

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н.КАРАЗІНА

ЗВ'ЯГІН ЄВГЕН МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 543.3+547.79+547.853.1

**СИНТЕЗ ПОЛНІТРОГЕНОВМІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ
КОМПЛЕКСОНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДІВ КЛІК-ХІМІЇ**

02.00.03 – органічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Державній науковій установі «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України, м. Харків

Науковий керівник: член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Чебанов Валентин Анатолійович
ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України,
перший заступник генерального директора, завідувач
лабораторії фізико-хімічних процесів відділу
органічної та біоорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший дослідник
Походило Назарій Тарасович
Львівський національний університет
імені Івана Франка, м. Львів
Міністерство освіти та науки України
старший науковий співробітник кафедри органічної
хімії

кандидат хімічних наук, старший дослідник
Шандура Микола Петрович
Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ
старший науковий співробітник відділу кольору та
будови органічних сполук

Захист відбудеться **14 червня 2019** р. о **14⁰⁰** годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79)

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4)

Автореферат розісланий **10 травня 2019** р.

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради

О. В. Кириченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одними з найбільш небезпечних забрудників природних та техногенних вод є катіони важких металів та радіонукліди, які можуть потрапляти до навколишнього середовища багатьма шляхами. Зокрема, ця проблема є актуальною для України, де більш 60% електроенергії генерується АЕС, та гостро стоїть проблема належного захоронення радіоактивних відходів, а також подолання наслідків катастрофи на ЧАЕС. Багато з уже існуючих комплексонів часто не володіють достатньою сорбційною здатністю або ж селективністю, тому пошук нових триває постійно. Одними з перспективних комплексоутворювачів є різноманітні поліазоли та поліазини.

Клік-хімія – термін, що був запропонований Шарплессом у 1998 році та використовується для описання реакцій, які проходять у м'яких умовах зі значною швидкістю. Саме легкість та невибагливість таких процесів і обумовлюють термін «click» – клацання. Такі реакції часто є простим та ефективним методом синтезу полінітрогеновмісних гетероциклів. Відкриття нових каталізаторів та оптимізація зробили виходи реакцій кількісними, умови – м'якими, регіоспецифічність – високою.

Клік-реакції є дуже корисним інструментом для збільшення молекулярного різноманіття та використовуються для синтезу сполук різного призначення. За останні 15 років азид-алкіновому циклоприєднанню та іншим реакціям гетероциклізації присвячена маса публікацій, у яких описується синтез сполук із заданими властивостями, таких як комплексоутворення з іонами металів для сенсорингу або вилучення останніх, фармакофори для створення біологічно активних сполук, зшивка полімерів, біокон'югація тощо. Велика варіативність сфер застосування безумовно вказує на величезну актуальність цього типу реакцій в даний час.

Таким чином, за допомогою методів клік-хімії можна синтезувати різні типи гетероциклічних сполук, які мають комплексоутворюючі властивості по відношенню до іонів металів, проблема вилучення яких із різних джерел завжди залишається актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною планових наукових досліджень відділу органічної та біоорганічної хімії ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України і виконувалась у межах наступних НДР: «Розробка новітніх методів синтезу та очищення гетероциклічних речовин з використанням неklasичних методів активації» (шифр «Активация»), 2013-2015 рр. № д/р 0113U001412; «Розробка методів синтезу нових хемотипів лікоподібних азотовмісних гетероциклічних сполук» (шифр «Хемотип»), 2016-2018 рр. № д/р 0116U001209; «Розвиток методології «click»-хімії для створення компонентів новітніх комплексоутворюючих матеріалів» (шифр «Гель»), 2017-2021 рр. № д/р 0117U001280.

Мета і задачі дослідження. З використанням методів клік-хімії розробити способи одержання новітніх гетероциклічних полінітрогеновмісних сполук і їх прекурсорів, що мають комплексоутворюючі властивості та можуть бути

використані як компоненти сорбційних матеріалів. Для досягнення поставленої мети розв'язувались наступні задачі:

- синтезувати представники певних типів аміноазолів та аміноазинів, поліазолів, що містять функціональні групи, придатні до подальшої модифікації для одержання комплексоутворюючого фрагменту;
- розробити препаративну методику синтезу арилароїлацетиленів та функціоналізувати їх введенням 1,2,3-триазольного фрагменту;
- одержати поліазолілтетразоли, зокрема з лінкерними групами, придатні для ковалентного зв'язування з твердими носіями;
- розробити препаративну методику введення 1,2,3-триазольного, 1,2,4-триазольного та тетразольного фрагментів у одну молекулу для впливу на її координаційну здатність;
- за допомогою розроблених методик синтезу полінітрогеновмісних азолів модифікувати смолу Меррифільда та визначити основні фізико-хімічні показники для одержаного сорбенту;
- одержати сорбент порівняння на основі 2-(біс((2-гідроксибензиліден)аміно)метил)фенолу, що закріплений на поверхні твердих носіїв та визначити ступінь вилучення іонів важких металів.

Об'єкти дослідження – багатокомпонентні циклоконденсації як метод формування піридо[2,3-*d*]піримідинового та тетразольного фрагменту; азид-алкінове циклоприєднання; комплексоутворююча здатність поліазольних та поліазинових нітрогеновмісних гетероциклів по відношенню до іонів важких металів.

