комолекулярные соединения. Сер. А. – 1997. – Т. 39. – № 12. – C. 1986-1991.

- 11. Прибытков Е.Г., Березина Е.М., Еремина Н.С., Терентьева Г.А., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. Математическое моделирование микроструктуры сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид в растворах // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1997. – Т. 39. – № 8. – С. 1365–1370.
- 12. Filimoshkin A.G., Kuchevskaya A.S., Berezina E.M., Ogorodnikov V.D. Short-chain grafting of tetrahydrofuran and 1,4-dioxane cycles on vinylchloride-maleic anhydride copolymer // Express Polym. Lett. - 2009. - V. 3. - № 1. - P. 13-18.
- 13. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. - М.: Высшая школа, 1971 - 263 c
- 14. Poleshchuk O.Kh., Ostrovskaya K.A., Kuchevskaya A.S., Berezina E.M., Filimoshkin A.G. Dynamic microstructural heterogeneity of VC-MA macromolecules and chemical and quantum-chemical vindication // In: Electronic structure: principles and applications. - Spain: Palma de Mallorca, 2008. - P. 34-34.

Поступила 17.03.2011 г.

УДК [547.23+547.29:542.943]:530.145

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ БИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)АЛКАНОВ

А.С. Потапов, Г.А. Домина, А.И. Хлебников, В.Д. Огородников*, Т.В. Петренко*

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул *Институт химии нефти СО РАН, г. Томск E-mail: aikhl@nm.ru

Исследовано карбоксилирование ряда бис(пиразол-1-ил)алканов оксалилхлоридом с образованием дикарбоновых кислот в положении 4 пиразольных циклов. Обнаружено, что в случае бис(пиразол-1-ил)метана карбоксилирование заканчивается на стадии образования производного монокарбоновой кислоты. С помощью квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности показано, что дезактивация второго пиразольного цикла происходит под влиянием индуктивного эффекта пиразольного кольца с уже вошедшей функциональной группой.

Ключевые слова:

Бис(пиразол-1-ил)алканы, карбоксилирование, оксалилхлорид, дикарбоновые кислоты, квантово-химические расчеты.

Key words:

Bis (pyrazol-1-yl)alkanes, carboxylation, oxalyl chloride, dicarbonic acids, quantum-chemical calculations.

Соединения, содержащие два пиразольных цикла, связанные алифатическим линкером – бис(пиразол-1-ил)алканы и их производные, представляют интерес в качестве ингибиторов коррозии стали [1] и лигандов для синтеза координационных соединений различной структуры [2]. Комплексные соединения бис(пиразол-1-ил)алканов проявляют биологическую [3, 4] и каталитическую активность, например, в реакциях селективной олигомеризации алкенов [5] и кросс-сочетании по Хеку [6], а также электрокаталитические свойства в реакции восстановления кислорода на поверхности модифицированного угольно-пастового электрода [7].

Свойства лигандов и их координационных соединений можно регулировать путем модифицирования линкера или введением функциональных групп в пиразольные циклы. Модифицирование структуры линкера достигается введением в него дополнительных донорных атомов кислорода, азота или серы. Пиразольные циклы также достаточно легко функционализируются благодаря их высокой реакционной способности в реакциях электрофильного замещения, протекающего региоселективно в положение 4 пиразольного кольца. Ранее нами были синтезированы иод- [8], формил- [9],

нитро- и аминопроизводные [10] бис(пиразол-1ил)алканов и родственных им бис(пиразол-1-ил) производных простых эфиров.

Функциональные производные бис(пиразол-1ил)алканов могут быть использованы в качестве мономеров в реакциях поликонденсации с образованием хелатообразующих макролигандов. Полимеры и олигомеры этого типа представляют интерес, например, в качестве хелатообразующих сорбентов. Так, нами была показана высокая сорбционная активность олигомера, содержащего фрагменты бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана по отношению к ионам лантаноидов и тяжелых металлов [11].

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AV-300, ИК-спектры – на приборе Nicolet 5700 в таблетках КВг. Элементный анализ выполняли на приборе Carlo Erba.

