

# ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ БИС-ПИРАЗОЛИЛМЕТАНОВ

А.С. Потапов, А.И. Хлебников

*В обзоре обсуждаются методы синтеза некоторых производных пиразола с точки зрения их применения для получения макромолекулярных металлохелатов на основе бис-пиразолилметанов. Приведены существующие представления о механизмах рассматриваемых превращений, обсуждаются их преимущества и ограничения. Также обобщены литературные сведения по координационным соединениям поли-пиразолилалканов.*

## ВВЕДЕНИЕ

Макромолекулярные металлохелаты (ММХ) – это высокомолекулярные соединения, содержащие металлохелатные циклы [1, 2]. Они применяются в качестве высокоэффективных ионообменных материалов для концентрирования и аналитического определения ионов металлов [3], иммобилизованных катализаторов различных процессов, сочетающих преимущества гомогенных и гетерогенных катализаторов [4].

Известно, что пиразол и его производные способны образовывать координационные соединения с ионами многих металлов [5], а бис-(1-пиразолил)алканы являются эффективными хелатирующими лигандами [6].

В связи с этим представляется целесообразным синтезировать олигомерные и полимерные соединения, содержащие в цепи фрагменты бис-(1-пиразолил)алканов и исследовать возможность получения ММХ на их основе.

В настоящем обзоре рассмотрены методы синтеза, применение которых для производных пиразола необходимо для получения ММХ на основе бис-пиразолилметанов. Структура обзора отражает последовательность синтеза мономеров – получение бидентатных хелатирующих лигандов, введение в них этильных групп через промежуточные иодпроизводные; далее рассматриваются методы синтеза поликонденсационных полимеров на основе диэтильных производных ароматических соединений. В заключительной части обзора приведены сведения об описанных в литературе комплексах полипиразолилалканов и их производных.

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИС – АЗОЛИЛКАНОВ

Бис-азолильные производные алканов сравнительно мало изучены, хотя они пред-

ставляют большой интерес ввиду возможности их применения в качестве хелатных лигандов в комплексах с металлами [6].

Несколько методов синтеза поли-(1-пиразолил)алканов предлагается в работе [6]. При нагревании пиразола с дибромметаном в автоклаве при 150°C был получен бис-(1-пиразолил)метан с выходом 46%. При повышении температуры до 200°C происходит перегруппировка продукта в бис-(4-пиразолил)метан [6]. Бис-пиразолы также могут быть получены реакцией калиевых солей гетероциклов (пиразолидов) с диодметаном. Этим методом были синтезированы производные, содержащие алкильные заместители (Me) в пиразольных циклах и при углеродном мостике между циклами (Me, Et, i-Pr,  $(-CH_2-)_4$ ,  $(-CH_2-)_5$ ). Выходы продуктов составляли 34-82% [6].

Более подходящим методом для синтеза бис-пиразолилалканов, содержащих заместители в углеродном мостике, является взаимодействие производных пиразола с ацетальдами и кетальдами в присутствии *l*-толуолсульфокислоты [6]. Этот метод позволяет избежать дегидрогалогенирования при двойном алкилировании гетероциклов в среде основания. Бис-(1-пиразолил)метан может быть получен при реакции пиразола с метиловым эфиром ортомуравьиной кислоты. Выходы продуктов составляли около 75% [6].

В работе [7] сообщается о реакции производных индазола и пиразола с бензальдегидом с образованием бис-азолильных производных. При этом в случае индазола образуются лишь изомеры, замещенные по атому азота в первом положении гетероциклического кольца.

Наиболее распространенным методом синтеза геминальных полиазолильных производных углеводов является взаимодействие дигалогенпроизводных с соответствующими гетероциклами в условиях межфазного катализа.

## ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ БИС-ПИРАЗОЛИЛМЕТАНОВ

Ряд из 13 диазолильных производных метана на основе пиразола, имидазола, 1,2,4-триазола, бензимидазола и индазола был получен реакцией азолов с дихлорметаном в присутствии катализаторов межфазного переноса ( $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$ ,  $\text{Et}_3\text{PhCH}_2\text{NCl}$ ) [8], причем межфазный катализ осуществлялся как на границе жидкость-жидкость (в качестве основания использовался 50%-ный раствор гидроксида натрия), так и жидкость-твердая фаза (основание – смесь  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KOH}$ ). Было установлено, что в случае пиразола и 3,5-диметилпиразола высокие выходы продуктов (соответственно 88% и 84%) получают при использовании межфазного катализа, как по первой, так и по второй схеме (схема 1). Для имидазола и 1,2,4-триазола более эффективным оказалось использование водного раствора основания, а для бензимидазола – твердого основания [9].

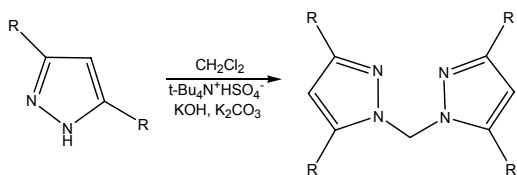


Схема 1

Ряд синтезированных производных пиразола был расширен в работе [9]. В условиях межфазного катализа были получены соединения, имеющие в пиразольных циклах различные функциональные группы ( $\text{Br}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ). Реакцию проводили с водным раствором гидроксида натрия, катализатором служил тетрабутиламмоний-бромид  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  [9].

В работе [10] сообщается, что реакция азолов с хлороформом с использованием твердых оснований ( $\text{KOH-K}_2\text{CO}_3$ ) сопровождается образованием дихлоркарбена из хлороформа с последующей его реакцией с азолом с расширением цикла. При использовании в качестве основания смеси карбоната и гидроксида калия этот путь становится преобладающим. При применении для этой реакции одного карбоната калия образуются только следы карбенов (до 1,5%), а выходы *трис*-азолилаканов увеличиваются [10]. Этим методом были получены производные пиразола (выход 62%), 3(5)-метилпиразола (69%), 3,5-диметилпиразола (62%). При реакции пиразола и тетрахлорметана в этих же условиях был получен *тетракис* - (1-пиразолил)метан с выходом 20% [10].

В работах [7-10] для выделения продуктов, образующихся в виде смеси изомеров

использовалась колоночная хроматография на силикагеле.

### РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ АЗОСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ

Метод с применением межфазного катализа имеет ряд недостатков: большая продолжительность синтеза (во всех приведенных работах для полного протекания реакции требовалось более 12 часов [8-10]), высокая стоимость межфазных катализаторов, а также необходимость применения трудоемкого метода колоночной хроматографии для выделения продуктов реакции в случае образования смеси изомеров.

Вместе с тем, существует еще один метод, позволяющий гладко проводить реакции нуклеофильного замещения с хорошими выходами в суперосновных средах [11].

К суперосновным относятся среды, состоящие или из сильного основания и растворителя, или реагента, способного специфически связывать катион, обнажая анион. Суперосновные системы могут быть получены на основе линейных и циклических эфиров гликолей, макроциклических полиэфиров (краун-эфиров), диполярных апротонных растворителей, таких как диметилсульфоксид, сульфолан, гексаметилтриамидофосфат, окиси фосфинов, а также на основе амидов, жидкого аммиака, аминов и т. п. [11]. Таким образом, супероснование – это комплексное основание, образованное из сильного ионного основания и основания Льюиса, способного комплексно связывать катион щелочного металла или иониевый катион в среде, слабо сольватирующей анионы. Суть явления суперосновности состоит в синергизме двух или нескольких оснований – в повышении активности аниона основания за счет превращения катиона в объемный комплексный катион с делокализованным зарядом; суть явления суперкислотности состоит в синергизме двух или нескольких кислот – в повышении активности протона вследствие связывания сопряженного аниона в объемный комплексный анион [12].

