C8, C9	39,1	41,20	39,7	42,29
C13	151,2	151,43	151,4	151,74
C15	139,2	139,49	139,0	139,59
C17	-	-	139,0	139,69
C18	151,2	151,43	-	-
C20	139,2	139,49	139,0	139,69

Метод ГХ/МС для 1,3-бис(1,2,4-триазолил)адамантанов позволяет различать изомеры по нескольким характеристическим сигналам и их относительной интенсивности. Так, 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантан **28** демонстрирует более интенсивный пик молекулярного иона m/z 270, самый интенсивный сигнал принадлежит неидентифицированному фрагменту с

m/z 109, а также присутствует ион с m/z 159 (рисунок 6). Несимметричный изомер **28'** не содержит в картине распада ионов с m/z 109 и 159.

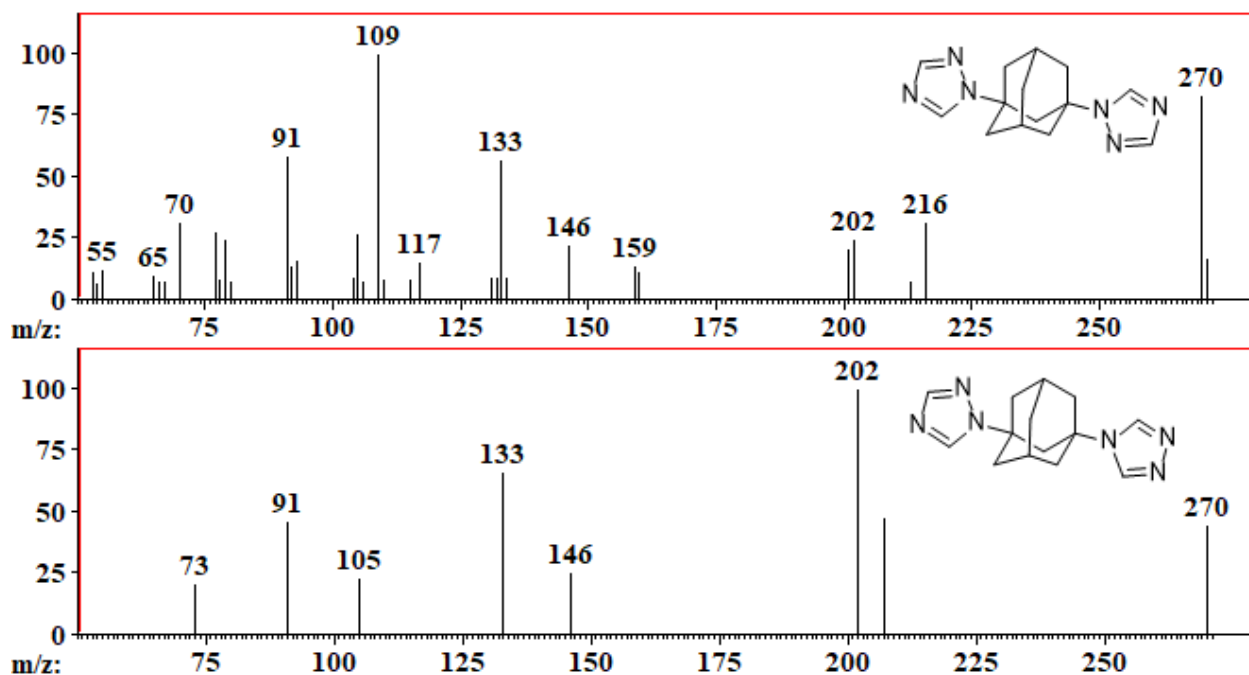


Рисунок 6 - Масс-спектры электронного удара 1,3-бис(1,2,4-триазилил)адамантанов

Несмотря на отсутствие ароматических структур, адамантил-катион является устойчивым за счет геометрически обусловленной делокализацией заряда по углеводородному скелету. 1,2,4-Триазилил-ион также довольно устойчив за счет сопряжения и распределения заряда по кольцу. Это является причиной основного направления фрагментации для обоих изомеров **28** и **28'**, начиная с молекулярного иона (m/z 270) через радикал-катион монотриазилиладамантана (m/z 202) и до незамещенного ненасыщенного адамантил-катиона (m/z 133) (схема 21). Для 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантана характерно образование неидентифицированных фрагментов m/z 216, 159, 109, для обоих соединений – m/z 146. Вероятно, эти осколочные ионы являются продуктами внутримолекулярной перестройки, вызванной частичным распадом азольного цикла и/или адамантанового скелета. Дальнейшая фрагментация углеводородного каркаса происходит по обычному для производных адамантана пути [154] и поэтому здесь не приводится.

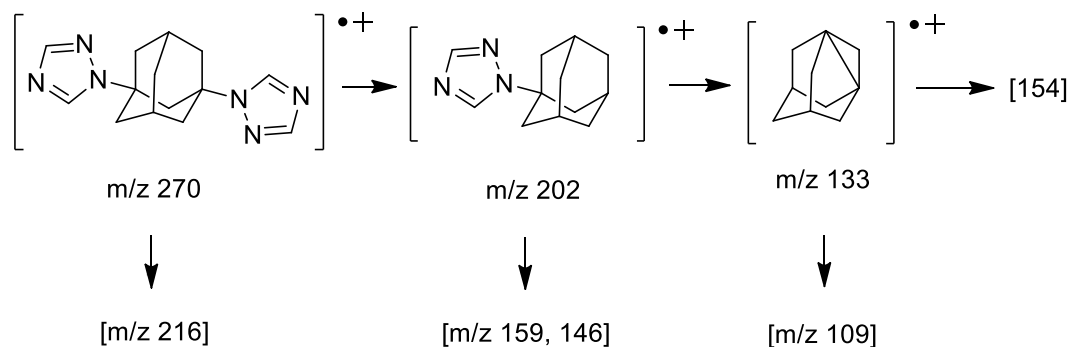


Схема 21 - Предполагаемая фрагментация 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантана

Спектр поглощения в ИК-области симметричного изомера **28** отличается от спектра **28'** смещением ряда характеристических полос в коротковолновую область, что может свидетельствовать о большей жесткости молекулы **28** (рисунок 7). Наибольший сдвиг полос наблюдается для валентных колебаний С-Н триазольных групп (3131 против 3098 см⁻¹ для **28** и **28'** соответственно) и С-Н адамантана (2913, 2859 против 2938, 2867 см⁻¹). Полосы деформационных колебаний групп С-Н адамантана близки и составляют 1278 и 1276 см⁻¹. Валентные колебания N1-триазольных групп практически идентичны и составляют 1500, 1278 и 1499, 1276 см⁻¹. Валентное колебание N4-триазольной группы соединения **28'** наблюдается на 1197 см⁻¹. Полоса деформационных колебаний адамантанового каркаса **28** слегка смещена в коротковолновую зону (734 против 724 см⁻¹). Обратная зависимость наблюдается только в сигнале деформационных колебаний группы С-Н триазольных колец – 838 и 852 см⁻¹.

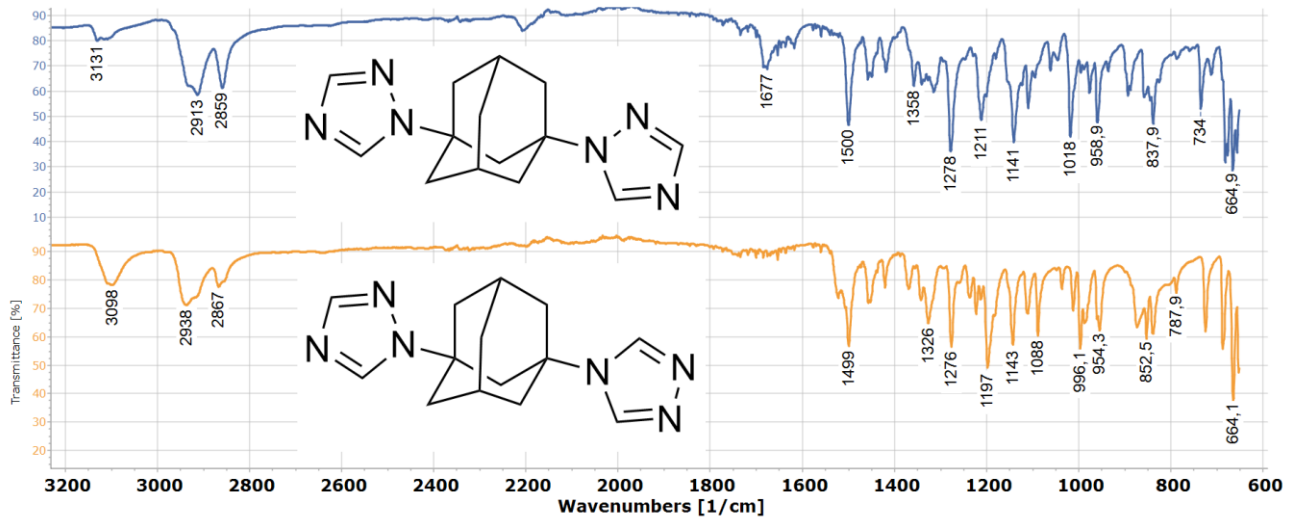


Рисунок 7 – Инфракрасные спектры 1,3-бис(1,2,4-триазолил)адамантанов

Синтез 1,3-бис(бензотриазолил)адамантанов **29-29''** успешно проведен в присутствии триэтиламина при 180 °С (схема 22). При 120 °С, а также в отсутствие основания при 180 и 230 °С целевые продукты не зафиксированы. При синтезе с КОН при 180 и 230 °С, с триэтиламином при 230 °С в реакционной смеси присутствуют значительные количества 1-гидрокси-3-бензотриазолиладамантанов и других побочных продуктов.

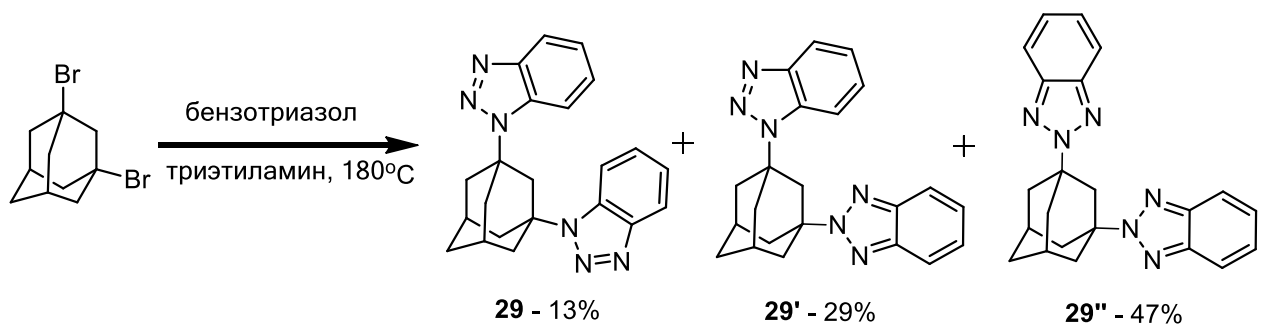


Схема 22 – Синтез 1,3-бис(бензотриазолил)адамантанов методом сплавления

Сигналы ЯМР H^1 и C^{13} для несимметричного соединения интерпретированы (Рисунок 8) исходя из теории электронных эффектов заместителей, данных корреляционной спектроскопии (COSY и HSQC), рассмотренных ранее спектров ЯМР 1,3-бис(1,2,4-триазолил)адамантанов и литературных данных [45].

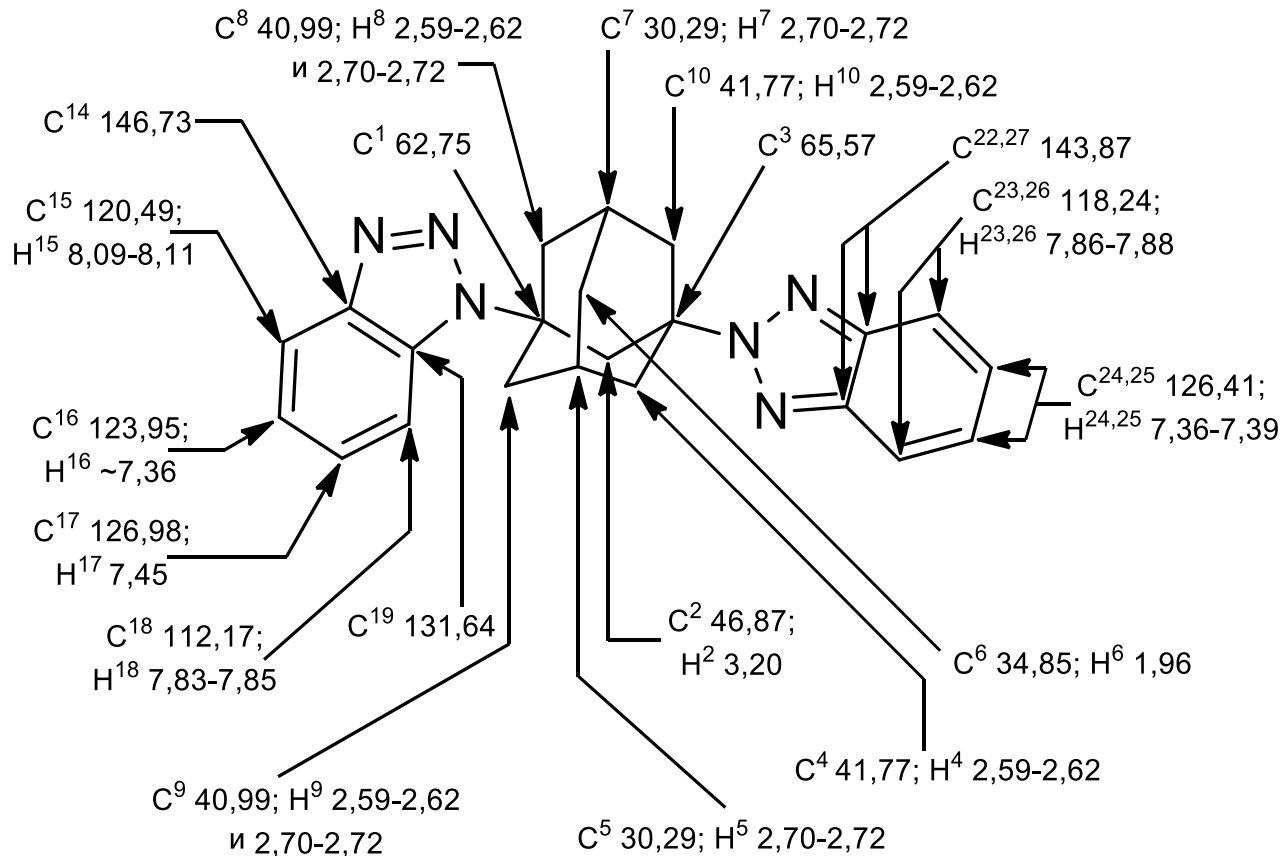


Рисунок 8 - Интерпретация сигналов ЯМР H^1 и C^{13} 1-(бензотриазол-1-ил)-3-(бензотриазол-2-ил)адамантана

Сигналы протонов N2-бензотриазольного кольца, а именно квартеты $H^{24,25}$ (7,36-7,39 мд) и $H^{23,26}$ (7,86-7,88 мд) находятся в зоне более сильных полей по сравнению с незамещенным бензотриазолом за счет экранирования электронодонорным адамантаном. Протоны N1-бензотриазольного кольца являются магнитно неэквивалентными, зарегистрировано четыре сигнала: дублет H^{15} (8,09-8,11 мд) находится в зоне более слабых полей по сравнению с H^{18} (7,83-7,85 мд), так как электронодонорный эффект ослабляется атомами азота N11,12,13 и слабо влияет на экранирование H^{15} (Рисунок 9). По той же причине отмечена разница в химическом сдвиге сигнала-триплета от H^{17} (7,45 мд) и H^{16} (\approx 7,36 мд – сигнал перекрывается).

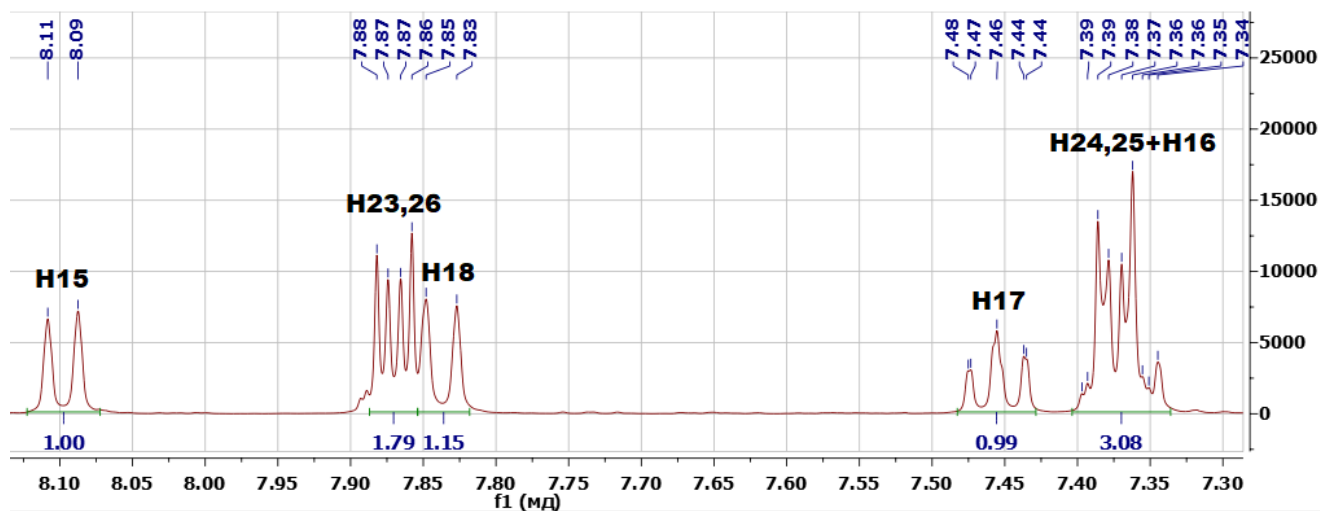


Рисунок 9 – Сигналы атомов водорода бензотриазольных заместителей в соединении **29'**, полученные методом H^1 ЯМР

Сигналы атомов водорода углеводородного каркаса адамантана H4,5,7,8,9,10 разрешены слабо, образуя две группы сигналов с близкими значениями химических сдвигов (2,59-2,62 и 2,70-2,72 мд) (Рисунок 10). Их интерпретация по группам осуществлена с помощью данных корреляционной спектроскопии (приведены далее). Явными являются синглеты наиболее экранированных H6 (1,96 мд) и наименее экранированных из-за электроноакцепторных эффектов азолов H2 (3,20 мд).

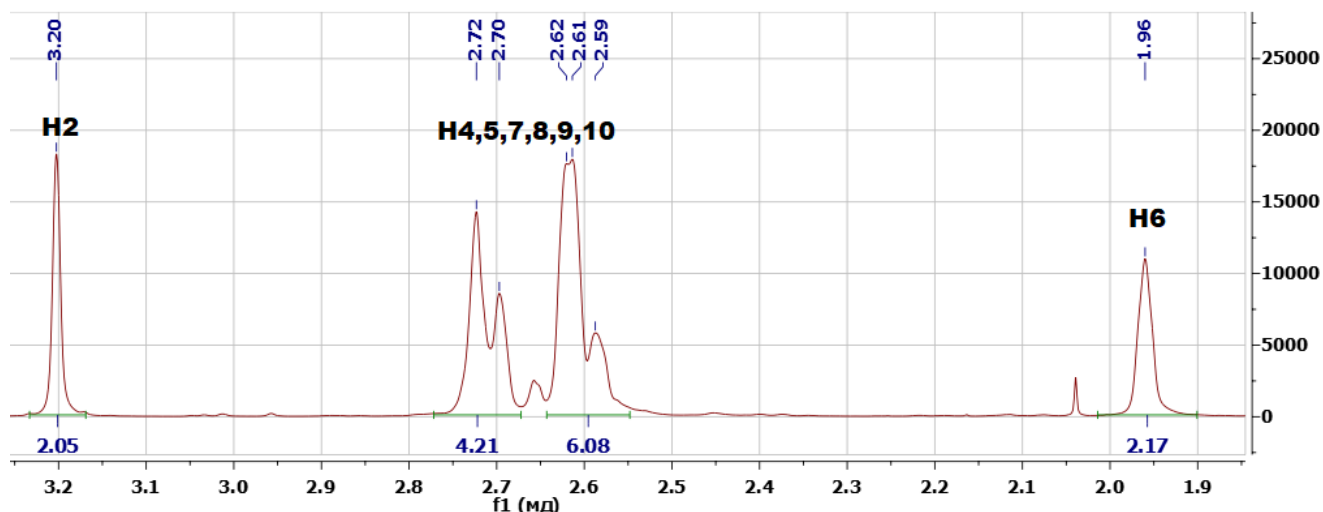


Рисунок 10 – Сигналы атомов водорода адамантана в соединении **29'**, полученные методом H^1 ЯМР

Сигналы атомов углерода **29'** предсказуемо образуют две группы сигналов: в зоне сильных полей - адамантана, в зоне слабых - бензотриазолов (112,17-146,73 мд). Отрицательный индукционный эффект азолов распространяется на углеводородный линкер на длину в две связи, чем обусловлено различное экранирование атомов углерода C8,9 (40,99 мд) и C4,10 (41,77 мд). Достоверно установить дистанцию электронных эффектов заместителей в три связи, как в случае 1,3-бис(бензотриазолил)пропанов, с помощью использованных методов не

представляется возможным ввиду симметричного к азолам расположения характеристических атомов C5,7. Атомы углерода, связанные непосредственно с бензотриазольными циклами, ожидаемо являются наиболее дезэкранированными, причем N2-азол оказывает более сильный эффект, чем несимметрично связанный N1 (C3 - 65,57 мд и C1 - 62,75 мд соответственно). Для сигналов углерода бензотриазольных заместителей характерна следующая закономерность: угловые атомы наибольшим образом дезэкранированы из-за отсутствия связанных атомов водорода и наличия отрицательного индукционного эффекта атомов азота (C14,19,22,27); следующая группа атомов (C15,18,23,26) экранирована гораздо лучше, так как индукционный эффект гетероатомов на расстоянии двух связей значительно ослабевает и преобладающим является электронодонорный эффект углеводородного каркаса; дальние атомы (C16,17,24,25) подвержены наименьшему влиянию электронных эффектов и их химические сдвиги занимают промежуточное положение.

Данные корреляционной спектроскопии (Рисунки 11 и 12) хорошо согласуются с данными, полученными методом одномерного ядерного магнитного резонанса, и позволяют с большей уверенностью интерпретировать сигналы, особенно плохо разрешенные (H4,5,7,8,9,10). При помощи метода COSY показано слабое взаимодействие наиболее дезэкранированных атомов водорода (H2) с атомами водорода в метиленовых группах адамантана. Предположительно, оно обусловлено частичным пространственным перекрытием орбиталей атомов H2 с H4,8,9,10, вызванным небольшими размерами молекулы и разнонаправленным акцепторным эффектом заместителей-азолов. Метод HSQC продемонстрировал химическую неэквивалентность атомов водорода H8 и H9 (2,59-2,62 и 2,70-2,72 мд) при эквивалентных атомах C8,9 (40,99 мд). Вероятно, этот эффект обусловлен стереохимической близостью несимметричного заместителя – N1-бензотриазола.

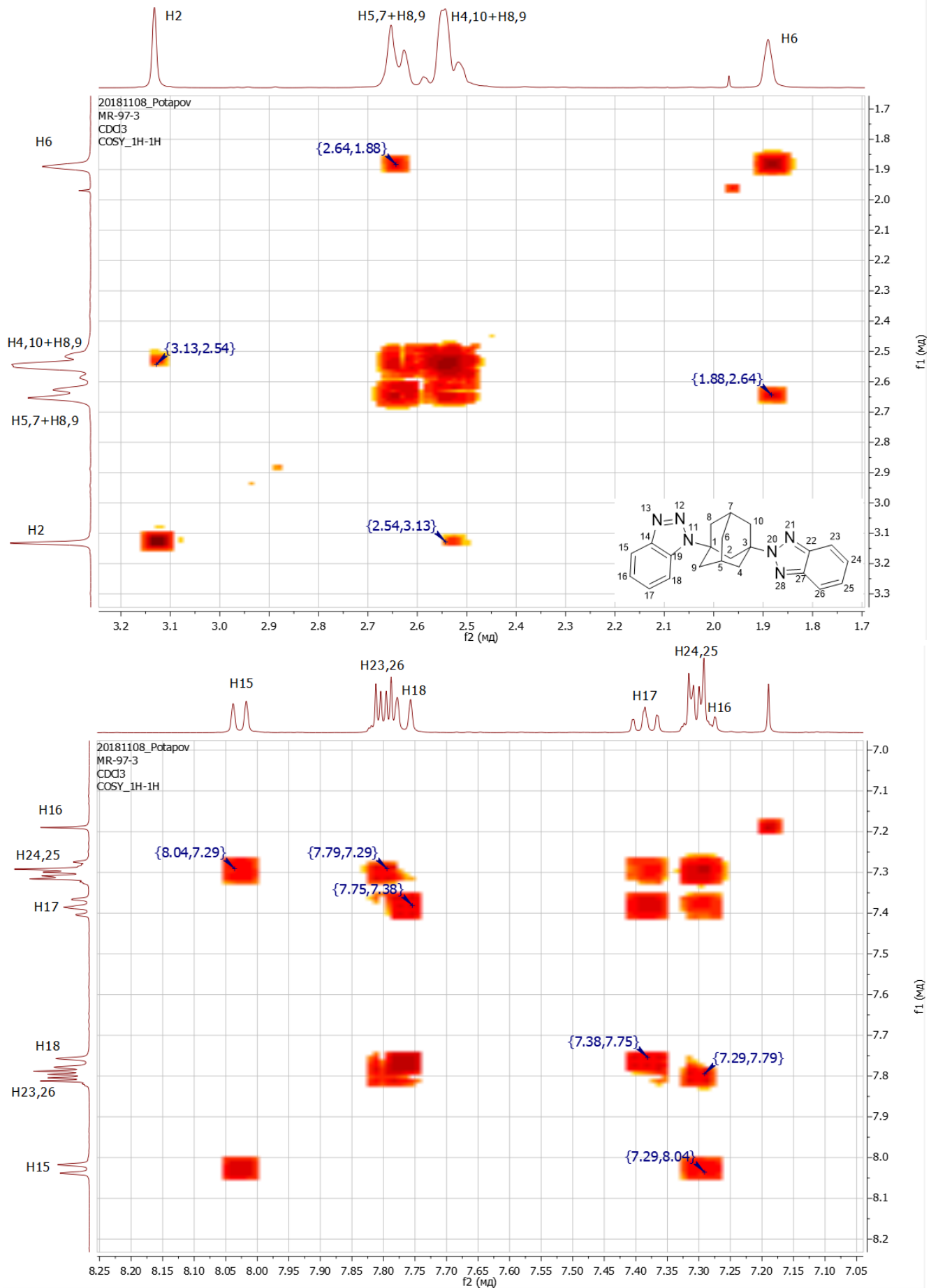


Рисунок 11 – Информативные области спектра COSY соединения 29'

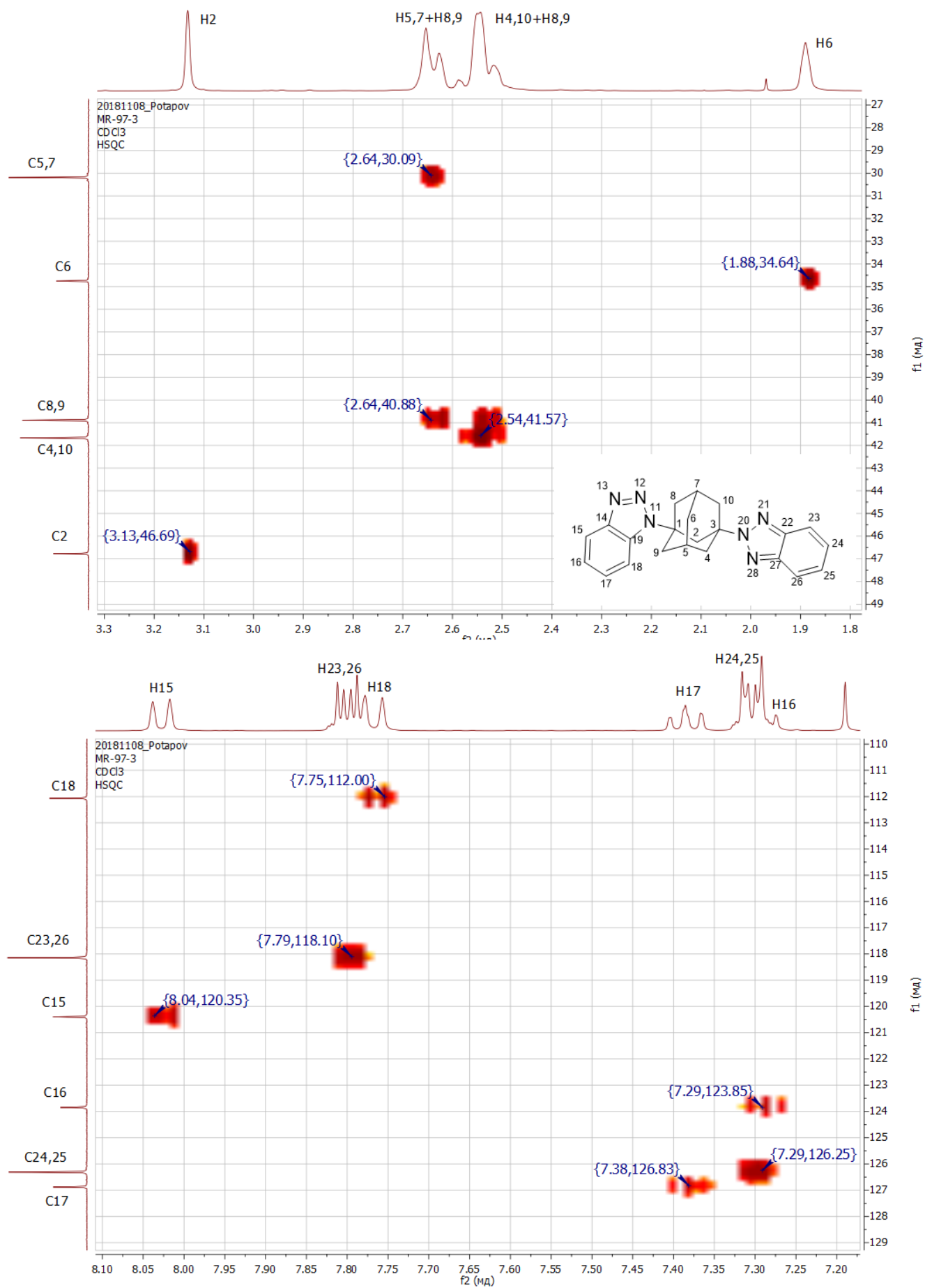


Рисунок 12 – Информативные области спектра HSQC соединения 29'

Масс-спектроскопия 1,3-бис(бензотриазолил)адамантанов хорошо согласуется и повторяет рассмотренные ранее закономерности распада 1,3-бис(1,2,4-триазолил)адамантанов и бис(бензотриазолил)алканов. Все три изомера способны к образованию устойчивого молекулярного иона (m/z 370), а затем происходит отщепление молекулы азота (m/z 341) и бензотриазольного фрагмента (m/z 252). Одновременно с фрагментацией второго бензотриазола вероятно элиминирование адамантил-катиона (m/z 222 $[C_{16}H_{16}N]^+$).

