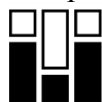


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Направление подготовки/профиль 04.06.01 «Химические науки» / 02.00.03 Органическая
химия

Инженерная школа новых производственных технологий

Научно-образовательный центр Н.М. Кижнера

Аннотация к научному докладу об основных результатах подготовленной научно-квалификационной работы по теме «Разработка методов синтеза новых лигандов на основе пиразол-карбоновых кислот» (УДК 547.77.057)

Аспирант гр. А8-17 Бурлуцкий Никита Павлович

Научный руководитель в.н.с., д.х.н. Потапов Андрей Сергеевич

Карбоновые кислоты на основе бис(пиразол-1-ил)алканов – лиганды, применяемые для синтеза координационных соединений, некоторые из которых проявляют полезные свойства – каталитическую активность, люминесцентные свойства, различные виды биологической активности. Параметры лигандов и координационных соединений на их основе можно изменять через введение различных функциональных групп в пиразольные кольца.

Данная работа предлагает новые способы получения гомологических рядов 4,4'-дикарбоновых (с отсутствием или присутствием метильных заместителей в положениях 3 и 5 пиразольных колец) и 3,3',5,5'-тетракарбоновых кислот на основе бис(пиразол-1-ил)алканов.

Показана разработка методов синтеза данных лигандов, их устойчивость к декарбоксилации при нагревании в водных растворах, а также синтез металл-органических координационных полимеров на их основе.

Работа состоит из литературного обзора по теме исследования, описания методик эксперимента, оборудования и использованных веществ, результатов и их обсуждения, практического применения полученных веществ. Для каждого ряда кислот показано два возможных пути синтеза.

Для 4,4'-дикарбоксильных производных бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алканов и бис(пиразол-1-ил)алканов возможен способ получения через введение карбоксильных групп в пиразольные кольца с помощью дихлорангидрида щавелевой кислоты – оксалилхлорида.

Была показана возможность получения целевых продуктов, особенности и недостатки данного метода. Для получения карбоновых кислот с длинными линкерами (четыре и более метиленовых звеньев) требуется полученный полупродукт (дихлорангидрид целевой дикарбоновой кислоты) подвергать не гидролизу, а сперва метанолизу во избежание частичного декарбоксилирования продукта. Полученный эфир гидролизуют. Необходимо также учитывать, что продукты трудно очистить от примесей щавелевой кислоты, вследствие чего методика синтеза усложняется, а выходы продуктов снижаются.

Для 4,4'-дикарбоксильных производных бис(пиразол-1-ил)алканов получение веществ с длинными линкерами невозможно, за исключением бис(пиразол-1-ил)бутан-4,4'-дикарбоновой кислоты, которую не удаётся очистить от примесей.

Существует другая методика, позволяющая избежать данных недостатков. Сложные эфиры карбоновых кислот с одним пиразольным кольцом подвергают двойному алкилированию α,ω -дигалогеналканами, после чего полученные сложные эфиры пиразол-карбоновых кислот с двумя пиразольными кольцами гидролизуют и выделяют целевые кислоты. Так были получены те вещества, которые было невозможно получить по предыдущей методике. Целевые продукты имеют высокие выходы и легко очищаются от примесей.

Данный способ был применён также для получения 3,3',5,5'-тетракарбоновых кислот (производных бис(пиразол-1-ил)алканов). Другой возможный способ заключается в окислении входящих в состав бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алканов метильных групп в пиразольных кольцах. Однако линкер, соединяющий пиразольные кольца, сам является боковым заместителем, а потому при его достаточной длине он становится доступным для атаки молекулой окислителя и разрывается.

Исследование и доказательство строения полученных веществ проводилось с помощью инфракрасной и хромато-масс-спектрометрии, ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C и ^1H , элементного, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов.

Получены различные координационные полимеры с переходными металлами (d-элементами), лантаноидами, магнием. Были экспериментально показаны зависимости свойств полученных координационных соединений от свойств входящих в их состав лигандов, металлов, а также от условий синтеза. Методами рентгеноструктурного анализа было установлено их строение, а также изучены люминесцентные свойства.