Предмет дослідження – аміноазоли та аміноазини, зокрема 2,6-діамінопіримідин та 1,6-діаміно-2-імінопіримідин-4(1*H*)-он, 3-заміщені-5-аміно-1,2,4-триазоли, органічні азиди, пропаргілова кислота, метиленактивні сполуки, зокрема ацетилацетон та димедон, одержані похідні 1,2,3-триазолів та тетразолів, а також заміщені піридо[2,3-*d*]піримідини та піримідо[4,5-*b*]хіноліни, тверді носії: силанізований та гідрофільний силікагель, смола Меррифільда.

Методи дослідження – сучасний органічний синтез, що проводиться в умовах термічної активації, під впливом мікрохвильового випромінювання (МХ) та ультразвуку (УЗ), набір спектральних та фізико-хімічних методів дослідження, у тому числі одно- та двовимірної спектроскопія ЯМР, ІЧ-спектроскопія, мас-спектрометрія, рентгенофлуоресцентний аналіз і рентгеноструктурні дослідження (РСД), атомно-емісійний аналіз з індуктивно зв'язаною плазмою.

Наукова новизна одержаних результатів. В дисертації **вперше**:

- синтезовано неописаний раніше 1,6-діаміно-2-іміно-2,3-дигідропіримідин-4(1*H*)-он та досліджено його хімічні властивості у реакціях алкілування, ацилювання, взаємодії з арилпіровиноградними кислотами та трикомпонентній гетероциклізації з димедоном та ароматичними альдегідами; досліджено шляхи модифікації одержаних сполук за допомогою клік-реакцій;
- запропоновано та оптимізовано «зелену» методику трикомпонентної гетероциклізації 2,6-діамінопіримідину, ацетилацетону та ароматичних альдегідів;
- методами клік-хімії синтезовано нові похідні 1,2,3-, 1,2,4-триазолів та тетразолів, здійснено послідовне введення в одну молекулу зазначених фрагментів,

що дозволило одержати представники нової комплексоутворюючої полінітрогеновмісної гетероциклічної системи – 1,2,3-триазоліл-1,2,4-триазолілтетразолів;

- за допомогою створених полінітрогеновмісних сполук проведено модифікацію поверхні силікагелю та смоли Меррифільда; синтезовано сорбенти порівняння – нові комплексоутворюючі похідні саліцилового альдегіду, які були привиті на поверхню зазначених твердих носіїв; показано здатність одержаних гібридних матеріалів вилучати іони важких металів з розчинів;

- для розроблених сорбційних гібридних матеріалів на основі модифікованих силікагелю та смоли Меррифільда визначено ступінь вилучення іонів Eu(III), Cu(II), Cd(II), Sr(II) та Pb(II) цими матеріалами.

Практичне значення одержаних результатів: вперше розроблено метод синтезу нової гетероциклічної системи – 1,6-діаміно-2-іміно-2,3-дигідропіримідин-4(1*H*)-ону та досліджені його хімічні властивості; розроблено «зелену» препаративну методику трикомпонентного синтезу піридо[2,3-*d*]піримідинів; одержано нові N-заміщені тетразоли, у тому числі такі, які містять лінкерну гідроксиетильну групу; розроблено методику послідовного введення в одну молекулу триазольних та тетразольного фрагментів. Шляхом модифікації поверхні силікагелю та смоли Меррифільда полінітрогеновмісними комплексонами та похідною 2-(біс((2-гідроксибензиліден)аміно)метил)фенолу одержано нові сорбційні гібридні матеріали та визначено їх здатність до вилучення іонів важких металів. За результатами роботи був розроблений у ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАНУ лабораторний технологічний регламент №6-16 «Виготовлення матеріалу для вилучення важких металів та радіонуклідів з водних розчинів на основі 2,2'-(((2-гідроксифеніл)метил)ен)біс(азаніліліден))біс(метаніліліден))дифенілу, закріпленого на носій смоли Меррифільда» від 17.11.2016.

Особистий внесок автора. Систематизація даних літератури за темою дисертації, синтез вихідних і цільових сполук, а також обробка і аналіз одержаних результатів виконані здобувачем особисто. Постановка завдань, обговорення результатів досліджень та формулювання висновків проведені спільно з науковим керівником проф. В. А. Чебановим та з к.х.н. В. Є. Сараєвим. Рентгеноструктурні та розрахункові роботи виконано у відділі рентгеноструктурних досліджень і квантової хімії імені О. В. Шишкіна ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України під керівництвом к.х.н. С. В. Шишкіної. Автор висловлює подяку с.н.с. ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України, к.б.н. В. І. Мусатову та к.х.н. О. В. Борисову («ENAMIN Ltd», м. Київ) за реєстрацію ЯМР спектрів, к.х.н. О. В. Ващенко (Університет науки і технологій, м. Гонконг, Спеціальний адміністративний округ, Китай) та д-ру Д. О. Сисоєву (Університет Констанца, Німеччина) за реєстрацію мас-спектрів. Елементний CHNS аналіз проведено під керівництвом к.х.н., К. М. Белікова (ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України) та д-ра Д. О. Сисоєва. Рентгенофлуоресцентний аналіз виконано к.х.н. І. Б.-Х. Щербаковим, дослідження сорбційних характеристик отриманих комплексонів – к.х.н. К. Ю. Брильовою, к.х.н. Т. А. Бланк та к.х.н. С. В. Хімченко (всі - ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації представлено на V-X Всеукраїнських наукових конференціях студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (м. Харків, 2013-2018 pp.), VII та VIII International Conference “Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles” (м. Харків, 2015 і 2018 pp.), XXIII Українській конференції з органічної хімії, присвяченої 95-річчю НАН України (м. Чернівці, 2013 p.), ChemCYS 2016 (м. Бланкенберге, Бельгія, 2016 p.), XXIV Українській конференції з органічної хімії (м. Полтава, 2016 p.), 9th International Chemistry Conference “Kyiv-Toulouse” Dedicated to 100th Anniversary of Fedir Babichev (м. Київ, 2017 p.), 17th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry (м. Лінц, Австрія, 2017 p.), XIII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (м. Харків, 2018 p.), Balticum Organicum Syntheticum BOS2018 (м. Таллін, Естонія, 2018 p.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 22 наукові роботи, у тому числі 5 статей у міжнародних фахових журналах, 17 тез доповідей у збірках матеріалів міжнародних, українських та регіональних конференцій.