Полосы в ИК-спектрах несимметричного **29'**, интерпретированы на основании квантово-химических расчетов в программном обеспечении Gaussian и литературных данных [152]. В общем случае, колебания N1-азола локализуются в области с немного большей частотой, чем N2-азола. Сигналы валентных колебаний С-Н бензотриазольных циклов расположены в зоне 3057 см^{-1} , адамантанового каркаса – 2931 и 2857 см^{-1} . Слабовыраженная полоса 1559 см^{-1} относится к скелетным колебаниям С-С бензотриазолов. Широкая полоса 1452 см^{-1} соответствует ножничным деформационным колебаниям С-Н азолов и углеводородного ядра, полосы 1354 и 1314 см^{-1} – веерным колебаниям С-Н адамантана, 1266 и 1166 см^{-1} – крутильным колебаниям С-Н адамантана, 1096 см^{-1} – маятниковым колебаниям С-Н адамантана и бензотриазола. Наиболее интенсивная сложная полоса 743 см^{-1} обусловлена дышащими колебаниями адамантанового каркаса, а также внеплоскостными колебаниями азольных циклов.

Получение 1,3-бис(имидазолил)адамантанов **76** проводилось в условиях, аналогичных синтезу производных бензотриазола (соединения **29-29''**), а именно без основания или в присутствии неорганического (K_2CO_3) или органического (триэтиламин) основания при каждой из температур – 120 , 180 и $230\text{ }^\circ\text{C}$. Скрининг продуктов реакции проводили по данным ГХ/МС.

Как и в случае с другими азолами, при $120\text{ }^\circ\text{C}$ реакция не идет. В отсутствие основания следы продукта зафиксированы только при $230\text{ }^\circ\text{C}$. В реакционной массе с карбонатом калия при 180 и $230\text{ }^\circ\text{C}$ обнаруживается значительное количество побочных продуктов – 1-гидрокси-3-(имидазолил)адамантанов, следы целевого продукта зафиксированы только при $230\text{ }^\circ\text{C}$. Наиболее эффективным из испытанных условий является способ получения лигандов при $180\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии триэтиламина, а в аналогичных условиях при высокой температуре наряду с ожидаемыми продуктами неожиданно были получены этилпроизводные 1,3-бис(имидазолил)адамантанов **77** и **78** (схема 23). Ввиду низких выходов и присутствия в смеси дополнительных продуктов-этилпроизводных соединения в индивидуальном виде не выделялись.

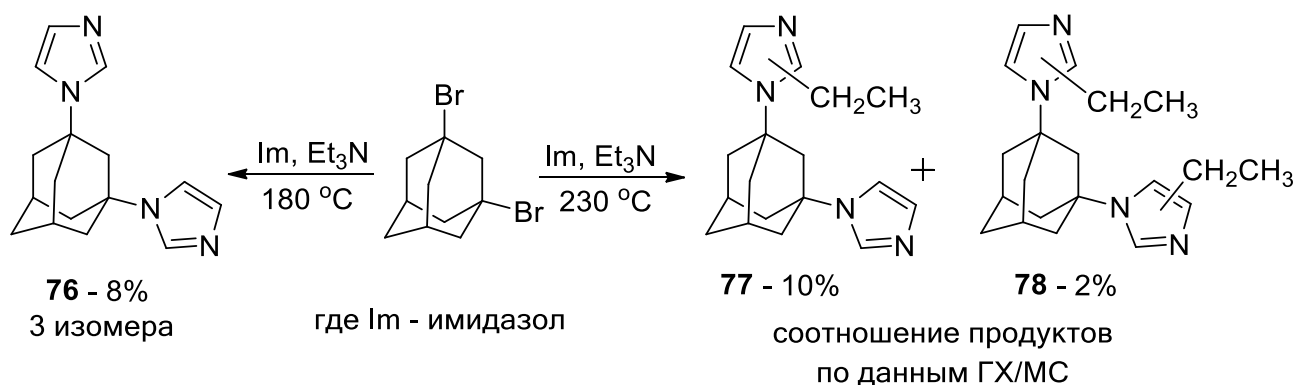


Схема 23 – Синтез 1,3-бис(имидазолил)адамантанов

Времена удерживания в методе ГХ/МС 1,3-бис(имидазол-1-ил)адамантанов и их этилпроизводных близки, сигналы при анализе смеси перекрываются. Высокая летучесть этилпроизводных **77** и **78** является аргументом против того, что синтезированные вещества являются солями имидазолия. Все полученные соединения характеризуются выраженным сигналом молекулярного иона. Картина распада изомеров **76** практически идентична и не позволяет отличить один от другого (Рисунок 13). Моно- и диэтилпроизводные **77** и **78** явно отличаются по сигналу молекулярного иона.

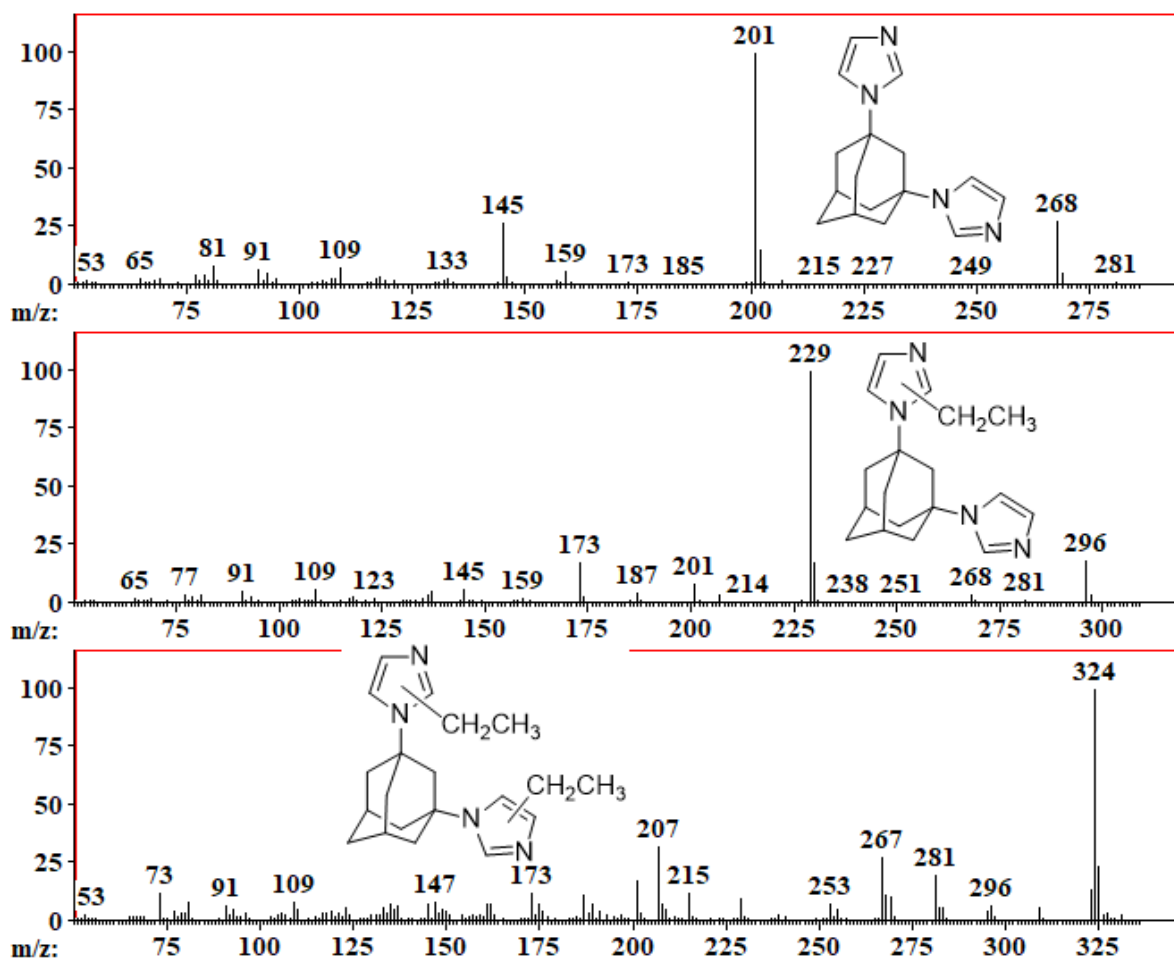


Рисунок 13 – Масс-спектры электронного удара 1,3-бис(имидазолил)адамантанов и их этилпроизводных

Анализ 1,3-бис(имидазолил)адамантанов и их алкильных производных с помощью ГХ/МС является информативным для установления брутто-формулы без учета изомерии. Так, характеристическими для 1,3-бис(имидазолил)адамантана, моноэтил- и диэтилзамещенных соединений являются сигналы молекулярных ионов с m/z 268, 296 и 324 соответственно. Распад молекулы на примере соединения **78** происходит с последовательным отщеплением этильных и /или этилимидазольных фрагментов с возможным элиминированием адамантильного каркаса (m/z 201, 229), далее молекула распадается на фрагменты неустановленной структуры с m/z 173 и 145 (Схема 24). Примечательным является практически полное отсутствие сигналов ионов с m/z 133-135, характеризующих фрагмент адамантана. В совокупности с неустановленными структурами с m/z 173 и 145 это может свидетельствовать в пользу какого-либо иного альтернативного пути распада молекулы.

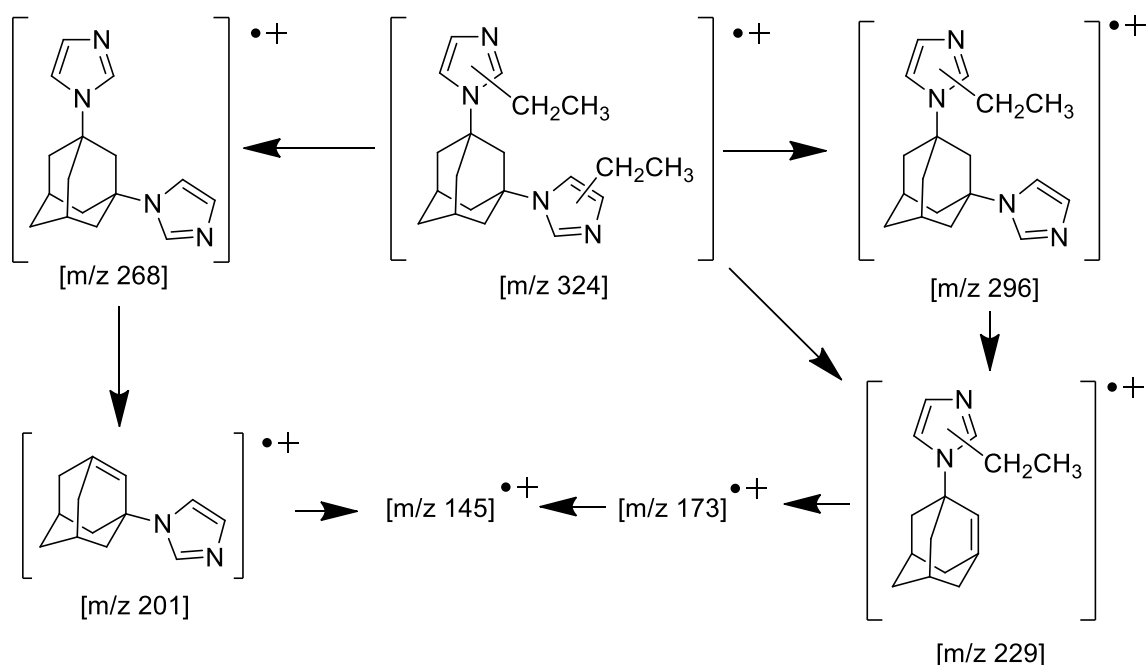
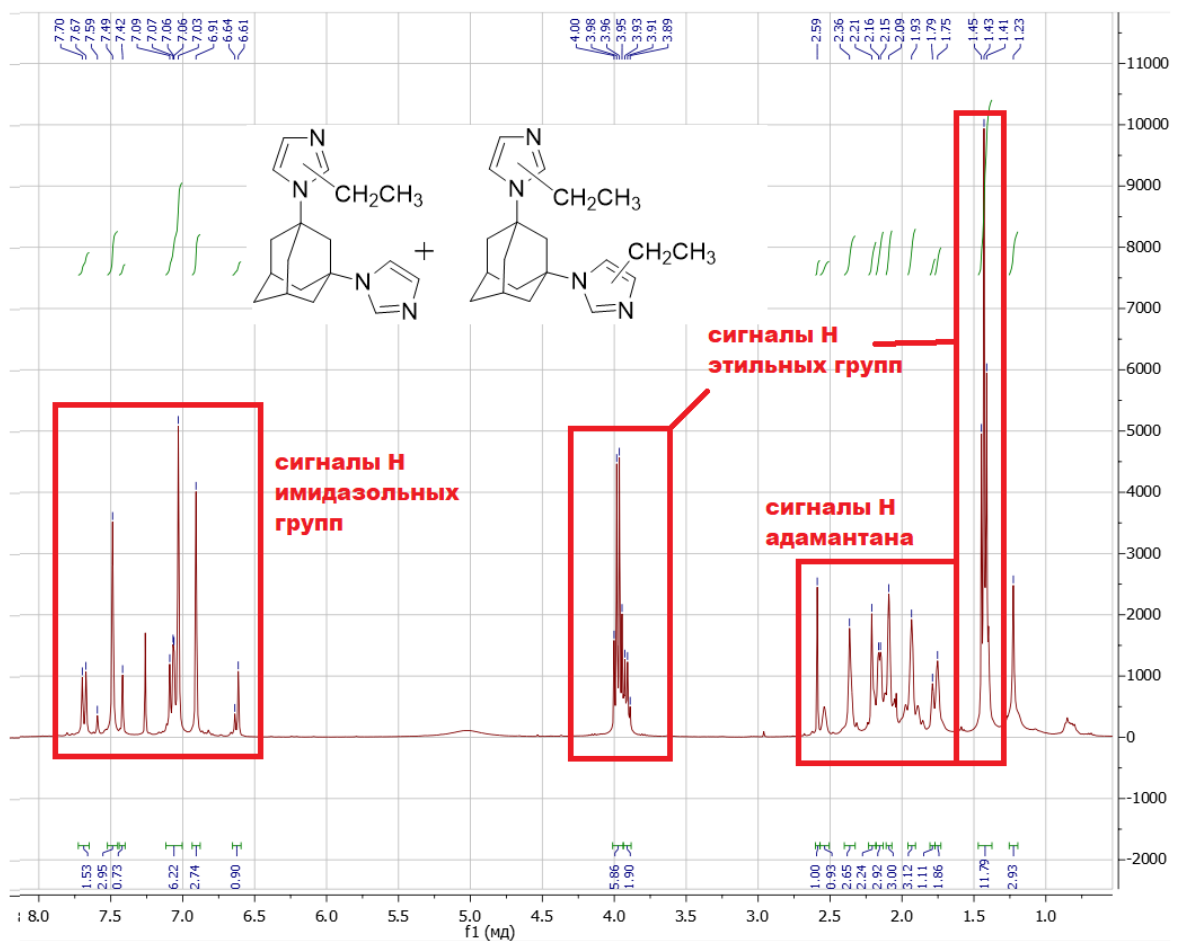
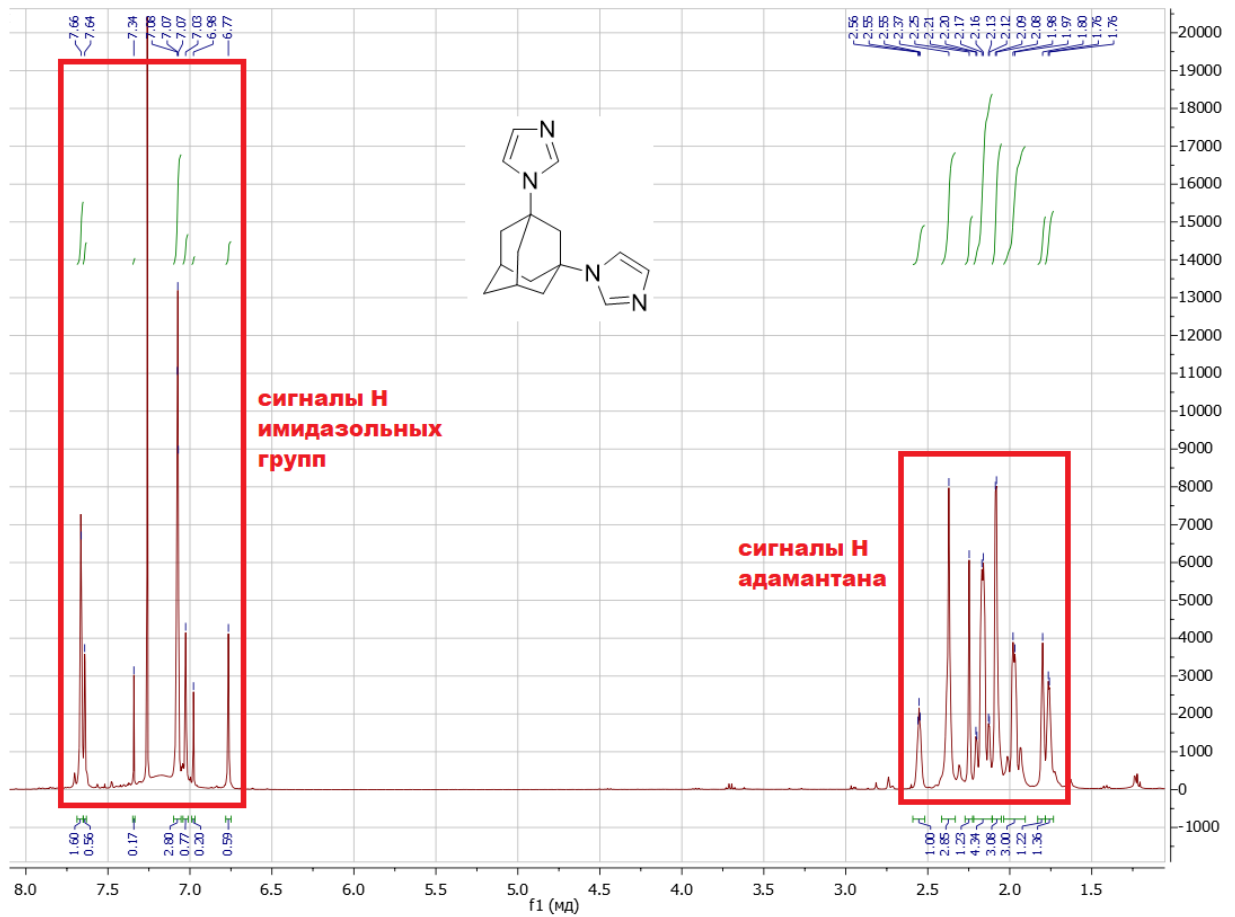


Схема 24 – Предполагаемая фрагментация 1,3-бис(имидазолил)адамантанов и их этилпроизводных

Методом ^1H ЯМР подтверждены предположения о строении полученных соединений (Рисунок 14). Как и для аналогичных 1,3-бис(азолил)адамантанов, спектр 1,3-бис(имидазолил)адамантана содержит две группы сигналов: в зоне сильных полей (1,76-2,56 мд) находятся сигналы H адамантанового каркаса, в зоне слабых (6,77-7,66 мд) – имидазола. В спектрах этилпроизводных **77** и **78** дополнительно присутствуют сигналы алкильных заместителей (участки 1,41-1,45 и 3,89-4,0 мд). Дезэкранирование водорода CH_2 -группы этильного заместителя свидетельствует о замещении по азольному циклу, поскольку в случае замещения по адамантановому каркасу обе группы сигналов алкильного заместителя наблюдались бы в зоне сильных полей. Ввиду стерических факторов вероятным является замещение в имидазольном цикле по 4 положению.

Рисунок 14 – Спектры ^1H ЯМР смесей изомеров 76 и (77+78)

2.4 Синтез азолиладамантан карбоновых кислот

Нами предложен простой метод синтеза 3-(1,2,4-триазол-1-ил)-1-адамантанкарбоновой кислоты **30** в расплавленной смеси 1,2,4-триазола и 3-бром-1-адамантанкарбоновой кислоты (схема 25). В сходных условиях также возможно получение и 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантанкарбоновой кислоты **31**, в том числе и в присутствии органического или неорганического основания. В отсутствие основания субстрат расходуется преимущественно в реакции элиминирования с образованием дегидроадамантан карбоновой кислоты. Использование в качестве основания гидроксида калия привело к получению, наряду с целевым продуктом, значительного количества двух неидентифицированных соединений. Оптимальным признан способ синтеза в присутствии триэтиламина. Мягкое органическое основание нейтрализует образующийся бромоводород и увеличивает реакционную способность пиразола.

В отличие от бис(азолил)алканов, (азолил)адамантан карбоновые кислоты не образуют изомеров, что упрощает их идентификацию и выделение. Синтез при более высоких температурах приводит к преобладанию реакции декарбоксилирования.

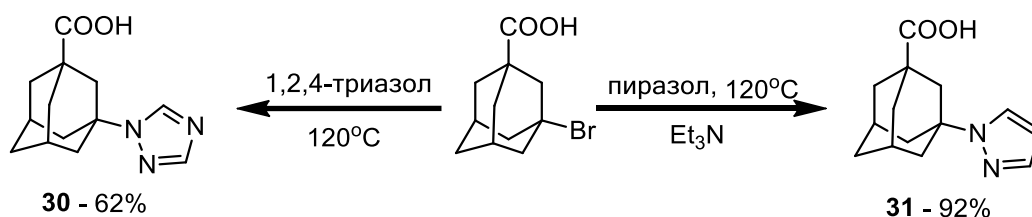


Схема 25 – Синтез 1,2,4-триазол-1-ил- и пиразол-1-иладамантан карбоновых кислот

Для проведения анализа соединения методом ГХ/МС органические кислоты подвергались дериватизации метанолом в присутствии SOCl_2 с образованием соответствующего метилового эфира (Схема 26).

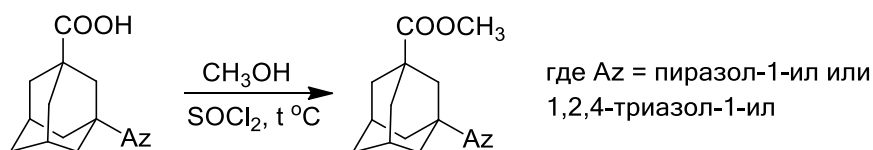


Схема 26 – Дериватизация азолиладамантан карбоновых кислот для анализа ГХ/МС

Метилвые эфиры (азолил)адамантан карбоновых кислот в масс-спектрах электронного удара демонстрируют наличие устойчивого, максимального по интенсивности молекулярного иона (Рисунок 15). Значительное различие во временах удерживания и отличие в молекулярной массе на единицу позволяет надежно различить соединения **30** и **31**.

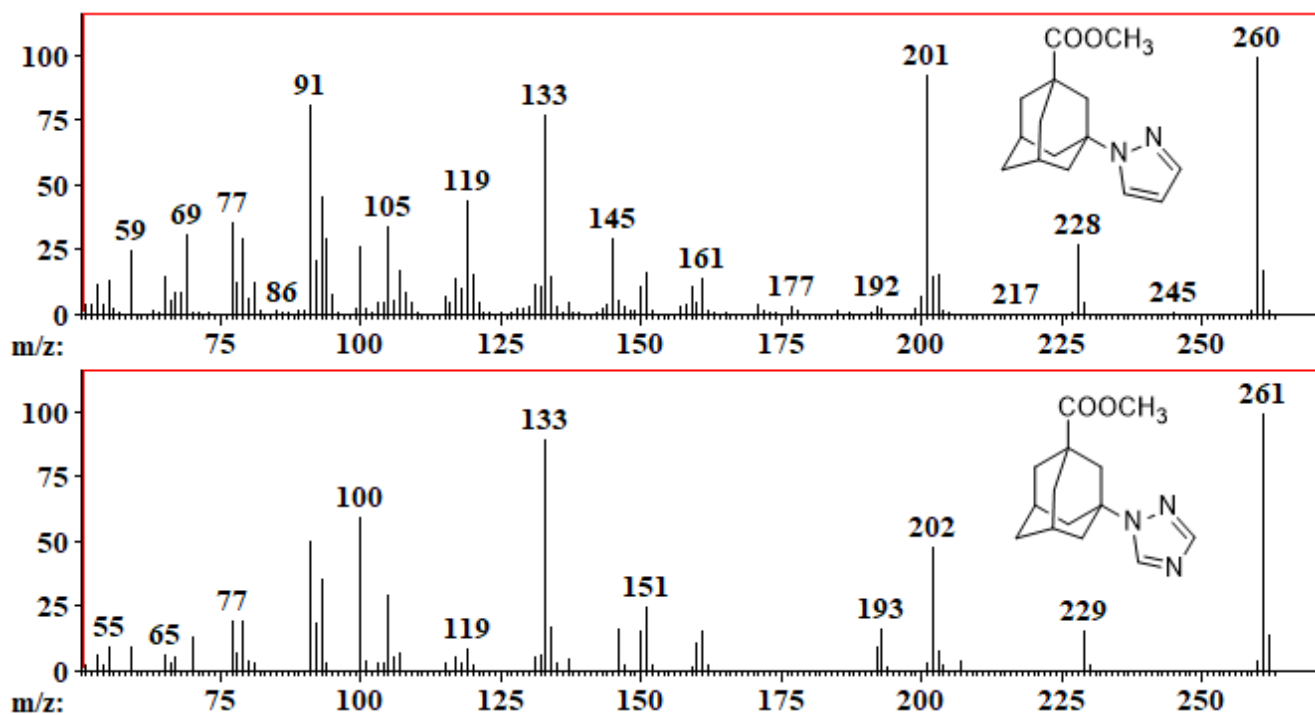
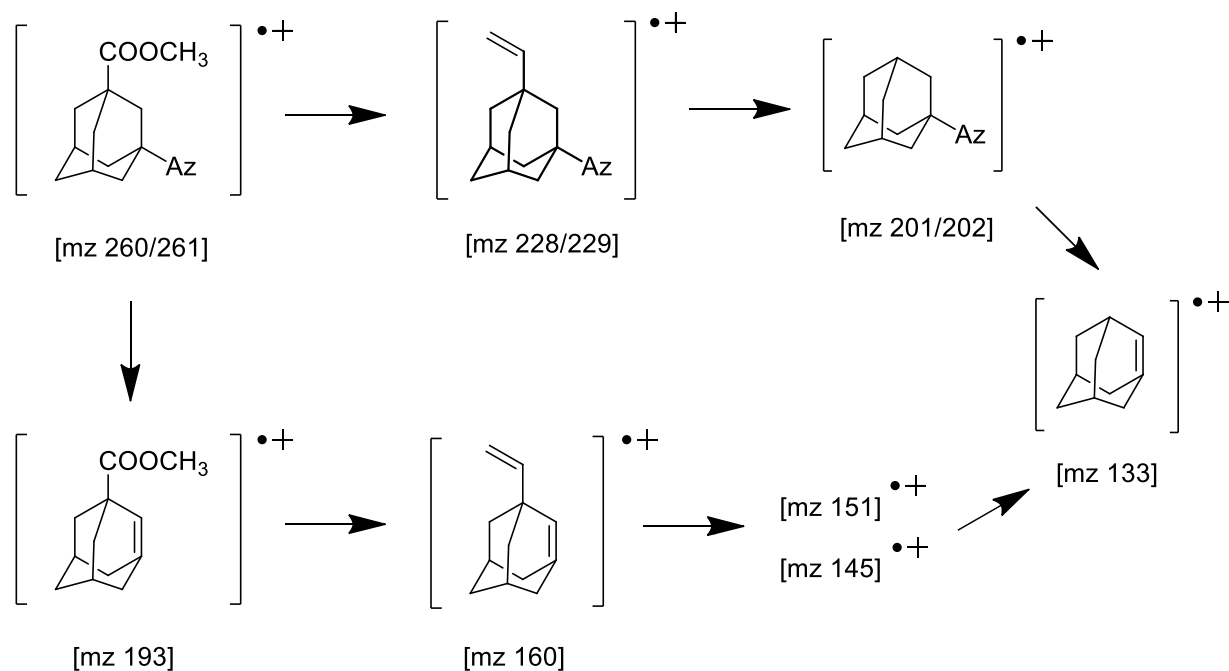


Рисунок 15 – Масс-спектры электронного удара метиловых эфиров **30** и **31**

Пиразолил- и триазолиладамантан карбоновые кислоты имеют схожую картину распада (Схема 27). Выделяются два основных пути фрагментации – путем расщепления сложноэфирной группы и отделения азольного фрагмента. Сложноэфирная группа в обоих случаях фрагментируется с образованием винил-производного (m/z 228/229, 160), а промежуточным продуктом расщепления, как и в других рассмотренных ранее лигандах, является адамантил-катион (m/z 133). Зафиксированы фрагменты, не поддающейся достаточно надежной интерпретации, которые могут быть продуктами частичного распада азольного кольца и/или перегруппировок (m/z 151, 145).



где Az = пиразол-1-ил **31** или 1,2,4-триазол-1-ил **30**
 [mz X/Y] = X - масса фрагмента **31**, Y - масса фрагмента **30**

Схема 27 – Предполагаемая фрагментация (азолил)адамантан карбоновых кислот **30** и **31**

Сигналы ЯМР ^1H соединений **30** и **31** приведены в таблице 11. Отмечен несколько более сильный дезэкранирующий эффект 1,2,4-триазольной группы по сравнению с пиразольной как по отношению к атомам водорода гетероцикла, так и к углеводородному каркасу.

