

СИНТЕЗ МУЛЬТИТОПНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛА

П.О. Кадилов

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Потапов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Pulat_1993-2009@mail.ru

Координационные полимеры так же известные как MOFs [1], представляют собой быстро развивающуюся область в неорганической и координационной химии. Органические структуры, имеющие несколько хелатирующих гетероциклических фрагментов, могут выступать в качестве строительных блоков для координационных полимеров. Жесткая структура, а так же постоянный объем ячейки полимера обуславливает метал-органические (MOFs) рядом специфических свойств. Таких как избирательное и селективное свойство для сорбирования и аккумуляции различных газов [2], таких как водород, метан и углекислый газ. Так же данные лиганды обладают, сенсорными свойствами [3], а так же фотофизическими свойствами [4] и каталитической активностью [5]. Гетероциклические лиганды производные бис-имидазолил алканов сравнительно мало изучены, хотя они представляют большой интерес в качестве хелатных лигандов [6].

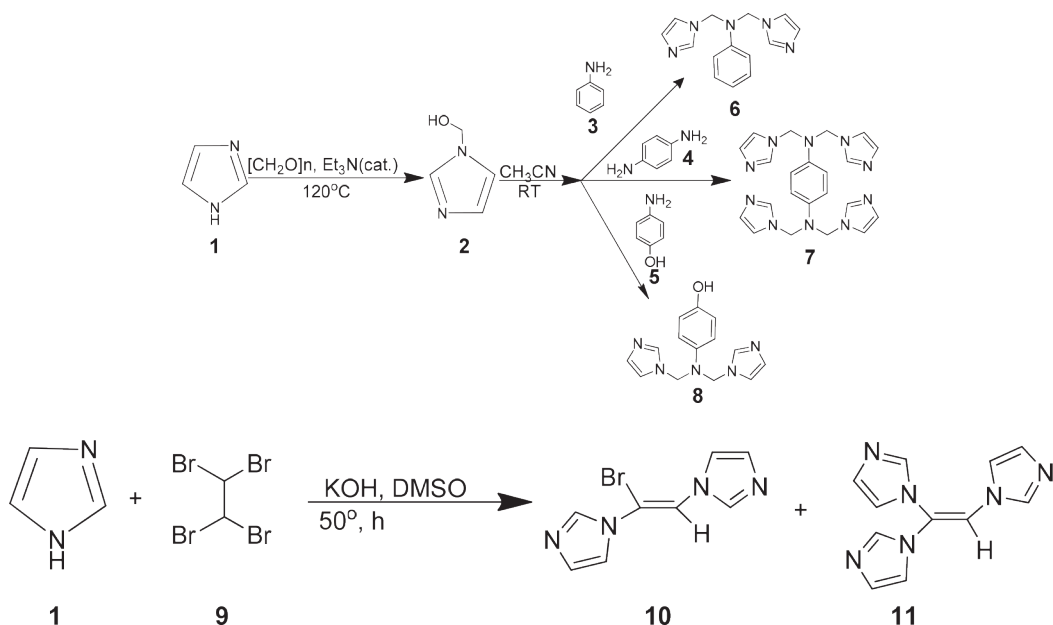
В литературе имеется мало сведений о производных имидазола с тремя и более гетероциклами в одной молекуле. В связи с этим целью нашей работы является поиск новых подходов к синтезу производных имидазола. В этой работе мы сообщаем о синтезе новых битопных лигандов на основе 1Н-гидроксиметиленимидазола.

В качестве линкера мы использовали производные анилина. Так же мы исследовали реакцию алкилирования взаимодействия имидазола и тетрабромэтана. С целью получения новых лигандов для координационной химии.

Синтез лигандов на основе имидазола с использованием линкера на основе производных анилина (3–5). Для начала мы синтезировали 1-гидроксиметилимидазол (2), путем сплавления имидазола (1) с параформом, в качестве катализатора был использован триэтиламин. Далее полученное соединение (2) конденсировали с различными аминами, такими как анилин (3), парафенилендиамин (4), парагидроксианилин (5). Полученные структуры подтверждались методом ЯМР спектроскопии.

Реакцию алкилирования имидазола (1) тетрабромэтаном (ТБЕ) (9) проводили в супер основной среде состоящей из гидроксида калия и диметилсульфоксида. После экстракции получили сложную смесь продуктов ди- (10) или три- (11) производных имидазолил этена. Структуры была подтверждена методом ГХ/МС и ЯМР спектроскопии.

Таким образом в этой работе синтезировали битопные лиганды N,N-бис((1Н-имидазол-1-ил)метил)анилин (6), N,N,N,N-тетракис((1Н-имидазол-1-ил)метил)бензен-1,4-диамин (7),



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

Список литературы

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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