Структура и обсяг роботи. Дисертація викладена на 174 сторінках і складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаних першоджерел (214 найменувань) та 2 додатки, містить 65 схем, 9 рисунків та 13 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

Перший розділ присвячено аналізу наукової літератури за тематикою дисертації. Зроблено огляд сучасного стану довілля зі точки зору забруднення його іонами важких металів, приведені дані щодо біологічної небезпеки цих іонів. Розглянуто принципи «зеленої» хімії та детально обговорено поняття клік-хімії. Проведено оцінку відомих на момент виконання дослідження методів синтезу піридо[2,3-*d*]піримідинів, 1,2,3-триазолів, 1,2,4-триазолів та тетразолів.

У **другому розділі** розглядається синтез сполук піримідинового ряду, які придатні для подальшого створення сорбентів. Виконано оптимізацію умов трикомпонентної реакції гетероциклізації 2,6-діаміноурацилу, ароматичних альдегідів та ацетилацетону, яка приводить до утворення піридо[2,3-*d*]піримідинів (схема 1). Проведений детальний скринінг умов реакції (деякі результати наведено у табл. 1) з варіюванням мольних співвідношень реагентів, типу активації хімічної реакції, розчинника, наявності та кількості каталізатору, а також температурного режиму й очистки з урахуванням принципів «зеленої» хімії.

На стадії підбору розчинника виявилось, що найбільш оптимальний вихід цільової сполуки спостерігається після нагрівання реакційної суміші протягом 4 годин у воді. Необхідність додавання надлишку реагентів знижувала атомну економію, і тому були також проведені експерименти по підбору оптимального

співвідношення вихідних сполук. Найбільш компромісним варіантом є використання вихідних сполук **1:2a:3** у молярному співвідношенні 1:1:2.

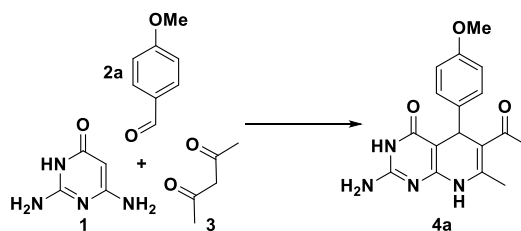


Схема 1

Таблиця 1

Оптимізація умов модельної трикомпонентної гетероциклізації 2,6-діаміноурацилу, ацетилацетону та 4-метоксибензальдегіду (обрані результати)

Експеримент	1:2a:3	Умови	Розчинник	Каталізатор	Вихід
1	1:1:1	8 год 110°	ДМСО	Немає	Сліди
2	1:2:2	2 год MW 150°	ДМСО	Немає	Сліди
3	1:2:2	8 год 110°	ДМСО	Немає	80%
4	1:2:2	2 год MW 150°	ДМСО	Немає	Сліди
5	1:2:2	8 год 140°	NMP	Немає	Немає
6	1:2:3	8 год 200°	PEG-300	Немає	Немає
7	1:2:2	10 год 140°	DMF	Немає	43%
8	1:2:3	1 год MW 200°	BuOH	Sc(OTf) ₃	Немає
9	1:2:3	8 год 100°	Вода	СТАВ, VB ₁	41%
10	1:1:2	4 год 100°	Вода	СТАВ, VB ₁	55%
11	1:1:2	4 год 100°	Вода	СТАВ	68%
12	1:1:2	4 год 100°	Вода	Немає	69%
13	1:1:1	1 год MW 150°	Вода	Немає	67%
14	1:1:1	30 хв MW 180°	Вода	Немає	53%
15	1:1:1	15 хв MW 180°	Вода	Немає	56%
16	1:1:1	10 хв MW 180°	Вода	Немає	63%
17	1:1:1	5 хв MW 180°	Вода	Немає	38%
18	1:1:1	5 хв MW 200°	Вода	Немає	56%
19	1:1:2	10 хв MW 180°	Вода	Немає	71%
20	1:1:2	10 хв MW 180°	Вода ^a	Немає	66%

^aпісля обробки розчином NaHSO₃

Для того, щоб перевірити факт необхідності запропонованих каталізаторів, ми провели експерименти 11 та 12, і несподівано виявилось, що всупереч уже опублікованій інформації для подібних реакцій, присутність тіаміну (експеримент 11) знижує вихід продукту, а СТАВ не впливає на вихід взагалі (експеримент 12).