Таблица 11 – Интерпретация некоторых сигналов ^1H ЯМР азолилаадамантан карбоновых кислот

Положение атома водорода	хим. сдвиг в 30 , мд	хим. сдвиг в 31 , мд
адамантан	1,80-2,81	1,75-2,37
3	8,92	7,60
4	-	6,27
5	8,03	7,54
COOH	11,0	9,75

Спектр ЯМР ^{13}C для 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантанкарбоновой кислоты (**31**) демонстрирует характерное расположение сигналов. Углерод карбоксильной группы дезэкранирован наибольшим образом и находится в зоне слабых полей (181.6 мд), атомы пиразольного цикла также в значительной степени дезэкранированы (138.6, 125.6, 104.9 мд), а адамантанового каркаса находятся в сильных полях (29.3-59.0 мд).

Спектры ИК соединений **30** и **31** демонстрируют характерные для карбоновых кислот полосы поглощения. Валентные колебания C=O соединения **31** с пиразольной группой проявляются в форме сильной полосы на 1701 см^{-1} , связи C-O – на 1269 см^{-1} . Полоса валентных колебаний O-H сильно уширена ($2200\text{-}3500\text{ см}^{-1}$) и перекрывается с сигналом валентных колебаний C-H адамантанового фрагмента ($2914, 2858\text{ см}^{-1}$). Валентные колебания C-H пиразола и самого цикла зафиксированы в зоне 3138 и $1506, 1451\text{ см}^{-1}$ соответственно. ИК спектр соединения **30** с 1,2,4-триазолом демонстрирует близкую картину. Валентные колебания цикла триазола наблюдаются в районе 1507 и 1455 см^{-1} , внеплоскостные деформационные C-H – на 1229 см^{-1} , симметричные плоскостные – на 1015 см^{-1} . Характеристические для COOH-группы полосы наблюдаются на 1684 см^{-1} (валентные C=O), 1130 см^{-1} (валентные C-O), $2600\text{-}2400\text{ см}^{-1}$ (валентные O-H). В обоих соединениях **30** и **31** полоса колебания O-H сильно уширена, что свидетельствует об участии карбоксильной группы в образовании водородных связей.

Позднее научным коллективом под руководством Потапова А.С. был разработан более эффективный способ синтеза 3-(1,2,4-триазол-1-ил)-1-адамантанкарбоновой кислоты **30** в концентрированной серной кислоте в присутствии KNO_3 , однако 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантанкарбоновую кислоту **31** получить не удалось [147]. Для синтеза соединения **31** рациональным путем синтеза является разработанный в рамках данной работы метод сплавления в присутствии мягкого основания.

ГЛАВА 3. ПУТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ БИС(АЗОЛИЛ)АЛКАНОВ И АЗОЛИЛАДАМАНТАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

3.1 Некоторые свойства бис(бензотриазол-1-ил)алканов с гибким линкером

Наличие нескольких донорных атомов азота в структуре большинства из описанных в данной диссертации соединений делает их перспективными строительными блоками для синтеза координационных полимеров, в связи с чем была исследована способность бис(бензотриазол-1-ил)алканов и 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантанов образовывать координационные соединения с ионами переходных металлов.

Координационные соединения бис(бензотриазолил)алканов получены в ходе реакции с нитратами кадмия(II) и серебра(I) в ацетоне или ацетонитриле (схема 28). Во всех исследованных условиях выделены только кристаллы, содержащие *n*-изомер лиганда, что подтверждает предположение о его более высокой координационной активности. В зависимости от использованного растворителя и соотношения металл-лиганд получены дискретные комплексы и координационные полимеры. Все полученные комплексы являются бесцветными.

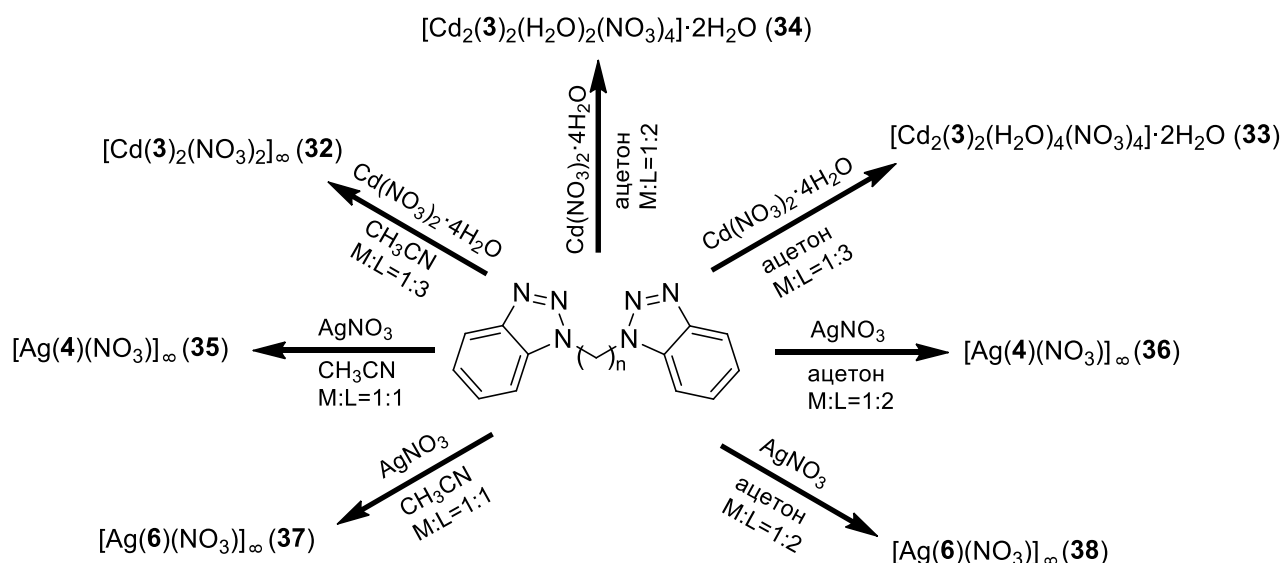


Схема 28 - Синтез координационных соединений бис(бензотриазол-1-ил)алканов **3**, **4** и **6**

Комплексы кадмия(II) **32-34** получены методом медленного испарения растворителя, а комплексы серебра **35-38** образуются в стационарных условиях в течение двух недель. Все синтезированные координационные соединения изучены методами рентгеноструктурного (Таблица 12), рентгенофазового, элементного анализа, дополнительно охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии и термогравиметрического анализа. Смещение полос колебаний бензотриазольного фрагмента в ИК-спектрах комплексов в область высоких частот

свидетельствует об образовании координационных связей с участием бензотриазольных циклов. Также отмечены характерные для нитрат-ионов полосы в области 1385 и 1285 см^{-1} .

Таблица 12 – Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента для **32-38**

Соединение	32	33	34	35
Брутто-формула	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{CdN}_{14}\text{O}_6$	$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Cd}_2\text{N}_{16}\text{O}_{18}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Cd}_2\text{N}_{16}\text{O}_{16}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{AgN}_7\text{O}_3$
М, г·моль ⁻¹	793.06	1137.58	1101.55	462.23
Т, К	130(2)	130(2)	130(2)	130(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Простр. группа	$P2_1/n$	$P-1$	$P-1$	$P-1$
a, Å	15.8620(4)	7.5330(3)	9.3278(2)	9.36905(15)
b, Å	8.5384(2)	10.4582(4)	10.5337(3)	9.98288(17)
c, Å	24.0489(10)	13.5427(6)	11.7995(4)	19.5475(3)
α , град.	90	93.876(3)	67.643(3)	97.5434(13)
β , град.	94.157(3)	103.841(4)	83.074(2)	98.6351(13)
γ , град.	90	101.221(3)	68.159(2)	102.7122(14)
V, Å ³	3248.52(18)	1008.81(7)	994.97(5)	1737.47(5)
Z	4	1	1	4
$d_{\text{расч}}$, г·см ⁻³	1.622	1.873	1.838	1.767
μ , мм ⁻¹	0.740	1.153	1.162	1.195
F(000)	1608	572	552	928
Размер кристалла, мм	0.44×0.08×0.06	0.25×0.23×0.16	0.55×0.40×0.21	0.36×0.31×0.09
Область сканирования по θ /град	3.40–29.63	3.50–29.11	3.40–29.50	3.39–29.71
Диапазон индексов hkl	$-21 \leq h \leq 20,$ $-9 \leq k \leq 11,$ $-21 \leq l \leq 32$	$-9 \leq h \leq 6,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-16 \leq l \leq 14$	$-11 \leq h \leq 9,$ $-13 \leq k \leq 14,$ $-16 \leq l \leq 16$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-27 \leq l \leq 27$
N_{hkl} измеренных/независимых	17255/7827	7475/4422	7749/4575	28890/8576
R_{int}	0.0286	0.0286	0.0251	0.0229
N_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$	6514	4083	4053	7543
Добротность по F^2	1.058	1.042	1.060	1.039
R-факторы ($I > 2\sigma(I)$)				
R_1	0.0317	0.0292	0.0431	0.0295
wR_2	0.0684	0.0617	0.1094	0.0727
R-факторы (для всех данных)				
R_1	0.0446	0.0322	0.0506	0.0356
wR_2	0.0749	0.0637	0.1151	0.0761
Остаточная электронная плотность ($\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$)/e·Å ⁻³	0.466 / -0.811	0.701 / -0.750	0.853 / -0.808	1.340 / -0.467

Продолжение таблицы 12

Соединение	36	37	38
Брутто-формула	$C_{16}H_{16}AgN_7O_3$	$C_{18}H_{20}AgN_7O_3$	$C_{18}H_{20}AgN_7O_3$
M, г·моль ⁻¹	462.23	490.28	490.28
T, К	130(2)	130(2)	130(2)
Сингония	Моноклинная	Ромбическая	Моноклинная
Простр. группа	C2/c	Pbcn	P2 ₁ /c
a, Å	19.2738(7)	19.6982(6)	12.2288(4)
b, Å	10.0159(3)	8.6075(3)	17.7841(6)
c, Å	19.2702(7)	22.2320(7)	8.6226(3)
α, град.	90	90	90
β, град.	113.107(4)	90	102.974(3)
γ, град.	90	90	90
V, Å ³	3421.6(2)	3769.5(2)	1827.36(11)
Z	8	8	4
d _{расч.} , г·см ⁻³	1.795	1.728	1.782
μ, мм ⁻¹	1.213	1.107	1.141
F(000)	1856	1984	992
Размер кристалла, мм	0.60×0.08×0.07	0.40×0.14×0.10	0.17×0.14×0.12
Область сканирования по θ/град	3.58–28.55	3.60–29.53	3.34–29.59
Диапазон индексов hkl	-25 ≤ h ≤ 24, -12 ≤ k ≤ 11, -16 ≤ l ≤ 25	-18 ≤ h ≤ 27, -7 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 28	-13 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 22, -11 ≤ l ≤ 8
N _{hkl} измеренных/независимых	7734/3691	11955/4450	9925/4391
R _{int}	0.0214	0.0244	0.0240
N _{hkl} с I > 2σ(I)	3368	3735	3583
Добротность по F ²	1.053	1.047	1.081
R-факторы (I > 2σ(I))			
R ₁	0.0232	0.0385	0.0391
wR ₂	0.0566	0.0942	0.0859
R-факторы (для всех данных)			
R ₁	0.0267	0.0484	0.0524
wR ₂	0.0586	0.0999	0.0916
Остаточная электронная плотность (ρ _{max} /ρ _{min})/e·Å ⁻³	0.681 / -0.446	3.349 / -0.615	1.190 / -0.779

Некоторые координационные характеристики и термостабильность комплексов представлены в таблице 13. Координационные соединения с бис(бензотриазол-1-ил)алканами получены с размерностями структур от дискретных до двухмерных. Наивысшую

термостабильность (280°C) из исследованных показал комплекс **32** на основе нитрата кадмия и 1,3-бис(бензотриазол-1-ил)пропана, а раньше всего (100°C) начинает деградировать соединение **33** за счёт удаления гидратной влаги.

Таблица 13 – Координационные соединения кадмия(II) и серебра(I) с бис(бензо-1,2,3-триазолил)алканами, исследованные в данной работе

Комплекс	КЧ*	Состав координационной сферы атома металла**	Размерность	Термостабильность
$[\text{Cd}(\mathbf{3})_2(\text{NO}_3)_2]_\infty$ (32)	7	3N (3× 3), 4O (2×NO ₃ ⁻)	1D	<280°C
$[\text{Cd}_2(\mathbf{3})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (33)	6	2N (2× 3), 2O (2×NO ₃ ⁻), 2O (2×H ₂ O)	0D	-4H ₂ O (<100°C), -2H ₂ O (<170°C)
$[\text{Cd}_2(\mathbf{3})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (34)	7	2N (2× 3), 4O (3×NO ₃ ⁻), O (H ₂ O)	0D	не определена
$[\text{Ag}(\mathbf{4})(\text{NO}_3)]_\infty$ (35)	4 и 5	2N (2× 4), 2O (2×NO ₃ ⁻) и 2N (2× 4), 3O (2×NO ₃ ⁻)	2D	не определена
$[\text{Ag}(\mathbf{4})(\text{NO}_3)]_\infty$ (36)	4	2N (2× 4), 2O (2×NO ₃ ⁻)	2D	<230°C
$[\text{Ag}(\mathbf{6})(\text{NO}_3)]_\infty$ (37)	3	2N (2× 6), O (NO ₃ ⁻)	2D	<250°C
$[\text{Ag}(\mathbf{6})(\text{NO}_3)]_\infty$ (38)	5	3N (3× 6), 2O (2×NO ₃ ⁻)	2D	<230°C

*координационное число;

где в «3N (3×3**), 4O (2×NO₃⁻)» координация осуществлена тремя атомами азота трёх молекул лиганда 1,3-бис(бензотриазол-1-ил)пропана **3** и четырьмя атомами кислорода двух нитратных групп (Рисунок 16).

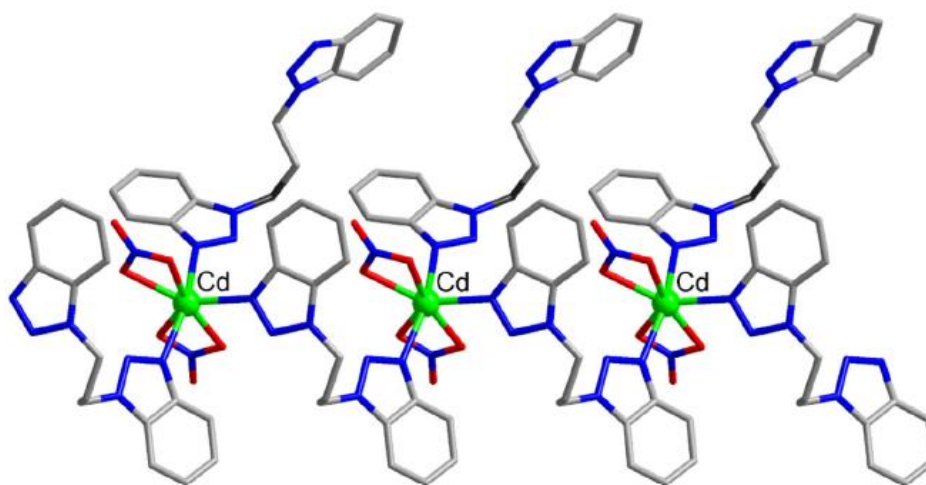


Рисунок 16 – Молекулярная структура комплекса **32** по данным РСА

Ассиметрическая единица комплекса **32** содержит катион кадмия, который в координационном окружении имеет три атома азота трех лигандов **3** и четырех атомов

кислорода двух нитрат-анионов, координированных бидентатно. Длины связей Cd-O находятся в диапазоне 2.3716(15)-2.5282(17) Å, Cd-N – в диапазоне 2.2880(17)-2.3133(18) Å, что типично для кадмий-нитратных и кадмий-бензотриазольных комплексов. Одна из молекул лиганда соединена сразу с двумя катионами кадмия и образует полимерную цепь. Другая молекула лиганда является терминальной, соединенной с ионом металла лишь одной триазольной группой, оставляя вторую некоординированной (Рисунок 16, выше).

Соединение **33** является дискретным двухъядерным комплексом, включающим два эквивалентных катиона кадмия, каждый из которых связан с двумя молекулами лиганда, двумя нитрат-ионами и двумя молекулами воды (Рисунок 17). Длины связей Cd-O и Cd-N составляют 2.271(2)-2.3569(19), 2.2869(19) и 2.290(2) Å соответственно.

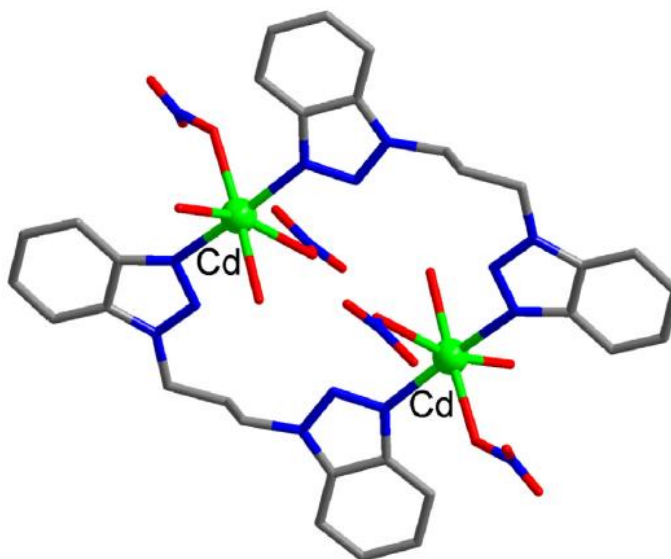


Рисунок 17 - Молекулярная структура комплекса **33** по данным РСА

В двухъядерном комплексе **34**, полученном в качестве побочного продукта в синтезах соединений **32** и **33**, наблюдается редкий способ координации, при котором два из четырех нитрат-анионов занимают мостиковое положение между двумя эквивалентными катионами кадмия(II), а каждый катион Cd^{2+} связан только с одной молекулой воды (рисунок 18). Длины связей Cd-O составляют 2.243(9)-2.558(3) Å, Cd-N – 2/281(3) и 2/305(3) Å.

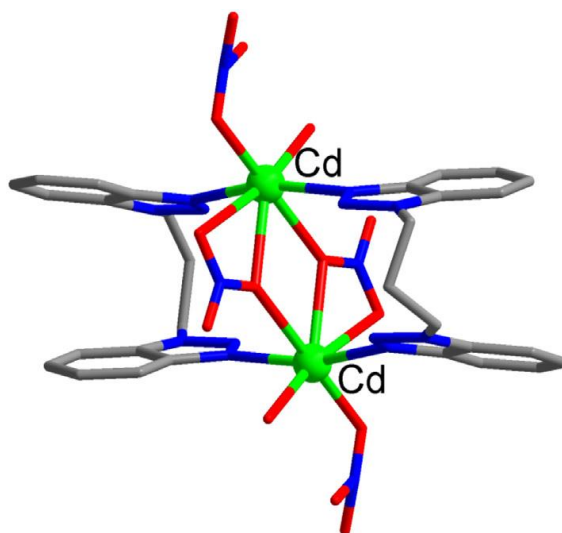


Рисунок 18 – Молекулярная структура комплекса **34** по данным РСА.

Ассиметрическая единица соединения **35** включает два иона серебра. Координационное окружение первого катиона серебра Ag_1 состоит из двух атомов азота двух молекул лиганда и двух атомов кислорода, образующих искаженный тетраэдр (Рисунок 19). Длины связей Ag_1-N 2.2109(18) и 2.2510(18) Å, Ag_1-O 2.4433(18) и 2.5199(17) Å. Координационное число Ag_2 4+1, а координационное окружение состоит из двух атомов азота двух лигандов и трёх атомов кислорода двух нитрат-анионов, один из которых является бидентантным. Длины Ag_2-N 2.1992(17) и 2.2240(17) Å, Ag_2-O – 2.5203(19) и 2.5743(16) Å. По два Ag_1 и Ag_2 катиона связаны через два нитрат-аниона, формируя двухъядерную единицу $\{Ag_2(4)_{4/2}(NO_3)_2\}$. Эти фрагменты соединены друг с другом через мостиковый лиганд **4** с образованием слоистой металл-органической структуры.

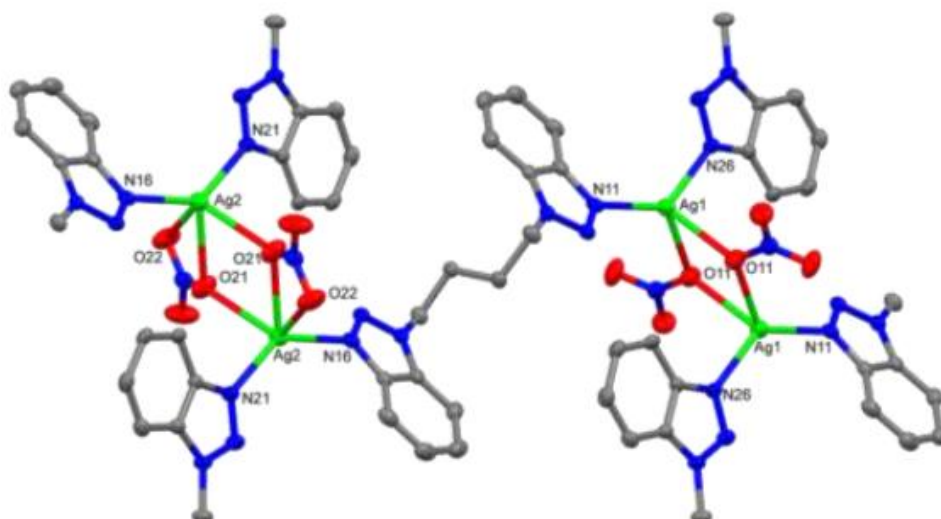


Рисунок 19 - Молекулярная структура комплекса **35** по данным РСА

Координационный полимер **36** образован ассиметрическими единицами, представляющими собой неправильный тетраэдр, включающими катион серебра (I) в окружении двух атомов азота двух лигандов **4** и двух атомов кислорода двух нитрат-анионов

(Рисунок 20, А). Длины связей Ag-O составляют 2.3948(14) и 2.5084(13) Å, Ag-N – 2.1989(15) и 2.2704(16) Å. Два катиона серебра соединяются между собой через два мостиковых нитрат-иона с образованием двухъядерной единицы $\{Ag_2(4)_{4/2}(NO_3)_2\}$. Такие единицы связаны друг с другом через мостиковые лиганды **4** с образованием металл-органического слоя. Два переплетенных чередующихся между собой слоя образуют супрамолекулярный слой полимера **36** (Рисунок 20, Б)

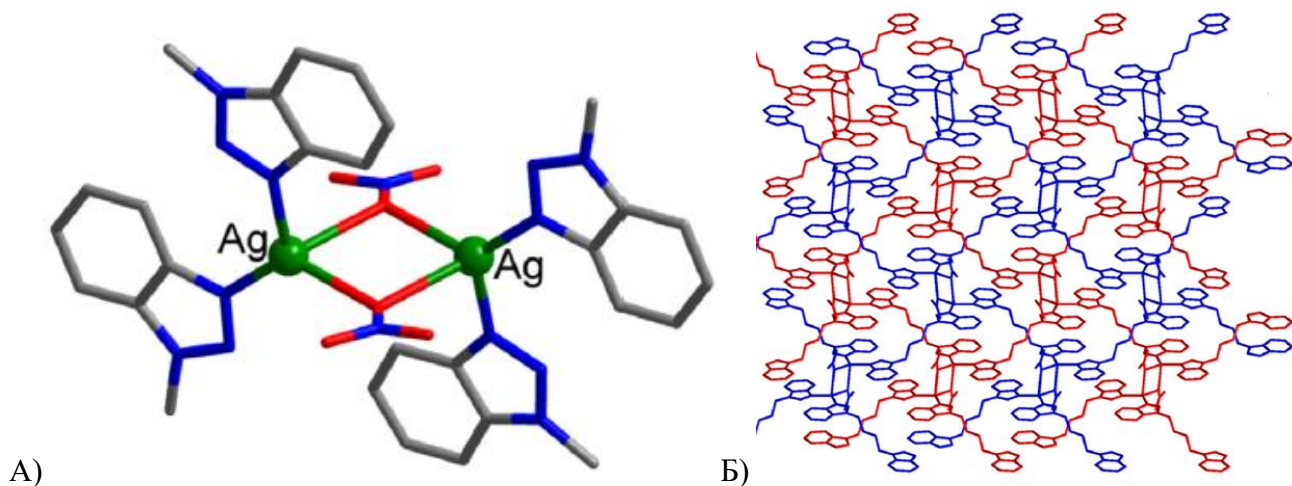


Рисунок 20 - Молекулярная и полимерная структура комплекса **36** по данным РСА

Ассиметрическая единица координационного соединения **37** представляет собой катион серебра(I) в неправильном треугольном окружении двух атомов азота двух лигандов **6** и одного атома кислорода нитрат- иона. Длина связи Ag-O составляет 2.333(2) Å, Ag-N – 2.266(2) и 2.330(2) Å. Углы между атомами в окружении иона серебра 100.0°, 105.1° и 154.9°, что подчеркивает искаженность структуры. Координационный полимер **37**, помимо связей катиона серебра двумя атомами азота двух лигандов **6** и одним атомом кислорода нитрат-аниона, обладает двумя дополнительными слабыми связями Ag-N преимущественно ионной природы (рисунок 21). Значительные межатомные расстояния (2.614 и 2.800 Å), а также слишком большие (29° и 38°) отклонения углов между фактическими векторами Ag-N и направлениями предполагаемых неспаренных электронов свидетельствуют о преобладающих ионных взаимодействиях. Принимая во внимание как координационные, так и ионные взаимодействия, координационное окружение катионов Ag^+ можно также описать как искаженную треугольную бипирамиду с координационным числом 3 + 2.

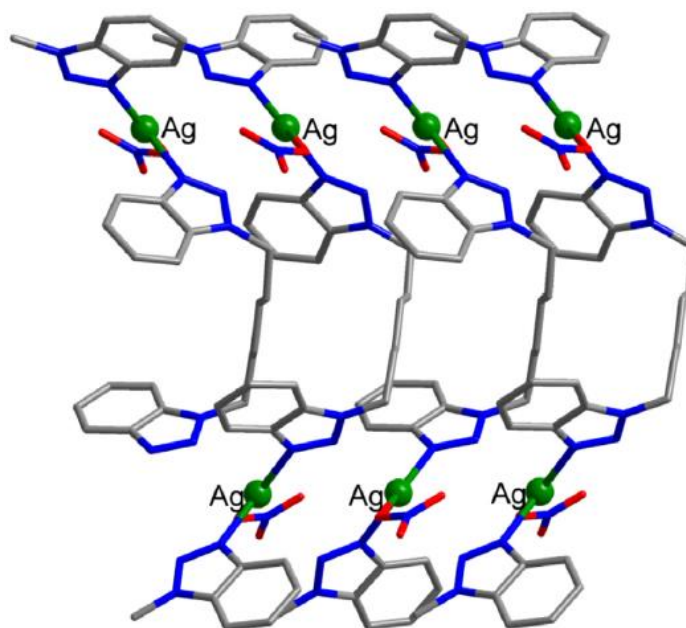


Рисунок 21 – Молекулярная структура координационного полимера **37** по данным РСА

Полимерная структура, образуемая координационным соединением **38** (Рисунок 22), сходна со слоистой структурой соединения **37** (Рисунок 21) и имеет тот же химический состав. Отличия наблюдаются в способе координации нитрат-иона и ориентации монодентантно координированного бензотриазольного фрагмента лиганда **6**. Нитрат-ион выступает в роли мостикового лиганда, соединяющего два катиона серебра через один атом кислорода. Расстояния Ag-O составляют 2.485(2) и 2.776(2) Å, Ag-N – 2.252(3), 2.344(2) и 2.596(3) Å. Ag (I) имеет искаженное тригонально-бипирамидальное координационное окружение, в котором две осевые позиции заняты атомами кислорода двух нитрат-ионов, а экваториальные положения заняты тремя атомами азота трех лигандов **6** (Рисунок 22).

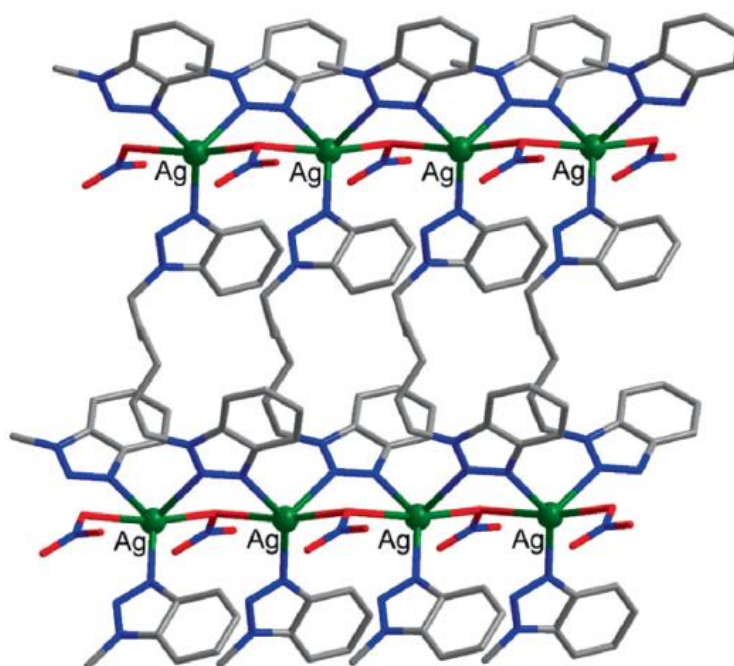


Рисунок 22 – Молекулярная структура координационного полимера **38** по данным РСА

Соединения кадмия и серебра часто проявляют выраженные фотолюминесцентные свойства, в связи с чем нами были изучены спектры люминесценции в твердой фазе лигандов **3** и **6**, а также их координационных соединений **32**, **33** и **37** (рисунок 23). Для ароматических гетероциклических систем с неподеленными электронными парами на атомах азота характерно появление двух полос эмиссии в спектрах люминесценции, соответствующих релаксации из π^* или $n\text{-}\pi^*$ возбужденного состояния. Оба вида переходов наблюдаются в спектрах. Во всех случаях отмечен небольшой батохромный сдвиг максимума эмиссии комплексного соединения относительно свободного лиганда, обусловленный координационными взаимодействиями.