Соединения 1 [12], 3 [13], 4, 5, 13 [14], 6 [10], 11 [15] синтезировали по описанным ранее методикам. Дихлорангидрид щавелевой кислоты получали взаимодействием пентахлорида фосфора с безводной щавелевой кислотой.

Квантово-химические расчеты выполняли с помощью пакета Gaussian 09W версии А.02. Анализ распределения зарядов проводили в пакете AIMAll Professional 10.05.04.

Бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан-4,4'-дикарбоновая кислота (2). К 0,51 г (2,5 ммоль) соединения 1 прибавляли по каплям 1,91 г (15 ммоль) оксалилхлорида, смесь доводили до кипения и нагревали с обратным холодильником в течение 3 часов, избыток оксалилхлорида удаляли в вакууме, к остатку добавляли 10 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали и высушивали. Выход 0,60 г (83 %), бесцветные кристаллы, т.пл. 241 °С (ЕtOH, с разлож.). Спектр ЯМР 'Н (D₂O), δ , м.д.: 2,21 с (6H, 3-CH₃), 2,51 с (6H, 5-CH₃), 6,16 с (2H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³С (D₂O), δ , м.д.: 10,1 (5-CH₃), 12,2 (3-CH₃), 58,6 (CH₂), 113,9 (С⁴(Рz)), 148,0 (С⁵(Рz)), 152,6 (С³(Рz)), 189,5 (СООН).

1,2-Бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)этан-4,4'-дикарбоновая кислота (7). Бесцв. крист. т.пл. 224...225 °С (H₂O). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), *δ*, м.д.: 2,09 с (6H, 3-CH₃), 2,25 с (6H, 5-CH₃), 4,43 с (4H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО-*d*₆), *δ*, м.д.: 9,6 (5-CH₃), 13,1 (3-CH₃), 47,4 (CH₂), 113,1 (C⁴(Pz)), 145,8 (C⁵(Pz)), 149,9 (C³(Pz)), 184,0 (СО-ОН). ИК-спектр, \tilde{v} , см⁻¹: 3500 (ш., СООН), 1664 (C=O), 1535 (Pz), 1007 (дышащие колебания Pz).

1,3-Бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)пропан-4,4'дикарбоновая кислота (8) получена аналогично соединению **2**. Выход 39 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 224...225 °C (ЕtOH). Спектр ЯМР 'Н (ДМСО d_6), δ , м.д.: 2,24 с (6H, 3-CH₃), 2,42 с (6H, 5-CH₃), 2,07 кв (4H, PzCH₂CH₂, J 7 Гц), 4,07 т (4H, PzCH₂CH₂, J 7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 10,4 (5-CH₃), 13,2 (3-CH₃), 28,5 (PzCH₂CH₂), 45,3 (PzCH₂CH₂), 112,9 (C⁴(Pz)), 144,9 (C⁵(Pz)), 149,3 (C³(Pz)), 185,0 (СООН). ИК-спектр, $\tilde{\nu}$, см⁻¹: 3430 (ш., СООН), 1651 (С=О), 1536 (Pz), 1005 (дышащие колебания Pz). Найдено, %: С 56,74, H 6,10, N 17,08. C₁₅H₂₀N₄O₄. Вычислено, %: С 56,24, H 6,29, N 17,48.

1,5-Бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-3-оксапентан-4,4'-дикарбоновая кислота (9) получена аналогично соединению **2**. Выход 26 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 205...206 °С (ЕtOH). Спектр ЯМР 'Н (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2,23 с (6H, 3-CH₃), 2,34 с (6H, 5-CH₃), 3,67 т (4H, PzCH₂CH₂O, *J* 5 Гц), 4,13 т (4H, PzCH₂CH₂O, *J* 5 Гц). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 10,7 (5-CH₃), 13,4 (3-CH₃), 48,4 (PzCH₂CH₂O), 68,2 (PzCH₂CH₂O), 113,1 (C⁴(Pz)), 146,0 (C⁵(Pz)), 149,7 (C³(Pz)), 184,5 (СООН). ИКспектр, \tilde{v} , см⁻¹ 3410 (ш., COOH), 1709 (C=O), 1533 (v_{Pz}),1124 (C–O), 1003 (дышащие колебания Pz). Найдено, %: C 54,52, H 5,98, N 15,59. C₁₆H₂₂N₄O₅. Вычислено, %: C 54,86, H 6,33, N 15,99.