Для зменшення часу реакції ми звернулися до альтернативних методів активації, а саме мікрохвильового опромінення. Оскільки взаємодія в такому випадку перебігає в герметичному посуді, випаровування легкокиплячих реагентів не повинно впливати на вихід реакції, а тому варіювали не лише температуру процесу та його час, а також і співвідношення реагентів. Було показано, що двократний надлишок ацетилацетону **3** все одно підвищує вихід **4a**.

На основі одержаних експериментальних даних було встановлено, що найкращими умовами для модельної трикомпонентної реакції діаміноурацилу **1**, 4-метоксибензальдегіду **2a** та ацетилацетону **3** є нагрівання суміші реагентів у співвідношенні 1:1:2 у мікрохвильовому полі у воді без каталізатору протягом 10 хвилин при 180°C. ¹H ЯМР спектр отриманого продукту дозволив виявити, що у виділеному осаді знаходились вихідні речовини – альдегід **2a** та діаміноурацил **1**, які не прореагували. Для очистки продукту до реакційної суміші перед виділенням додавався розчин натрій гідрогенсульфіту (експеримент 20), який прореагував з надлишком альдегіду, десорбувавши його з осаду кінцевого продукту, а також розчинив 2,6-діаміноурацил. Для оцінки меж застосування розробленої методики були проведені експерименти з іншими заміщеними альдегідами, у тому числі гетероциклічними (схема 2).

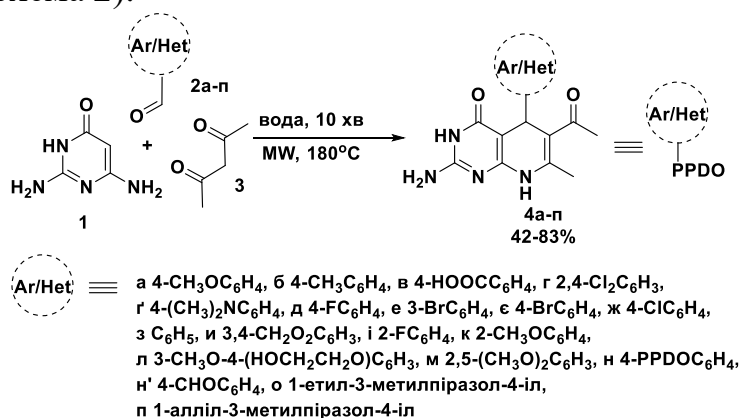


Схема 2

Шляхом взаємодії аміногуанідину з етилціаноацетатом у роботі вперше синтезовано та описано хімічні властивості 1,6-діаміно-2-іміно-2,3-дигідропіримідин-4(1*H*)-ону **5**. Було показано, що сполука **5** добре розчинна у воді та оцтовій кислоті, помірно в метанолі, великих об'ємах етанолу, етилацетату, диметилсульфоксиду та диметилформаміду, але нерозчинна в більшості інших органічних розчинниках, таких як бензен, толуен, ацетонітрил, метиленхлорид, хлороформ та тетрагідрофуран, що накладає значні обмеження для її подальших перетворень.

Структура 1,6-діаміно-2-іміно-2,3-дигідропіримідин-4(1*H*)-ону **5** дозволяє припустити, що ця сполука може проявляти властивості мононуклеофілу, 1,3- та 1,4-бінуклеофілу. Набір хімічних реакцій, які були вивчені, включали у себе перевірку схильності сполуки **5** до алкілювання та ацилювання, галогенування, а також деяких інших дво- та трикомпонентних реакцій для доказу здатності **5** виступати у ролі моно- та бінуклеофілу (схема 3).

Навіть при використанні такої сильної основи як гідрид натрію і застосування мікрохвильового опромінення, як альтернативного методу активації, показано, що сполука **5** має дуже низьку спорідненість до алкілюючих агентів. Таким чином, схоже що аміногрупи сполуки **5** мають недостатньо високу нуклеофільність навіть у сильноосновних умовах. Такий результат є досить неочікуваним беручи до уваги реакційну здатність близького за структурою діаміноурацилу **1**.

При взаємодії сполуки **5** з ацилюючими агентами вдалося виділити лише продукт **6**, структуру якого встановлено за допомогою РСД. 1,6-Діаміно-2-іміно-2,3-дигідропіримідин-4(1*H*)-он **5** у цій реакції проявляє себе одночасно як моно- та 1,4-бінуклеофіл. При використанні інших ацилюючих агентів з реакційних сумішей були виділені лише вихідні сполуки. Взаємодія сполуки **5** з кислотою Мельдрума призвела до утворення малонової солі аміну **5**.