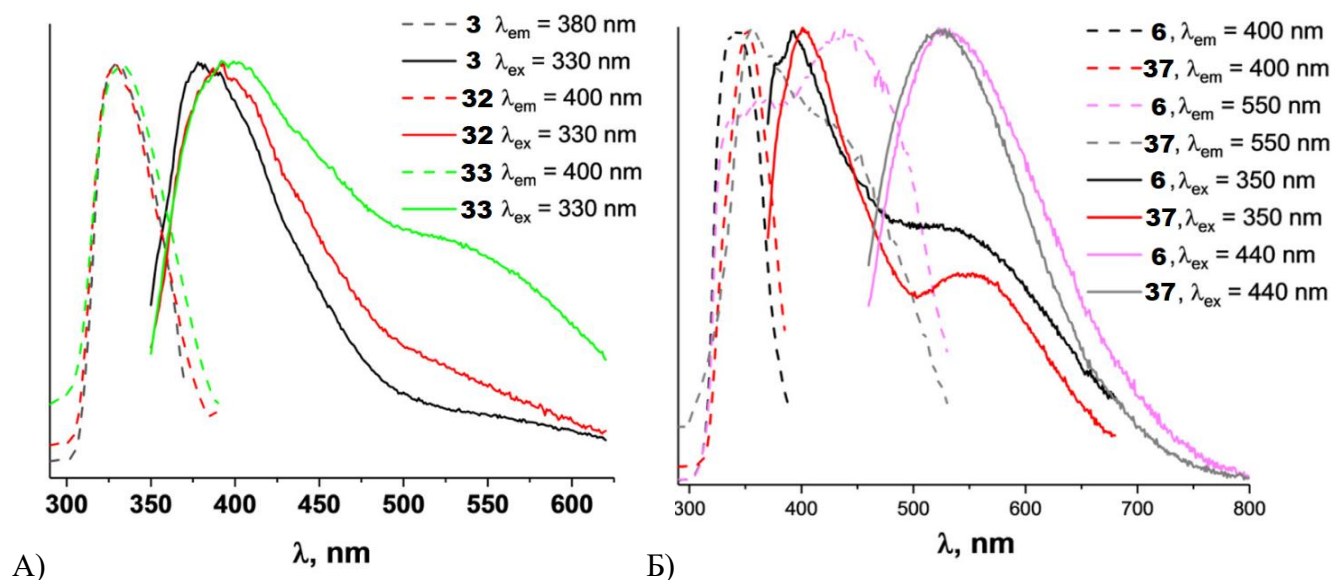


Рисунок 23 – Спектры возбуждения и эмиссии фотолюминесценции соединений **3**, **6**, **32**, **33**, **37** в твердой фазе

Спектр возбуждения лиганда **3** ($\lambda_{em} = 380$ nm) содержит один пик $\lambda = 330$ nm, очевидно связанный с переходом внутри π -электронной системы бензотриазольного фрагмента (Рисунок 23, А). Спектр испускания ($\lambda_{ex} = 330$ nm) демонстрирует пик на $\lambda = 384$ nm со слабым плечом около 550 nm, свидетельствующем о двух типах происходящих электронных переходов на π^* -орбиталях. То, что основной пик испускания находится в коротковолновой области свидетельствует о том, что переход $\pi^* \rightarrow \pi$ является преобладающим. Одновременно имеет место безызлучательный переход электронов $n \rightarrow \pi$, обеспечивающий альтернативный вид фотоэмиссии через $\pi^* \rightarrow n$ переход, наблюдающийся как слабое плечо при больших длинах волн.

Спектры возбуждения ($\lambda_{em} = 400$ nm) координационных соединений кадмия(II) **32** и **33** демонстрируют один пик на 329-332 nm, очень сходный с картиной возбуждения лиганда **3**. Спектры испускания ($\lambda_{ex} = 330$ nm) комплексов **32** и **33** также содержат два компонента. Синяя полоса ($\lambda = 392$ nm для **32** и $\lambda = 398$ nm для **33**) связаны с релаксацией типа $\pi^* \rightarrow \pi$. Наблюдающийся батохромный сдвиг по сравнению с лигандом **3** является результатом координационного взаимодействия с катионом кадмия. Действительно, более сильный сдвиг

отмечен в комплексе **33**, имеющем только координированные бензотриазольные фрагменты, в то время как соединение **32** имеет как координированные, так и свободные бензотриазольные группы.

Подобная, обусловленная бензотриазольным циклом, люминесценция наблюдается и для лиганда **6** и соответствующего ему координационного полимера серебра **37** (Рисунок 23, Б). Спектры возбуждения лиганда **6** и комплексного соединения **37** при $\lambda = 400$ нм очень похожи и демонстрируют один максимум при $\lambda = 343$ нм для лиганда и при $\lambda = 353$ нм для комплекса. Возбуждение образца при $\lambda_{ex} = 350$ нм выявляет две полосы в спектре эмиссии, соответствующие $\pi^* \rightarrow \pi$ и $\pi^* \rightarrow n$ переходам. Положения максимумов 392 нм и около 540 нм (плечо) в случае **6**, 402 нм и 548 нм в случае **37** для синего и красного компонентов спектра. Небольшой батохромный сдвиг (10 нм) синей полосы в спектре эмиссии соединения **37** объясняется координационными взаимодействиями бензотриазольной группы с катионом серебра(I). Наличие относительно сильной $\pi^* \rightarrow n$ люминесценции в **37** согласуется с отсутствием координационных взаимодействий между азотом N2 бензотриазола и катионом серебра. В противном случае участие в донорно-акцепторных взаимодействиях соответствующей несвязывающей неподеленной электронной пары исключило бы такой переход.

Спектры испускания лиганда **6** и комплекса **37**, записанные при $\lambda_{em} = 550$ нм, содержат по два максимума: $\lambda = 364$ нм и 438 нм для **6** и $\lambda = 355$ нм и 431 нм для **37**. Пики при $\lambda \approx 360$ нм обусловлены высокоэнергетическим электронным переходом $\pi^* \rightarrow \pi$, в то время как при $\lambda \approx 435$ нм – низкоэнергетическим $\pi^* \rightarrow n$. Спектры люминесценции этих соединений, полученные при низкой энергии $\lambda_{ex} = 440$ нм, демонстрируют только один максимум при $\lambda = 529$ нм для **6** и $\lambda = 525$ нм для **37**, соответствующий релаксации $\pi^* \rightarrow n$. Квантовый выход данного перехода для обоих соединений **6** и **37** составил 3 %.

3.2 Некоторые свойства бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантанов

1,2,4-Триазол является хорошим электронодонорным лигандом и способен образовывать устойчивые связи с ионами металлов, а адамантан является жестким линкером, обеспечивающим относительно гибких углеводородов малую вариабельность, но высокую стабильность комплексов. Координационные соединения 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантана **28** получены в ходе реакции с нитратами кадмия(II) и серебра(I) в метаноле (схема 29). Комплекс с $AgNO_3$ получен в течение дня при нормальных условиях. Координационные полимеры $[Cd(\mathbf{28})_2(NO_3)_2]_\infty$ и $\{[Cd_2(\mathbf{28})_2(NO_3)_4(CH_3OH)_2] \cdot CH_3OH\}_\infty$ получены в результате сольвотермального синтеза при различных соотношениях металл-лиганд. Нами отмечена

высокая воспроизводимость получения соединений кадмия(II) при умеренном варьировании соотношения металл-лиганд, времени синтеза и скорости охлаждения реакционной массы, зачастую являющимися строгими параметрами в случае получения других координационных соединений, например, описанных выше бис(бензотриазол-1-ил)алканов.

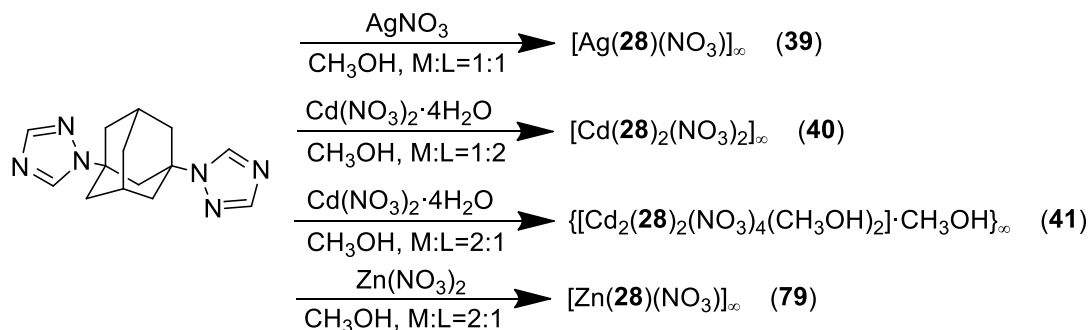


Схема 29 – Синтез координационных соединений 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантана **28**

Основные структурные характеристики координационных соединений приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента для **39-41, 79**

Соединение	39	40	41	79
Брутто-формула	$C_{14}H_{18}AgN_7O_3$	$C_{28}H_{36}CdN_{14}O_6$	$C_{15.5}H_{24}CdN_8O_{7.5}$	$C_{14}H_{18}N_8O_6Zn$
M, г·моль ⁻¹	440.22	777.11	554.83	459.75
T, К	298(2)	150(2)	298(2)	150(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая
Простр. группа	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	Pbca
a, Å	13.3900(4)	11.3904(13)	14.4331(6)	13.6858(4)
b, Å	9.7545(3)	13.4621(12)	12.1592(6)	15.0872(5)
c, Å	13.0518(4)	20.904(2)	25.3803(12)	17.5664 (6)
β, град.	110.4360(10)	93.070(4)	104.848(2)	90
V, Å ³	1597.44(8)	3200.7(6)	4305.4(3)	3627.1(2)
Z	4	4	8	8
d _{расч} , г·см ⁻³	1.830	1.613	1.712	1.684
μ, мм ⁻¹	1.294	0.749	1.073	1.41
F(000)	888	1592	2248	1888
Размер кристалла, мм	0.13×0.08×0.05	0.4×0.08×0.05	0.25×0.18×0.07	0.08×0.08×0.05
Область сканирования по θ/град	3.246-48.81	3.6-51.39	2.92-50.052	9.3–57.4
Диапазон индексов hkl	-15 ≤ h ≤ 15 -11 ≤ k ≤ 11 -15 ≤ l ≤ 15	-9 ≤ h ≤ 13 -15 ≤ k ≤ 16 -25 ≤ l ≤ 24	-16 ≤ h ≤ 17 -14 ≤ k ≤ 14 -29 ≤ l ≤ 30	-19 ≤ h ≤ 19 -21 ≤ k ≤ 21 -25 ≤ l ≤ 25
N _{hkl} измеренных/независимых	16302/2630	18657/6089	53132/7600	69353/5528
R _{int}	0.0390	0.0366	0.0458	0.0290
N _{hkl} с I > 2σ(I)	2630	6089	7600	4836
Добротность по F ²	1.047	1.007	1.168	1.09
R-факторы (I > 2σ(I))				
R ₁	0.0549	0.0315	0.0724	0.0302
wR ₂	0.1346	0.0666	0.1530	0.0864
R-факторы (для всех данных)				
R ₁	0.0774	0.0465	0.0980	0.0353
wR ₂	0.1478	0.0720	0.1631	0.0837
Остаточная электронная плотность (ρ _{max} /ρ _{min})/e·Å ⁻³	2.40/ -0.97	0.75/ -0.46	1.37/ -1.04	0.76 / -0.51

Некоторые координационные характеристики и термостабильность комплексов представлены в таблице 15. Полученные координационные соединения на основе 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантиана имеют линейную структуру для соединений с ионами кадмия (II) и цинка (II), слоистую – с ионами серебра(I). Координационный полимер на основе кадмия **40**

обладает высокой термической стабильностью (до 310°C), а кадмиевый комплекс **41**, содержащий в структуре связанную молекулу растворителя, начинает терять ее уже при 97°C). Показана меньшая термическая стабильность комплекса серебра **39** по сравнению со схожими по составу комплексами на базе 1,6-бис(бензотриазол-1-ил)гексана **36-38**.

Таблица 15 – Координационные соединения кадмия(II), серебра(I) и цинка (II) с 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантаном, исследованные в данной работе

Комплекс	КЧ*	Состав координационной сферы атома металла**	Размерность	Термостабильность
$[\text{Ag}(\mathbf{28})(\text{NO}_3)]_\infty$ (39)	4	3N (3× 28), 1O (NO_3^-)	2D	<160°C
$[\text{Cd}(\mathbf{28})_2(\text{NO}_3)_2]_\infty$ (40)	7	4N (4× 28), 3O (2× NO_3^-)	1D	<310°C
$\{[\text{Cd}_2(\mathbf{28})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_\infty$ (41)	7	2N (2× 28), 4O (2× NO_3^-), O (CH_3OH)	1D	- CH_3OH (>97°C)
$[\text{Zn}(\mathbf{28})(\text{NO}_3)_2]_\infty$ (79)	5	2N (2× 28), 3O (2× NO_3^-)	1D	не определялась

*координационное число;

где в «3N (3×28**), 1O (NO_3^-)» координация осуществлена тремя атомами азота трёх молекул 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантана **28** и одним атомом кислорода одной нитратной группы (Рисунок 24).

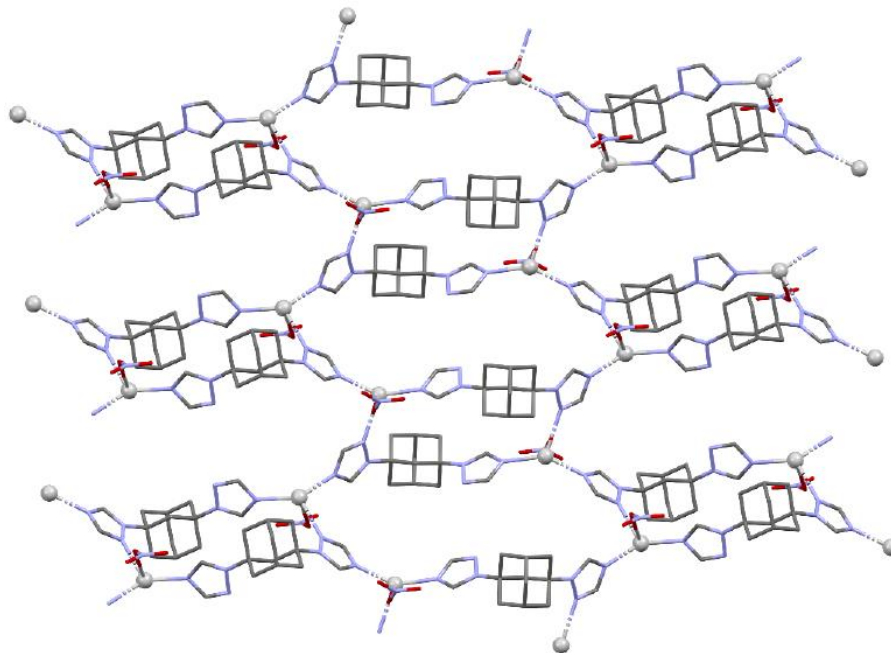


Рисунок 24 – Молекулярная структура координационного полимера **39**

Ассиметрическая единица соединения **39** состоит из одного органического лиганда **28**, одного иона серебра(I) и одного нитрат-иона. Каждый катион серебра координирован с атомами азота трех лигандов **28**, причем связь в двух молекулах осуществляется через гетероатомы в положении 4, в одной – в положении 2. Мостиковые лиганды **28** и ионы Ag(I) формируют 2D

слои. Каждый слой сформирован двумя типами металлоциклов – 18-членным $\{Ag_2\mathbf{28}_2\}$ и 30-членным $\{Ag_4\mathbf{28}_4\}$ циклами. Нитрат-ионы находятся в двух положениях. В первом, мостиковом положении, расстояния Ag-O составляют 2.640(2) и 2.801(2) Å. Во втором, монодентантном, наименьшая длина связи Ag-O составляет 2.852(3) Å (Рисунок 24, выше).

Координационный полимер **40** имеет ассиметрическую единицу, состоящую из одного иона кадмия(II), двух нитрат-ионов и двух лигандов **28**. Катион металла находится в координированном семью атомами окружении, которое можно описать как искаженную пентагональную бипирамиду. Один из нитрат-ионов координирован в монодентанто с длиной связи Cd-O 2.388(2) Å, другие являются бидентантными с дистанциями Cd-O 2.524(2) и 2.627(2) Å. Два иона кадмия, соединенные с двумя органическими лигандами, образуют одномерную цепочку $\{Cd(NO_3)_2(\mathbf{28})_2\}_\infty$, ориентированную вдоль кристаллографической оси а (Рисунок 25).

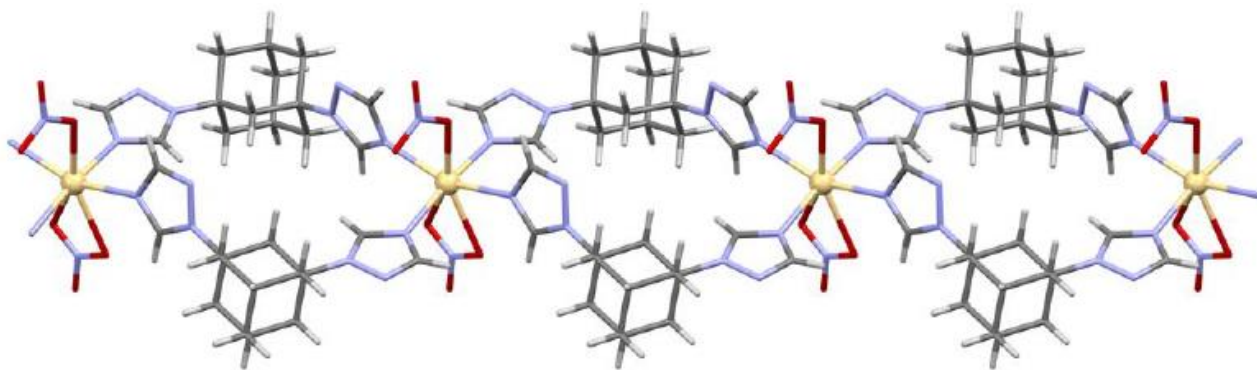


Рисунок 25 – Молекулярная структура координационного полимера **40**

Ассиметрическая единица **41** содержит два кристаллографически независимых катиона кадмия(II), четыре нитрат-аниона, две молекулы лиганда **28** и три молекулы метанола (две из которых координированы Cd^{2+}). Как и в соединении **40**, ионы кадмия находятся в искаженном пентагонально-бипирамидальном окружении. Экваториальное положение занято четырьмя атомами кислорода нитрат-ионов и одним атомом азота в положении 4 1,2,4-триазольного цикла. Осевые положения занимаются атомом азота другого лиганда **28** и атомом кислорода молекулы метанола. Оба нитрат-иона координированы каждый со своим катионом кадмия(II) бидентантно с длиной связей Cd-O 2.330(7) и 2.602(7) Å. Катионы кадмия соединяются через мостиковый органический лиганд и образуют одномерную цепочку координационного полимера $\{Cd(NO_3)_2(\mathbf{28})(CH_3OH)\}_\infty$, ориентированную вдоль кристаллографической оси b (Рисунок 26).

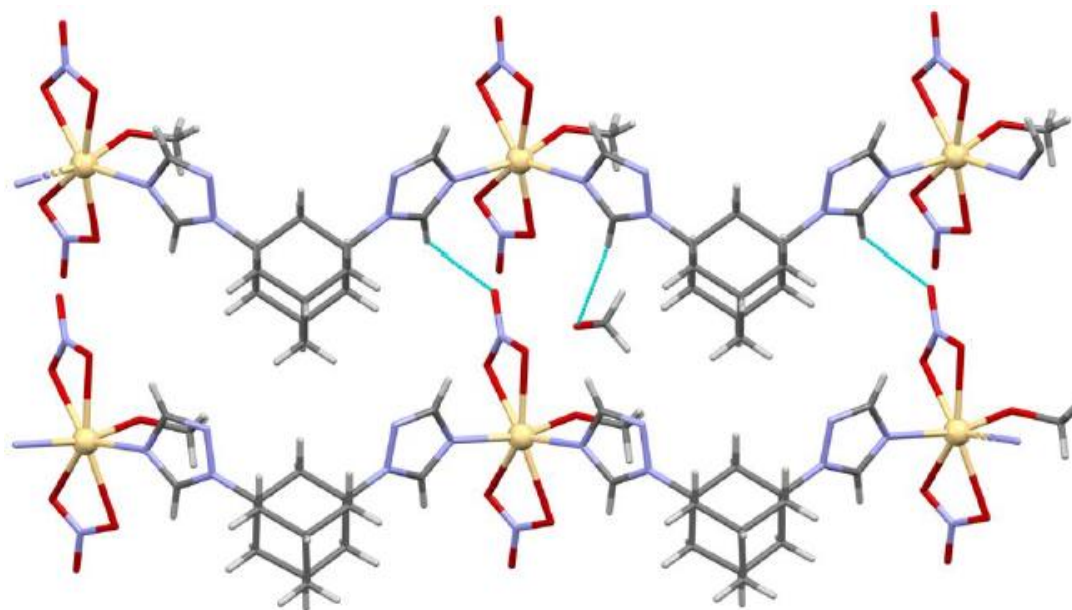


Рисунок 26 – Молекулярная структура координационного полимера **41**

Координационный полимер **79** имеет ассиметрическую единицу, состоящую из одного катиона цинка(II), лиганда **28** и двух нитратных анионов. Катион металла имеет в координационном окружении пять атомов: два атома азота в 4 положении двух органических лигандов, один атом кислорода монодентантного нитратного аниона и два – бидентантного нитратного аниона. Длины связей Zn–N составляют 1.980(1) Å, Zn–O монодентантного нитратного аниона – 2.013(1) Å, Zn–O бидентантного нитратного аниона – 2.016(1) и 2.569(1) Å. Цепочечная структура координационного полимера образована мостиковыми лигандами **28**, связывающих катионы цинка(II) (Рисунок 27). Цепочки представляют собой спирали, в кристаллической структуре присутствует равное количество таких спиралей с левым и правым направлением.

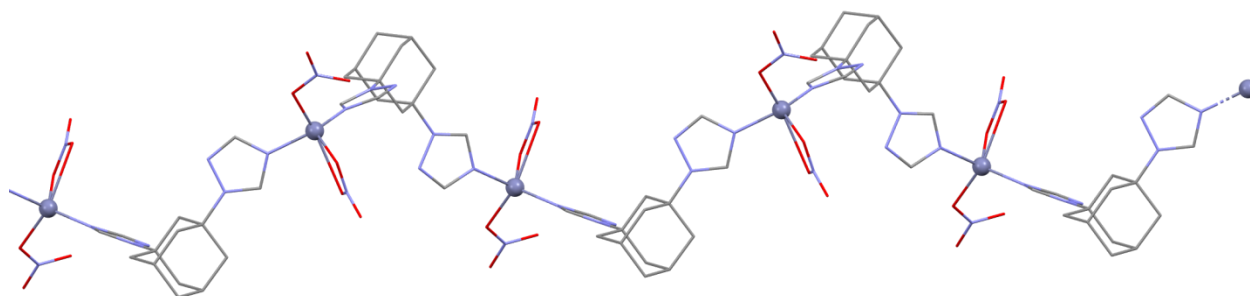


Рисунок 27 – Молекулярная структура координационного полимера **79**

Люминесцентные свойства лиганда **28** и координационных полимеров **39-41** изучены в твердой фазе (Рисунок 28). Спектры возбуждения и испускания лиганда **28** содержат одиночные полосы с максимумами около 350 и 410 нм, ассоциированные с π - π^* переходом в кольце 1,2,4-триазола [155]. Спектры возбуждения и испускания координационных полимеров схожи и согласуются с внутрелигандной природой люминесценции. В отличие от спектра возбуждения лиганда с одним максимумом, в координационных полимерах наблюдается две

хорошо выраженных полосы. Во всех рассматриваемых спектрах возбуждения комплексных соединений проявляется bathochromный сдвиг полосы на 370 нм по сравнению со спектром лиганда, а также появляется полоса на 270 нм, обусловленная переходом $n-\pi^*$ в триазольном кольце. Полоса эмиссии комплексных соединений демонстрирует bathochromный сдвиг на 40 нм при возбуждении на 370 нм. Облучение излучением с длиной волны 270 нм приводит к возникновению плеча с высокой энергией около 400 нм, вероятно, связанным с π^*-n путем испускания. Подобное фотофизическое поведение обозревалось ранее для кадмиевого комплекса со структурно схожим 1-(1,2,4-триазол-1-ил)адамантаном [156].

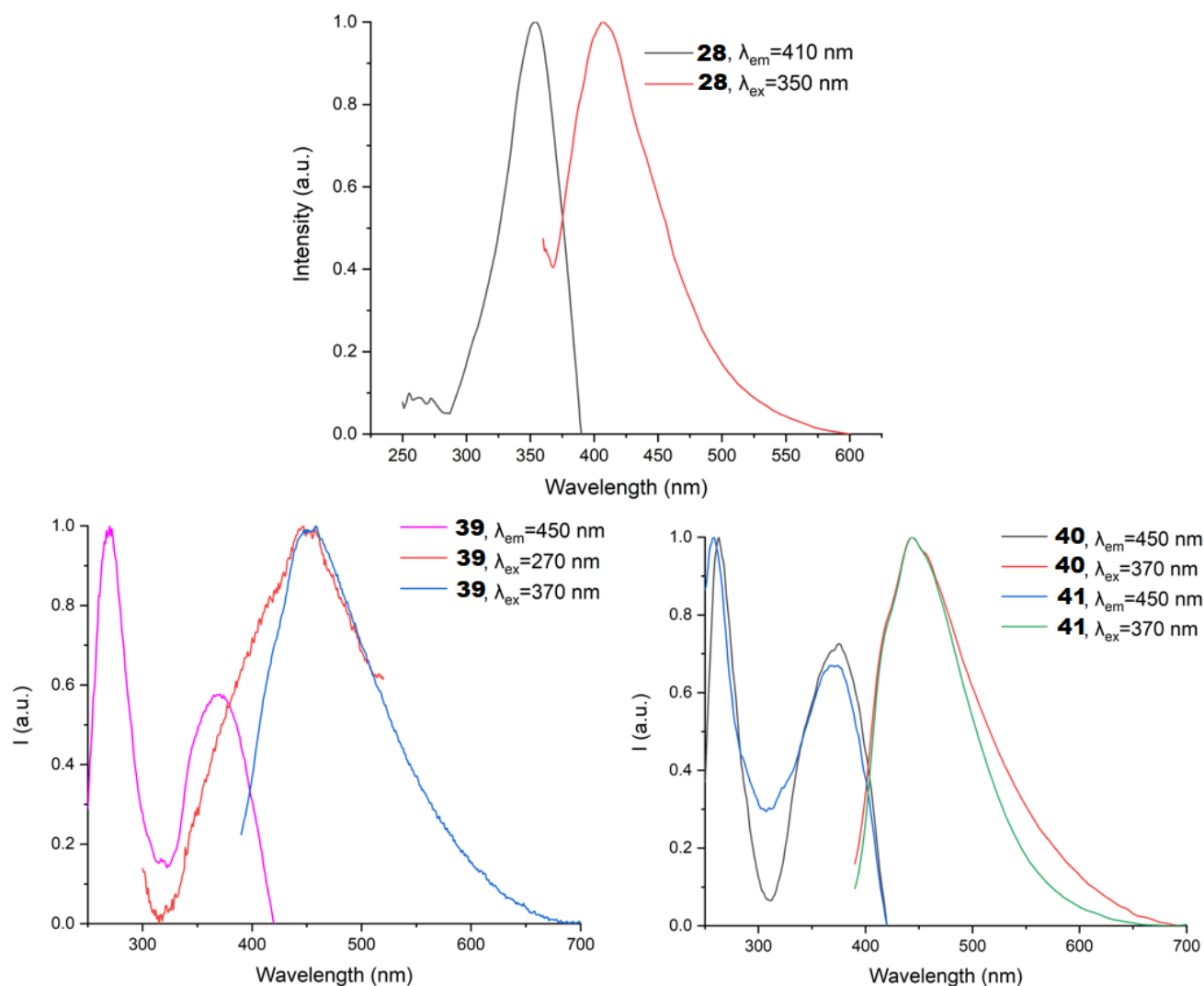


Рисунок 28 – Спектры возбуждения и эмиссии фотолюминесценции соединений **28**, **39**, **40** и **41** в твердой фазе

3.3 Противомикробная активность некоторых производных азолов

Оценка противомикробной активности некоторых синтезированных соединений произведена с использованием тест-культур условно-патогенных микроорганизмов *Staphylococcus epidermidis* (ранее *albus*), *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella*

pneumonia, *Candida albicans* методом серийных разведений (таблица 16). Ввиду низкой растворимости органических соединений в водных средах, испытания проведены с добавлением до 50 % ДМСО. Нами было установлено, что данные концентрации ДМСО не являются препятствием для роста исследуемых микроорганизмов.

Таблица 16 – Противомикробная активность производных 1,2,3-бензотриазола, 1,2,4-триазола и координационных соединений на их основе

Тестовая культура	МИК, мкг/мл						Бактерицидный эффект, 200 мкг/мл			
	4	6	28	31	Na ⁺ 31	BtaH	42	37 (24ч)	37 (48ч)	37 (72ч)
<i>St. albus</i>	1024	1024	1024+	512	1024+	1024+	-	+	+	+
<i>E. coli</i>	1024	1024+	1024+	1024	1024+	1024+	-	-	-	-
<i>Ps. aeruginosa</i>	1024	1024	1024+	1024	1024+	1024+	-	+	+	+
<i>Kl. pneumoniae</i>	1024	512	1024+	1024	1024+	1024+	-	+	+	+
<i>C. albicans</i>	512	н.д.	н.д.	1024	1024+	1024+	-	-	-	-

где МИК – минимальная ингибирующая концентрация, показывающая бактериостатическое действие;

1024+ – МИК не достигнута;

4 – 1,4-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)бутан

6 – 1,6-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)гексан

28 – 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантан

37 – [Ag(**6**)(NO₃)]_∞

31 – 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантанкарбоновая кислота

Na⁺**31** – натриевая соль 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантанкарбоновой кислоты **31**;

42 – модельный комплекс сравнения [Ag(BtaH)NO₃].

Все испытанные индивидуальные органические вещества обладают низкой бактериостатической активностью. Механизм подавления роста культур не является специфичным и носит общетоксический характер по отношению к грамположительным (*St. albus*), грамотрицательным (*E. coli*, *Ps. aeruginosa*, *Kl. pneumoniae*) бактериям и грибкам (*C. albicans*). Соединения **4** и **6** обладают более сильным действием, чем незамещенный бензотриазол, что может объясняться их более высокой липофильностью и способностью проникать, встраиваться или занимать поверхность клеточной мембраны. Данное предположение подкрепляется отсутствием бактерио- и микостатического эффекта натриевой соли соединения **31**, в отличие от формы свободной кислоты. Соединение **28** не

продемонстрировало бактериостатической активности, что может быть связано с природой азола – 1,2,4-триазола.