В суперосновных системах существенно ускоряются реакции нуклеофильного замещения, что имеет фундаментальные термодинамические предпосылки. Сольватация в диполярных апротонных растворителях (более корректным является термин диполярный негидроксильный растворитель) осуществляется главным образом за счет слабого

дисперсионного взаимодействия анионов с молекулами растворителя. Мягкие анионы с делокализованным зарядом, такие, как тиоляты и карбанионы, мало понижают свою энергию по сравнению с энергией несольватированного иона. Жесткие анионы с локализованным зарядом, например гидроксид- или алкоксид-анионы, наоборот, дают прочные водородные связи, стабилизируясь в водных растворах и спиртах [13]. Как показывают термодинамические измерения, в негидроксильных диполярных растворителях свободная энергия таких анионов резко возрастает и, в результате они превращаются в супернуклеофилы. Очень существенно, что при этом активность слабых нуклеофилов повышается значительно, чем сильных нуклеофилов [11].

Метод проведения реакций нуклеофильного замещения в суперосновной среде успешно применялся для алкилирования азотсодержащих гетероциклов [14 - 16] и ароматических аминов [17].

В работе [14] были получены N-алкильные производные феноксазина и фенотиазина при проведении реакции гетероциклов с диметилсульфатом или 1 - бромбутаном в суперосновной среде.

N-метилфеноксазин был получен с выходом 73%, а выход N-бутилфеноксазина составил 83%. Продолжительность синтеза составляла 5-10 минут при 25°C. Реакция фенотиазина с диметилсульфатом завершается за 8 часов при комнатной температуре, выход продукта составил 59%. При проведении этих реакций был использован двукратный избыток щелочи (по отношению к исходному гетероциклическому соединению) [14].

Авторы сообщения [15] получили 1 - алкилпроизводные имидазола и бензимидазола. Реакцию с 2-бромпропаном и 2 - бромбутаном проводили при полуторократном избытке гидроксида калия в среде диметилсульфоксида, реакционную колбу охлаждали водой. Продолжительность синтеза составляла 2 часа, выходы продуктов - 60-80% [15].

В работе [16] также проведено замещение галогена при  $sp^3$ -гибризованном атоме углерода на гетероциклический остаток. В суперосновной среде (ДМСО-КОН) проводили реакцию пропаргилхлорида с имидазолом и 1,2,4-триазолом при четырехкратном избытке щелочи [16].

В рамках исследования «протонных губок» алкилирование в суперосновной среде было применено для получения N-изопропилпроизводных нафтиламина [17]. Реакцией

N,N' - диметил - 1,8 - нафтилендиамина с 2 - иодпропаном было получено N,N,N',N' - тетраалкилпроизводное с выходом 22%, при этом был использован трехкратный избыток щелочи и пятикратный избыток алкилиодида.

Авторами данного обзора был предложен новый способ получения бис - азолилметанов реакцией соответствующих гетероциклов с дибромметаном в суперосновной среде (ДМСО-КОН) [18]. По сравнению с описанными выше способами получения бисазолилметанов, наиболее распространенным из которых является синтез в условиях межфазного катализа, метод имеет ряд преимуществ - значительно меньшая продолжительность синтеза (4 часа вместо 12 часов) и более простая процедура выделения продуктов, не требующая применения колоночной хроматографии. Выходы производных пиразола и 3,5-диметилпиразола составляли 82% и 92% [18] (при использовании метода межфазного катализа выходы составляют 88% и 84% соответственно [8]).

#### МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИОДПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОВ

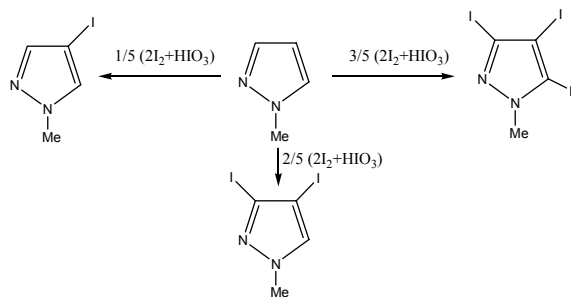
Иодпроизводные пиразола могут быть получены с применением иодирующей системы иод-иодид калия в водном растворе [19]. Однако этот метод применим только для производных, не имеющих электроакцепторных заместителей в пиразольном цикле; при использовании в качестве субстратов N-замещенных пиразолов продукты иодирования образуются с невысокими выходами [20].

Для синтеза иодпроизводных пиразола успешно применяется метод окислительного иодирования системой  $I_2-HIO_3-H_2SO_4$  в среде уксусной кислоты [21]. В этой работе получены иодпроизводные 1-метилпиразола, причем иодирование протекает в зависимости от условий селективно с образованием моно-, ди- и триодпроизводных. При использовании стехиометрических количеств реагентов при 80°C моноиодирование протекает за 15 минут с образованием 1-метил-4-иодпиразола, продукт дииодирования (1-метил-3,4 - дииодпиразол) образуется за 4 часа, а для получения триодпроизводного (1 - метил - 3,4,5-триодпиразола) требуется 20 часов (схема 2) [21].

Метод окислительного иодирования применим также и для пиразолов, имеющих электроакцепторные заместители [20, 22, 23].

## ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ БИС-ПИРАЗОЛИЛМЕТАНОВ

Было найдено, что метиловые эфиры 1-метилпиразол-3- и 1-метилпиразол-5- карбоновых кислот при взаимодействии с одним эквивалентом иодирующей смеси дают эфиры 4-иод-1-метилпиразолкарбоновых кислот с выходами 78-91% (продолжительность синтеза 30 минут), а с двумя эквивалентами образуется дииодэфир с выходом 85% (продолжительность синтеза – 1 час). Присутствие двух карбоксильных групп в положениях 3 и 5 пиразольного кольца также не препятствует иодированию, и из диметилового эфира 1-метилпиразол-3,5-дикарбоновой кислоты за 30 минут образуется 4-иодпроизводное с выходом 76% [20]. В случае 3-нитропиразола атом иода также относительно легко вводится в положение 4 – при 80°C иодирование практически завершается в течение 1,5 часов с выходом 4-иод-3-нитро-1-метилпиразола 79% [20].



При наличии заместителей акцепторного характера в положении 4 пиразольного кольца происходит заместительное *ипсо*-иодирование, так, например, при взаимодействии эфира 1-метилпиразол-4-карбоновой кислоты с избытком смеси  $I_2-HIO_3$  (2:1) одновременно с ожидаемым эфиром 3,5-дииод-1-метилпиразол-4-карбоновой кислоты (выход 22%) получают также полииодпроизводные 1-метилпиразола [20].

Подобный результат реакции наблюдается также для N-метил-производных свободной пиразол-4-карбоновой кислоты, 4-формил-, 4-бензоил- [22] и 4-ацетилпиразолов. В последнем случае атом галогена вводится не в гетероцикл, а в ацильную группу [20]. Если же в положении 4 находится амидная группа либо атом хлора, то иодирование протекает по обычному пути [22]. Также было установлено [22], что при иодировании пиразолов смесью иод-иодноватая кислота не затрагиваются кратные связи заместителей пиразольного кольца (например,

ацетиловый заместитель в положении 5 [22]).

Среди других иодирующих систем, применявшихся для получения иодпроизводных пиразола, следует упомянуть суперэлектрофильный реагент на основе монохлорида иода и сульфата серебра [24] и соединения поливалентного иода [25].

Применение суперэлектрофильного иода  $I^+$ , генерируемого при взаимодействии хлорида иода и сульфата серебра в серной кислоте, позволяет осуществлять иодирование производных пиразола, содержащих электроноакцепторные заместители в положении 4 [24]. Как уже указывалось, применение системы  $I_2-HIO_3$  для иодирования таких соединений приводит к получению продуктов *ипсо*-замещения по положению 4 [20]. Было впервые осуществлено прямое иодирование 4-нитропроизводных пиразола, хотя и с невысокими выходами [24].