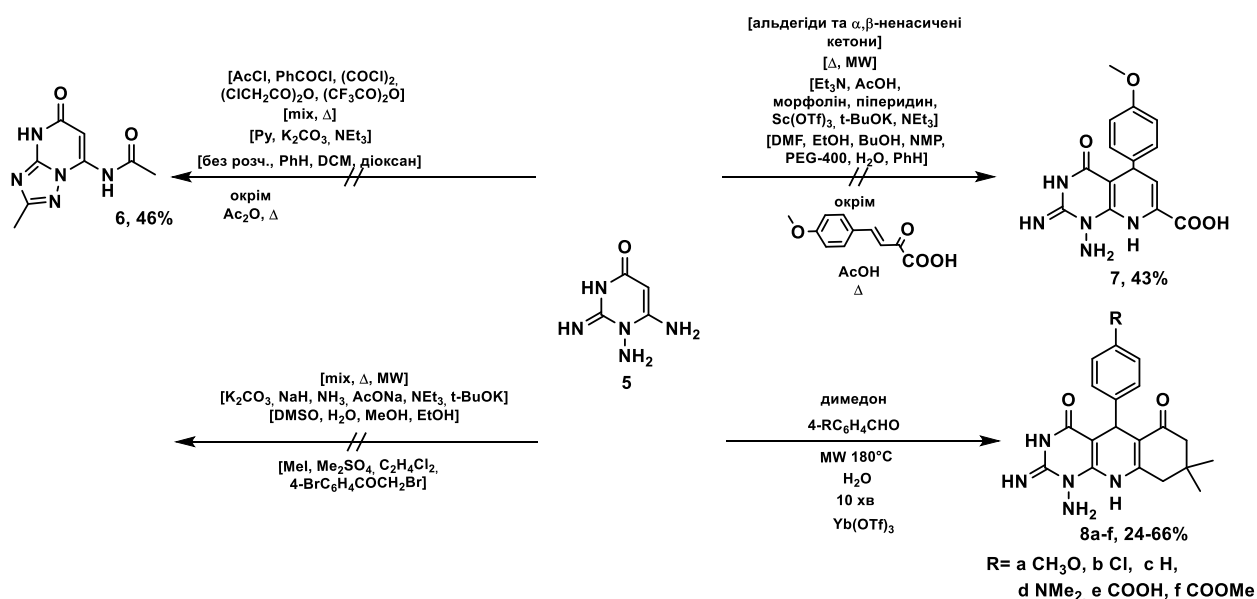


Схема 3

Методика, розроблена для синтезу піридо[2,3-*d*]піримідинів **4** була також застосована для модифікації імінодіамінопіримідину **5** в результаті чого одержані піримідино[4,5-*b*]хіноліни **8a-d**; дещо кращі виходи спостерігаються при додаванні кислотного каталізатору Yb(OTf)₃. Слід зазначити, що кінцеві сполуки було виділено лише при використанні циклічних СН-кислот, в інших випадках спостерігалось утворення неподільних складних сумішей.

Добре відомо, що в реакціях сполук, близьких за структурою до 1,6-діаміно-2-іміно-2,3-дигідропіримідин-4(1*H*)-ону **5**, з халконами утворюються піридо[2,3-*d*]піримідини, однак, широко варіюючи умови реакції, у випадку сполуки **5** нами виділялися лише незмінні реагенти. Натомість, досліджувана сполука реагує з більш активною ариліденпіривиноградною кислотою з утворенням гетероциклічних кислот **7**.

У третьому розділі описано синтез сполук-комплексонів для іонів важких металів, які містять поліазольні фрагменти, такі як 1,2,3-, 1,2,4-триазольний та тетразольний, у тому числі прикріплені ковалентно до інших гетероциклів, а також сорбентів на основі азометинів саліцилового альдегіду.

У роботі розглянуто та випробувано кілька можливих схем синтезу перспективних з точки зору комплексоутворюючих властивостей 1-(3-(1-заміщеного-1,2,3-триазол-4-іл)-1,2,4-триазол-5-іл)тетразолу (**12**), але при цьому робочою виявилася лише одна (див. схему 4). Слід зауважити, що в наших умовах селективність кожної стадії процесу залежала від типу вихідних речовин. Так, перетворення анілінів у азиди проходило кількісно у випадку наявності нітро- та карбоксильних замісників, галогенозаміщені фенілазиди були отримані з середніми виходами, а сам анілін та його алкільні заміщені давали азиди з дуже низькими виходами. Перш за все, це пов'язано з агрегатним станом кінцевих азидів та чистотою вихідних анілінів: у порядку перелічення нами фенілазиди мали все меншу температуру плавлення, а аніліни підвищували свою здатність до окиснення киснем повітря через наявність донорних замісників у кільці.

Клік-реакції одержаних азидів з пропаргіловою кислотою за участю натрій аскорбату та мідного купоросу в ролі каталізатору мали іншу закономірність – алкіл- та галоген-похідні фенілазиду **9** реагували швидко та з високою конверсією при перемішуванні за кімнатної температури, але для деяких з них, в тому числі 3-карбокси-, 4-карбокси- та 4-нітрофенілазиди (**9г**), за таких умов спостерігається низька конверсія реагентів у продукт. Взаємодія азиду **9г** та пропаргілової кислоти, що активувалася за допомогою ультразвукового заглибного зонду, приводила до утворення продукту **10г** вже після 3 годин опромінення з високою конверсією та виходом. Залишки вихідного азиду **9г** при наявності можуть бути видалені за допомогою ацетону, у якому азид розчиняється порівняно краще, ніж триазол **10г**. Можна припустити, що використання ультразвуку покращує масоперенесення, саме цим сприяючи перебігу реакції. Не останню роль також можуть грати і локальні підвищення температури та тиску в середовищі реакції завдяки ефекту кавітації.