В связи с развивающейся проблемой антибиотикорезистентности [157] остается актуальным поиск альтернативных противомикробных средств. Соединения серебра обладают значительной противомикробной эффективностью, однако различные формы соединений обладают разным уровнем токсичности для человека. Нитрат серебра (I) обладает сильным бактерицидным действием, однако обладает высокой химической активностью, а высокая растворимость в воде ограничивает его применение. Активность соединений серебра по отношению к микроорганизмам обусловлена выделением в жидкую среду ионов серебра (I), которые проникают в микроорганизм и нарушают его жизнедеятельность. При создании более безопасных для человека, обеспечивающих длительное действие альтернативных форм серебра, например, наночастиц или серебряно-целлюлозных композитов, важным условием является способность к выделению в среду активных ионов Ag^+ [158,159].

Координационные полимеры на базе серебра могут демонстрировать бактерицидный эффект даже в гетерогенных условиях. Это является преимуществом по сравнению с AgNO_3 , который, по причине высокой растворимости, может быть быстро удален и перестанет оказывать противобактериальное действие. Для исследования свойств координационного полимера $[\text{Ag}(\mathbf{6})(\text{NO}_3)]_\infty$ (**37**) в качестве комплекса сравнения использовался модельный комплекс с бензотриазолом - $[\text{Ag}(\text{BtaH})\text{NO}_3]$ (**42**). Инокулят в питательной среде культивировался в течение суток в присутствии 200 мкг/мл исследуемого соединения серебра, затем 90% раствора удаляли (комплекс оставался в осадке) и заменяли на свежий инокулят с питательной средой. Культивирование вновь проводили в течение суток, процедуру по обновлению инокулята и питательной среды повторяли, культивировали еще сутки. Жизнеспособность микроорганизмов после эксперимента для установления бактерицидного эффекта оценивали путем посева на свежие, не содержащие ионов серебра питательные среды.

Нами показано эффективное воздействие на чувствительные к ионам серебра микроорганизмы соединения **37** (Таблица 16, выше). Отмечен устойчивый бактерицидный эффект на протяжении трех суток с обновлением каждые 24 часа контактирующей с координационным полимером жидкой культуры. Модельный комплекс $[\text{Ag}(\text{BtaH})\text{NO}_3]$ (**42**) не приводит к потере жизнеспособности ни одной из исследованных культур, возможно, по причине сильных взаимодействий металл-лиганд, препятствующих выходу ионов серебра в жидкую фазу. Данное исследование позволяет предполагать, что координационный полимер **37** может использоваться при разработке антибактериальных поверхностей, обладающих пролонгированным действием.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы использовали качества ч.д.а. без дополнительной очистки. 3-Бром-1-адамантанкарбоновую кислоту синтезировали по известной методике [160]. 1,3-Дибромадамантан синтезировали по известной методике [131].

Контроль за ходом реакций и чистотой соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol, Silufol UV-254, Merck, silica gel 60 F254. Хроматограммы проявляли в свете ультрафиолетовой лампы либо свежим раствором хлорида меди(II) в ацетоне.

Спектры ЯМР регистрировали на приборах Bruker AC300 и Bruker AVANCE III HD с рабочей частотой 300 и 400 МГц для протонов, 75 и 100 МГц для ядер ^{13}C , соответственно.

Хромато-масс-спектроскопический анализ проводили с использованием газового хроматографа Agilent 7890A с масс-селективным детектором с квадрупольным масс-анализатором Agilent 5975C (энергия ионизации 70 эВ). Температура инжектора 300 °С, объем пробы 1 мкл (деление потока 40:1). Оборудование снабжено колонкой HP-5ms длиной 30 м, диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий, скорость потока – 1 мл/мин. Для управления оборудованием и анализа данных использовали программное обеспечение MSD 5975C.

Инфракрасные спектры твердых веществ в таблетках KBr записывали на приборах VERTEX 80 (4000-400 cm^{-1}) и Nicolet 5700 (4000-400 cm^{-1}), порошкообразные и жидкие образцы – на приборе Agilent Cary 630, снабженного приставкой неполного внутреннего отражения.

Элементный анализ проводили на анализаторе "Vario Micro-Cube".

Квантово-химические расчеты выполняли в пакете Gaussian 09 [161]. Оптимизацию геометрии молекул ди(азолил)производных в синглетном состоянии проводили в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием трехпараметрического гибридного функционала B3LYP [162–165] и базисного набора 6-311+G(2d,p) [166–169]. Для найденных стационарных точек был выполнен расчет частот нормальных колебаний в гармоническом приближении, отсутствие среди них мнимых частот колебаний подтверждает, что оптимизированные геометрии являются минимумами на поверхности потенциальной энергии. Расчет констант магнитного экранирования (σ) проводили методом калибровочно-независимых атомных орбиталей (GIAO) [170] в рамках DFT с использованием функционала WP04 [171] и базисного набора 6-311+G(2d,p). Эффекты сольватации учитывали в рамках модель диэлектрического континуума IEFPCM [172], растворитель – хлороформ. Значения химических

сдвигов относительно ТМС (δ , м.д.) вычисляли по уравнению $\delta = (\sigma - b)/a$, коэффициенты a и b для выбранной вычислительной модели взяты из работы [173] – $a = -1.0507$ (^1H), -1.0326 (^{13}C); $b = 32.2265$ (^1H), 175.2059 (^{13}C). Расчеты выполнены с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на порошковом дифрактометре "Shimadzu XRD 7000S" (Cu-K α облучение).

Термогравиметрический анализ проводили в атмосфере O₂/Ar на приборе NETZSCH TG 209 F1 при скорости нагрева 10 °C/мин.

Спектры люминесценции в твердой фазе записывали на Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3 Photoluminescence Spectrometer, оборудованном ксеноновой лампой мощностью 450 W, монохроматором возбуждение/эмиссия и детектором FL-1073 PMT.

Дифракционные данные монокристаллов получали с помощью автоматического дифрактометра Agilent Xcalibur с детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, ω -сканирование). Обработку данных проводили с использованием программного обеспечения CrysAlisPro.

4.1 Методы синтеза бис(азолил)алканов и родственных соединений

Методика получения бис(1,2,3-триазолил)метана

0,84 г (15 ммоль) растертого в порошок КОН растворяют в 3 мл ДМСО (раствор 1). В раствор 1 добавляют 0,580 мл (10 ммоль) 1,2,3-триазола. 0,38 мл (5 ммоль) дибромметана растворяют в 2 мл ДМСО (раствор 2). Раствор 1 выдерживают при 80 °C на масляной бане в течение 30 мин при перемешивании. Раствор 1 охлаждают в бане с холодной водопроводной водой. К раствору 1 при охлаждении по каплям приливают раствор 2, далее реакцию смесь выдерживают при 80 °C в течение 24 часов. Реакционную массу разбавляют дистиллированной водой, продукт экстрагируют хлороформом (трижды по 15 мл). После отгонки растворителя проводят очистку колоночной хроматографией на силикагеле в системе этилацетат:хлороформ 2:5.

Бис(1,2,3-триазол-1-ил)метан. m/z : 150.0 (M)⁺, 94.0, 82.0, 70.0, 69.0, 68.0, 55.0.

(1,2,3-Триазол-1-ил)(1,2,3-триазол-2-ил)метан. Выход 29%, бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}} = 85-86$ °C. m/z : 150.0 (M)⁺, 122.0, 94.0, 82.0, 70.0, 69.0, 68.0, 67.0, 55.0. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃, δ , м.д.): 6.87 с (2H, Tz^{N1}-CH₂-Tz^{N2}), 7.69 с (2H, Tz^{N1}-CH₂-Tz^{N2}), 7.710-7.712 д (1H, Tz^{N1}-

$\text{CH}_2\text{-Tz}^{\text{N}2}$, $J=1$ Гц), 7.840-7.842 д (1H, $\text{Tz}^{\text{N}1}\text{-CH}_2\text{-Tz}^{\text{N}2}$, $J=1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 64.63 ($\text{Tz}^{\text{N}1}\text{-CH}_2\text{-Tz}^{\text{N}2}$), 123.86 ($\text{Tz}^{\text{N}1}\text{-CH}_2\text{-Tz}^{\text{N}2}$), 134.79 ($\text{Tz}^{\text{N}1}\text{-CH}_2\text{-Tz}^{\text{N}2}$), 136.58 ($\text{Tz}^{\text{N}1}\text{-CH}_2\text{-Tz}^{\text{N}2}$). ИК спектр, cm^{-1} : 3139 сл, 3119 ср, 3039 сл, 2988 сл, 1485 сл, 1458 ср, 1413 ср, 1350 с, 1306 ср, 1268 ср, 1213 ср, 1198 с, 1109 ср, 1074 с, 1027 ср, 960 с, 939 ср, 832 с, 805 с, 777 с, 734 с, 697 ср, 654 с. Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_6$ (%): С, 40.00; Н, 4.03; N, 55.97. Найдено: С, 40.3; Н, 3.8; N, 55.7.

Бис(1,2,3-триазол-2-ил)метан. Выход 14%, бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}} = 103\text{-}105$ °С. m/z : 122.0, 95.0, 82.0, 70.0, 69.0, 68.0, 67.0, 54.0, 53.0, 52.0. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 6.86 с (2H, $\text{Tz-CH}_2\text{-Tz}$), 7.69 с (4H, $\text{Tz-CH}_2\text{-Tz}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 68.64 ($\text{Tz-CH}_2\text{-Tz}$), 136.31 ($\text{Tz-CH}_2\text{-Tz}$). ИК спектр, cm^{-1} : 3139 сл, 3129 сл, 3046 ср, 2992 сл, 1429 ср, 1411 с, 1384 ср, 1339 с, 1242 ср, 1183 с, 1065 ср, 964 с, 952 с, 827 с, 775 с, 747 с, 666 с, 653 с. Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_6$ (%): С, 40.00; Н, 4.03; N, 55.97. Найдено: С, 40.4; Н, 3.8; N, 55.9.

Методика получения бис(1,2,3-триазолил)метана в отсутствие растворителя

0,84 г (15 ммоль) растертого в порошок КОН загружают в виалу. Добавляют 0,580 мл (10 ммоль) 1,2,3-триазола и 0,38 мл (5 ммоль) дибромметана. Реакционную смесь выдерживают при 80 °С в течение 24 часов. Реакционную массу разбавляют дистиллированной водой, продукт экстрагируют хлороформом (трижды по 15 мл). Экстрагент отгоняют, продукт сушат.

Методика получения 1,2-бис(1,2,3-триазолил)этана

0,84 г (15 ммоль) растертого в порошок КОН было растворено в 3 мл ДМСО (раствор 1). В раствор 1 было добавлено 0,580 мл (10 ммоль) 1,2,3-триазола. 0,32 мл (5 ммоль) 1,2-дибромэтана было растворено в 2 мл ДМСО (раствор 2). Раствор 1 был выдержан при 80 °С на масляной бане в течение 30 мин при перемешивании. Раствор 1 был охлажден в бане с холодной водопроводной водой. К раствору 1 при охлаждении по каплям был прилит раствор 2, далее реакционная смесь была выдержана при 80 °С в течение 23 часов. Реакционную массу разбавляют дистиллированной водой, продукт экстрагируют хлороформом (трижды по 15 мл). После отгона растворителя проводят очистку колоночной хроматографией на силикагеле в системе этилацетат:хлороформ 2:5.

1,2-бис(1,2,3-триазол-1-ил)этан. m/z : 136.0, 107.0, 96.0, 82.0, 67.0, 54.0.

1-(1,2,3-триазол-1-ил)-1-(1,2,3-триазол-2-ил)этан. Выход 47%, бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}} = 90\text{-}91$ °С. m/z : 136.0, 108.0, 96.0, 82.0, 67.0, 54.0. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 4.916-5.024 м ($\text{Tz}^{\text{N}1}\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-Tz}^{\text{N}2}$), 7.243-7.244 д (1H, $\text{Tz}^{\text{N}1}\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-Tz}^{\text{N}2}$, $J=0,5$ Гц), 7.60 с (2H, $\text{Tz}^{\text{N}1}\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-Tz}^{\text{N}2}$), 7.618-7.619 д (1H, $\text{Tz}^{\text{N}1}\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-Tz}^{\text{N}2}$, $J=0,5$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.):

49.18 ($Tz^{N1}-\underline{CH_2}-CH_2-Tz^{N2}$), 54.22 ($Tz^{N1}-CH_2-\underline{CH_2}-Tz^{N2}$), 124.30 ($\underline{Tz}^{N1}-CH_2-CH_2-Tz^{N2}$), 133.70 ($\underline{Tz}^{N1}-CH_2-CH_2-Tz^{N2}$), 135.08 ($Tz^{N1}-CH_2-CH_2-\underline{Tz}^{N2}$). ИК спектр, cm^{-1} : 3129 сл, 3117 сл, 3101 ср, 1492 ср, 1469 ср, 1457 ср, 11421 ср, 1361 с, 1288 ср, 1243 сл, 1214 ср, 1202 ср, 1126 с, 1088 с, 1025 с, 977 ср, 960 с, 836 с, 819 с, 804 с, 699 с, 668 с. Вычислено для $C_6H_8N_6$ (%): С, 43.90; Н, 4.91; N, 51.19. Найдено: С, 44.1; Н, 4.7; N, 51.0.

1,2-бис(1,2,3-триазол-2-ил)этан. Выход 12%, бесцветные кристаллы, $T_{пл} = 106-108$ °С. m/z : 164.0 (M)⁺, 95.0, 82.0, 68.0, 55.0. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 5.00 с (4H, Tz-(CH₂)₂-Tz), 7.57 с (4H, Tz-(CH₂)₂-Tz). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 53.75 (Tz-(CH₂)₂-Tz), 134.84 (Tz-(CH₂)₂-Tz). ИК спектр, cm^{-1} : 3130 сл, 3117 ср, 1456 ср, 1421 ср, 1363 с, 1213 ср, 1104 ср, 1087 ср, 974 с, 961 с, 831 с, 711 с, 669 с. Вычислено для $C_6H_8N_6$ (%): С, 43.90; Н, 4.91; N, 51.19. Найдено: С, 44.0; Н, 4.8; N, 51.2.

Методика получения 1,2-бис(1,2,3-триазолил)этана в отсутствие растворителя

0,84 г (15 ммоль) растертого в порошок КОН загружают в виалу. Добавляют 0,580 мл (10 ммоль) 1,2,3-триазола и 0,32 мл (5 ммоль) 1,2-дибромэтана. Реакционную смесь выдерживают при 80 °С в течение 24 часов. Реакционную массу разбавляют дистиллированной водой, продукт экстрагируют хлороформом (трижды по 15 мл). Экстрагент отгоняют, продукт сушат.

Общая методика получения бис(бензотриазолил)алканов

0,84 г (15 ммоль) растертого в порошок КОН растворяют в 5 мл ДМСО (раствор 1). В раствор 1 добавляют 1,19 г (10 ммоль) бензотриазола. 5 ммоль терминального дибромалкана растворяют в 5 мл ДМСО (раствор 2). Раствор 1 выдерживают при 80 °С на масляной бане в течение 30 мин при перемешивании до полного растворения бензотриазола. Раствор 1 охлаждают в бане с холодной водопроводной водой. К раствору 1 при охлаждении по каплям приливают раствор 2, далее реакционную смесь выдерживают при 80 °С в течение 60 мин. Продукт осаждают десятикратным объемом дистиллированной воды в течение суток. Осадок продукта фильтруют на стеклянном фильтре с последующей промывкой дистиллированной водой. В случае маслообразных продуктов, экстрагируют этилацетатом (трижды по 20 мл) и отгоняют растворитель. Продукт сушат на воздухе.

1-винилбензо-1,2,3-триазол. m/z : 145.0 (M)⁺, 117.0 [C₆H₄N₃]⁺, 91.0 [C₆H₄N]⁺, 77.0 [C₆H₄]⁺.

2-винилбензо-1,2,3-триазол. m/z: 145.0 (M)⁺, 119.0 [C₆H₄N₃]⁺, 105.0 [C₆H₄N₂]⁺, 91.0 [C₆H₄N]⁺, 78.0 [C₆H₄]⁺.

1,2-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)этан. m/z: 264.0 (M)⁺, 207.0 [C₁₄H₁₂N₂]⁺, 132.0 [C₇H₆N₃]⁺, 104.0 [C₇H₆N]⁺, 77.0 [C₆H₄]⁺.

1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-2-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)этан. m/z: 264.0 (M)⁺, 236.1 [C₁₄H₁₂N₄]⁺, 207.0 [C₁₄H₁₂N₂]⁺, 132.0 [C₇H₆N₃]⁺, 118.0 [C₈H₈N]⁺, 104.0 [C₇H₆N]⁺, 77.0 [C₆H₄]⁺.

1,2-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)этан. m/z: 264.0 (M)⁺, 145.0 [C₈H₈N₃]⁺, 119.0 [C₆H₅N₃]⁺, 91[C₆H₄N]⁺.

Смесь изомеров 1,3-бис(бензо-1,2,3-триазолил)пропана. Выход 80%, бесцветные кристаллы. Вычислено для C₁₅H₁₄N₆ (%): С, 64.73; Н, 5.07; N, 30.20. Найдено: С, 64.99; Н, 4.94; N, 30.47.

1,3-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)пропан. Выход 20%, белые кристаллы, T_{пл} = 138-141°C. m/z: 278.1 (M)⁺, 250.1 [C₁₅H₁₄N₄]⁺, 221.1 [C₁₅H₁₄N₂]⁺, 160.1 [C₉H₁₀N₃]⁺, 130.0 [C₇H₆N₃]⁺, 104.0 [C₆H₄N₂]⁺, 77.0 [C₆H₄]⁺. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 2.85 квин (2H, Bta-CH₂-CH₂-CH₂-Bta, J=12,9 Гц), 4.68 т (4H, Bta-CH₂-CH₂-CH₂-Bta, J=6,6 Гц), 7.26-7.47 м (6H, Bta), 8.05-8.07 д (2H, Bta, J=6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 29.36, 44.90, 109.28, 120.26, 124.34, 127.84, 133.23, 146.10. ИК спектр, см⁻¹: 2947 с, 2923 с, 2866 сл, 1566 сл, 1466 сл, 1450 сл, 1326 с, 1278 с, 1201 сл, 1095 сл, 1087 сл, 746 с.

1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-3-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)пропан. Выход 40%, бесцветные кристаллы, T_{пл} = 79-80°C. m/z: 278.1 (M)⁺, 249.1 [C₁₅H₁₄N₄]⁺, 221.1 [C₁₅H₁₄N₂]⁺, 159.1 [C₉H₁₀N₃]⁺, 130.0 [C₇H₆N₃]⁺, 104.0 [C₆H₄N₂]⁺, 77.0 [C₆H₄]⁺. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 2.86 квин (2H, Bta-CH₂-CH₂-CH₂-Bta, J=5,4 Гц), 4.73 т (2H, Bta²-CH₂-CH₂-CH₂-Bta¹, J=6,6 Гц), 4.81 т (2H, Bta²-CH₂-CH₂-CH₂-Bta¹, J=6 Гц), 7.32-7.51 м (4H, Bta), 7.83-7.87 сек (2H, Bta), 8.03-8.06 д (2H, Bta). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 29.77, 45.13, 53.43, 109.34, 118.06, 120.12, 124.11, 126.66, 127.57, 133.15, 144.49, 145.99. ИК спектр, см⁻¹: 3433 с, 3057 сл, 2961 с, 2943 с, 1569 сл, 1496 сл, 1458 с, 1450 с, 1323 с, 1286 с, 1268 сл, 1204 с, 1160 сл, 1116 сл, 1044 с, 748 с.

1,3-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)пропан. Выход 20%, бесцветные кристаллы, T_{пл} = 120-122°C. m/z: 278.1 (M)⁺, 159.1 [C₉H₁₀N₃]⁺, 146.1 [C₈H₈N₃]⁺, 130.0 [C₇H₆N₃]⁺, 104.0 [C₆H₄N₂]⁺, 77.0 [C₆H₄]⁺. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 2.95 квин (2H, Bta-CH₂-CH₂-CH₂-Bta, J=6,6 Гц), 4.89 т (4H, Bta-CH₂, J=6,9 Гц), 7.36-7.40 квар (4H, Bta, J=3,3 Гц), 7.83-7.87 квар (4H, Bta, J=3,3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 30.03, 53.64, 118.09, 126.55, 144.53. ИК спектр, см⁻¹: 3441

с, 3091 сл, 3069 с, 3001 сл, 2960 с, 2927 сл, 2856 сл, 1564 сл, 1445 сл, 1439 сл, 1327 с, 1284 с, 1191 с, 1142 сл, 1069 сл, 1061 сл.

Смесь изомеров 1,4-бис(бензо-1,2,3-триазилил)бутана. Выход 80%, бесцветные кристаллы. Вычислено для $C_{16}H_{16}N_6$ (%): С, 65.74; Н, 5.52; N, 28.75. Найдено: С, 65.60; Н, 5.78; N, 28.30.

1,4-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)бутан. Выход 20%, бесцветные кристаллы, $T_{пл} = 146-147^\circ\text{C}$. m/z : 263.1 $[C_{16}H_{16}N_4]^+$, 235.1 $[C_{16}H_{16}N_2]^+$, 207.1 $[C_{16}H_{16}]^+$, 173.1 $[C_9H_{10}N]^+$, 145.1 $[C_8H_8N_3]^+$, 132.1 $[C_7H_6N_3]^+$, 104.1 $[C_7H_6N]^+$, 77.1 $[C_6H_4]^+$. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 1.98 квинт. (4H, $\text{Bta-CH}_2\text{-CH}_2$, $J=4$ Гц), 4.60 т (4H, $\text{Bta-CH}_2\text{-CH}_2$, $J=4$ Гц), 7.28-7.39 м (6H, Bta), 7.96-7.98 д (2H, Bta, $J=8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 26.45, 47.11, 109.14, 120.08, 124.06, 127.54, 132.78, 145.96. ИК спектр, cm^{-1} : 3431 сл, 3068 сл, 2949 сл, 2879 сл, 1495 сл, 1467 сл, 1455 с, 1326 сл, 1273 с, 1213 с, 1166 с, 1074 с, 737 с.

1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-4-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)бутан. Выход 40%, бесцветные кристаллы, $T_{пл} = 84-86^\circ\text{C}$. m/z : 263.1 $[C_{16}H_{16}N_4]^+$, 235.1 $[C_{16}H_{16}N_2]^+$, 207.1 $[C_{16}H_{16}]^+$, 173.1 $[C_9H_{10}N]^+$, 145.1 $[C_8H_8N_3]^+$, 132.1 $[C_7H_6N_3]^+$, 104.1 $[C_7H_6N]^+$, 77.1 $[C_6H_4]^+$. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 1.90 квинт (2H, $\text{Bta}^1\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Bta}^2$, $J=8$ Гц), 2.04 квинт (2H, $\text{Bta}^1\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Bta}^2$, $J=8$ Гц), 4.54 т (2H, $\text{Bta}^1\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Bta}^2$, $J=8$ Гц), 4.65 т (2H, $\text{Bta}^1\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Bta}^2$, $J=8$ Гц), 7.20-7.36 м (5H, Bta), 7.70-7.74 м (2H, Bta), 7.91-7.93 д (1H, Bta, $J=8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 26.39, 26.86, 47.10, 55.36, 109.14, 117.87, 119.93, 123.86, 126.33, 127.26, 132.73, 144.24, 145.86. ИК спектр, cm^{-1} : 3064 сл, 2934 с, 2858 сл, 1566 сл, 1455 с, 1460 с, 1323 с, 1274 с, 1194 с, 1052 с, 738 с.

1,4-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)бутан. Выход 20%, бесцветные кристаллы, $T_{пл} = 110-111^\circ\text{C}$. m/z : 173.1 $[C_9H_{10}N]^+$, 145.1 $[C_8H_8N_3]^+$, 105.1 $[C_7H_6N]^+$, 77.1 $[C_6H_4]^+$. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.07 квинт (4H, $\text{Bta-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Bta}$, $J=8$ Гц), 4.69 т (4H, $\text{Bta-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Bta}$, $J=4$ Гц), 7.25-7.29 м (4H, Bta), 7.73-7.77 м (4H, Bta). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 26.96, 55.60, 118.02, 126.39, 144.38. ИК спектр, cm^{-1} : 2964 сл, 2929 сл, 1567 сл, 1466 с, 1326 с, 1279 с, 1242 сл, 1140 сл, 1094 сл, 848 сл, 746 с.

Смесь изомеров 1,5-бис(бензо-1,2,3-триазилил)пентана. Выход 83%, бесцветные кристаллы. Вычислено для $C_{17}H_{18}N_6$ (%): С, 66.65; Н, 5.92; N, 27.43. Найдено: С, 66.42; Н, 5.68; N, 27.65.

1,5-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)пентан. Выход 20%, бесцветные кристаллы, $T_{пл} = 103-105^\circ\text{C}$. m/z : 277.1 $[C_{17}H_{18}N_4]^+$, 249.1 $[C_{17}H_{18}N_2]^+$, 221.1 $[C_{17}H_{18}]^+$, 158.1 $[C_9H_9N_3]^+$, 132.1

$[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_3]^+$, 104.1 $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}]^+$, 77.1 $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.32-1.34 д (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $J=8$ Гц), 2.03 квин (4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $J=8$ Гц), 4.51-4.57 квар (4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $J=8$ Гц), 7.26-7.42 м (6H, Bta), 7.99 т (2H, Bta, $J=8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 20.99, 23.85, 28.96, 47.70, 109.23, 119.80, 119.89, 123.98, 127.37, 132.83, 145.70, 145.75. ИК спектр, cm^{-1} : 3064 сл, 2941 с, 2864 с, 1614 сл, 1591 сл, 1496 с, 1456 с, 1325 с, 1261 сл, 1228 с, 1174 с, 1049 с, 742 с.

1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-5-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)пентан. Выход 42%, бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}} = 75\text{-}76^\circ\text{C}$. m/z : 277.1 $[\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4]^+$, 249.1 $[\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2]^+$, 221.1 $[\text{C}_{17}\text{H}_{18}]^+$, 187.1 $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$, 159.1 $[\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3]^+$, 132.1 $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_3]^+$, 120.1 $[\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3]^+$, 104.1 $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}]^+$, 77.1 $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.12 с (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.74-1.87 квар (4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $J=8$ Гц), 4.29-4.43 квар (4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $J=4$ Гц), 7.07-7.26 м (5H, Bta), 7.59 т (2H, Bta, $J=4$ Гц), 7.78 с (1H, Bta). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 23.09, 28.38, 28.68, 47.15, 55.41, 108.85, 117.37, 119.18, 123.29, 125.67, 126.63, 126.68, 132.28, 143.66, 145.27. ИК спектр, cm^{-1} : 3444 сл, 3051 сл, 2954 с, 2871 сл, 1496 сл, 1464 с, 1454 с, 1323 с, 1286 с, 1224 с, 1186 сл, 1160 сл, 1111 с, 1053 с, 850 сл, 752 с, 743 с.

1,5-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)пентан. Выход 21%, бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}} = 42\text{-}44^\circ\text{C}$. m/z : 187.1 $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$, 160.1 $[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_3]^+$, 146.1 $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3]^+$, 132.1 $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_3]^+$, 120.1 $[\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3]^+$, 104.1 $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}]^+$, 77.1 $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.23-1.42 м (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.16 квин (4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $J=8$ Гц), 4.67-4.75 м (4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 7.26-7.42 м (4H, Bta), 7.80-7.82 квин (4H, Bta, $J=4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 23.58, 29.39, 56.11, 117.98, 126.27, 144.31. ИК спектр, cm^{-1} : 2947 с, 2923 с, 2866 сл, 1566 с, 1466 с, 1450 сл, 1326 с, 1278 с, 1201 сл, 1096 с, 1087 сл, 979 сл, 850 сл, 830 сл, 746 с.

Смесь изомеров 1,6-бис(бензо-1,2,3-триазолил)гексана. Выход 81%, желтое масло. Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6$ (%): С, 67.48; Н, 6.29; N, 26.23. Найдено: С, 67.53; Н, 6.13; N, 25.94.

1,6-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)гексан. Выход 20%, бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}} = 97\text{-}99^\circ\text{C}$. m/z : 291.1 $[\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_4]^+$, 263.1 $[\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2]^+$, 249.1, 235.1, 221.1, 208.1, 193.1, 174.1, 172.1, 167.1, 158.1, 145.1, 132.1, 119.1, 104.1 $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}]^+$, 91.1 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^+$, 77.1 $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) д 1.38 квин (4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $J = 3.6$ Hz), 1.9 т (4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $J = 6.7$ Hz), 4.61 т (4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $J = 7$ Hz), 7.33–7.39 м (2H, Bta), 7.46–7.47 дд (4H, Bta, $J_1 = 3.5$ Hz, $J_2 = 0.9$ Hz), 8.04–8.06 дд (2H, Bta, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 0.8$ Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 26.25, 29.49, 48.01, 109.33, 120.21, 123.97, 127.38, 133.02, 146.14. ИК (cm^{-1}): 3069, 2936, 2864, 1616, 1585, 1495, 1468, 1456, 1319, 1312, 1265, 1260, 1200, 1167, 1070, 777, 761, 733, 761, 733, 428.

1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-6-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)гексан. Выход 41%, желтое масло. m/z: (M)⁺ 320.2, 292.2 [C₁₈H₂₀N₄]⁺, 291.2 [C₁₈H₁₉N₄]⁺, 263.1, 249.1 [C₁₇H₁₈N₂]⁺, 235.1, 221.1, 208.1, 207.1, 195.1, 188.1 [C₁₁H₁₄N₃]⁺, 173.1, 146.1, 133.1, 132.1, 120.1, 119.1, 105.1 [C₇H₇N]⁺, 104.1 [C₇H₆N]⁺, 91.1 [C₆H₅N]⁺, 78.1 [C₆H₆]⁺, 77.1 [C₆H₅]⁺. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.39, квин (4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, J = 3.5 Hz), 2.0 квин (2H, ¹CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, J = 7.2 Hz), 2.09 квин (2H, ²CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, J = 7.1 Hz), 4.61 т (2H, ¹CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, J = 7 Hz), 4.7 т (2H, ²CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, J = 6.9 Hz), 7.36–7.49 м (5H, Bta), 7.83–7.86 дд (2H, Bta, J₁ = 6.5 Hz, J₂ = 3.1 Hz), 8.05–8.07 д (1H, Bta, J = 8.3 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 26.10, 26.25, 29.51, 29.83, 48.16, 56.42, 109.39, 118.05, 120.04, 124.18, 126.37, 127.47, 144.39. ИК (см⁻¹): 2935, 2858, 1614, 1566, 1495, 1452, 1323, 1268, 1224, 1158, 1111, 1053, 999, 849, 740, 668.