Авторами работы [25] было установлено, что комбинация фенилиодозодиацетата и иода образует очень удобный реагент для синтеза иодпроизводных пиразола. Этим методом был получен ряд иодпроизводных, содержащих различные заместители в пиразольном кольце. Продолжительность синтеза составляет 15-30 минут, выходы 86-91%.

Авторы также предлагают модифицированную методику с применением фенилиодозодиацетата, связанную с полимерной подложкой. В этом случае упрощается процедура выделения продуктов реакции, так как образующийся йодбензол в качестве побочного продукта, связанный с полимерной цепью, может быть легко осажден и отделен фильтрованием. Также легко осуществляется рециклизация реагента – отфильтрованный связанный йодбензол окисляют надуксусной кислотой и вновь вводят в синтез, причем при этом не наблюдается какого-либо снижения активности реагента [25].

О реакционной способности бис-азоли-лалканов известно очень немного [9]. При взаимодействии бис-(1-пиразолил)метана с бромом было получено дибромпроизводное бис-(4-бром-1-пиразолил)метан (выход 90 %) и следы монобромпроизводного. При нитровании бис-(1-пиразолил)метана смесью азотной и серной кислот образуются моно- и динитропроизводные, причем нитрогруппа также вводится в положение 4 [9]. Четвертичные соли бис-(1-пиразолил)метана могут быть получены при его взаимодействии с метилфторсульфонатом [9].

Дихлорпроизводные были получены при взаимодействии бис-(1-пиразолил)метана и бис-(3,5-диметил-1-пиразолил)метана с сульфурилхлоридом  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в дихлорметане с выходами 62 и 67% соответственно [26].

### ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛА

Известно несколько способов замещения атомов галогена в ароматических соединениях на ацетиленовые остатки. Одним из первых методов является взаимодействие арилгалогенидов с ацетиленидами меди (I), известное как реакция Стефенса-Кастро (схема 3) [28].

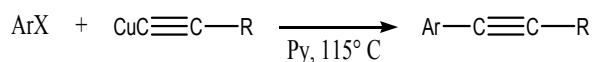


Схема 3

В 1975-1976 годах несколько групп авторов независимо сообщили о катализируемых соединениями палладия реакциях кросс-сочетания ацетиленов с арилгалогенидами [28]. Катализируемая комплексами палладия реакция арилбромидов или иодидов с ацетиленидами натрия, генерируемыми *in situ* из терминальных алкинов и метилата натрия в диметилформамиде, приводит к продуктам кросс-сочетания с выходами до 95% (схема 4) [28].

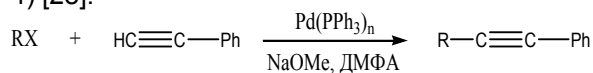


Схема 4

Подобные реакции алкинов, противоионами в которых являются, по-видимому, катионы аммония и меди (I), были изучены Хемом [28] и Соногаширой (схема 5) [29].

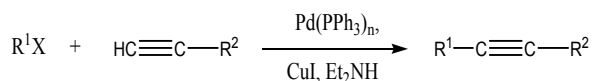


Схема 5

Предложены также методики, позволяющие проводить реакции кросс-сочетания без необходимости предварительного получения ацетиленидов меди, как это делается в реакции Стефенса-Кастро.

Например, для получения ацетиленовых производных пиразола в качестве катализатора использовались металлическая медь и карбонат калия как основание [21]. В этой работе был получен 1-метил-4-этинилпиразол по следующей схеме: 1) каталитическое кросс-сочетание 1-метил-4-иодпиразола с 2-метил-3-бутин-2-олом (диметилэтинилкарбинол, ДМЭК), гидроксильная группа которого защищена ацетальной группировкой; 2) снятие защиты гидроксильной группы кислотным расщеплением ацетала с получением ацетиленового спирта; 3) обратная реакция Фаворского – отщепление молекулы ацетона от ацетиленового спирта под действием гидроксида калия с получением терминального ацетилена (схема 6) [21].

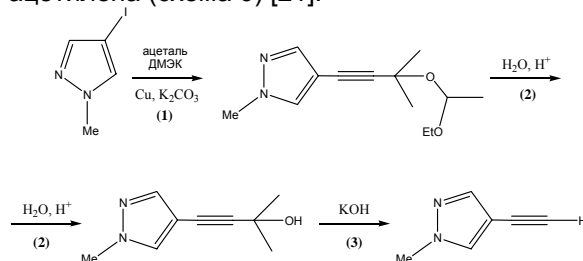


Схема 6

В сообщении [31] указывается, что для получения арилацетиленов можно использовать иодид меди (I) вместо металлической меди в качестве катализатора. При этом значительно сокращается продолжительность синтеза, причем она зависит от количества взятого катализатора. Так, при увеличении количества  $\text{CuI}$  с 7 до 50 мольных процентов продолжительность синтеза сокращается с 8,5 до 3,5 часов [31]. При использовании количеств соли меди, превышающих стехиометрические, скорость реакции продолжает возрастать. При использовании трехкратного избытка иодида исследуемая в работе [31] реакция фенилацетилена с метиловым эфиром *o*-иодбензойной кислоты завершается за 45 минут с выходом продукта кросс-сочетания 80%. Другим важным преимуществом этого метода является возможность использования для реакции незащищенных ацетиленовых спиртов – реакция указанного выше производного бензойной кислоты с ДМЭК (трехкратный избыток) в присутствии полуторократного избытка  $\text{CuI}$  завершается за три часа с выходом ацетиленового спирта 90% [31].

Другой модификацией метода Стефенса-Кастро является применение каталитической системы  $\text{CuI}-\text{PPh}_3$  [32, 33]. Авторы этих

## ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ БИС-ПИРАЗОЛИЛМЕТАНОВ

работ сообщают, что при использовании указанной системы в каталитических количествах (5 мол. % CuI, 10 мол. % PPh<sub>3</sub>, 1,5 экв. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) продукты кросс-сочетания получают с близкими к количественным выходами [32]. Реакцию проводят в кипящем диметилформамиде (в случае, когда в качестве ацетиленовой компоненты выступают производные фенилацетилена), либо в случае алифатических терминальных ацетиленов, кислотность которых ниже, в более полярном диметилсульфоксиде [32]. В работе [33] этот метод был применен для получения широкого ряда ацетиленов; в реакцию вводили ароматические галогенпроизводные, имеющие как электроноакцепторные, так и электронодонорные заместители, и ароматические и алифатические терминальные ацетилены. Указывается, что при попытке проведения конденсации с ацетиленовыми спиртами ожидаемые продукты получены не были [33], поэтому потребовалась защита гидроксильной группы тетрагидропиранильной, ацетиленовой или трет-бутильной группировкой. Таким способом были получены производные пропаргилового спирта и 2-метил-3-бутин-2-ола с выходами 37-90% [33].

В работе [33] авторы предлагают механизм описываемого ими превращения. Они предполагают, что рассматриваемая реакция кросс-сочетания начинается с образования ацетиленида меди (I). Действительно, при взаимодействии фенилацетилена с иодидом меди (I) в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в ДМФА при комнатной температуре количественно образуется фенилацетиленид меди (I) [33]. Его реакция с иодбензолом при 120°C в ДМФА дает продукт кросс-сочетания также с количественным выходом за пять часов. Авторы указывают, что фенилацетиленид меди – полимерное соединение и потому нерастворимое в большинстве органических растворителей. Вместе с тем, в процессе каталитического кросс-сочетания не наблюдается образования осадка ацетиленида. Из этого можно предположить, что сначала образуется комплекс меди (I) с трифенилфосфином **1**, который затем образует растворимый мономерный ацетиленид меди **2**. В качестве лигандов может выступать не только трифенилфосфин, но и молекулы растворителя и ацетиленов [33]. Реакция этого интермедиата с арилгалогенидом **4** протекает, как предполагают авторы [33], через четырехцентровое переходное состояние **5** и дает продукт сочетания **6** с регенерацией исходного комплекса меди (I) (схема 7).