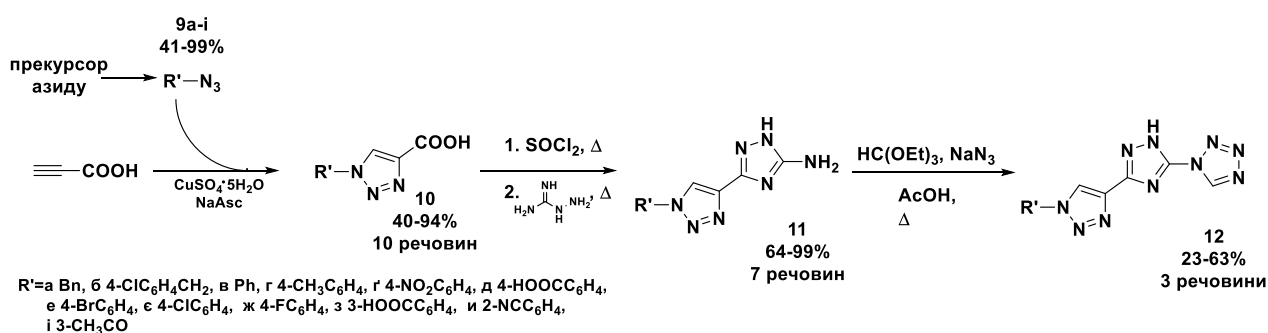


Схема 4

Для гетероциклізації аміногуанідину з карбоксильними кислотами **10** явної закономірності в реакційній здатності помічено не було, але перетворення аміногрупи триазолу **11** в тетразол **12** виявилися успішною лише у випадку трьох R' – бензил- та *n*-хлоробензил, а також для *n*-бромобеніл. Причина для такої вибіркості з'ясована не була та є предметом подальших досліджень.

Маючи в активі методики послідовного синтезу похідних 1,2,3-, 1,2,4-триазолів та тетразолу, нами вирішувалась задача синтезу сполуки, яка б мала 1,2,3-триазоліл-1,2,4-триазолілтетразольний фрагмент, закріплений будь-яким чином (ковалентно або гідрофобно імпрегновано) на поверхні твердого носія. У ролі такого

твердого носія було вибрано смолу Меррифільда – полі(*n*-хлорометил)стирен **13**. Вона є досить доступною, містить хлорметильний фрагмент **13-1**, який може бути перетворений на азидометильний **13-2**, та є гідрофобною з початку, а її модифікації мають низьку розчинність у більшості розчинників, у тому числі і воді, що є найважливішим для практичного використання. Важливо відмітити, що модифікації піддавалися не всі ланки смоли Меррифільда (схема 5), і тому після кожної стадії виділений продукт містив ланки, які були утворені і на цій стадії, і на всіх попередніх, що виявлялося за допомогою ІЧ-спектроскопії та рентгенофлуоресцентного аналізу.

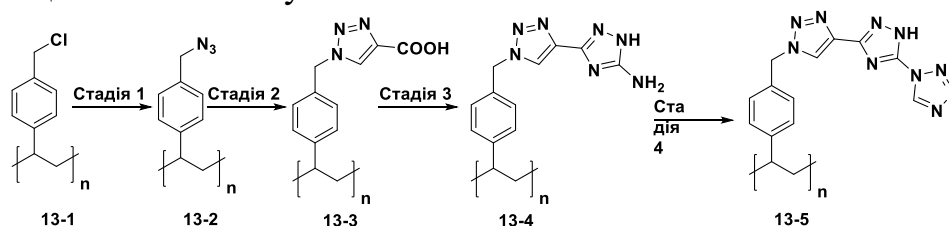


Схема 5

Перспективними для використання у реакціях азид-алкінового циклопрієднання диполярфілами можуть слугувати арилариоїлацетилени. Для синтезу арилариоїлацетиленив найпопулярнішою є методика, що включає взаємодію фенілацетиленив з бензоїлгалогенідами за реакцією Соногашири. На жаль, цей метод вимагає використання дорогих каталізаторів на основі паладію, а азид-алкінове циклопрієднання – рутенієвих каталізаторів. Альтернативною схемою є галогенування халконів з подальшим їх подвійним дегідрогалогенуванням. Отриманий 1-(*n*-толіл)-3-(4-хлорофеніл)-проп-2-ін-1-он **14** був введений в реакцію з бензилазидом в різних умовах для отримання похідних 1,2,3-триазолу (схема 6). Початкові етапи досліджень включали в себе перевірку вже існуючих методик циклопрієднання до подібних нетермінальних алкінів, і лише в одному випадку нам вдалося одержати суміш регіоізомерів **15** та **15'** у співвідношенні 1:3, яку не вдалося розділити навіть за допомогою колонкової хроматографії. Дані результати можуть говорити або про низьку реакційну здатність отриманого алкіну в реакціях азид-алкінового циклопрієднання, або ж про обмеженість існуючих методик.