1,6-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)гексан. Выход 20%, бесцветные кристаллы, T_{пл} = 93–95 °C. m/z: (M)⁺ 320.2, 263.1 [C₁₈H₁₉N₂]⁺, 201.1 [C₁₂H₁₅N₃]⁺, 188.1 [C₁₁H₁₄N₃]⁺, 173.1, 159.1, 146.1, 145.1, 132.1, 120.1, 104.1 [C₇H₆N]⁺, 91.1 [C₆H₅N]⁺, 77.1 [C₆H₅]⁺. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.41 квин (4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, J = 3.5 Hz), 2.11 квин (4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, J = 7 Hz), 4.7 т (4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, J = 7 Hz), 7.35–7.38 дд (4H, Bta, J₁ = 6.5 Hz, J₂ = 3 Hz), 7.83–7.85 дд (4H, Bta, J₁ = 6.5 Hz, J₂ = 3 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 26.14, 29.91, 56.47, 118.07, 126.34, 144.39. ИК (см⁻¹): 3067, 2947, 2918, 2857, 1566, 1467, 1438, 1369, 1322, 1281, 1239, 1119, 980, 913, 853, 735, 668.

Смесь изомеров 1,7-бис(бензо-1,2,3-триазолил)гептана. Выход 92%, желтое масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.28-1.29 д (2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, J=3 Гц), 1.91-2.02 м (4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 2.55 с (4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 4.54 т (2H, Bta¹-CH₂, J=6 Гц), 4.64 т (2H, CH₂-Bta², J=6 Гц), 7.77-7.80 квар (5H, Bta, J=3 Гц), 7.97-7.99 д (3H, Bta, J=6 Гц). Вычислено для C₁₉H₂₂N₆ (%): C, 68.24; H, 6.63; N, 25.13. Найдено: C, 68.33; H, 6.37; N, 25.19.

1,7-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)гептан. m/z: 277.1 [C₁₉H₂₂N₂]⁺, 249.1 [C₁₉H₂₂]⁺, 188.1 [C₁₁H₁₄N₃]⁺, 146.1 [C₈H₈N₃]⁺, 119.1 [C₆H₄N₃]⁺.

1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-7-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)гептан. m/z: (M)⁺ 334.2, 305.1 [C₁₉H₂₂N₄]⁺, 277.1 [C₁₉H₂₂N₂]⁺, 249.1 [C₁₉H₂₂]⁺, 215.1 [C₁₃H₁₈N₃]⁺, 188.1 [C₁₁H₁₄N₃]⁺, 146.1 [C₈H₈N₃]⁺, 120.1 [C₆H₄N₃]⁺.

1,7-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)гептан. m/z: (M)⁺ 334.2, 305.1 [C₁₉H₂₂N₄]⁺, 277.1 [C₁₉H₂₂N₂]⁺, 202.1 [C₁₂H₁₆N₃]⁺, 173.1 [C₁₀H₁₂N₃]⁺, 146.1 [C₈H₈N₃]⁺, 119.1 [C₆H₄N₃]⁺.

Смесь изомеров 1,8-бис(бензо-1,2,3-триазилил)октана. Выход, бесцветные кристаллы 81%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.27-1.29 д (8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $J=6$ Гц), 1.95 т (2H, $\text{Bta}^1\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $J=6$ Гц), 2.06 т (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Bta}^2$, $J=6$ Гц), 4.57 т (2H, $\text{Bta}^1\text{-CH}_2$, $J=6$ Гц), 4.67 т (2H, $\text{CH}_2\text{-Bta}^2$, $J=6$ Гц), 7.30-7.49 м (5H, Bta), 7.81-7.84 квар (2H, Bta, $J=3$ Гц), 8.01-8.04 д (1H, Bta, $J=9$ Гц). Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6$ (%): C, 68.94; H, 6.94; N, 24.12. Найдено: C, 68.70; H, 7.20; N, 23.90.

1,8-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)октан. m/z: 319.2 $[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4]^+$, 291.1 $[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2]^+$, 249.1 $[\text{C}_{19}\text{H}_{22}]^+$, 202.1 $[\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_3]^+$, 146.1 $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3]^+$, 119.1 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3]^+$.

1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-8-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)октан. m/z: (M) $^+$ 348.2, 319.2 $[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4]^+$, 291.1 $[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2]^+$, 249.1 $[\text{C}_{19}\text{H}_{22}]^+$, 216.1 $[\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_3]^+$, 188.1 $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$, 146.1 $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3]^+$, 120.1 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3]^+$.

1,8-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)октан. m/z: (M) $^+$ 348.2, 319.2 $[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4]^+$, 291.1 $[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2]^+$, 249.1 $[\text{C}_{19}\text{H}_{22}]^+$, 229.1 $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_3]^+$, 202.1 $[\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_3]^+$, 172.1 $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3]^+$, 146.1 $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3]^+$, 120.1 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3]^+$.

Методика получения 1,3-бис(бензо-1,2,3-триазилил)пропана в отсутствие растворителя

0,168 г (3 ммоль) порошка KOH, 0,238 г (2 ммоль) бензотриазола и 0,102 мл (1 ммоль) 1,3-дибромпропана загружают в герметично закрывающийся флакон и термостатируют при 110 °C в течение часа. Реакционную массу суспендируют в воде, продукт экстрагируют хлористым метиленом. Экстракт промывают водой, растворитель отгоняют, продукт сушат.

Методика очистки бис(бензотриазолил)алканов методом комплексообразования с хлоридом меди(II). Выход 66-88%.

Навески лигандов и хлорида меди(II) двухводного растворяют в ацетоне, растворы немедленно смешивают. После выдержки в течение 1 часа образовавшийся осадок фильтруют на фильтре Шотта и промывают ацетоном. Комплекс лиганд-медь разрушают добавлением небольшого количества ДМСО. Надосадочную жидкость и раствор с ДМСО разбавляют десятикратным избытком воды. Отстаивание ведут в течение 2 суток. Осадки лиганда фильтруют на фильтре Шотта, промывают раствором аммиака и водой для удаления следов меди и высушивают.

В случае разделения изомеров 1,5-бис(бензо-1,2,3-триазилил)пентана, 1,6-бис(бензо-1,2,3-триазилил)гексана и 1,7-бис(бензо-1,2,3-триазилил)гептана после отстаивания с избытком

воды получают маслянистые осадки. проводят четырехкратную экстракцию хлористым метиленом, экстракт промывают водным аммиаком до получения бесцветного раствора в водной фазе. После отгонки растворителя полученные осадки высушивают на воздухе.

Методика получения 1,3-бис(1,2,4-триазолил)адамантана

Смешивают порошки 2,94 г (10 ммоль) 1,3-дибромадамантана и 2,76 г (40 ммоль) 1,2,4-триазола, загружают в реакционную колбу, продувают N_2 . Синтез проводят при 180 °С в течение 16 часов. После охлаждения стекловидный осадок растворяют в смеси этанол:вода (1:1), затем раствор нейтрализуется 2.5 М NaOH. Из результирующего раствора экстрагируют хлороформом. После отгона растворителя вещества разделяют с помощью колоночной хроматографии на силикагеле в системе $CH_3OH:CH_2Cl_2$ 1:6.

1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантан. Выход 41%, бесцветные кристаллы, $T_{пл} = 214-216$ °С. m/z : 270 (M)⁺, 216, 202 [$C_{12}H_{16}N_3$]⁺, 201, 159, 146, 133 [$C_{10}H_{13}$]⁺, 109, 105, 91. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 1.82–2.60 м (14H, Adm), 7.96 (2H, H³-Tr), 8.21 (2H, H⁵-Tr). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 29.7 ($^{5,7}C$ -Adm), 34.6 (6C -Adm), 41.2 ($^{4,8,9,10}C$ -Adm), 47.2 (2C -Adm), 59.6 ($^{1,3}C$ -Adm), 139.5 (5C -Tr), 151.5 (3C -Tr). ИК спектр, cm^{-1} : 3131 (νCH , Tr), 2913 and 2859 (νCH , Adm), 1500 (νTr), 1278 (δCH), 1211 (νTr), 1142 (νTr), 1018, 838 (δCH , Tr), 734 (δCC , Adm). Вычислено для $C_{14}H_{18}N_6$ (%): С, 62.20; Н, 6.71; N, 31.09. Найдено: С, 62.12; Н, 6.62; N, 30.85.

1-(1,2,4-триазол-1-ил)-3-(1,2,4-триазол-2-ил)адамантан. Выход 3%, бесцветные кристаллы, $T_{пл} = 262-264$ °С. m/z : 270 (M)⁺, 202 [$C_{12}H_{16}N_3$]⁺, 146, 133 [$C_{10}H_{13}$]⁺, 105, 91. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 1.83-2.81 (14H, Adm) 7.95 (1H, 3C -Tr), 8.23 (1H, 5C -Tr), 8.42 (2H, $^{3,5}C$ -Tr). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 29.7 (6C -Adm), 34.2 ($^{5,7}C$ -Adm), 40.9 ($^{4,10}C$ -Adm), 42.3 ($^{8,9}C$ -Adm), 48.2 (2C -Adm), 56.9 (3C -Adm), 59.3 (1C -Adm), 139.6 (5C -Tr), 139.7 ($^{3,5}C$ -Tr), 151.7 (3C -Tr). ИК спектр, cm^{-1} : 3098 (νCH , Tr), 2938 and 2867 (νCH , Adm), 1499 (νTr), 1276 (δCH), 1197 (νTr), 1143 (νTr), 996, 852 (δCH , Tr), 724 (δCC , Adm), 664. Вычислено для $C_{14}H_{18}N_6$ (%): С, 62.20; Н, 6.71; N, 31.09. Найдено: С, 62.42; Н, 6.53; N, 30.79.

Методика получения 1,3-бис(бензо-1,2,3-триазолил)адамантана

В реакционную колбу загружают 0,59 г (2 ммоль) 1,3-дибромадамантана, 0,71 г (6 ммоль) бензотриазола, 0,83 мл (6 ммоль) триэтиламина. Реакционную смесь продувают N_2 . Синтез проводят при 180 °С в течение 24 часов. Пастообразный осадок растворяют в хлороформе, промывают водой. После отгона растворителя вещества разделяют с помощью колоночной хроматографии на силикагеле в системе $CHCl_3$.

1,3-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)адамантан. Выход 13%, бесцветные кристаллы, $T_{пл} = 205-206$ °С. m/z : 370 (M)⁺, 341 [$C_{22}H_{21}N_4$]⁺, 252 [$C_{16}H_{18}N_3$]⁺, 222 [$C_{16}H_{16}N$]⁺, 196, 185, 167, 146, 133 [$C_{10}H_{13}$]⁺, 120, 105, 91 [C_6H_5N]⁺, 77 [C_6H_5]⁺. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.02-3.29 (14H, Adm), 7.42 т (2H, Bta, $J = 7.6$ Гц), 7.50 т (2H, Bta, $J = 7.6$ Гц), 7.83-7.85 д (2H, Bta, $J = 8.4$ Гц), 8.13-8.15 (2H, Bta, $J = 8.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 30.22, 34.85, 41.06, 46.28, 63.05 (Adm), 112.18, 120.28, 124.65, 127.53, 131.67, 145.82 (Bta). ИК спектр, cm^{-1} : 3061 сл, 2928 ср, 2857 ср, 1566 ср, 1560 ср, 1458 ср, 1444 ср, 1351 ср, 1334 ср, 1314 ср, 1262 с, 1209 ср, 1078 ср, 968 ср, 882 с, 797 ср, 745 с, 691 ср, 684 ср, 674 ср. Вычислено для $C_{22}H_{22}N_6$ (%): С, 71.33; Н, 5.99; N, 22.69. Найдено: С, 71.6; Н, 5.9; N, 22.4.

1-(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)-3-(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)адамантан. Выход 29%, бесцветные кристаллы, $T_{пл} = 190-191$ °С. m/z : 370 (M)⁺, 341 [$C_{22}H_{21}N_4$]⁺, 252 [$C_{16}H_{18}N_3$]⁺, 222 [$C_{16}H_{16}N$]⁺, 196, 182, 167, 146, 133 [$C_{10}H_{13}$]⁺, 120, 105, 91 [C_6H_5N]⁺, 77 [C_6H_5]⁺. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 1.96-3.20 м (Adm), 7.35-7.40 м (3H, Bta), 7.44-7.48 м (1H, Bta), 7.83-7.85 д (1H, Bta, $J = 8.4$ Гц), 7.86-7.88 м (2H, Bta), 8.09-8.11 д (1H, Bta, $J = 8.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 30.29, 34.85, 40.99, 41.77, 46.87, 62.75, 65.57 (Adm), 112.17, 118.24, 120.49, 123.95, 126.98, 131.64, 143.87, 146.73 (Bta). ИК спектр, cm^{-1} : 3057 сл, 2931 ср, 2857 ср, 1653 сл, 1559 сл, 1484 сл, 1452 ср, 1354 ср, 1314 с, 1266 с, 1166 с, 1096 с, 1008 ср, 969 ср, 921 сл, 872 ср, 801 ср, 784 с, 770 с, 743 с, 668 ср. Вычислено для $C_{22}H_{22}N_6$ (%): С, 71.33; Н, 5.99; N, 22.69. Найдено: С, 71.3; Н, 5.6; N, 22.4.

1,3-бис(бензо-1,2,3-триазол-2-ил)адамантан. Выход 47%, бесцветные кристаллы, $T_{пл} = 233-235$ °С. m/z : 370 (M)⁺, 342 [$C_{22}H_{22}N_4$]⁺, 313, 273, 253 [$C_{16}H_{19}N_3$]⁺, 222 [$C_{16}H_{16}N$]⁺, 194, 182, 168, 156, 144, 132 [$C_{10}H_{12}$]⁺, 117 [$C_6H_3N_3$]⁺, 105, 91 [C_6H_5N]⁺, 77 [C_6H_5]⁺. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 1.93-3.19 (14H, Adm), 7.35-7.40 м (4H, Bta), 7.85-7.90 м (4H, Bta). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 30.43, 34.79, 41.76, 47.50, 65.83 (Adm), 118.28, 126.30, 143.89 (Bta). ИК спектр, cm^{-1} : 3060 сл, 2923 ср, 2858 ср, 1770 ср, 1759 ср, 1484 ср, 1451 с, 1355 с, 1315 ср, 1231 с, 1175 с, 1161 с, 1089 с, 1007 с, 922 ср, 853 ср, 785 с, 740 с, 668 с. Вычислено для $C_{22}H_{22}N_6$ (%): С, 71.33; Н, 5.99; N, 22.69. Найдено: С, 71.0; Н, 6.1; N, 22.5.

Методика получения 1,3-бис(имидазолил)адамантанов

В реакционную колбу загружают смесь 0,147 г (0,5 ммоль) 1,3-дибромадамантана, 0,102 г (1,5 ммоль) имидазола, 0,21 мл (1,5 ммоль) триэтиламина. Реакционную смесь продувают N_2 . Синтез проводят при 180 °С в течение 24 часов. Пастообразный осадок растворяют в хлороформе, промывают водой, осветляют пропусканием через тонкий слой силикагеля, растворитель отгоняют. Продукт растворяют в горячем бензоле, после охлаждения

осаждают добавлением гексана до соотношения бензол:гексан 1:1. Выпавший осадок фильтруют и промывают небольшим количеством гексана.

Смесь изомеров 1,3-бис(имидазолил)адамантанов. Выход 8%, бесцветные кристаллы. m/z (сигналы одинаковы для изомеров): 268 (M)⁺, 201, 145. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.): 1.76-2.56 (14H, Adm), 6.77-7.66 (6H, Im).

Смесь этил-производных 1,3-бис(имидазолил)адамантанов получена аналогично синтезу 1,3-бис(имидазолил)адамантанов, но при 230 °С.

Смесь этил-производных 1,3-бис(имидазолил)адамантанов. Выход 12%, бесцветные кристаллы. m/z (этилпроизводное): 296 (M)⁺, 268, 229, 173. m/z (диэтилпроизводное): 324 (M)⁺, 296, 267, 229, 187, 173. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.): 1.43 т (-CH₂CH₃, J=8 Hz) 1.75-2.59 (14H, Adm), 3.89-4.00 м (-CH₂CH₃) 6.61-7.70 (4H, Im).

Методика получения 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантан карбоновой кислоты

Смесь 0,259 г (1 ммоль) 3-бром-1-адамантан карбоновой кислоты и 0,136 г (2 ммоль) пиразола выдерживают при температуре 120 °С в течение 24 часов. Очистку осуществляли двумя способами:

а) Реакционную смесь растворяют в 2 мл воды, подкисляют каплей (около 0,05 мл) концентрированной соляной кислоты. Через неделю выдержки при комнатной температуре, в дальнейшем при охлаждении до 4 °С, формируются бесцветные кристаллы продукта. Кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды.

б) Реакционную смесь растворяют в 2 мл CH₂Cl₂, отмывают несколько раз водой для удаления избытка пиразола. Растворитель отгоняют, осадок высушивают, образуется бесцветный твердый продукт.

3-(пиразол-1-ил)-1-адамантан карбоновая кислота. Выход 20% (а), 92% (б), бесцветные кристаллы. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (CDCl₃): 1.75-2.37 м (14H, Adm), 6.27 т (1H, H⁴-Py), 7.54 д (1H, J=1,5 Гц, H⁵-Py), 7.60 д (1H, J=0,9 Гц, H³-Py), 9.75 с (1H, COOH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д. (CDCl₃): 29.3, 35.1, 37.6, 41.9, 42.8, 43.6, 59.0 (Adm), 104.9, 125.4, 138.6 (Py), 181.6 (COOH). ИК-спектр, см⁻¹: 3138 (ν CH, Py), 2914 (ν CH, Adm), 2858 (ν CH, Adm), 2200-3500 (ш., ν OH), 1701 (ν C=O), 1506 (ν Py), 1451 (ν Py), 1402, 1344, 1216 (ν C-O).

Методика получения метиловых эфиров 3-азолил-1-адамантан карбоновой кислоты

К навеске около 10 мг 3-азолил-1-адамантан карбоновой кислоты прибавляли около 0,1 мл тионилхлорида, выдерживали 5 минут и осторожно при охлаждении добавляли по каплям около 1 мл метанола. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 12 часов, упаривали досуха для удаления тионилхлорида на плитке, остаток растворяли в 1 мл метанола. К 0,1 мл аликвоты полученного раствора прибавляли 1 мл метанола и выполняли хроматомасс-спектрометрический анализ.

Метиловый эфир 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантан карбоновой кислоты. m/z: 260 (M)⁺, 228, 201, 192, 161, 151, 145, 133.

Метиловый эфир 3-(триазол-1-ил)-1-адамантан карбоновой кислоты. m/z: 261 (M)⁺, 229, 202, 193, 161, 151, 145, 133.

Натриевая соль 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантан карбоновой кислоты. К навеске 11 мг 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантан карбоновой кислоты ($4,5 \cdot 10^{-5}$ моль) добавляли раствор 1,8 мг NaOH ($4,5 \cdot 10^{-5}$ моль) в 1 мл воды. Раствор нагревали до полного растворения кислоты, воду выпаривали досуха. Выход 8 мг (66%).

Методика получения 3-(1,2,4-триазол-1-ил)-1-адамантан карбоновой кислоты

Смесь 0,648 г (2,5 ммоль) 3-бром-1-адамантан карбоновой кислоты и 0,345 г (5 ммоль) 1,2,4-триазола выдерживают при температуре 120 °С в течение 24 часов. Стеклообразный продукт сплавления растворяют в 20 мл хлороформа, раствор промывают водой. Раствор сушат над Na₂SO₄, растворитель удаляют.

3-(1,2,4-триазол-1-ил)-1-адамантан карбоновая кислота. Выход 62%, бесцветные кристаллы. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 1.80-2.81 м (14H, Adm), 8.03 (1H, H³-Tr), 8.92 (1H, H⁵-Tr), 11.0 (1H, COOH). ИК-спектр, см⁻¹: 3162 (νCH, Tr), 2921, 2852 (νCH, Adm), 2600-2400 (ш., νOH), 1684 (νC=O), 1507, 1455 (νTr), 1229 (βCH, Tr), 1133 (νC-O), 1015 (Tr).

4.2 Методы синтеза металл-органических полимеров

Синтез [Cd(3)₂(NO₃)₂]_∞ (**32**). Кадмия(II) нитрат тетрагидрат Cd(NO₃)₂·4H₂O (0,015 г, 0,05 ммоль) растворяют в 1 мл ацетона. Лиганд **3** (0,042 г, 0,15 ммоль) растворяют в 4,5 мл ацетона. Раствор лиганда по каплям приливают к раствору нитрата кадмия при перемешивании. Результирующий раствор непрозрачный, поэтому в реакционную смесь добавляют еще 2 мл

ацетона. Виала с раствором оставлена при $T_{\text{комн}}$ для медленного испарения. Через два дня формируются плоские кристаллы. Кристаллы промывают ацетоном и сушатся на воздухе. Выход 0,0124 г (78%). Вычислено для $C_{30}H_{28}CdN_{14}O_6$ (%): С 45.44, Н 3.56, N 24.73. Найдено: С 45.3, Н 3.55, N 24.5. ИК спектр (cm^{-1}): 3561 (ср), 3100 (сл), 3070 (с), 3036 (сл), 2951 (ср), 1615 (сл), 1594 (сл), 1496 (сл), 1461 (ср), 1436(ср), 1385 (с), 1330 (сл), 1310 (ср), 1293 (сл), 1273 (ср), 1225 (ср), 1183 (ср), 1169 (сл), 1145 (сл), 1116 (сл), 1037 (ср), 1026 (сл), 1004 (сл), 988 (сл), 942 (сл), 743 (с), 432 (сл).

Синтез $[Cd_2(\mathbf{3})_2(H_2O)_4(NO_3)_4] \cdot 2H_2O$ (**33**). Кадмия(II) нитрат тетрагидрат $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,015 г, 0,05 ммоль) растворяют в 1 мл ацетонитрила. Лиганд **3** (0,042 г, 0,15 ммоль) растворяют в 4,5 мл ацетонитрила. Раствор лиганда по каплям приливают к раствору нитрата кадмия при перемешивании. Виала с раствором оставлена при $T_{\text{комн}}$ для медленного испарения. Через шесть дней формируются плоские кристаллы. Кристаллы промывают ацетонитрилом и сушат на воздухе. Выход 0,0276 г (85%). Вычислено для $C_{30}H_{36}Cd_2N_{16}O_{16} \cdot 3 \cdot 5CH_3CN \cdot 2 \cdot 5H_2O$ (%): С 34.4, Н 4.0, N 21.17. Найдено: С 34.6, Н 3.9, N 20.75. ИК спектр (cm^{-1}): 3461 (с), 3097 (сл), 3071 (сл), 2950 (сл), 1637 (ср), 1592 (сл), 1494 (сл), 1452 (сл), 1400 (сл), 1385 (с), 1331 (с), 1330 (сл), 1310 (сл), 1279 (сл), 1244 (сл), 1228 (сл), 1203 (ср), 1183 (сл), 1139 (сл), 1117 (ср), 1081 (сл), 1037 (сл), 998 (сл), 943 (сл), 858 (сл), 820 (ср), 780 (ср), 753 (с), 743 (с), 664 (сл), 575 (сл), 539 (сл) 503 (сл), 432 (ср), 409 (сл).

Синтез $[Cd_2(\mathbf{3})_2(H_2O)_2(NO_3)_4] \cdot 2H_2O$ (**34**). Когда соотношение $Cd^{2+}:\mathbf{3}$ становится меньше 3, формируются гексагональные кристаллы в качестве примесей в **32** (если синтез проведен в ацетоне) либо **33** (если синтез проведен в ацетонитриле). Кристаллическая структура и химический состав определены исходя из данных, полученных методом рентгеноструктурного анализа монокристалла.

Синтез $[Ag(\mathbf{4})(NO_3)]_{\infty}$ (**35**). Нитрат серебра $AgNO_3$ (0,0085 г, 0,05 ммоль) растворяли в 1 мл ацетонитрила. Лиганд **4** (0,015 г, 0,05 ммоль) растворяют в 2 мл ацетонитрила. Раствор лиганда по каплям приливают к раствору нитрата серебра при перемешивании. Виалу герметично закрывают и оставляют при $T_{\text{комн}}$ в защищенном от света месте. Через две недели формируются плоские кристаллы. Кристаллы фильтруют, промывают ацетонитрилом и сушат на воздухе. Выход 0,0034 г (15%).

Синтез $[Ag(\mathbf{4})(NO_3)]_{\infty}$ (**36**). Нитрат серебра $AgNO_3$ (0,0085 г, 0,05 ммоль) растворяли в 6 мл ацетона. Лиганд **4** (0,029 г, 0,10 ммоль) растворяли в 4 мл ацетона. Раствор лиганда по каплям приливают к раствору нитрата серебра при перемешивании. Затем в реакционную смесь по каплям при перемешивании добавляют 5 мл ДМФА. Виалу герметично закрывают и

оставляют при $T_{\text{комн}}$ в защищенном от света месте. Через две недели формируются ромбические кристаллы. Кристаллы фильтруют, промывают ацетоном и сушат на воздухе. Выход 0,0095 (40%). Вычислено для $C_{16}H_{16}AgN_7O_3$ (%): С 41.58, Н 3.49, N 21.21. Найдено: С 41.6, Н 3.2, N 21.3. ИК спектр (см^{-1}): 3468 (сл), 3091 (сл), 3068 (сл), 3034 (сл), 2953 (сл), 1614 (сл), 1593 (сл), 1496 (сл), 1457 (сп), 1448 (сл), 1411 (сл), 1385 (с), 1286 (с), 1215 (с), 1185 (сп), 1164 (сл), 1061 (с), 1032 (сп), 935 (сп), 820 (сп), 759 (сл), 743 (с), 671 (сл), 543 (сл), 489 (сл) 429 (с).

Синтез $[Ag(\mathbf{6})(NO_3)]_{\infty}$ (**37**). Нитрат серебра $AgNO_3$ (0,0336 г, 0,20 ммоль) растворяли в 4 мл ацетонитрила. Лиганд **6** (0,064 г, 0,20 ммоль) растворяют в 12 мл ацетонитрила. Раствор лиганда по каплям приливают к раствору нитрата серебра при перемешивании. Вials герметично закрывают и оставляют при $T_{\text{комн}}$ в защищенном от света месте. Через две недели формируются квадратные призматические кристаллы. Кристаллы фильтруют, промывают ацетонитрилом и сушат на воздухе. Выход 0,0245 г (25%). Вычислено для $C_{18}H_{20}AgN_7O_3$ (%): С 44.10, Н 4.11, N 20.00. Найдено: С 44.0, Н 4.0, N 19.7. ИК спектр (см^{-1}): 3063 (сл), 2945 (сл), 2928 (сп), 2920 (сл), 2853 (сп), 2434 (сл), 2336 (сл), 1612 (сл), 1593 (сл), 1496 (сл), 1456 (сп), 1406 (с), 1360 (сл), 1311 (с), 1276 (сл), 1221 (с), 1162 (с), 1148 (сл), 1130 (сл), 1066 (с), 1041 (сп), 1000 (сп), 941 (сп), 903 (сл), 823 (сп), 779 (сл), 771 (сп), 760 (сл), 752 (с), 735 (сл), 703 (сл), 667 (сл), 574 (сл), 515 (сл), 435 (сп).

Синтез $[Ag(\mathbf{6})(NO_3)]_{\infty}$ (**38**). Нитрат серебра $AgNO_3$ (0,0085 г, 0,05 ммоль) растворяли в 1 мл ацетонитрила. Лиганд **6** (0,0326 г, 0,10 ммоль) растворяют в 4 мл ацетонитрила. Раствор лиганда по каплям приливают к раствору нитрата серебра при перемешивании. Вials герметично закрывают и оставляют при $T_{\text{комн}}$ в защищенном от света месте. Через две недели формируются плоские кристаллы. Кристаллы фильтруют, промывают ацетонитрилом и сушат на воздухе. Выход 0,0086 г (35%). Вычислено для $C_{18}H_{20}AgN_7O_3$ (%): С 44.10, Н 4.11, N 20.00. Найдено: С 44.4, Н 3.8, N 20.1. ИК спектр (см^{-1}): 3454 (сл), 3092 (сл), 3063 (сл), 3035 (сл), 2944 (сл), 2929 (сл), 2915 (сл), 2855 (сл), 1740 (сл), 1611 (сл), 1590 (сл), 1494 (сп), 1462 (сп), 1385 (с), 1362 (сл), 1318 (с), 1217 (с), 1162 (с), 1139 (сл), 1070 (сп), 1038 (с), 1004 (сл), 942 (сл), 902 (сл), 822 (сп), 778 (с), 762 (сп), 736 (сп), 704 (сл), 669 (сл), 528 (сл), 441 (сл).

Синтез $[Ag(\mathbf{28})(NO_3)]_{\infty}$ (**39**). Нитрат серебра $AgNO_3$ (51 мг, 0,30 ммоль) растворяют в 2 мл метанола. Лиганд **28** (81 мг, 0,30 ммоль) растворяют в 1 мл метанола. Раствор нитрата серебра по каплям приливают к раствору лиганда при перемешивании. Вials герметично закрывают и оставляют при $T_{\text{комн}}$ в защищенном от света месте. Через день образуются бесцветные кристаллы. Кристаллы фильтруют, промывают метанолом и сушат на воздухе. Выход 77%. ИК спектр (см^{-1}): 3119 (сл), 2932 (сл), 2860 (сл), 1508 (сп), 1438 (сл), 1337 (с), 1274

(с), 1139 (с), 1018 (ср), 974 (ср), 910 (сл), 826 (сл), 739 (ср), 657 (с). Вычислено для $C_{14}H_{18}AgN_7O_3$ (%): С 38.20, Н 4.12, N 22.27; Найдено: С 38.48, Н 4.02, N 22.58.

Синтез $[Cd(28)_2(NO_3)_2]_{\infty}$ (**40**). Кадмия(II) нитрат тетрагидрат $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (6,1 мг, 0,02 ммоль) растворяют в 1 мл метанола. Лиганд **28** (10,8 мг, 0,04 ммоль) растворяют в 1 мл метанола. Раствор соли металла приливают к раствору лиганда. Полученный раствор помещают в термостат при 80 °С на 24 часа. Образуются бесцветные кристаллы. Кристаллы отфильтровывают, промывают метанолом и сушат на воздухе. Выход 49 %. ИК спектр (cm^{-1}): 3138 (сл), 2943 (сл), 2861 (сл), 1517 (ср), 1437 (с), 1284 (с), 1129 (с), 1035 (с), 984 (с), 858 (ср), 817 (ср), 739 (ср), 660 (с). Вычислено для $C_{28}H_{36}CdN_{14}O_6$ (%): С 43.28, Н 4.67, N 25.23; Найдено: С 43.54, Н 4.39, N 25.49.