Последняя реакция облегчается за счет электронодонорного характера трифенилфосфиновых лигандов [33]. Однако кросс-сочетание не протекает при их замене на фосфиновые лиганды, обладающие донорными свойствами в еще большей степени. Исходя из этого, авторы предполагают [33], что каталитический цикл включает образование координационно ненасыщенного интермедиата **3**, замедляющееся при использовании фосфиновых лигандов.

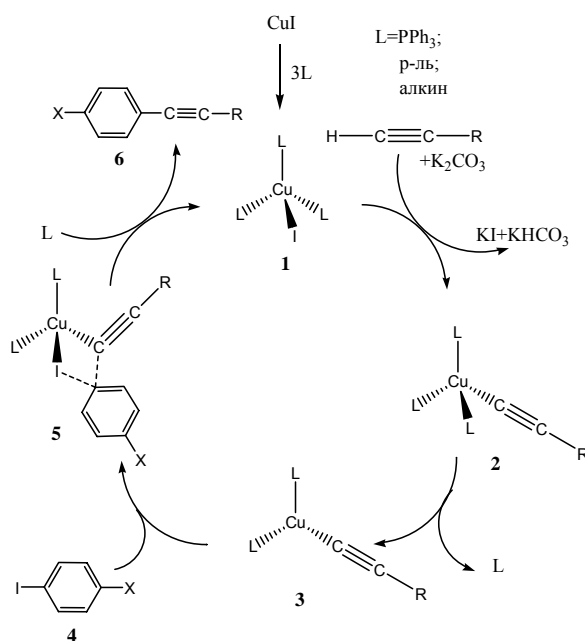


Схема 7

Известны также примеры получения ацетиленовых производных пиразола методом кросс-сочетания, катализируемого соединениями палладия [27, 34-38].

В работе [27] был получен ряд пиразолов, имеющих ацетиленовые заместители в положении 4 гетероциклического кольца. Реакцию проводили между иодпроизводными пиразолов и терминальными ацетиленами, а в качестве катализатора использовалась предложенная Соногаширой [29] система [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] – CuI – Et<sub>2</sub>NH. Диэтиламин в этой реакции выполняет роль основания и растворителя. В реакцию вводили как ароматические, так и алифатические производные ацетиленов. При конденсации иодпроизводных пиразола с пропаргиловым спиртом не требовалось защиты гидроксильной группы. Выходы ацетиленов составляли 70-90% [27].

Ацетиленовые производные N - метилпиразолов были получены по аналогичной методике в работах [34, 35]. Так, например,

при реакции 1,3-диметил-5-иодпиразола с 2-метил-3-бутин-2-олом был получен ацетиленовый спирт, который затем был превращен в терминальный ацетилен по обратной реакции Фаворского.

Для получения N-незамещенных пиразолилацетиленов по способу Соногаширы авторы работы [36] предлагают защищать атом азота гетероцикла при помощи этилвинилового эфира, являющегося достаточно доступным реагентом. При его взаимодействии с иодпроизводными NH-пиразолов образуются N-(1-этоксиэтил)пиразолы, которые дают продукты конденсации с различными ацетиленами с выходами 79-91%.

Другим катализатором, применение которого позволяет получать этинилпиразолы, является палладий, нанесенный на активный уголь. В этом методе конденсация происходит в смеси воды и метилового эфира этиленгликоля в присутствии 3 мол. % Pd/C, 6% CuI, 12% PPh<sub>3</sub> и 2,5 экв. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [37, 38]. В указанных работах этим методом были получены производные ацетиленовых спиртов с пиразолами, в том числе незамещенными по атому азота. Ограничением данного метода является возможность его применения только для водорастворимых ацетиленов.

Несмотря на то, что механизмы реакций кросс-сочетания изучены достаточно хорошо, точных доказательств механизма для реакции терминальных алкинов с галогенопроизводными алкенов и аренов до сих пор не получено [28].

Большинство исследователей сходятся во мнении, что реакция протекает по схеме окислительное присоединение – восстановительное элиминирование, причем первоначальным актом реакции является присоединение арилгалогенида к активной каталитической частице – координационно ненасыщенному комплексу палладия (0) (схема 8) [28].

Однако структура активного катализатора и роль галогенида меди до сих пор остаются не до конца ясными [28]. Предполагается, что в роли активного центра могут выступать либо нейтральные частицы Pd<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, n=1-4 [28, 29], либо заряженные ClPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> [30]. Генерация таких частиц происходит за счет окислительного присоединения двух молекул ацетилена к исходному комплексу палладия 3, причем эта реакция катализируется галогенидом меди за счет образования ацетиленида меди 2 (цикл В', схема 8). Роль амина заключается в связывании галогеноводорода, выделяющегося при реакции соли

меди и терминального ацетилена 1 [39]. Далее происходит восстановительное элиминирование диацетилена 5 из получившегося интермедиата 4 с образованием частицы 7, в которой палладий имеет нулевую степень окисления [28].

Основной каталитический цикл реакции кросс-сочетания (цикл А, схема 8) состоит из следующих стадий [39]:

- 1) окислительное присоединение арилгалогенида 6 с образованием комплекса 8;
- 2) трансметаллирование – замещение атома галогена на остаток ацетилена при реакции с ацетиленидом меди (I), образующимся из исходного ацетилена и галогенида меди в цикле В (схема 8);
- 3) восстановительное элиминирование двузамещенного ацетилена 10 из комплекса 9 с регенерацией активного каталитического центра.

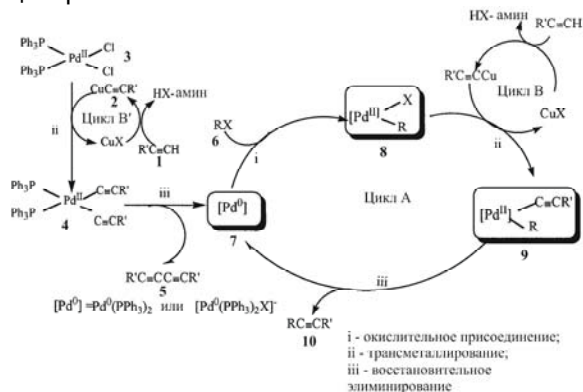


Схема 8

Выше уже указывалось, что для получения терминальных ацетиленов по реакции кросс-сочетания используются производные ацетилена, у которых один из атомов водорода при тройной связи замещен на защитную группировку. Это необходимо, так как не известны методы, позволяющие проводить моноарилрование газообразного ацетилена [28]. Так, при его реакции с арилгалогенидами образуются только двузамещенные продукты, поскольку монозамещенные ацетилены более активны в реакциях кросс-сочетания, чем незамещенный ацетилен [28].

Наиболее часто используется триметилсилильная защитная группа [40], которая впоследствии легко удаляется при действии водного раствора KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в метаноле, а также фторид-ионов [28]. Другим легкодоступным реагентом является 2-метил-3-бутин-2-ол, арилгалогениды дают с ним стабильные производные. Получающиеся ацетиленовые спирты могут быть превращены в терминаль-

## ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ БИС-ПИРАЗОЛИЛМЕТАНОВ

ные ацетилены отщеплением от них молекулы ацетона (обратная реакция Фаворского [41]) под действием КОН при повышенной температуре в бензоле [21] или NaOH в бутаноле [28]. Молекула ацетона может быть также отщеплена при реакции в условиях межфазного катализа с водным раствором гидроксида натрия [42].