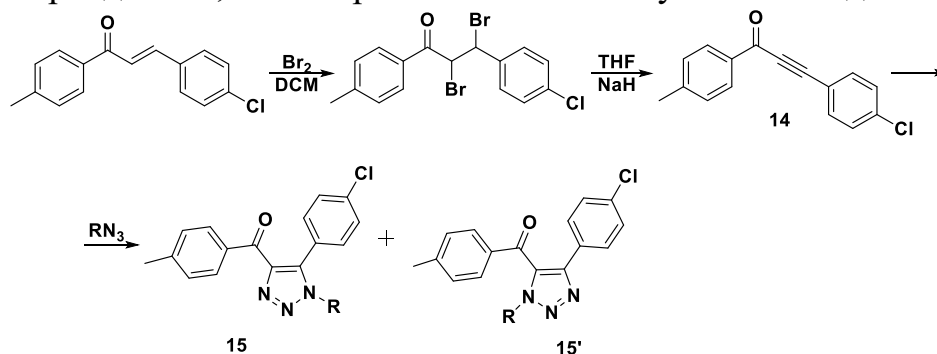


Схема 6

Аміногрупи різної природи – як ароматичні, так і аліфатичні, здатні вступати у трикомпонентну взаємодію з ортомурашиними естерами та азидом натрію, утворюючи при цьому тетразоли **19** (сполуки **12**, описані вище, є окремим випадком таких тетразолів). Як вихідні аміни використовувалися діамінопіридин,

амінопіримідини, аміотриазоли та аміотетразол – сполуки, які навіть у немодифікованому стані проявляють комплексоутворюючу здатність. Слід зазначити, що один з утворених тетразолів **19г** містить гідроксиетильну лінкерну групу (схема 7). Такі гетероцикли можна у подальшому прививати до поверхні твердого носія та використовувувати в ролі комплексонів. Із застосуванням даного методу нами також одержані тетразоли на основі сполук **5** та **7а**.

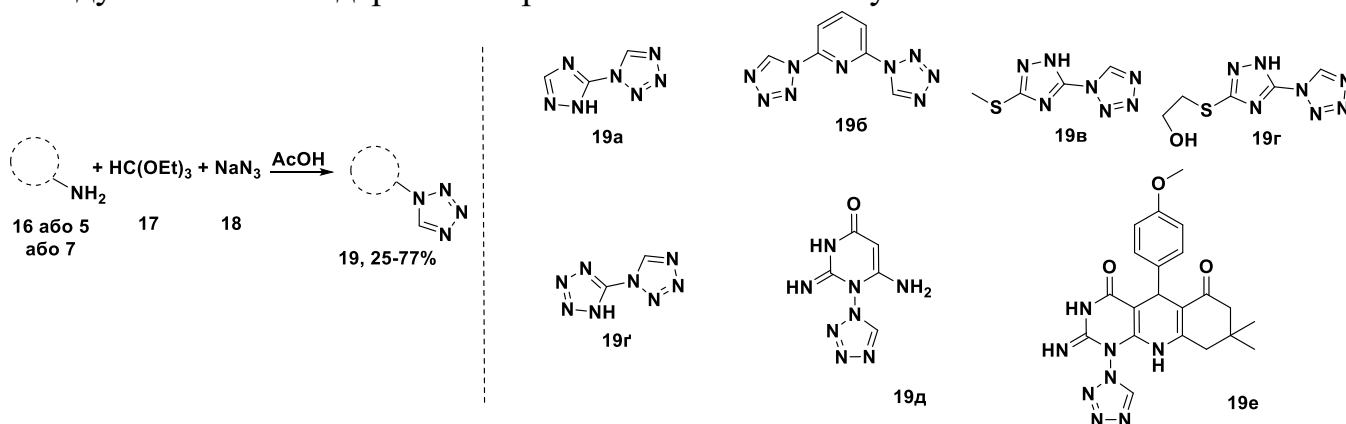


Схема 7

Саліциловий альдегід та його похідні здатні також утворювати стабільні комплекси з іонами металів як головної, так і побічної підгруп. Саме тому нами було синтезовано азометини **21**, а також сполука **23**, які окрім фрагментів альдегіду містять нітрогеновмісний гетероцикл або ж іміногрупу відповідно (схема 8). Одержані сполуки здатні виступати хелаторами по відношенню до іонів металів.