Синтез $\{[Cd_2(28)_2(NO_3)_4(CH_3OH)_2] \cdot CH_3OH\}_{\infty}$ (**41**). Кадмия(II) нитрат тетрагидрат $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (12,3 мг, 0,04 ммоль) растворяют в 1 мл метанола. Лиганд **28** (5,4 мг, 0,02 ммоль) растворяют в 1 мл метанола. Далее метод повторяет способ получения **40**. Выход 40 %. ИК (cm^{-1}): 3129 (сл), 2927 (сл), 2870 (сл), 1516 (ср), 1447 (с), 1274 (с), 1132 (с), 990 (с), 903 (сл), 858 (ср), 817 (ср), 738 (ср), 657 (с). Вычислено для $C_{15}H_{22}CdN_8O_7$ (%): С 33.44, Н 4.12, N 20.80; Найдено: С 33.56, Н 4.01, N 21.05.

Синтез $[Zn(28)(NO_3)_2]_{\infty}$ (**79**). Цинка(II) нитрат гексагидрат $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (11,9 мг, 0,04 ммоль) растворяют в 1 мл метанола. Лиганд **28** (5,4 мг, 0,02 ммоль) растворяют в 1 мл метанола. Раствор соли металла приливают к раствору лиганда. Результирующий раствор помещают в термостат при 80 °С на 24 часа. Образуются бесцветные кристаллы. Маточный раствор декантируют, кристаллы промывают небольшим количеством метанола, далее хранят под слоем вазелинового масла.

Синтез $[Ag(BtaH)NO_3]$ **42** (модельный комплекс сравнения). Нитрат серебра $AgNO_3$ (17 мг, 0,1 ммоль) растворяют в 4 мл этанола. Бензотриазол (12 мг, 0,10 ммоль) растворяют в 0,5 мл этанола. Раствор нитрата серебра по каплям приливают к раствору лиганда при перемешивании. Виалу герметично закрывают и оставляют при $T_{комн}$ в защищенном от света месте. Через 4 дня образуется белый мелкодисперсный кристаллический осадок. Кристаллы фильтруют, промывают этанолом и сушат на воздухе. Выход 48 %.

4.3 Метод определения противомикробной активности

Все измерения проводят в соответствии с МУК 4.2.1890-04 [174]. Ингибирующая, бактерицидная и фунгицидная эффективность испытанных соединений исследуют *in vitro* на

культуре клеток в питательной среде. В качестве тестовых микроорганизмов использовались бактерии *Staphylococcus albus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumonia* и грибки *Candida albicans*. Бактерицидный эффект установлен как уменьшение общего числа КОЕ на 99 % или более по сравнению с контролем. Бактериостатическая активность определена как уменьшение число КОЕ менее чем на 99 % по сравнению с контролем.

Лиганды ввиду низкой растворимости предварительно растворяются в ДМСО и добавляются в питательный бульон. Проводят анализ с серией последовательных разведений (от 1024 мкг/мл до 64 мкг/мл). В качестве инокулята используют суточную культуру микроорганизма, суспензию приготавливают по стандарту мутности 0,5 МакФарланда (соответствует $1,5 \times 10^8$ КОЕ/мл). Питательную среду инокулируют 0,5 мл затравочной культуры и выращивают на протяжении 24 часов при 35-37 °С в аэробных условиях. *Candida albicans* культивировать тем же методом на декстрозном бульоне Сабуро.

МИК определять визуально по сравнению с контролем и стандартами мутности. Микроорганизмы из тест-пробирок инокулировать в свежие мясо-пептонный агар и рыбо-пептонный агар для бактерий и грибов соответственно. После 24 часов при 35-37 °С культивирования в аэробных условиях провести подсчет КОЕ. Контроль чистоты эксперимента проводить микроскопией с окраской по Грамму.

Биологическая активность координационного соединения **37** определялась в гетерогенной системе ввиду крайне низкой растворимости комплекса. 2 Мг координационного соединения **37** добавить в 10 мл бульона с инокулятом микроорганизмов. Культивировать при перемешивании в течение 72 часов при 35-37 °С. Отбор проб и обновление культуральной среды (отбор 9 мл среды и добавление 9 мл свежей среды с инокулятом) проводить каждые 24 часа. Жизнеспособность культуры проверять на свежей среде (для установления бактерицидного эффекта).

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы бис(1,2,3-триазолил)метаны и 1,2-бис(1,2,3-триазолил)этаны, установлено, что, в отличие от других азолов, преобладающими являются производные 2Н-формы 1,2,3-триазола. Показано, что изомерный состав продуктов зависит от условий проведения реакции замещения – в суперосновной среде или при сплавлении реагентов в присутствии основания.

2. Оптимизированы условия синтеза бис(бензо-1,2,3-триазолил)алканов с неразветвленным линкером длиной от 3 до 8 метиленовых групп. На примере 1,3-бис(бензотриазолил)пропана показана возможность синтеза бис(бензотриазолил)алканов в отсутствие растворителя хотя и с уменьшением общего выхода смеси изомеров с 80 до 67%, но с увеличением выхода целевого продукта 1,3-бис(бензотриазол-1-ил)пропана с 20 до 33 %. Предложен способ и оптимизированы условия выделения бис(бензотриазолил)алканов методом селективного комплексообразования с хлоридом меди(II), позволяющего выделять индивидуальные изомеры этих соединений без использования колоночной хроматографии.

3. Показана возможность использования метода сплавления реагентов для синтеза неизвестных ранее гетероциклических производных адамантана – 1,3-ди(1,2,4-триазолил)адамантанов, 1,3-ди(бензо-1,2,3-триазолил)адамантанов, 1,3-(имидазолил)адамантанов, 3-(1,2,4-триазол-1-ил)-1-адамантанкарбоновой кислоты и 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантанкарбоновой кислоты.

4. Исследована бактериостатическая активность бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)алканов и показано, что 1,4-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)бутан и 1,6-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)гексан проявляют хотя и невысокую бактериостатическую активность, но превышающую активность незамещенного бензо-1,2,3-триазола, что обусловлено их более высокой липофильностью. 1,3-Бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантан и натриевая соль 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантанкарбоновой кислоты показали отсутствие бактериостатической активности, а 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантанкарбоновая кислота – низкую бактериостатическую активность.

5. Показана возможность применения синтезированных органических соединений (бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)алканов и 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантана) в качестве строительных блоков координационных соединений. Синтезированы дискретные, а также полимерные линейные и слоистые координационные соединения с нитратами серебра(I), кадмия(II), цинка(II), установлена их кристаллическая структура и продемонстрирована возможность их использования в качестве люминесцентных материалов.

6. Выявлен продолжительный бактерицидный эффект координационного соединения 1,6-бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)гексана с нитратом серебра по отношению к микроорганизмам *St.*

albus, *Ps. aeruginosa*, *Kl. pneumonia*, указывающий на перспективность бис(бензо-1,2,3-триазол-1-ил)алканов для получения антибактериальных покрытий.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- n** – симметричный N1,N1-бис(азолил)алкан
- n'** – несимметричный N1,N2-бис(азолил)алкан
- n''** – симметричный N2,N2-бис(азолил)алкан
- Tz** – 1,2,3-триазол
- Tr** – 1,2,4-триазол
- TzNa** – 1,2,3-триазолат натрия
- Hal₂Alk** – терминальный дигалогеналкан
- Ph₃P** – трифенилфосфин
- rt** – room temperature - комнатная температура
- BtaH** – 1,2,3-бензотриазол
- Adm** – адамантан
- Pu** – пиразол
- Im** – имидазол
- X-AzAdm** – 1-азолиладамантан, где X - положение замещения в азоле, Az - азол
- YAdm** - производное 1-адамантила, где Y - функциональная группа
- Y₂Adm** - производное 1,3-адамантила, где Y - функциональные группы
- μ_B** - магнетон Бора
- ПЭГ** – полиэтиленгликоль
- ПВП** – поливинилпирроллидон
- ТБАС** – тетрабутиламмония сульфат
- ТБАБ** – тетрабутиламмония бромид
- ДХУК** – дихлоруксусная кислота
- ДМФА** – N,N-диметилформамид
- n-BuLi** – н-бутиллитий
- LDA** – диизопропиламид лития
- МИК** – минимальная ингибирующая концентрация
- МОКП** – металл-органические координационные полимеры
- COSY** – correlated spectroscopy – гомоядерная корреляционная спектроскопия
- HSQC** – heteronuclear single quantum correlation - гетероядерная одноквантовая корреляционная спектроскопия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agalave, S.G. Click Chemistry: 1,2,3-Triazoles as Pharmacophores / S.G. Agalave, S.R. Maujan, V.S. Pore // *Chem. – An Asian J.* - 2011. - Vol. 6, № 10. - P. 2696–2718.
2. Aromí, G. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials / G. Aromí, L.A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez // *Coord. Chem. Rev.* - 2011. - Vol. 255, № 5. - P. 485–546.
3. Moses, J.E. The growing applications of click chemistry / J.E. Moses, A.D. Moorhouse // *Chem. Soc. Rev.* - 2007. - Vol. 36, № 8. - P. 1249–1262.
4. Brunel, D. Recent advances in organic dyes and fluorophores comprising a 1,2,3-triazole moiety / D. Brunel, F. Dumur // *New J. Chem.* - 2020. - Vol. 44, № 9. - P. 3546–3561.
5. Ahmed, F. Recent developments in 1,2,3-triazole-based chemosensors / F. Ahmed, H. Xiong // *Dye. Pigment.* - 2021. - Vol. 185. - P. 108905.
6. Dheer, D. Medicinal attributes of 1,2,3-triazoles: Current developments / D. Dheer, V. Singh, R. Shankar // *Bioorg. Chem.* - 2017. - Vol. 71. - P. 30–54.
7. Kumar, S. Recent accomplishments on the synthetic/biological facets of pharmacologically active 1H-1,2,3-triazoles / S. Kumar, B. Sharma, V. Mehra, V. Kumar // *Eur. J. Med. Chem.* - 2021. - Vol. 212. - P. 113069.
8. Bozorov, K. 1,2,3-Triazole-containing hybrids as leads in medicinal chemistry: A recent overview / K. Bozorov, J. Zhao, H.A. Aisa // *Bioorg. Med. Chem.* - 2019. - Vol. 27, № 16. - P. 3511–3531.
9. Saini, P. Robust and Versatile Cu(I) metal frameworks as potential catalysts for azide-alkyne cycloaddition reactions: Review / P. Saini, S.G. Singh, G. Kaur, J. Singh, H. Singh // *Mol. Catal.* - 2021. - Vol. 504. - P. 111432.
10. da S.M. Forezi L. Alternative Routes to the Click Method for the Synthesis of 1,2,3-Triazoles, an Important Heterocycle in Medicinal Chemistry / L. da S.M. Forezi, M. F.C. Cardoso, D. T.G. Gonzaga, F. de C. da Silva, V. F. Ferreira // *Curr. Top. Med. Chem.* - 2018. - Vol. 18, № 17. - P. 1428–1453.
11. Li, P.-Z. Click chemistry as a versatile reaction for construction and modification of metal-organic frameworks / P.-Z. Li, X.-J. Wang, Y. Zhao // *Coord. Chem. Rev.* - 2019. - Vol. 380. - P. 484–518.
12. Lauko, J. 1H-1,2,3-Triazole: From Structure to Function and Catalysis / J. Lauko, P.H.J. Kouwer, A.E. Rowan // *J. Heterocycl. Chem.* - 2017. - Vol. 54, № 3. - P. 1677–1699.

13. Białońska, A. 1D Spin-Crossover Networks Containing a Fe II (1,2,3-triazol-1-yl) 4 (CH 3 CN) 2 -Type Core / A. Białońska, R. Bronisz, Ł. Baranowski // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2013. - Vol. 2013, № 5–6. - P. 720–724.
14. Bronisz, R. 1,4-Di(1,2,3-triazol-1-yl)butane as Building Block for the Preparation of the Iron(II) Spin-Crossover 2D Coordination Polymer / R. Bronisz // *Inorg. Chem.* - 2005. - Vol. 44, № 13. - P. 4463–4465.
15. Białońska, A. How Nonequivalency of the Flexibility of the Ligand Bridges Leads to Anisotropy of Perturbation Transmission in a 3D Spin-Crossover Coordination Network / A. Białońska, R. Bronisz, J. Kusz, M. Weselski, M. Zubko // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2013. - Vol. 2013, № 5–6. - P. 875–883.
16. Верещагин, Л.И. Ненасыщенные карбонилсодержащие соединения XXVIII. Циклоприсоединение органических азидов к α -ацетиленовым кетонам и кислотам / Л.И. Верещагин, Л.Г. Тихонова, А.В. Максикова, Е.С. Серебрякова, А.Г. Пройдаков, Т.М. Филиппова // *Журнал органической химии.* - 1980. - Vol. 16, № 4. - P. 730–738.
17. Wang, C. From Mono to Tris-1,2,3-triazole-Stabilized Gold Nanoparticles and Their Compared Catalytic Efficiency in 4-Nitrophenol Reduction / C. Wang, L. Salmon, Q. Li, M.E. Igartua, S. Moya, R. Ciganda, J. Ruiz, D. Astruc // *Inorg. Chem.* - 2016. - Vol. 55, № 13. - P. 6776–6780.
18. Huo, J.Z. Hydrothermal synthesis and characterization of a series of luminescent Ag(I) coordination polymers with two new multidentate bis-(1,2,3-triazole) ligands: structural diversity, polymorphism and photoluminescent sensing / J.Z. Huo, X.M. Su, X.X. Wu, Y.Y. Liu, B. Ding // *CrystEngComm.* - 2016. - Vol. 18, № 35. - P. 6640–6652.
19. Yan, W. Mitsunobu Reaction of 1,2,3-NH-Triazoles: A Regio- and Stereoselective Approach to Functionalized Triazole Derivatives / W. Yan, T. Liao, O. Tuguldur, C. Zhong, J.L. Petersen, X. Shi // *Chem. – An Asian J.* - 2011. - Vol. 6, № 10. - P. 2720–2724.
20. Han, K. Binding Mechanisms and Driving Forces for the Selective Complexation between Pillar[5]arenes and Neutral Nitrogen Heterocyclic Compounds / K. Han, Y. Zhang, J. Li, Y. Yu, X. Jia, C. Li // *European J. Org. Chem.* - 2013. - Vol. 2013, № 11. - P. 2057–2060.
21. Chakraborty, P. Light-induced spin-state switching in the mixed crystal series of the 2D coordination network $\{[Zn_{1-x}Fe_x(bbtr)3](BF_4)_2\}_\infty$: optical spectroscopy and cooperative effects / P. Chakraborty, C. Enachescu, A. Humair, L. Egger, T. Delgado, A. Tissot, L. Guénée, C. Besnard, R. Bronisz, A. Hauser // *Dalt. Trans* - 2014. - Vol. 43, № 47. - P. 17786–17796.
22. Chakraborty, P. Light-Induced Bistability in the 2 D Coordination Network $\{[Fe(bbtr)3][BF_4]_2\}_\infty$: Wavelength-Selective Addressing of Molecular Spin States / P. Chakraborty, S.

Pillet, El-E. Bendeif, C. Enachescu, R. Bronisz, A. Hauser // *Chem. - A Eur. J.* - 2013. - Vol. 19, № 34. - P. 11418–11428.

23. Kusz, J. On the Role of Intermolecular Interactions on Structural and Spin-Crossover Properties of 2D Coordination Networks [Fe(bbtr)₃]A₂ (bbtr=1,4-bis(1,2,3-triazol-1-yl)butane; A=ClO₄⁻, BF₄⁻) / J. Kusz, R. Bronisz, M. Zubko, G. Bednarek // *Chem. - A Eur. J.* - 2011. - Vol. 17, № 24. - P. 6807–6820.

24. Gütlich, P. Spin state switching in iron coordination compounds / P. Gütlich, A.B. Gaspar, Y. Garcia // *Beilstein J. Org. Chem.* - 2013. - Vol. 9. - P. 342–391.

25. Xue, M. Pillararenes, A New Class of Macrocycles for Supramolecular Chemistry / M. Xue, Y. Yang, X. Chi, Z. Zhang, F. Huang // *Acc. Chem. Res.* - 2012. - Vol. 45, № 8. - P. 1294–1308.

26. Cao, S. Pillararene-based self-assemblies for electrochemical biosensors / S. Cao, L. Zhou, C. Liu, H. Zhang, Y. Zhao, Y. Zhao // *Biosens. Bioelectron.* - 2021. - Vol. 181. - P. 113164.

27. Cragg, P.J. Pillar[5]arenes: fascinating cyclophanes with a bright future / P.J. Cragg, K. Sharma // *Chem. Soc. Rev.* - 2012. - Vol. 41, № 2. - P. 597–607.

28. Gao, L. Combating antibiotic resistance: Current strategies for the discovery of novel antibacterial materials based on macrocycle supramolecular chemistry / L. Gao, H. Wang, B. Zheng, F. Huang // *Giant.* - 2021. - Vol. 7. - P. 100066.

29. Briguglio, I. Benzotriazole: An overview on its versatile biological behavior / I. Briguglio, S. Piras, P. Corona, E. Gavini, M. Nieddu, G. Boatto, A. Carta // *Eur. J. Med. Chem.* - 2015. - Vol. 97. - P. 612–648.

30. Loukopoulos, E. Recent advances in the coordination chemistry of benzotriazole-based ligands / E. Loukopoulos, G.E. Kostakis // *Coord. Chem. Rev.* - 2019. - Vol. 395. - P. 193–229.

31. Kumar, H. Application of 1,2,3-benzotriazole as corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid medium at different temperature / H. Kumar, T. Dhanda // *Asian J. Chem.* - 2020. - Vol. 32, № 1. - P. 153–160.

32. Wang, Z. Synthesis of dibenzotriazole derivatives bearing alkylene linkers as corrosion inhibitors for copper in sodium chloride solution: A new thought for the design of organic inhibitors / Z. Wang, Y. Gong, C. Jing, H. Huang, H. Li, S. Zhang // *Corros. Sci.* - 2016. - Vol. 113. - P. 64–77.

33. Petrunin, M. Thin benzotriazole films for inhibition of carbon steel corrosion in neutral electrolytes / M. Petrunin, L. Maksaeva, N. Gladkikh, Y. Makarychev, M. Maleeva, T. Yurasova, A. Nazarov // *Coatings.* - 2020. - Vol. 10, № 4. - P. 362.

34. El Ibrahim B. Azole-Based Compounds as Corrosion Inhibitors for Metallic Materials / B. El Ibrahim, L. Guo // *Azoles - Synthesis, Properties, Applications and Perspectives*. IntechOpen. - 2021.
35. Katritzky, A.R. Benzotriazole: A novel synthetic auxiliary / A.R. Katritzky, S. Rachwal, G.J. Hitchings // *Tetrahedron*. - 1991. - Vol. 47, № 16. - P. 2683–2732.
36. Xie, X.-J. Synthesis and biological activity of a,w-bis(benzotriazol-1-yl)alkane / X.-J. Xie, L. Cheng, A.-H. Zheng, Y.-L. Yang // *Hecheng Huaxue*. - 2000. - Vol. 8, № 3. - P. 252–255.
37. Diez-Barra, E. Phase Transfer Catalysis without Solvent. Synthesis of Bisazolylalkanes / E. Diez-Barra; A. De la Hoz; A. Sanchez-Migallon; J. Tejada // *Heterocycles*. - 1992. - Vol. 34, № 7. - P. 1365–1373.
38. Katritzky, A.R. Study of the Orientation of Lithiation of 1- and 2-Alkylbenzotriazoles / A.R. Katritzky, D.C. Oniciu, L. Serdyuk, I. Ghiviriga // *J. Org. Chem.* - 1995. - Vol. 60, № 5. - P. 1244–1249.
39. Burckhalter, J.H. Proof of Structures Derived from the Hydroxy- and Amino-methylation of Benzotriazole / J.H. Burckhalter, V.C. Stephens, L.A.R. Hall // *J. Am. Chem. Soc.* - 1952. - Vol. 74, № 15. - P. 3868–3870.
40. Gaylord, N.G. Reactions of Carbinolamines. II.1 Acylation of 1-Hydroxymethyl-1H-Benzotriazole2 / N.G. Gaylord, J.M. Naughton // *J. Org. Chem.* - 1957. - Vol. 22, № 9. - P. 1022–1024.
41. Katritzky, A.R. Benzotriazol-1-ylmethylammonium salts synthesis and reactivity / A.R. Katritzky, C.V. Hughes, S. Rachwal // *J. Heterocycl. Chem.* - 1989. - Vol. 26, № 6. - P. 1579–1588.
42. Verma, A.K. 2-(1-benzotriazolyl)pyridine: A robust bidentate ligand for the palladium-catalyzed C-C (Suzuki, Heck, Fujiwara-Moritani, Sonogashira), C-N and C-S coupling reactions / A.K. Verma, R.R. Jha, R. Chaudhary, R.K. Tiwari, A.K. Danodia // *Adv. Synth. Catal.* - 2013. - Vol. 355, № 2–3. - P. 421–438.
43. Savage, G.P. Nitrile Oxide Cycloaddition Chemistry Using Benzotriazole as a Steric Auxiliary / G.P. Savage, G.T. Wernert // *Aust. J. Chem.* - 2005. - Vol. 58, № 12. - P. 877–881.
44. Juliá, S. IMPROVED SYNTHESIS OF POLYAZOLYLMETHANES UNDER SOLID-LIQUID PHASE-TRANSFER CATALYSIS / S. Juliá, J.M. del Mazo, L. Avila, J. Elguero // *Org. Prep. Proced. Int.* - 1984. - Vol. 16, № 5. - P. 299–307.
45. Avila, L. N-Polyazolymethanes. IV. Reaction of Benzotriazole with Methylene Chloride and Chloroform under Phase Transfer Conditions / L. Avila, J. Elguero, J. Sebastian, J.M. Del Mazo // *Heterocycles*. - 1983. - Vol. 20, № 9. - P. 1787–1792.

46. Hübner, E. N,N,O Ligands Based on Triazoles and Transition Metal Complexes Thereof / E. Hübner, N.V. Fischer, F.W. Heinemann, U. Mitra, V. Dremov, P. Müller, N. Burzlaff // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2010. - Vol. 2010, № 26. - P. 4100–4109.
47. Potapov, A.S. Facile Synthesis of Bis(azolyl) Derivatives in a Superbasic Medium / A.S. Potapov, G.A. Domina, A.I. Khlebnikov // *The 16th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry.* - 2012.
48. Potapov, A. Synthesis of Bis-Azolylmethanes Derived from Benzotriazole and Pyrazole in a Superbasic Medium / A. Potapov, A. Khlebnikov // *Cheminform.* - 2004. - Vol. 35.
49. Katritzky, A.R. β -Benzotriazolylethyl phosphates and phosphonic esters / A.R. Katritzky, V.Yu. Mortikov, J.N. Lam, M. Sutharchanadevi, M.A. Francisco // *Heteroat. Chem.* - 1993. - Vol. 4, № 1. - P. 97–101.
50. Katritzky, A.R. Unusual reactivity of lithiated 2-alkylbenzotriazoles / A.R. Katritzky, J. Wu, W. Kuzmierkiewicz, S. Rachwal, M. Balasubramanian, P.J. Steel // *Liebigs Ann. der Chemie.* - 1994. - Vol. 1994, № 1. - P. 7–12.
51. Gao, F. Synthesis and application of corrosion inhibitor containing two benzotriazole rings / F. Gao, Y. Gong, H. Li, Z. Wang, S. Zhang // *pat. CN105441958A USA.* - 2015. - P. 9.
52. Katritzky, A.R. Dimerizations of 2-Alkylbenzotriazoles and Chemical Evidence of Radical Intermediates from X-ray Studies / A.R. Katritzky, A. Jesorka, J. Wang, B. Yang, J. Wu, P.J. Steel // *Liebigs Ann.* - 1996. - Vol. 1996, № 5. - P. 745–755.
53. Minkin, V.I. The Tautomerism of Heterocycles: Five-membered Rings with Two or More Heteroatoms / V.I. Minkin, A.D. Garnovskii, J. Elguero, A.R. Katritzky, O.V. Denisko // *Adv Heterocycl Chem.* - 2000. - Vol. 76. - P. 157–323.
54. Peresykina, E.V. Bis(benzotriazol-1-yl)methane as a linker in the assembly of new copper(II) coordination polymers: Synthesis, structure and investigations / E.V. Peresykina, E.V. Lider, A.I. Smolentsev, J. Sanchiz, B. Gil-Hernández, A.S. Potapov, A.I. Khlebnikov, N.A. Kryuchkova, L.G. Lavrenova // *Polyhedron.* - 2012. - Vol. 48, № 1. - P. 253–263.
55. Jha, R.R. Benzotriazol-1-ylmethanol: An excellent bidentate ligand for the copper/palladium-catalyzed C-N and C-C coupling reaction / R.R. Jha, J. Singh, R.K. Tiwari, A.K. Verma // *Arkivoc* - 2012. - Vol. 2013, № 2. - P. 228–248.
56. Singh, J. Di(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-yl)methane: An efficient ligand for copper and amine-free palladium-catalysed Sonogashira coupling reaction / J. Singh, A.K. Verma // *J. Chem. Sci.* - 2011. - Vol. 123, № 6. - P. 937–942.

57. Katritzky, A.R. General and Efficient Insertion of Carbons Carrying Benzotriazole / A.R. Katritzky, S. Bobrov, K. Kirichenko, Y. Ji // *J. Org. Chem.* - 2004. - Vol. 69, № 2. - P. 303–308.
58. Katritzky, A.R. Generation and reactivity of polyanions derived from 1-[1-(benzotriazol-1-yl)alkyl]-1H-benzotriazoles / A.R. Katritzky, S. Bobrov, H. Tao, K. Kirichenko // *Tetrahedron.* - 2005. - Vol. 61, № 13. - P. 3305–3309.
59. Katritzky, A.R. 1-(Carbazol-9-ylmethyl)benzotriazole anion: a formyl anion equivalent / A.R. Katritzky, Z. Yang, J.N. Lam // *J. Org. Chem.* - 1991. - Vol. 56, № 6. - P. 2143–2147.
60. Kang, Y.-S. Electrolyte for lithium secondary battery and lithium secondary battery including the same / Y.-S. Kang, D.-J. Lee, J.-Y. Mun, M.-S. Park, J.-H. Park // *pat. EP2573853A1 USA.* - 2012. - P. 44.
61. Steven, K. Thermally developable imaging materials having backside stabilizers / K. Steven, K. Sakizadeh // *pat. US20050084808A1* - 2004. - P. 34.
62. Huang, Z.-S. Effect of the linkage location in double branched organic dyes on the photovoltaic performance of DSSCs / Z.-S. Huang, C. Cai, X. Zang, Z. Iqbal, H. Zeng, D. Kuang, L. Wang, H. Meier, D. Cao // *J. Mater. Chem. A.* - 2015. - Vol. 3, № 3. - P. 1333–1344.
63. Lider, E.V. Structure and luminescent properties of the cadmium(II) chloride complex with bis(benzotriazole-1-YL)methane / E. Lider, D. Piryazev, A. Virovets, L. Lavrenova, A. Smolentsev, E. Uskov, A. Potapov, A. Khlebnikov // *J. Struct. Chem.* - 2010. - Vol. 51, № 3. - P. 514–518.
64. Richardson, C. Benzotriazole as a structural component in chelating and bridging heterocyclic ligands; ruthenium, palladium, copper and silver complexes / C. Richardson, P.J. Steel // *Dalt. Trans.* - 2003. - № 5. - P. 992–1000.
65. Belousov, Y.A. Linear Metal-Organic Frameworks Based on Bis(1-Benzotriazolyl)methane and Zinc and Copper Nitrates / Y. Belousov, V. Goncharenko, G. Bondarenko, O. Ganina, S. Bezzubov, I. Taidakov // *Russ. J. Coord. Chem.* - 2020. - Vol. 46, № 12. - P. 805–811.
66. Wang, Y. Synthesis, structure and luminescent properties of an organic–inorganic hybrid solid based on unprecedented flower-basket-shaped [Cu₄II₄] clusters with 1,2-bis(benzotriazole)ethane ligands / Y. Wang, M. Hu, Q. Zhai, S. Li, Y. Jiang, W. Ji // *Inorg. Chem. Commun.* - 2009. - Vol. 12, № 4. - P. 281–285.
67. Zhou, J. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of a novel cadmium coordination polymer with unprecedented one-dimensional hetero-triple-stranded chain / J. Zhou, Y. Peng, Y. Zhang, B. Li, Y. Zhang // *Inorg. Chem. Commun.* - 2004. - Vol. 7, № 11. - P. 1181–1183.

68. Tang, X.-L. Metallomacrocyclic or coordination polymer: Spacer-directed self-assembly of transition-metal complexes based on flexible bis(benzotriazole) ligands / X. Tang, W. Dou, J. Zhou, G. Zhang, W. Liu, L. Yang, Y. Shao // *CrystEngComm*. - 2011. - Vol. 13, № 8. - P. 2890–2898.
69. Zhou, J. Synthesis, structures and luminescent properties of two silver supramolecular isomers with one-dimensional concavo-convex chain and dimer metallacycle / J. Zhou, X. Liu, Y. Zhang, B. Li, Y. Zhang // *Inorg. Chem. Commun.* - 2006. - Vol. 9, № 2. - P. 216–219.
70. Hu, M.-C. Synthesis, Crystal Structures, and Photoluminescent Properties of the Cu(I)/X/ α,ω -Bis(benzotriazole)alkane Hybrid Family (X = Cl, Br, I, and CN) / M. Hu, Y. Wang, Q. Zhai, S. Li, Y. Jiang, Y. Zhang // *Inorg. Chem.* - 2009. - Vol. 48, № 4. - P. 1449–1468.
71. Zhou, J. Syntheses and structures of three cobalt(II) complexes with thiocyanate and 1,2-bis(benzotriazol-1-yl)ethane / J. Zhou, X. Liu, Y. Zhang, B. Li, Y. Zhang // *J. Mol. Struct.* - 2006. - Vol. 788, № 1. - P. 194–199.
72. Zhai, Q.-G. Solvothermal synthesis, crystal structures and photoluminescence properties of the novel Cd/X/ α,ω -bis(benzotriazole)alkane hybrid family (X = Cl, Br and I) / Q. Zhai, X. Gao, S. Li, Y. Jiang, M. Hu // *CrystEngComm*. - 2011. - Vol. 13, № 5. - P. 1602–1616.
73. Hu, M.-C. Synthesis, Crystal Structures, and Photoluminescent Properties of the Cu(I)/X/ α,ω -Bis(benzotriazole)alkane Hybrid Family (X = Cl, Br, I, and CN) / M. Hu, Y. Wang, Q. Zhai, S. Li, Y. Jiang, Y. Zhang // *Inorg. Chem.* - 2009. - Vol. 48, № 4. - P. 1449–1468.
74. Børsting, P. Synthesis and X-ray Crystal Structures of Cobalt and Copper Complexes of 1,3-Bis(benzotriazolyl)propanes / P. Børsting, P.J. Steel // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2004. - Vol. 2004, № 2. - P. 376–380.
75. Gao, X. Two anionic [Cu₆X₇]ⁿⁿ⁻ (X=Br and I) chain-based organic–inorganic hybrid solids with N-substituted benzotriazole ligands / X. Gao, Q. Zhai, S. Li, R. Xia, H. Xiang, Y. Jiang, M. Hu // *J. Solid State Chem.* - 2010. - Vol. 183, № 5. - P. 1150–1158.
76. Zhai, Q.-G. Assembly of CuBr and 1,6-bis(benzotriazole)hexane under solvothermal conditions modulated by alkali metal cations / Q. Zhai, Y. Zhao, S. Li, Y. Jiang, M. Hu // *Inorg. Chem. Commun.* - 2013. - Vol. 35, Supplement C. - P. 31–33.
77. Jones, L.F. Benzotriazole based 1-D, 2-D and 3-D metal dicyanamide and tricyanomethanide coordination networks / L. Jones, L. O’Dea, D. Offermann, P. Jensen, B. Moubaraki, K. Murray // *Polyhedron*. - 2006. - Vol. 25, № 2. - P. 360–372.
78. Zhou, X. Crystal structural, electrochemical and computational studies of two Cu(II) complexes formed by benzotriazole derivatives / X. Zhou, X. Meng, W. Cheng, H. Hou, M. Tang, Y. Fan // *Inorganica Chim. Acta*. - 2007. - Vol. 360, № 11. - P. 3467–3474.