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АРИП- И ГЕТАРИЛАЦЕТИЛЕНОВ

В основу синтеза полиарилэтиниленов (ПАРЭ) положены методы каталитического кросс-сочетания, разработанные Хеком и Соногаширой, – конденсация концевой ацетиленовой группы с галогенароматическим соединением [43]. При этом возможно три различных варианта проведения поликонденсации: взаимодействие ацетилена с дигалогенаренами, гомоконденсация галогенаренацетиленов, взаимодействие ароматических диэтинилных и дигалогенароматических соединений [43]. Реакции ацетилена с дигалогенаренами не получили значительного развития [43].

Процессы гомоконденсации галогенариленациетиленов (мономеров АВ-типа) были изучены в работе [44]. Реакцию гомополиконденсации 3-бромфенилацетилена проводили с применением каталитической системы  $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ ,  $PPh_3$ ,  $CuI$ ,  $Et_3N$  в среде пиридина при  $90^\circ C$ , образовавшийся полимер выделяли высаживанием реакционной смеси в метанол [44]. Среднемассовые молекулярные массы полимеров составляли 1500-2500, полимеры были растворимы в органических растворителях, стабильны при  $300^\circ C$ , не плавятся при  $300-400^\circ C$  [44].

Наибольшее количество работ посвящено получению ПАРЭ взаимодействием дигалогенаренов с диэтиниларенами [40]. При этом олигомеры и полимеры получают двумя методами – взаимодействием самих диэтинилпроизводных с дибром- и диiodпроизводными ароматических соединений в условиях ацетиленовой конденсации по Соногашире, либо в реакцию вводят этинилмагнийбромиды ароматических ацетиленов, катализаторами при этом являются ацетат палладия (II) или  $[Pd(PPh_3)_4]$  [43]. Этими способами был получен ряд ПАРЭ на основе *l*-диэтинилбензола и дигалогенпроизводных бензола, тиофена, пиридина и антрацена с молекулярными массами до 4000 [43].

Другим методом получения полиацетиленовых соединений является окислительная

конденсация терминальных ацетиленов, известная также как реакция Хея [45].

Окислительная поликонденсация с применением хлорида меди (I) и пиридина была применена для получения олигомеров на основе диацетиленовых производных дифенила [46] и дифенилового эфира [47]. Реакцию проводили в смеси пиридина и этанола в присутствии каталитических количеств  $CuCl$  при  $55^\circ C$  в атмосфере кислорода. В этих условиях реакция заканчивается за несколько минут, при этом олигомеры образуются с близкими к количественным выходами [46, 47]. Авторы этих работ указывают [46], что основной трудностью при проведении окислительной поликонденсации сопряженных линейных диэтиниларенов является резкое падение растворимости мономеров и олигомеров с ростом числа ароматических ядер в молекуле. Глубина же окислительной поликонденсации диэтинилных соединений, по-видимому, связана с растворимостью промежуточно образующихся низших олигомеров, поэтому с целью повышения растворимости мономеров в ароматические ядра были введены метильные группы, либо применен другой метод – включение кислородного мостика между фениленовыми фрагментами молекулы [46].

Полимеры с более высокими молекулярными массами могут быть получены при использовании в качестве катализатора окислительной конденсации комплекса хлорида меди (I) с  $N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамином (ТМЭДА). Так, С. Фомин с сотр. сообщают, что при проведении окислительной поликонденсации диацетиленов в таких растворителях как *N*-метилпирролидин и *o*-дихлорбензол при повышенной температуре могут быть получены полимеры со средней молекулярной массой до  $10^5$  [48].

Считается, что окислительная конденсация протекает либо с участием  $\pi$ -комплексов меди, облегчающих кислотную диссоциацию ацетилена, либо через промежуточное образование ацетиленидов, которые более реакционноспособны, чем сами ацетилены [49].

Авторы работ [49] и [51] указывают на большую вероятность протекания дегидродимеризации через ацетилениды меди. Роль кислорода при этом сводится к окислению  $Cu(I)$  до  $Cu(II)$ , который является непосредственным окислителем субстрата [49]. Окисление включает перенос электрона из молекулы ацетилена на ион меди с последующей комбинацией образовавшихся радикалов [50].



Феденок Л. Г. определила энергию активации дегидродимеризации фенилацетилена, равную 99,5 кДж/моль [51]. Вместе с тем, расчет энергии активации рекомбинации ацетиленовых радикалов дает величину 284,4 кДж/моль. Из этого следует, что истинный механизм реакции не является радикальным и включает элементарный акт, в котором так или иначе компенсируется проигрыш энергии, связанный с одноэлектронным окислением ацетилена ионом Cu(II) [51]. Такого рода актом может быть синхронный перенос электронов от двух молекул ацетилена к ионам металла с одновременным замыканием связи C–C. При этом снижение активационного барьера достигается за счет энергии, выигрываемой при образовании новой связи, тогда активированный комплекс должен содержать два ацетиленид-аниона и два иона меди [51].

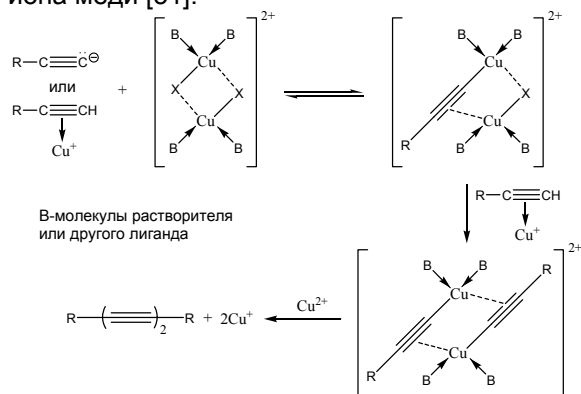


Схема 9

В работе [52] приводится схема димеризации с участием биядерных комплексов (схема 9). Считается, что она наиболее близко отражает действительный ход окислительной дегидродимеризации терминальных алкинов.

Данный механизм согласуется с экспериментальными данными о втором порядке реакции по терминальному ацетилену [51].

### КОМПЛЕКСЫ ПОЛИ-АЗОЛИЛАЛКАНОВ С МЕТАЛЛАМИ

Способность поли-азолилалканов образовывать хелатные комплексы с ионами металлов в последнее время привлекает большой интерес исследователей.

В работе [6] были получены комплексы поли-(1-пиразолил)алканов  $R_nC(pz)_{4-n}$  с палладием состава  $[R_nC(pz)_{4-n}Pd-\pi-C_3H_5]PF_6$ . Методом ЯМР было установлено, что координированные и некоординированные пира-

зольные группы в молекулах лиганда быстро обмениваются между собой даже в случае лиганда с  $n=0$  [6]. В той же публикации сообщается о получении октаэдрических комплексов  $[HC(pz)_3M(pz)_3CH]^{2+}$  *трис*-(1-пиразолил)метана с  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  в виде нитратов, иодидов, гексафторфосфатов или гексафторсиликатов. Отмечается, что в отличие от указанного лиганда, другие известные триденатные лиганды, обладающие  $C_{3v}$ -симметрией (например, 1,1,1-*трис*-(диметиламино)метил)этан или *тетракис*-(дифенилфосфин)метил)метан) по стерическим причинам не образуют комплексов типа  $L_2M$  [6]. Кроме того, был получен комплекс с одной молекулой лиганда  $[HC(pz)_3FeCl_3]$  и комплексы с карбонилами металлов VIb-группы  $[HC(pz)_3M(CO)_3]$ ,  $M=Mo, Mn$  [6]. Комплексы с карбонилами металлов отличаются нерастворимостью и нелетучестью, поэтому автор работы [6] предполагает для них полимерную структуру. Указывается [6] что, полипиразолилалканы по своим координационным свойствам весьма похожи на полипиразолилбораны, также являющимися важным классом хелатных лигандов.