1,8-Бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-3,6-диоксаоктан-4,4'-дикарбоновая кислота (10) получена аналогично соединению **2**. Выход 30 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 103...104 °С (ЕtOH). Спектр ЯМР 'Н (ДМСО-*d*₆), *δ*, м.д.: 2.24 с (6H, 3-CH₃), 2.38 с (6H, 5-CH₃), 3,39 с (2H, OCH₂CH₂O), 3.62 т (4H, PzCH₂CH₂O, *J* 5 Гп), 4.13 т (4H, PzCH₂CH₂O, *J* 5 Гп). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 11,9 (5-CH₃), 13,1 (3-CH₃), 48,7 (ОСH₂CH₂O), 68,9 (PzCH₂CH₂O), 70,5 (PzCH₂CH₂O), 114,0 (C⁴(Pz)), 146,5 (C⁵(Pz)), 150,0 (C³(Pz)), 184,5 (СООН). ИК-спектр, \tilde{v} , см⁻¹ 3380 (ш., СООН), 1728 (C=O), 1533 (v_{P_7}), 1125 (C–O), 1023 (дышащие колебания Pz).

Бис(пиразол-1-ил)метан-4-карбоновая кислота (**12**). К 0,296 г (2 ммоль) бис (пиразол-1-ил) метана прибавляли 1,27 г (10 ммоль) оксалилхлорида и нагревали до 60 °С в течение 24 ч, затем к реакционной смеси прибавляли 15 мл воды, выпавший осадок фильтровали. Выход 0,043 г (10 %) бесцветные кристаллы, т.пл. 205...207 °С (ЕtOH). Спектр ЯМР ¹H (\Box MCO- d_6), δ , M.g.: 6,32 T (1H, 4-H-Pz), 6,50 с (2Н, СН₂), 7,53 д (1Н, 3-Н-Рz), 8,01 д (1Н, 5-H-Pz), 8,08 c (1H, 3-H-Pz^{COOH}), 8,12 c (1H, 5-H-Pz^{соон}). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО-*d*₆), *б*, м.д.: 64,5 (CH₂), 106,7 (C⁴(Pz)), 119,7 (C⁴(Pz^{COOH})), 131,4 (C⁵), 136,8 (C⁵(Pz^{cooh})), 140,9 (C³), 142,2 (C³(Pz^{cooh})), 179,6 (СООН). ИК-спектр, см⁻¹ 3430 (ш., СООН), 1682 (C=O), 1544 (v_{Pz}), 1002 (дышащие колебания Pz). Найдено, %: С 50,36, Н 4,48, N 28,76. С₈H₈N₄O. Вычислено, %: С 49,99, Н 4,19, N 29,15.

1,3-Бис(пиразол-1-ил) пропан-4,4'-дикарбоновая кислота (14) получена аналогично соединению **2**. Выход 11 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 225...227 °C (ЕtOH). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2,35 кв (4H, PzCH₂C<u>H</u>₂, J 6,6 Гп), 4,22 т (4H, PzCH₂CH₂J 6,6 Гп), 8,07 с (H³-Pz), 8,60 с (H⁵-Pz). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 29,9 (PzCH₂CH₂), 49,0 (PzCH₂CH₂), 118,8 (C⁴(Pz)), 137,0 (C⁵(Pz)), 141,4 (C³(Pz)), 179,4 (СООН). ИК-спектр, см⁻¹ 3430 (ш., СООН), 1651 (С=О), 1536 (Pz), 1005 (дышащие колебания Рz). Найдено, %: С 50,39, Н 4,79, N 21,05. С₁₁Н₁₂N₄O₄. Вычислено, %: С 50,00, Н 4,57, N 21,20.

Результаты и их обсуждение

В работе исследовали реакцию карбоксилирования некоторых бис(пиразол-1-ил)алканов, поскольку карбоксильная группа является одной из наиболее распространенных для получения поликонденсационных мономеров для синтеза полиамидов, полиэфиров и других высокомолекулярных соединений. Кроме того, среди пиразолсодержащих карбоновых кислот известны соединения, обладающие биологической активностью [16].