79. Gao, X. Synthesis, crystal structure, and characterizations of a 3-D Cu(I) complex with 1,6-bi(benzotriazole)hexane / X. Gao, Q. Zhai, X. Dui, S. Li, Y. Jiang, M. Hu // *J. Coord. Chem.* - 2010. - Vol. 63, № 2. - P. 214–222.
80. Fang, Y. Highly efficient and very robust blue-excitable yellow phosphors built on multiple-stranded one-dimensional inorganic–organic hybrid chains / Y. Fang, C. Sojdak, G. Dey, S. Teat, M. Li, M. Cotlet, K. Zhu, W. Liu, L. Wang, D. ÓCarroll, J. Li // *Chem. Sci.* - 2019. - Vol. 10, № 20. - P. 5363–5372.
81. Xu, H. Strong nonlinear optical effects from a new polymeric silver(I)-propylbenzotriazole complex / H. Xu, Y. Song, X. Meng, H. Hou, Y. Fan // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2012. - Vol. 125, № 1. - P. 682–689.
82. Meng, X. Novel Pb and Zn Coordination Polymers: Synthesis, Molecular Structures, and Third-Order Nonlinear Optical Properties / X. Meng, Y. Song, H. Hou, Y. Fan, G. Li, Y. Zhu // *Inorg. Chem.* - 2003. - Vol. 42, № 4. - P. 1306–1315.
83. Meng, X. Double helix chain frameworks constructed from bis-benzotriazole building blocks: Syntheses, crystal structures and third-order nonlinear optical properties / X. Meng, J. Li, H. Hou, Y. Song, Y. Fan, Y. Zhu // *J. Mol. Struct.* - 2008. - Vol. 891, № 1–3. - P. 305–311.
84. Hou, H. Two-Dimensional Rhombohedral Grid Coordination Polymers [M(bbbt)₂(NCS)₂]_n (M = Co, Mn, or Cd; bbbt = 1,1'-(1,4-butanediyl)bis-1H-benzotriazole): Synthesis, Crystal Structures, and Third-Order Nonlinear Optical Properties / H. Hou, X. Meng, Y. Song, Y. Fan, Y. Zhu, H. Lu, C. Du, W. Shao // *Inorg. Chem.* - 2002. - Vol. 41, № 15. - P. 4068–4075.
85. Liang, Y. Synthesis and Structure of a CdI₂ Coordination Polymer with 1,1'-(1,4-Butanediyl)bis-1H-benzotriazole(bbbt) / Y. Liang, M. Liu, N. Zhang, Q. Wang, Y. Niu, X. Liu, H. Hou // *J. Chem. Crystallogr.* - 2011. - Vol. 41, № 5. - P. 617–620.
86. Naik, R. Synthesis and bioactivity of novel adamantyl derivatives as potent MDR reversal agents / R. Naik, C. Jeon, H. Min, H. Choi, K. Min, K. Lee // *Bull. Korean Chem. Soc.* - 2011. - Vol. 32, № 12. - P. 4444–4446.
87. Zarubaev, V.V. Synthesis and anti-viral activity of azolo-adamantanes against influenza A virus / V. Zarubaev, E. Golod, P. Anfimov, A. Shtro, V. Saraev, A. Gavrilov, A. Logvinov, O. Kiselev // *Bioorg. Med. Chem.* - 2010. - Vol. 18, № 2. - P. 839–848.
88. Min, K.H. A novel class of highly potent multidrug resistance reversal agents: disubstituted adamantyl derivatives. / K. Min, Y. Xia, E. Kim, Y. Jin, N. Kaur, E. Kim, D. Kim, H. Jung, Y. Choi, M. Park, Y. Min, K. Lee, K. Lee // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* - 2009. - Vol. 19, № 18. - P. 5376–5379.

89. Gonzalez, M.E. ChemInform Abstract: Synthesis and in vitro Antiviral Activity of Some N-Adamantylazoles and Benzazoles / M. Gonzalez, B. Alarcon, P. Cabildo, R. Claramunt, D. Sanz, J. Elguero // Chem. Informationsd. - 1985. - Vol. 16, № 52. - P. 359–362.
90. Klimochkin, Y.N. Antiviral properties of cage compounds. New prospects / Y.N. Klimochkin, V.A. Shiryaev, M.V. Leonova // Russ. Chem. Bull. - 2015. - Vol. 64, № 7. - P. 1473–1496.
91. Grillaud, M. Multifunctional adamantane derivatives as new scaffolds for the multipresentation of bioactive peptides / M. Grillaud, A. Bianco // J. Pept. Sci. - 2015. - Vol. 21, № 5. - P. 330–345.
92. Pathak, R. An Adamantane-Based Building Block for DNA Networks / R. Pathak, A. Marx // Chem. – An Asian J. - 2011. - Vol. 6, № 6. - P. 1450–1455.
93. Fu, S.-Q. Novel halogen-free flame retardants based on adamantane for polycarbonate / S. Fu, J. Guo, D. Zhu, Z. Yang, C. Yang, J. Xian, X. Li // RSC Adv. - 2015. - Vol. 5, № 82. - P. 67054–67065.
94. Singh, R. Control of active semiconducting layer packing in organic thin film transistors through synthetic tailoring of dielectric materials / R. Singh, J. Meena, Y. Chang, C. Wu, F. Ko // RSC Adv. - 2014. - Vol. 4, № 56. - P. 29383–29392.
95. Zhou, Y. Derivatization of diamondoids for functional applications / Y. Zhou, A. Brittain, D. Kong, M. Xiao, Y. Meng, L. Sun // J. Mater. Chem. C. - 2015. - Vol. 3, № 27. - P. 6947–6961.
96. Tanaka, K. Adamantane ionic liquids / K. Tanaka, T. Hiraoka, F. Ishiguro, J. Jeon, Y. Chujo // RSC Adv. - 2014. - Vol. 4, № 53. - P. 28107–28110.
97. Zhou, Y.-H. Synthesis, structure and superoxide dismutase-like activity of two mixed-ligand Cu(II) complexes with N,N'-bis(2-pyridylmethyl)amantadine / Y. Zhou, X. Liu, L. Chen, S. Wang, Y. Cheng // Polyhedron. - 2016. - Vol. 117. - P. 788–794.
98. Natterer, A. Complexes of carbene-functionalized diamondoids and metal atoms: Electronic properties / A. Natterer, B. Adhikari, M. Fyta // J. Organomet. Chem. - 2016. - Vol. 815–816. - P. 8–15.
99. Slyusarchuk, V.D. Cyclic Aliphatic Hydrocarbons as Linkers in Metal-Organic Frameworks: New Frontiers for Ligand Design / V.D. Slyusarchuk, P.E. Kruger, C.S. Hawes // Chempluschem. - 2020. - Vol. 85, № 5. - P. 845–854.

100. Gunawan, M.A. Diamondoids: functionalization and subsequent applications of perfectly defined molecular cage hydrocarbons / M. Gunawan, J. Hierso, D. Poinot, A. Fokin, N. Fokina, B. Tkachenko, P. Schreiner // *New J. Chem.* - 2014. - Vol. 38, № 1. - P. 28–41.
101. Sevost'yanova, V.V. Advances in the Chemistry of Adamantane / V.V. Sevost'yanova, M.M. Krayushkin, A.G. Yurchenko // *Russ. Chem. Rev.* - 1970. - Vol. 39, № 10. - P. 817–833.
102. Cabildo, P. Regioselective adamantylation of N-unsubstituted pyrazole derivatives / P. Cabildo, R. Claramunt, I. Forfar, J. Elguero // *Tetrahedron Lett.* - 1994. - Vol. 35, № 1. - P. 183–184.
103. Claramunt, M.R. Adamantylation of N-Unsubstituted Pyrazole Derivatives: Mechanistic and Structural Studies / M.R. Claramunt, P. Cabildo, I. Forfar, C. Foces-Foces, L.A. Llamas-Saiz, J. Elguero // *Heterocycles.* - 1994. - Vol. 37, № 3. - P. 1623.
104. Pavlov, D.I. Synthesis of azolyl-substituted adamantane derivatives and their coordination compounds / D.I. Pavlov, T.S. Sukhikh, A.S. Potapov // *Russ. Chem. Bull.* - 2020. - Vol. 69, № 10. - P. 1953–1964.
105. Notario, R. Similarity in physical organic chemistry: Substituent effects on the intrinsic basicity of 4-substituted pyrazoles / R. Notario, M. Herreros, A. Hammadi, H. Homan, J. Abboud, I. Forfar, R. Claramunt, J. Elguero // *J. Phys. Org. Chem.* - 1994. - Vol. 7, № 12. - P. 657–662.
106. Sheng, T. Electrochemical Decarboxylative N-Alkylation of Heterocycles / T. Sheng, H. Zhang, M. Shang, C. He, J. Vantourout, P. Baran // *Org. Lett.* - 2020. - Vol. 22, № 19. - P. 7594–7598.
107. Cabildo, P. Synthesis and reactivity of new 1-(1-adamantyl)pyrazoles / P. Cabildo, R.M. Claramunt, J. Elguero // *J. Heterocycl. Chem.* - 1984. - Vol. 21, № 1. - P. 249–251.
108. Merchant, R.R. A General One-Pot Protocol for Hindered N -Alkyl Azaheterocycles from Tertiary Carboxylic Acids / R. Merchant, S. Lang, T. Yu, S. Zhao, Z. Qi, T. Suzuki, J. Bao // *Org. Lett.* - 2020. - Vol. 22, № 11. - P. 4180–4184.
109. Butov, G.M. Adamantylation of azoles with 1,3-dehydroadamantane. Selective N-adamantylation of pyrazoles / G. Butov, V. Mokhov, G. Parshin, B. Lysykh, L. Konyushkin, S. Firgang // *Russ. J. Org. Chem.* - 2011. - Vol. 47, № 1. - P. 150–151.
110. Forfar, I. Synthesis of 3-(1-Adamantyl)pyrazole and 3,5-Di(1-adamantyl)pyrazole in a Microwave Oven / I. Forfar, P. Cabildo, R. Claramunt, J. Elguero // *Chem. Lett.* - 1994. - Vol. 23, № 11. - P. 2079–2080.
111. Claramunt, R.M. 3(5)-(1-Adamantyl)pyrazoles: chemistry and molecular structure / R. Claramunt, C. López, M. García, M. Pierrot, M. Giorgi, J. Elguero // *J. Chem. Soc.* - 2000. - № 10. - P. 2049–2053.

112. Makarova, N.V. Antiviral Activity of Adamantane-Containing Heterocycles / N. Makarova, E. Boreko, I. Moiseev, N. Pavlova, S. Nikolaeva, M. Zemtsova, G. Vladyko // *Pharm. Chem. J.* - 2002. - Vol. 36, № 1. - P. 3–6.
113. Wei, Z. Solvent-free and direct C(sp³)–H amination of adamantanes by grinding / Z. Wei, J. Li, N. Wang, Q. Zhang, D. Shi, K. Sun // *Tetrahedron.* - 2014. - Vol. 70, № 7. - P. 1395–1400.
114. Reichardt, C. Synthesen mit aliphatischen Dialdehyden, XXXV. Synthesen mit 1- und 2-Adamantylmalonaldehyd/ Synthesen with Aliphatic Dialdehydes, XXXV. Synthesen with 1- and 2-Adamantyl Malonaldehyde / C. Reichardt, E.-U. Würthwein // *Zeitschrift für Naturforsch. B.* - 1982. - Vol. 37, № 9. - P. 1187–1195.
115. Sukhanov, G.T. Synthesis of 1-(Adamantan-1-yl)-1H-1,2,3-Triazoles and their Salts by Adamantylation in AdOH–HClO₄ and AdOH–H₂SO₄ Systems / G. Sukhanov, Y. Filippova, A. Sukhanova, I. Bagryanskaya, K. Bosov // *Chem. Heterocycl. Compd.* - 2019. - Vol. 55, № 12. - P. 1197–1203.
116. Sasaki, T. Synthesis of adamantane derivatives. 52. 1,3-Dipolar cycloaddition reactions of 1-azidoadamantane. Reactivity, regioselectivity, and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of 1-(1-adamantyl)-DELTA.2-1,2,3-triazolines and -1H-1,2,3-triazoles / T. Sasaki, S. Eguchi, M. Yamaguchi, T. Esaki // *J. Org. Chem.* - 1981. - Vol. 46, № 9. - P. 1800–1804.
117. Hansen, S.G. Microwave Irradiation as an Effective Means of Synthesizing Unsubstituted N-Linked 1,2,3-Triazoles from Vinyl Acetate and Azides / S.G. Hansen, H.H. Jensen // *Synlett.* - 2009. - Vol. 2009, № 20. - P. 3275–3276.
118. Tsy-pin, V.G. Oxidative alkylation of azoles: VII. Adamantylation of azoles via oxidative generation of 1-adamantyl cations / V.G. Tsy-pin, M.S. Pevzner, E.L. Golod // *Russ. J. Org. Chem.* - 2001. - Vol. 37, № 12. - P. 1762–1766.
119. Sasaki, T. Synthesis of adamantane derivatives. LVIII. Reaction of 1-adamantyl chloride with some heterocyclic unsaturated silanes / T. Sasaki, A. Nakanishi, M. Ohno // *Chem. Pharm. Bull.* - 1982. - Vol. 30, № 6. - P. 2051–2060.
120. Shi, F. Benzyne Click Chemistry: Synthesis of Benzotriazoles from Benzyne and Azides / F. Shi, J. Waldo, Y. Chen, R. Larock // *Org. Lett.* - 2008. - Vol. 10, № 12. - P. 2409–2412.
121. Senchyk, G.A. Polynuclear and polymeric metal complexes based upon 1,2,4-triazolyl functionalized adamantanes / G. Senchyk, A. Lysenko, E. Rusanov, A. Chernega, H. Krautscheid, K. Domasevitch // *Inorganica Chim. Acta.* - 2009. - Vol. 362, № 12. - P. 4439–4448.
122. Senchyk, G.A. A dihydroxidotetracopper(II) framework supported by 4,4'-(adamantane-1,3-diyl)bis(1,2,4-triazole) and benzene-1,3,5-tricarboxylate bridges / G. Senchyk, A. Lysenko, H.

Krautscheid, J. Sieler, K. Domasevitch // *Acta Crystallogr. Sect. C.* - 2008. - Vol. 64, № 7. - P. m246–m249.

123. Castagnino, E. Decarboxylative radical addition onto protonated heteroaromatic systems including purine bases / E. Castagnino, S. Corsano, D. Barton, S. Zard // *Tetrahedron Lett.* - 1986. - Vol. 27, № 52. - P. 6337–6338.

124. Saraev, V.V. Adamantylazoles. Acid-catalyzed adamantylation of 1,2,4-triazoles / V. Saraev, T. Kanakina, M. Pevzner, E. Golod, B. Ugrak, V. Kachala // *Chem. Heterocycl. Compd.* - 1996. - Vol. 32, № 8. - P. 928–936.

125. Bryukhankov, I.V. Acid-Catalyzed Alkylation of 1,2,4-Triazoles with 1-Substituted Adamantanes / I.V. Bryukhankov, M.S. Pevzner, E.L. Golod // *ChemInform.* - 2010. - Vol. 24, № 32.

126. Bartlett, R.K. Transaminations of NN-dimethylformamide azine / R.K. Bartlett, I.R. Humphrey // *J. Chem. Soc. C Org.* - 1967. - P. 1664.

127. Senchyk G.A. Multiple anion••• π interactions with a soft selenium atom: Accommodation of NCSe⁻ anions inside hydrophobic pockets of adamantane/1,2,4-triazole coordination framework / G. Senchyk, A. Lysenko, D. Naumov, V. Fedin, H. Krautscheid, K. Domasevitch // *Inorg. Chem. Commun.* - 2010. - Vol. 13, № 12. - P. 1576–1579.

128. Lysenko, A.B. Metal oxide-organic frameworks (MOOFs), a new series of coordination hybrids constructed from molybdenum(vi) oxide and bitopic 1,2,4-triazole linkers / A. Lysenko, G. Senchyk, J. Lincke, D. Lässig, A. Fokin, E. Butova, P. Schreiner, H. Krautscheid, K. Domasevitch // *Dalt. Trans.* - 2010. - Vol. 39, № 17. - P. 4223.

129. Senchyk, G.A. “Fluoride molecular scissors”: A rational construction of new Mo(VI) oxofluorido/1,2,4-triazole MOFs / G. Senchyk, A. Lysenko, H. Krautscheid, K. Domasevitch // *Inorg. Chem. Commun.* - 2011. - Vol. 14, № 9. - P. 1365–1368.

130. Senchyk, G.A. Ag I / V V Heterobimetallic Frameworks Generated from Novel-Type {Ag₂(VO₂F₂)₂(triazole)₄} Secondary Building Blocks: A New Aspect in the Design of SVOF Hybrids / G. Senchyk, V. Bukhan'ko, A. Lysenko, H. Krautscheid, E. Rusanov, A. Chernega M. Karbowski, K. Domasevitch // *Inorg. Chem.* - 2012. - Vol. 51, № 15. - P. 8025–8033.

131. Senchyk, G.A. 1,2,4-Triazole functionalized adamantanes: a new library of polydentate tectons for designing structures of coordination polymers / G. Senchyk, A. Lysenko, I. Boldog, E. Rusanov, A. Chernega, H. Krautscheid, K. Domasevitch // *Dalt. Trans.* - 2012. - Vol. 41, № 28. - P. 8675.

132. Senchyk, G.A. Structure and Magnetic Behavior of Cu II MOFs Supported by 1,2,4-Triazolyl-Bifunctionalized Adamantane Scaffold / G. Senchyk, A. Lysenko, E. Rusanov, A. Chernega,

J. Jezierska, K. Domasevitch, A. Ozarowski // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2012. - Vol. 2012, № 35. - P. 5802–5813.

133. Muñoz-Lara, F.J. Fast Detection of Water and Organic Molecules by a Change of Color in an Iron(II) Microporous Spin-Crossover Coordination Polymer / F. Muñoz-Lara, A. Gaspar, M. Muñoz, A. Lysenko, K. Domasevitch, J. Real // *Inorg. Chem.* - 2012. - Vol. 51, № 24. - P. 13078–13080.

134. Senchyk, G.A. Functionalized Adamantane Tectons Used in the Design of Mixed-Ligand Copper(II) 1,2,4-Triazolyl/Carboxylate Metal–Organic Frameworks / G. Senchyk, A. Lysenko, H. Krautscheid, E. Rusanov, A. Chernega, K. Krämer, S. Liu, S. Decurtins, K. Domasevitch // *Inorg. Chem.* - 2013. - Vol. 52, № 2. - P. 863–872.

135. Senchyk, G.A. Triazolyl–Based Copper–Molybdate Hybrids: From Composition Space Diagram to Magnetism and Catalytic Performance / G. Senchyk, A. Lysenko, A. Babaryk, E. Rusanov, H. Krautscheid, P. Neves, A. Valente, I. Gonçalves, K. Krämer, S. Liu, S. Decurtins, K. Domasevitch // *Inorg. Chem.* - 2014. - Vol. 53, № 19. - P. 10112–10121.

136. Neves, P. Behavior of Triazolylmolybdenum(VI) Oxide Hybrids as Oxidation Catalysts with Hydrogen Peroxide / P. Neves, A. Lysenko, A. Gomes, M. Pillinger, I. Gonçalves, A. Valente // *Catal. Letters.* - 2017. - Vol. 147, № 5. - P. 1133–1143.

137. Lysenko, A.B. Synthesis and Structural Elucidation of Triazolylmolybdenum(VI) Oxide Hybrids and Their Behavior as Oxidation Catalysts / A. Lysenko, G. Senchyk, K. Domasevitch, J. Hauser, D. Fuhrmann, M. Kobalz, H. Krautscheid, P. Neves, A. Valente, I. Gonçalves // *Inorg. Chem.* - 2015. - Vol. 54, № 17. - P. 8327–8338.

138. Xhaferaj, N. New Coordination Polymers of Zinc(II), Copper(II) and Cadmium(II) with 1,3-Bis(1,2,4-triazol-4-yl)adamantine / N. Xhaferaj, A. Tăbăcaru, M. Moroni, G. Senchyk, K. Domasevitch, C. Pettinari, S. Galli // *Inorganics.* - 2020. - Vol. 8, № 11. - P. 60.

139. Mocanu, T. Coordination polymers constructed from tetrahedral-shaped adamantane tectons / T. Mocanu, L. Pop, N. Hădăde, S. Shova, I. Grosu, M. Andruh // *CrystEngComm.* - 2017. - Vol. 19, № 1. - P. 27–31.

140. LaRose, C.J. Luminescent cadmium 1,3-adamantanedicarboxylate coordination polymers with diverse topologies depending on dipyritylamide ligands / C.J. LaRose, R.L. LaDuca // *Inorganica Chim. Acta.* - 2017. - Vol. 461. - P. 92–101.

141. Martins, L.M.D.R.S. Tris(pyrazol-1-yl)methane metal complexes for catalytic mild oxidative functionalizations of alkanes, alkenes and ketones / L.M.D.R.S. Martins, A.J.L. Pombeiro // *Coord. Chem. Rev.* - 2014. - Vol. 265. - P. 74–88.

142. Gupta, G.K. Pyrazoles as Potential Antiobesity Agents / G.K. Gupta, V. Kumar, V. Kumar // *Res. J. Chem. Environ.* - 2011. - Vol. 15, № 3. - P. 90–103.
143. Xia, T. Synthesis of withasomnine and pyrazole derivatives: Via intramolecular dehydrogenative cyclization, as well as biological evaluation of withasomnine-based scaffolds / T. Xia, Z. Hu, W. Ji, S. Zhang, H. Shi, C. Liu, B. Pang, G. Liu, X. Liao // *Org. Chem. Front.* - 2018. - Vol. 5, № 5. - P. 850–854.
144. Jia, Y.-Y. Temperature-Related Synthesis of Two Anionic Metal–Organic Frameworks with Distinct Performance in Organic Dye Adsorption / Y. Jia, G. Ren, A. Li, L. Zhang, R. Feng, Y. Zhang, X. Bu // *Cryst. Growth Des.* - 2016. - Vol. 16, № 10. - P. 5593–5597.
145. Reviriego, F. The Sodium Salt of Diethyl 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylate as an Efficient Amphiphilic Receptor for Dopamine and Amphetamines. Crystal Structure and Solution Studies / F. Reviriego, M. Rodríguez-Franco, P. Navarro, E. García-España, M. Liu-González, B. Verdejo, A. Domènech // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - Vol. 128, № 51. - P. 16458–16459.
146. Lysenko, A.B. A Molybdenum Trioxide Hybrid Decorated by 3-(1,2,4-Triazol-4-yl)adamantane-1-carboxylic Acid: A Promising Reaction-Induced Self-Separating (RISS) Catalyst / A. Lysenko, G. Senchyk, K. Domasevitch, S. Henfling, O. Erhart, H. Krautscheid, P. Neves, A. Valente, M. Pillinger, I. Gonçalves // *Inorg. Chem.* - 2019. - Vol. 58, № 24. - P. 16424–16433.
147. Pavlov, D. Facile Synthesis of 3-(Azol-1-yl)-1-adamantanecarboxylic Acids—New Bifunctional Angle-Shaped Building Blocks for Coordination Polymers / D. Pavlov, T. Sukhikh, E. Filatov, A. Potapov // *Molecules.* - 2019. - Vol. 24, № 15. - P. 2717.
148. Bowden, K. Acidity Functions for Strongly Basic Solutions / K. Bowden // *Chem. Rev.* - 1966. - Vol. 66, № 2. - P. 119–131.
149. Trofimov, B.A. Basicity of saturated solutions of alkali metal hydroxides in dimethylsulfoxide / B.A. Trofimov, A.M. Vasil'tsov, S.V. Amosova // *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* - 1986. - Vol. 35, № 4. - P. 682–686.
150. Rao, C.N.R. Contribution to the infrared spectra of five-membered N- and N,S-heterocyclic compounds / C.N.R. Rao, R. Venkataraghavan // *Can. J. Chem.* - 1964. - Vol. 42, № 1. - P. 43–49.
151. Wallace, W.E. NIST Chemistry WebBook / W.E. Wallace // NIST Chemistry WebBook, SRD 69. - 2021.
152. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. БИНОМ. Лаборатория знаний. - 2011. – с 557.

153. Lawrence, R. The electron-impact-induced fragmentation of 1,2,3-benzotriazoles and some related compounds / R. Lawrence, E.S. Waight // *Org. Mass Spectrom.* - 1970. - Vol. 3, № 3. - P. 367–377.
154. Yinon, J. Mass spectral fragmentation pathways in nitroadamantanes. A tandem mass spectrometric collisionally induced dissociation study / J. Yinon, S. Bulusu // *Org. Mass Spectrom.* - 1986. - Vol. 21, № 9. - P. 529–533.
155. Smirnova, K.S. Cadmium coordination compounds with flexible ligand 1,3-bis(1,2,4-triazol-1-yl)propane: Synthesis, structure and luminescent properties / K. Smirnova, E. Lider, T. Sukhikh, A. Berezin, A. Potapov // *Polyhedron.* - 2020. - Vol. 177. - P. 114286.
156. Pavlov, D.I. Synthesis, crystal structures, and luminescence properties of coordination polymers and a discrete complex of cadmium(ii) halides with 1-(1,2,4-triazol-1-yl)adamantine / D. Pavlov, A. Ryadun, D. Samsonenko, V. Fedin, A. Potapov // *Russ. Chem. Bull.* - 2021. - Vol. 70, № 5. - P. 857–863.
157. ВОЗ. Устойчивость к антибиотикам [Электронный ресурс]. - 2020. - Режим доступа: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/antibiotic-resistance>.
158. Salama, A. Cellulose–Silver Composites Materials: Preparation and Applications / A. Salama, R. Abouzeid, M. Owda, I. Cruz-Maya, V. Guarino // *Biomolecules.* - 2021. - Vol. 11, № 11.
159. Hamad, A. Silver Nanoparticles and Silver Ions as Potential Antibacterial Agents / A. Hamad, K.S. Khashan, A. Hadi // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* - 2020. - Vol. 30, № 12. - P. 4811–4828.
160. Баклан, В.Ф. Функционализация карбоновых кислот адамантанового и бицикло[1.3.1]нонанового ряда в жидком броме / В.Ф. Баклан, А.Н. Хильчевский, Л.С. Сологуб // *Журнал органической химии.* - 1992. - Vol. 28. - P. 2098–2102.
161. Frisch, M.J. Gaussian 09, Revision D.01 / M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. Hratchian, A. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. Heyd, E. Brothers, K. Kudin, V. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. Burant, S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. Millam, M. Klene, J. Knox, J. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. Stratmann, O. Yazyev, A. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, R. Martin, K. Morokuma, V. Zakrzewski, G. Voth, P. Salvador, J. Dannenberg, S. Dapprich, A. Daniels, J. Foresman, J. Ortiz, J. Cioslowski, D. Fox // *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT. - 2013.

162. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // *Phys. Rev. A*. - 1988. - Vol. 38, № 6. - P. 3098–3100.
163. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // *Phys. Rev. B*. - 1988. - Vol. 37, № 2. - P. 785–789.
164. Vosko S.H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // *Can. J. Phys.* - 1980. - Vol. 58, № 8. - P. 1200–1211.
165. Stephens, P.J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski, M. Frisch // *J. Phys. Chem.* - 1994. - Vol. 98, № 45. - P. 11623–11627.
166. McLean, A.D. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z = 11-18$ / A.D. McLean, G.S. Chandler // *J. Chem. Phys.* - 1980. - Vol. 72, № 10. - P. 5639–5648.
167. Krishnan, R. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions / R. Krishnan, J. Binkley, R. Seeger, J. Pople // *J. Chem. Phys.* - 1980. - Vol. 72, № 1. - P. 650–654.
168. Clark, T. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li–F / T. Clark, J. Chandrasekhar, G. Spitznagel, P. Schleyer // *J. Comput. Chem.* - 1983. - Vol. 4, № 3. - P. 294–301.
169. Frisch, M.J. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets / M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley // *J. Chem. Phys.* - 1984. - Vol. 80, № 7. - P. 3265–3269.
170. Wolinski, K. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations / K. Wolinski, J.F. Hinton, P. Pulay // *J. Am. Chem. Soc.* - 1990. - Vol. 112, № 23. - P. 8251–8260.
171. Wiitala, K.W. Hybrid Density Functional Methods Empirically Optimized for the Computation of ^{13}C and ^1H Chemical Shifts in Chloroform Solution / K.W. Wiitala, T.R. Hoye, C.J. Cramer // *J. Chem. Theory Comput.* - 2006. - Vol. 2, № 4. - P. 1085–1092.
172. Tomasi, J. The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level / J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès // *J. Mol. Struct.* - 1999. - Vol. 464, № 1–3. - P. 211–226.

173. Benassi, E. Benchmarking of density functionals for a soft but accurate prediction and assignment of ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts in organic and biological molecules / E. Benassi // *J. Comput. Chem.* - 2017. - Vol. 38, № 2. - P. 87–92.

174. Семина, Н.А. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам / Н.А. Семина, С.В. Сидоренко, С.П. Резван, С.А. Грудинина, Л.С. Страчунский, О.У. Стецюк, Р.С. Козлов, М.В. Эйдельштейн, Е.А. Ведьмина, Л.Г. Столярова, И.В. Власова, З.С. Серeda // *Клин. микробиол. антимикроб. химиотер.* - 2004. - Том 6, № 4. - с. 306–359.