В публикации [53] сообщается о получении комплексов железа (II) с *трис*-(1-пиразолил)метаном  $[Fe\{(pz)_3CH\}_2]X_2$  при взаимодействии лиганда с перхлоратом ( $X=ClO_4^-$ ) или с нитратом железа (III) ( $X=NO_3^-$ ). Авторы указывают на неожиданное восстановительное превращение  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$ , сопровождающее образование этих комплексов. Комплекс с  $Fe(II)$  может быть получен при взаимодействии  $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  с лигандом в этаноле в инертной атмосфере. Однако этот же самый комплекс образуется при взаимодействии лиганда с солью  $Fe(III)$  в смеси метанол-ацетон 1:1 даже на воздухе [53]. Авторы также сообщают, что механизм этой окислительно-восстановительной реакции еще не изучен, но уже известно, что ее протекание зависит от растворителя. Так, в метаноле взаимодействие лиганда с солями железа (III) приводит к ожидаемым комплексам  $Fe(III)$ , в то время как в ацетоне или в смеси ацетон-метанол сразу образуется комплекс  $Fe(II)$  [53].

Хелатные комплексы с ионами палладия (II) были получены с участием *бис*-пиразолильных лигандов, замещенных по метиленовому атому углерода [54, 55]. Сообщается о комплексах состава  $[PdX_2 \cdot (bpz-R)]$ , где *бис*-(3,5-диметил-1-пиразолил)метан,  $R=Ph, 2-Py$ ;  $X=Cl^-, Me, C_6F_5, SF_3SO_3^-, BF_4^-$  [55] и  $[Pt(Ime_3)(bpz-R)]$ ,  $R=CH_3$

## ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ БИС-ПИРАЗОЛИЛМЕТАНОВ

[55]. Бис-пиразолильные лиганды, имеющие функциональные заместители у метиленового атома углерода, называемые также «скорпионатными», привлекают внимание исследователей как модели молекул белков, имеющих координационные центры типа  $N_2O$ ,  $N_2S$ ,  $N_3O$  [59]. О синтезе лигандов типа  $N_2O$  сообщает группа исследователей в публикациях [56, 57]. Через промежуточное литиевое производное бис-(3,5-диметил-1-пиразолил)метана в  $CH_2$ -мостик была введена карбоксильная группа [56]. Восстановлением полученной литиевой соли карбоновой кислоты было получено оксиметильное производное [57]. Синтезированные таким образом тридентатные лиганды были введены в реакцию с комплексами ниобия (III)  $[NbCl_3(dme)(PhC\equiv CMe)]$  ( $dme$  – диметоксиэтан) [56] или  $[NbCl_3(dme)_n]$  [57]. При этом при взаимодействии бис-(3,5-диметил-1-пиразолил)ацетатата ( $dmpza$ ) с ацетиленсодержащим комплексом образовалось координационное соединение состава  $[NbCl_2(dmpza)(PhC\equiv CMe)]$  [56], а оксиметильное производное ( $omdmpz$ ) при реакции с соединением  $[NbCl_3(dme)_n]$  дает комплекс с двумя молекулами лиганда  $[NbCl_2(omdmpz)_2]$  [57].

Синтез модельного лиганда типа  $N_2S$  описан в сообщении [58]. Соединение бис-(3,5-диметил-1-пиразолил)-(1-метил-1-тио-этил)метан ( $L_3SH$ ) реагирует с различными соединениями цинка с образованием комплексов состава  $[Zn(L_3S)X]$  ( $X=I, OAc$ ),  $[Zn(L_3SMe)_2]$ ,  $[Zn(L_3SMe)I][BF_4]$  [58]. Строение полученных комплексов была изучена методом рентгеноструктурного анализа и служит моделью для фрагментов структуры цинк-содержащих металлопротеинов, играющих важную роль в ферментативной системе живых организмов [58].

Ряд серосодержащих лигандов был получен авторами работы [59] в условиях межфазного катализа. Реакция этих лигандов с гексакарбонильными комплексами металлов шестой группы при комнатной температуре и УФ-облучении дает аддукты состава  $[ML(CO)_4]$ ,  $M=Cr, Mo, W$ . По данным рентгеноструктурного анализа, атомы серы не принимают участия в координации, комплексообразование протекает за счет пиридиновых (т. е. находящихся в положении 2 пиразольного цикла) атомов азота в бидентатных лигандах [59].

Лиганды с фосфорсодержащими заместителями в пиразольных циклах и их комплексы с ионами ниобия (III) описаны в работе [60]. Были получены биядерные комплексы

$[Nb_2L_2Cl_6]$  и моноядерные комплексы, содержащие ацетиленовые лиганды  $[NbL(RC\equiv CR)Cl_3]$ ,  $L$  – бис-(5-дифенилфосфино-1-пиразолил)метан и бис-(5-дифенилфосфино-1-пиразолил)-триметилсиллилметан [60].

В работах [61, 62] синтезирован (в условиях межфазного катализа) ряд лигандов – бис-пиразолилметанов с объемными алкильными заместителями (3- или 5-изопропил [61], 3,5-диизопропил, 3,5-диизобутил [62]) в пиразольных остатках и их комплексов с олово-органическими соединениями [62] и карбонилами металлов шестой группы ( $Cr, Mo, W$ ) [62]. Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что в координационную сферу металла входит одна молекула лиганда, занимая при этом два координационных места [62].

Комплексы с карбонил-марганцем были также получены в работе [63]. Лигандами служили молекулы *трис*-(1-пиразолил)метанов, методом рентгеноструктурного анализа было показано, что эти лиганды являются тридентатными [63].

Синтезированы также комплексы *трис*-(1-пиразолил)метанов (3,5-диметил-, 5-фенил- и 5-трет.-бутил- производные) с ионами меди (I). Во внутреннюю сферу комплексов входит одна молекула тридентатного лиганда и одна молекула ацетонитрила, которая может быть замещена молекулой монооксида углерода, внешнюю сферу образуют гексафторфосфатные ионы [64].

В сообщениях [26] и [65] описано получение комплексов 4,4'-дигалогенпроизводных бис-пиразолилметанов с ионами IIb группы ( $Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$ ) [26] и карбонилами металлов группы VIb  $M(CO)_6$  ( $M=Cr, Mo, W$ ) [26]. В комплексах с ионами второй группы  $[ML_nX_2]$  ( $M=Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$ ,  $X=Cl^-, Br^-, I^-, CF_3COO^-, CF_3SO_3^-, ClO_4^-, BF_4^-, NO_3^-$ ) в зависимости от природы противоиона координируется от одной до трех молекул органических лигандов. При возрастании электроноакцепторных свойств противоиона количество координируемых лигандов возрастает [65]. В состав комплексов с карбонилами металлов шестой группы  $[ML(CO)_4]$  входит по одной молекуле лиганда [26].

Известны также комплексы с полимерными лигандами. Так, например, в работе [66] в условиях межфазного катализа было осуществлено замещение атомов галогена в *л*-хлорметилированном полистироле на бензотриазольные остатки. Полученный модифицированный полимер способен образовывать комплексы с ионами меди. Такие ком-

плексы были использованы в качестве катализаторов на полимерной подложке в реакциях окисления алкил-замещенных ароматических углеводородов по  $\alpha$ -углеродному атому до спиртов или карбонильных соединений [66]. Кроме того, было показано, что при комплексообразовании возрастает термическая стабильность полимера по сравнению с исходным образцом, не содержащим металла [66].