Для введения карбоксильных групп мы применили реакцию с дихлорангидридом щавелевой кислоты (оксалилхлоридом), который при этом являлся и реагентом, и растворителем. Ранее сообщалось об использовании оксалилхлорида для карбоксилирования 1-фенил- и 1-алкилпиразолов [17]. В данной реакции первоначально образуется пиразолсодержащее производное хлорангидрида щавелевой кислоты, которое превращается в хлорангидрид карбоновой кислоты с выделением оксида углерода (II). Хлорангидрид без выделения подвергают гидролизу с образованием карбоновой кислоты [17]:



При взаимодействии бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана (1) с оксалилхлоридом была выделена дикарбоновая кислота 2. Аналогично были получены дикарбоновые кислоты — производные 1,2-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)этана 3, 1,3-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)пропана 4, а также 1,5-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-3-оксапентана 5 и 1,8-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-3,6-диоксаоктана 6.



Во всех перечисленных случаях, по данным ЯМР, образовывались только дикарбоновые кислоты. При введении же в реакцию бис(пиразол-1-ил)метана 11 в тех же условиях образовалась только монокарбоновая кислота 12. Эта кислота осталась единственным продуктом даже при увеличении количества оксалилхлорида (с пяти- до десятикратного избытка). Взаимодействие оксалилхлорида с субстратом с более длинным линкером — 1,3-бис(пиразол-1-ил)пропаном 13 привело к образованию только дикарбоновой кислоты 14.



Влияние длины линкера между гетероциклами на протекание электрофильного замещения указывает на действие индуктивного эффекта кольца с уже вошедшей электроноакцепторной группой на еще незамещенное кольцо. Для подтверждения этого предположения были выполнены квантово-химические расчеты распределения электронной плотности в исходных соединениях — бис(пиразол-1-ил)производных метана и пропана 1, 4, 11, 13, а также хлорангидридов монокарбоновых кислот 1a, 4a, 11a, 13a — промежуточных продуктов на пути образования производных дикарбоновых кислот.

Поскольку линкер между гетероциклами является гибким, был выполнен конформационный анализ всех рассматриваемых соединений методом систематического поиска – сканированием поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в рамках полуэмпирического метода РМЗ. При поиске конформеров принималось во внимание вращение вокруг связей С–С алифатического линкера и CH₂–N(Pz).



Найденные при сканировании ППЭ минимумы использовались в качестве исходных структур для оптимизации геометрии методом функционала плотности B3LYP с базисным набором 6-31G(d). Для полученных в результате оптимизации структур был выполнен расчет частот нормальных колебаний. Отсутствие среди них мнимых частот свидетельствует о том, что найденные стационарные точки являются минимумами на ППЭ. В табл. 1 приведены геометрические параметры конформеров – торсионные углы θ , характеризующие вращение вокруг связей С–Н и С–N, с наименьшей энергией для каждого из восьми исследуемых соединений.

Таблица 1. Геометрические параметры конформеров бис(пиразол-1-ил)алканов с наименьшей энергией

Соединение	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
1	-89,7	-89,7	-	-
1a	-87,3	-89,9	-	-
4	-68,9	179,9	69,0	-81,9
4a	75,6	-71,7	177,3	76,1
11	-93,8	-93,8	-	-
11a	-86,3	-97,4	-	-
13	78,0	-69,3	-178,1	64,9
13a	73,6	-69,9	-178,6	65,1

При анализе распределения электронной плотности для каждого из соединений был выбран конформер с наименьшей энергией, то есть соответствующий глобальному минимуму на ППЭ. Для уточнения волновой функции были выполнены расчеты одной точки на ППЭ с учетом электронной корреляции методом Меллера-Плессе МР2 с базисным набором 6-31G (d). Далее проводилось сравнение зарядов (q) на атомах углерода в положении 4 пиразольного цикла и связанного с ним атома водорода (так как в это положение направлена электрофильная атака), вычисленного в рамках квантовой теории атомов в молекулах [18]. Результаты вычислений представлены в табл. 2.