Для концентрирования благородных металлов (Pd, Pt, Rh, Ir, Os, Ru, Ag, Au) и их аналитического определения в рудах и других объектах широко применяется хелатирующий сорбент ПВБ-МП [3]. Этот полимерный продукт, получаемый при реакции *l*-хлорметилированного полистирола с 3(5)-метилпиразолом, обладает избирательной сорбирующей способностью к ионам указанных металлов в кислых растворах, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и др. Сорбционная емкость ПВБ-МП по серебру равна 263 мг/г, по золоту – 660 мг/г [3].

Как видно из приведенных сведений, производные пиразола обладают довольно высокой реакционной способностью. Благодаря этому представляется возможным синтез мономеров – производных *bis*-(1-пиразолил) метана и высокомолекулярных соединений на их основе. Высокая склонность этих соединений к комплексообразованию с ионами многих металлов дает возможность получать макромолекулярные металлохелаты из полимеров, содержащих метилен – *bis* - пиразолильные фрагменты. Разнообразие исходных мономеров и ионов металлов-комплексообразователей позволяет в широких пределах варьировать свойства получаемых полимеров, пригодных для производства новых перспективных материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. Макромолекулярные металлохелаты. – М.: Химия. 1991. – 304 с.
2. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. Прогресс в области макромолекулярных металлохелатов // Росс. Хим. Журн. 1996. Т. 40. № 4-5. С. 55-65.
3. Мясоедова Г.В., Савин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. – М.: Наука. 1984. – 171 с.
4. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. – М.: Наука. 1988. – 303 с.
5. Гарновский А.Д. и др. Успехи координационной химии азолов // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 2. С. 177-215.
6. S. Trofimenko Geminal Poly (1 - pyrazolyl)alkanes and Their Coordination Chemistry // J. Am. Chem. Soc. 1970. Vol. 92. pp. 5118-5126.
7. P. Ballesteros, J. Elguero, R.M. Claramunt Reactivity of Azoles towards Benzaldehyde and its Dimethylacetal. Synthesis of N,N'- diazolyphenylmetanes // Tetrahedron. 1985. Vol. 41. pp. 5955-5963.
8. S. Julia, et al. N-Polyazolylmethanes. I. Synthesis and NMR Study of N,N'-Diazolylmethanes // J. Heterocycl. Chem. 1982. Vol. 19. pp. 1141-1145.
9. R.-M. Claramunt et al. N-Polyazolylmethanes. II. Synthese et reactivite de methylene-1,1'-dipyrazoles // Bull. Soc. Chim. France. 1983. № 1-2. pp. 5-10.
10. S. Julia, J. M. del Mazo, L. Avila Improved Synthesis of Polyazolylmethanes under Solid-Liquid Phase-Transfer Catalysis // Org. Prep and Proc. Int. 1984. Vol. 16. 299-307.
11. Трофимов Б.А. Реакции ацетилена в суперосновных средах // Успехи химии. 1981. Т. 50. №2. С. 248-272.
12. Трофимов Б.А., Васильцов А.М., Амосова С.В. Основность насыщенных растворов гидроксидов щелочных металлов в диметилсульфоксиде // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1986. № 4. С. 751-756.
13. Трофимов Б.А. Суперосновные среды в химии ацетилена // ЖОрХ. 1986. Т. 22. № 9. С. 1991-2006.
14. Хлебников А.И. и др. N-Гетарилэтилены. IX. Исследование донорных свойств N - алкенильных производных феноксазина и фенотиазина методом электронной спектроскопии комплексов с переносом заряда // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т. 39. Вып. 1-2. С. 31-35.
15. Starikova O.V. et al. Synthesis of new stable carbenes from the corresponding 1,3- dialkylimidazolium and benzimidazolium salts // Arkivoc. 2003. Vol. 13. pp. 119-124.
16. Тарасова О.А. и др. Синтез N- алленилазолов из азолов и пропаргилхлорида или 1,2,3-трихлорпропана в одну препаративную стадию // Изв. АН. Сер. Хим. 1997, № 11, С. 2005-2007.
17. Озерянский В.А., Пожарский А.Ф. Перинафтилендиамины. Сообщение 37. Синтез N,N'-диметил-1,8-диаминонафталина // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 1. С. 257-259.
18. Потапов А.С., Хлебников А.И. Синтез бисазолилметанов на основе бензотриазола и пиразола в суперосновной среде // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. №7. С. 66-71.
19. Huttel R., Schafer O., Jochum P. Die Jodierung der Pyrazole // Liebigs Ann., 1955. Vol. 593. pp. 200-207.
20. Василевский С.Ф., Шварцберг М.С. Окислительное иодирование замещенных N-метилпиразолов // Изв. АН. Сер. Хим. 1980. № 5. С. 1071-1077.
21. Василевский С.Ф. и др. Синтез некоторых аминопропинилпиразолов // Изв. АН. Сер. Хим. 1972. № 11. С. 2524-2529.
22. Василевский С.Ф., Белов А.И., Шварцберг М.С. Особенности иодирования пиразолов иодом

## ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ БИС-ПИРАЗОЛИЛМЕТАНОВ

и иодноватой кислотой // Изв. СО АН СССР. Сер. «Химические науки». 1985. № 5. С. 100-104.

23. Tretyakov E.V., Vasilevsky S.F. Nitrodeiodination of Polyiodopyrazoles: a Convenient Synthesis of 4-Nitroiodopyrazoles // Mendeleev Commun. 1995. pp. 233-234.

24. Чайковский В.К. и др. Прямое иодирование 3- и 4-нитропиразолов реагентом на основе хлорида иода и сульфата серебра // Изв. АН. Сер. Хим. 2000. № 8. С. 1482-1484.

25. Cheng D-P., Chen Z-C., Zheng O-G. Hypervalent Iodine in Synthesis. 90. A Mild and Efficient Method for the Iodination of Pyrazoles // Synth. Commun. 2003. Vol. 33. pp. 2671-2676.

26. Tang L-F et al. Synthesis, structures and electrochemical properties of VIB carbonyl complexes containing bis(4-halopyrazol-1-yl)alkanes // Polyhedron. 1999. Vol. 18. pp. 2383-2389.

27. Tolf B-R. et al. Synthetic Inhibitors of Alcohol Dehydrogenase. Pyrazoles Containing an Unsaturated Hydrocarbon Residue in the 4-Position // Acta Chem. Scand. B. 1982. Vol. 36. pp. 101-107.

28. Stang P. J., Diederich F. (Eds.). Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. – Weinheim: Wiley-VCH. 1998. – 518 p.

29. Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N. A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines // Tetrahedron Lett. 1975. Vol. 33. № 50. pp. 4467-4470.

30. Tsuji J. Palladium Reagents and Catalysts. Innovations in Organic Synthesis. – Chichester: Wiley & Sons. 1998. – 552 p.

31. Шварцберг М.С., Мороз А.А., Котляревский И.Л. Катализатор ацетиленовой конденсации // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1972. № 4. С. 981-981.

32. Okuro K. Copper-Catalyzed Coupling Reaction of Aryl and Vinyl Halides with Terminal Alkynes // Tetrahedron Lett. 1992. № 37. pp. 5363-5364.

33. Okuro K. Synthesis of Aryl- Vinylacetylene Derivatives by Copper-Catalyzed Reaction of Aryl and Vinyl Iodides with Terminal Alkynes // J. Org. Chem. 1993. Vol. 58. № 17. pp. 4716-4721.

34. Белов А.И. и др. Равновесная СН-кислотность ацетиленовых производных N-алкилазолов в ДМСО // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1992. № 3. С. 507-512.

35. Tretyakov E.V., Knight D.W., Vasilevsky S. F. Peculiarities of copper(I)- and palladium-catalyzed cross-coupling of terminal alkynes with vicinal amino- and (N-acetylamino)iodopyrazoles. Synthesis of alkynylaminopyrazoles // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1999. pp. 3713-3720.

36. Vasilevsky S.F. et al. Ethyl vinyl ether – an agent for protection of the pyrazole NH-fragment. A convenient method for the preparation of N-unsubstituted 4-alkynylpyrazoles. // Heterocycles. 2003. Vol. 60. № 4. pp. 879-886.

37. Bleicher L., Casford N. D. P. // Synthesis Letters. 1995. pp. 1115-1116.

38. Llamas-Saiz A. L. et al. Synthesis and X-Ray Crystal Structure of 3-(Pyrazol-1-yl)propargyl Alcohol // Molecules Online. 1998. № 2. pp. 76-81.

39. Sonogashira K. Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp<sup>2</sup>-carbon halides // J. Organomet. Chem. 2002. Vol. 653. pp. 46-49.

40. Защитные группы в органической химии. Под ред. Дж. Макоми. М.: Мир. 1976. – 392 с.

41. Щелкунов А.В., Васильева Р.Л., Кричевский Л.А. Синтез и взаимные превращения монозамещенных ацетиленов. Алта-Ата: Изд-во «Наука» КазССР. 1976. – 235 с.

42. Nye S.A, Potts K.T. Novel Synthesis of Unsymmetrical Diaryl-butadiynes // Synthesis. 1988. № 5. pp. 375-377.

43. Русанов А.Л., Хотина И.А., Бегретов М.М. Использование палладий-катализируемого кросс-сочетания в синтезе полимеров, содержащих виниленовые и ацетиленовые группы // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 12. С. 1162-1178.

44. Trumbo D.L., Marvel C.S. Polymerization using Palladium (II) Salts: Homopolymers and Copolymers from Phenylethynyl Compounds and Aromatic Bromides // J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 1986. Vol. 24. pp. 2311-2326.

45. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. Т. 2. М.: Мир. 1970. – 480 с.

46. Котляревский И.Л. и др. Высоконенасыщенные полимеры. Сообщение 13. Многоядерные неконденсированные диэтиларены // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1966. № 2. С. 302-308.

47. Шварцберг М.С. и др. Высоконенасыщенные полимеры. Сообщение 14. Поли-[бис- (бутадиинил)арены] // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1966. № 3. С. 527-533.

48. Salazar R., Fomina L., Fomine S. Functionalized polyglycidol-CuCl-complexes as catalysts in the oxidative coupling reaction of terminal acetylenes // Polymer Bull. 2001. Vol. 47. pp. 151-158. 49. Феденок Л.Г., Бердников В.М., Шварцберг М.С. Кинетика и механизм окислительной конденсации ацетиленовых соединений. V. Роль ацетиленидов Cu(I) при каталитическом окислении фенолацетилена кислородом в пиридине // ЖОрХ. 1978. Т. 14. № 7. С. 1423-1429.

50. Клебанский А.Л., Грачев И.В., Кузнецова О.М. Исследование реакции образования диацетиленовых соединений из однозамещенных производных ацетилена // ЖОХ. 1957. Т. 27. № 11. С. 2977-2983.

51. Феденок Л.Г. Кинетика и механизм реакции окислительной конденсации ацетиленовых соединений. Автореферат канд. дисс.; Институт химической кинетики и горения СО АН СССР, Новосибирск. 1975. – 21 с.

52. Сладков А.М., Ухин Л.Ю. Ацетилениды меди и серебра в органическом синтезе // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 10. С. 1750-1781.

53. Anderson P. et al. Structures and spectra of bis-tripodal iron(II) chelates, [FeL<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, where L = tris(pyrazol-1-yl)methane, tris(pyridin-2-yl)methane, bis(pyrazol-1-yl)(pyridin-2-yl)methane and tris(pyridin-2-yl)-phosphine oxide. Magnetism and spin crossover in the (pz)<sub>3</sub>CH case // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. pp. 3505-3512.

54. Arroyo N. et al. New palladium complexes with rigid scorpion-type ligands. // *J. Organomet. Chem.* 2000. Vol. 603. pp. 174-184.
55. Byers P. K. et al. Conformational studies in palladium(IV) and platinum(IV) chemistry. Crystal structure of the 1,1-bis(pyrazol-1-yl)-ethane complex  $\text{fac-PtMe}_3(\text{pz})_2\text{CHMe-N,N'}$  // *J. Organomet. Chem.* 1992. Vol. 433. pp. 223-229.
56. Otero A. et al. Syntheses and crystal structures of lithium and niobium complexes containing a new type of monoanionic "scorpionate" ligand // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999. pp. 3537-3539.
57. Otero A. et al. A new type of monoanionic "scorpionate" ligand. Synthesis, spectroscopic characterisation and dynamic behaviour of some niobium(III) complexes // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000. pp. 2367-2374.
58. Hammes B., Carrano C. Methylation of (2-methylethanethiol-bis-3,5-dimethylpyrazolyl)methane zinc complexes and coordination of the resulting thioether: relevance to zinc-containing alkyl transfer enzymes // *Chem. Commun.* 2000. pp. 1635-1636.
59. Tang Liang-Fu et al. Synthesis and crystal structures of Group 6 metal carbonyl complexes containing S-rich bis(pyrazol-1-yl)methane ligands // *J. Organomet. Chem.* 2002. Vol. 649, pp. 152-160.
60. Antinolo A. et al. New functionalized bis(pyrazol-1-yl)methane ligands. Synthesis, spectroscopic characterization of early and late transition metal complexes containing a functionalized N,N or P,P-chelate bis(5-diphenylphosphinopyrazol-1-yl)methane ligand // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998. pp. 3737-3743.
61. Liang-Fu Tang et al. Synthesis of diorganotin derivatives containing asymmetric disubstituted bis(pyrazol-1-yl)methanes: X-ray crystal structures of (3-isopropylpyrazol-1-yl-5'-isopropylpyrazol-1-yl)methane diphenyltin(IV) dibromide and bis(5-isopropylpyrazol-1-yl)methane diphenyltin(IV) dibromide // *Polyhedron.* 2000. Vol. 19. pp. 381-387.
62. Zhao S-B. et al. Synthesis and Reactivity of Group 6 Metal Carbonyl Complexes Containing bis(Pyrazol-1-yl)methane with Bulky Substituents on the 3- and 5- Position of Pyrazole Ring // *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-organic Chemistry.* 2003. Vol. 33. № 8. pp. 1469-1482.
63. D.L. Reger et al. Syntheses of tris(pyrazolyl)methane ligands and {[tris(pyrazolyl)methane]Mn(CO)<sub>3</sub>}SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> complexes: comparison of ligands donor properties // *J. Organomet. Chem.* 2000. Vol. 607. pp. 120-128.
64. Reger D., Collins J. Synthesis and Characterization of Cationic [Tris(pyrazolyl)methane]copper(I) Carbonyl and Acetonitrile Complexes // *Organometallics.* 1996. Vol. 15. pp. 2029-2032.
65. Pettinari C. et al. Zinc(II), cadmium(II) and mercury(II) derivatives of bis(4-halopyrazol-1-yl)alkanes: synthesis, spectroscopic characterization and behavior in solution // *Polyhedron.* 1997. Vol. 16. pp. 3435-3445.
66. R.-M. Wang et al. Preparation and catalytic activity of polymer bound benzotriazole copper complexes // *European Polym. J.* 1999. Vol. 35. pp. 2051-2055.