Таблица 2. Распределение зарядов на атомах в производных бис(пиразол-1-ил)алканов

Соединение	q(C ⁴)	q(H ⁴)	q(CH) ¹	$\Delta q(C^4)^2$	$\Delta q(CH)^2$
1	-0,09691	+0,07896	-0,01795	0,00493	0,01012
1a	-0,09199	+0,08416	-0,00783		
4	-0,10241	+0,07636	-0,02606	0,00349	0,00682
4a	-0,09901	+0,07978	-0,01924		
11	-0,07525	+0,09219	+0,01694	0,00609	0,01195
11a	-0,06916	+0,09805	+0,02889		
13	-0,08297	+0,08930	+0,00633	0,01016	0,00904
13a	-0,07775	+0,09313	+0,01538		

Примечания: $q(CH) = q(C^4) + q(H^4)$. $^2\Delta q(C^4)$ и $\Delta q(CH)$ вычислены как разность соответствующих зарядов в монохлорангидриде и исходном соединении.

Из полученного распределения зарядов следует, что:

 введение метильных групп в пиразольные циклы (в парах соединений 1–4 и 11–13) заметно увеличивает отрицательный заряд в положении 4 гетероцикла, т. е. делает его более активным в реакции электрофильного замещения, причем лучше всего влияние электронодонорных групп проявляется при сравнении суммы зарядов на атомах углерода и водорода;

- увеличение длины линкера с одной до трех метиленовых групп, также повышает избыточный отрицательный заряд в положении 4, что связано, по-видимому, с отрицательным индуктивным эффектом пиразольного цикла;
- 3) введение электроноакцепторной хлорангидридной группы в один из пиразольных циклов дезактивирует другой цикл в реакции электрофильного замещения, причем в большей мере дезактивация проявляется в производных пиразола без метильных заместителей, а также с коротким метиленовым линкером.

На основании распределения зарядов наименее активным в реакциях электрофильного замещения является бис(пиразол-1-ил)метан 11, заряд на группе СН в котором близок к заряду на этой группе в хлорангидриде производного пропана 13а. Как показывают экспериментальные данные, монохлорангидрид 13а способен подвергаться карбоксилированию с образованием дикарбоновой кислоты 14. Бис(пиразол-1-ил)метан 11 на первой стадии электрофильного замещения дает хлорангидрид 11а, в котором положение 4 другого пиразольного кольца настолько дезактивировано индуктивным эффектом уже замещенного гетероцикла, что реакция завершается на монохлорангидриде 11а, гидролиз которого дает монокарбоновую кислоту 12.

Таким образом, пиразольный цикл с электроноакцепторной функциональной группой является заместителем с сильным отрицательным индуктивным эффектом, оказывающим влияние на реакционную способность соседнего пиразольного кольца, расположенного даже через две алифатические связи. Подобное влияние нами уже наблюдалось ранее на примере нитрования бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана 1 азотной кислотой в серной кислоте. Несмотря на применение избытка азотной кислоты и наличие в субстрате 1 донорных метильных групп, в результате нитрования в течение 24 ч при температуре 20 °С получена смесь динитропроизводного (79 % мол.) и мононитропроизводного (21 мол. %, по данным ЯМР) [19].

Выводы

Проведено карбоксилирование некоторых бис(пиразол-1-ил)алканов и родственных им соединений с образованием неизвестных ранее дикарбоновых кислот, представляющих интерес в качестве мономеров для синтеза хелатообразующих полимеров. В случае бис(пиразол-1-ил)метана наблюдалось образование только монокарбоновой кислоты. На основании квантово-химических расчетов показано, что дезактивация второго пиразольного цикла в бис(пиразол-1-ил)метане связана с отрицательным индуктивным эффектом хлоркарбонил-замещенного пиразольного кольца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Tebbji K., Bouabdellah I., Aouniti A., Hammouti B., Oudda H., Benkaddour M., Ramdani A. N-benzyl-N, N-bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl]amine as corrosion inhibitor of steel in 1 M HCl // Mater. Lett. – 2007. – V. 61. – P. 799–804.
- Pettinari C., Pettinari R. Metal derivatives of poly(pyrazolyl)alkanes: II. Bis(pyrazolyl)alkanes and related systems // Coord. Chem. Rev. - 2005. - V. 249. - P. 663–691.
- Schepetkin I., Potapov A., Khlebnikov A., Korotkova E., Lukina A., Malovichko G., Kirpotina L., M.T. Quinn Decomposition of reactive oxygen species by copper (II) bis(1-pyrazolyl)methane complexes // Journal of Biological Inorganic Chemistry. – 2006. – V. 11. – P. 499–513.
- Potapov A.S., Nudnova E.A., Domina G.A., Kirpotina L.N., Quinn M.T., Khlebnikov A.I., Schepetkin I.A. Synthesis, characterization and potent superoxide dismutase like activity of novel bis(pyrazole) – 2,2'-bipyridyl mixed ligand copper (II) complexes // Dalton Transactions. – 2009. – P. 4488–4498.
- Junges F., Kuhn M.C.A., P dos Santos A.H.D., Rabello C.R.K., Thomas C.M., Carpentier J.-F., Casagrande O.L., Jr. Chromium Catalysts Based on Tridentate Pyrazolyl Ligands for Ethylene Oligomerization // Organometallics. – 2007. – V. 26. – P. 4010–4014.
- Guerrero M., Pons J., Ros J. Effect of N1-substituted pyrazolic hybrid ligands on palladium catalysts for the Heck reaction // J. Organomet. Chem. – 2010. – V. 695. – P. 1957–1960.
- Потапов А.С., Хлебников А.И., Чернов М.П. Электрохимические свойства комплексов меди (П) с бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном в растворе и в составе угольно-пастового электрода // Ползуновский вестник. – 2006. – № 2–1. – С. 8–12.
- Потапов А.С., Хлебников А.И., Василевский С.Ф. Синтез мономерных и олигомерных этинил-содержащих бис(пиразол-1ил)метанов // Журнал органической химии. – 2006. – Т. 42. – № 9. –С. 1384–1389.
- Потапов А.С., Хлебников А.И., Огородников В.Д. Синтез формильных производных 1-этилпиразола, бис(3,5-диметил-1пиразолил)метана и азометинов на их основе // Журнал органической химии. – 2006. – Т. 42. – № 4. – С. 569–573.

- Домина Г.А. Потапов А.С., Хлебников А.И., Огородников В.Д. Синтез 1,8-ди(пиразол-1-ил)-3,6-диоксаоктана и его производных // Журнал органической химии. – 2009. – Т. 45. – № 12. – С. 1232–1236.
- Олигомеры, содержащие фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана, в качестве сорбентов ионов лантаноидов и тяжелых металлов: пат. 2322289 Рос. Федерация; заявл. 02.08.06; опубл. 20.04.08, Бюл. № 11.
- Potapov A.S., Khlebnikov A.I. Synthesis of mixed-ligand copper (II) complexes containing bis(pyrazol-1-yl)methane ligands // Polyhedron. - 2006. - V. 25. - P. 2683–2690.
- Torres J., Lavandera J.L., Cabildo P., Claramunt R.M. Synthesis and Physicochemical Studies on 1,2-Bisazolylethanes // J. Heterocyclic Chem. – 1988. –V. 25. – P. 771–782.
- Potapov A.S., Domina G.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D. Facile Synthesis of Flexible Bis(pyrazol-1-yl)alkane and Related Ligands in a Superbasic Medium // Eur. J. Org. Chem. – 2007. – P. 5112–5116.
- Потапов А.С., Хлебников А.И. Синтез бис-азолилметанов на основе бензотриазола и пиразола в суперосновной среде // Известия вузов. Серия Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46. – № 7. – С. 66–71.
- Reviriego F., Rodriguez-Franco M.I., Navarro P., Garcia-Espana E., Liu-Gonzalez M., Verdejo B., Domenech A. The sodium salt of diethyl 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylate as an efficient amphiphilic receptor for dopamine and amphetamines. Crystal structure and solution studies // J. Amer. Chem. Soc. – 2006. – V. 128. – P. 16458–16459.
- Chiriac C.I. The direct carboxylation of pyrazoles // Synthesis. 1986. – V. 32. – № 4. – P. 753–755.
- Bader R.F.W. Atoms in molecules. A quantum theory. Oxford: Clarendon Press, 1994. – 434 p.
- Потапов А.С., Зуйкова С.А., Хлебников А.И., Огородников В.Д. Синтез некоторых производных бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана // Известия вузов. Серия Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50. – № 11. – С. 19–22.

Поступила 11.03.2011 г.