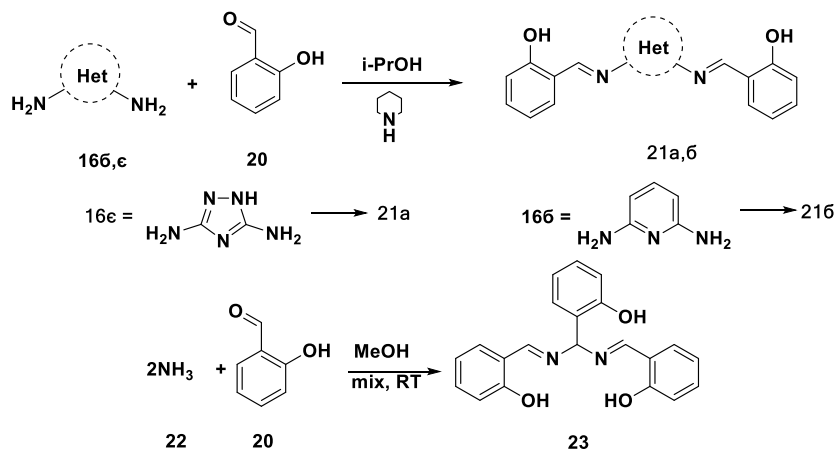


Схема 8

Сполуку **23** було модифіковано для можливості подальшого закріплення на поверхнях твердих носіїв, таких як силанізований силікагель та смола Меррифільда. У випадку силанізованого силікагелю імпрегнація відбувалася завдяки гідрофобній взаємодії: синтез проводився з додаванням силікагелю, твердий залишок потім було відфільтровано та промито полярними та неполярними розчинниками для видалення залишків реагентів та незакріплених молекул **23**. Оскільки сполука **23** не містить якорних груп, було синтезовано її похідну, використовуючи похідну ваніліну **24**, яку прививали до поверхні твердих носіїв. Утворені на смолі Меррифільда ланки **13-6** смоли здатні реагувати з аміаком та саліциловим альдегідом з формуванням ланок будови **13-7**, які є аналогом сполуки **23** (схема 9).

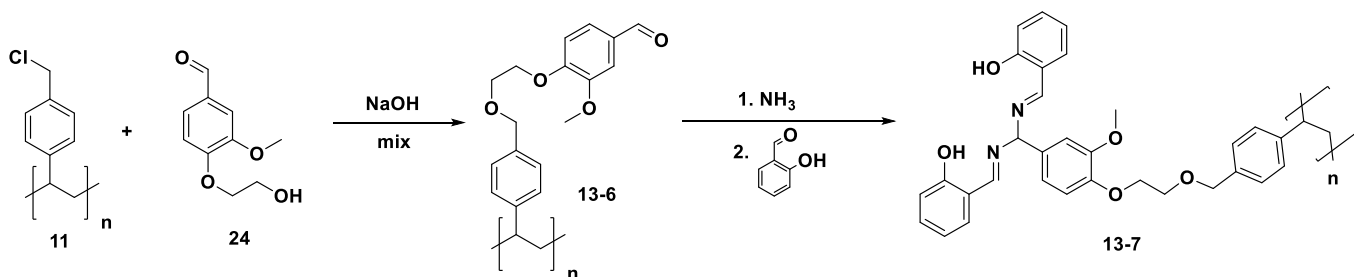


Схема 9

У четвертому розділі описано сорбційні характеристики одержаних сорбентів по відношенню до іонів важких металів. Розглядалися сполуки **21** та **23**, похідні сполуки **23**, закріплені на поверхні твердих носіїв а також модифіковані смоли Меррифільда з ланками **13-5** та **13-7**.

Вибір іонів для сорбційних досліджень пояснюється важливістю їх вилучення із природних вод через їх токсичність (Pb(II), Cd(II), Cu(II)), або їх наявністю у радіоактивних відходах (Sr(II) та Eu(III)) – аналог Am(III)).

Таблиця 2

Залежність ступеню вилучення Eu(III), Pb(II), Cd(II) від рН сорбентом 13-5

Eu(III)		Pb(II)		Cd(II)	
pH	R, %	pH	R, %	pH	R, %
3.52	86	2.99	42	3.08	17
4.55	96	4.25	91	4.25	52
5.36	95	5.03	98	5.20	60
6.40	97	6.12	97	6.14	67
7.23	97	7.31	96	7.22	66
8.71	97	8.51	95	8.10	67

Таблиця 3

Залежність ступеню вилучення Eu(III), Pb(II), Cd(II) від введеної концентрації металів сорбентом 13-5

c ₀ , мг/л	Eu(III)	Pb(II)	Cd(II)
1	99.20	95.50	95.40
2	99.75	95.35	87.50
5	99.90	77.40	49.40
10	99.95	73.90	37.70
15	99.97	68.80	30.67
20	99.98	59.55	30.30

Таблиця 4

Ступінь вилучення Eu(III), Pb(II), Cd(II) із модельних розчинів у джерельній воді сорбентом 13-5

Елемент, c ₀ =1 мг/л	Ступінь вилучення R, %	pH
Eu(III)	60 ± 12	7.0
Pb(II)	80 ± 13	6.8
Cd(II)	14.3 ± 2	6.8

Таблиця 5

Логарифми констант стабільності іонів металів із синтезованими комплексонами 21 та 23

Сполука	lg β					
	Вода			CH ₃ CN:EtOH (1:1)		
	Cu ^{II}	Pb ^{II}	Cd ^{II}	Cu ^{II}	Pb ^{II}	Cd ^{II}
21a	мала	мала	мала	2.05	мала	1.06
21b	мала	мала	мала	6.11	4.11	мала
23	4.11	5.64	4.15	6.16	4.95	4.12

Виявлено, що сорбція металів на твердому носії має тенденцію до зростання при підвищенні рН (табл. 2). Через можливе конкуруюче комплексоутворення та утворення осадів гідроксидів оптимальний рівень рН був вибраний якнайменшим.

Для подальших експериментів дослідження сорбційної активності проводилися при $pH=6,5-7$ для всіх катіонів.

$Eu(III)$, очевидно, насичує сорбент при значно вищих концентраціях, аніж досліджувані двозарядні катіони. Ступінь вилучення $Pb(II)$ та $Cd(II)$ значно знижується при підвищенні концентрації (табл. 3).

Щоб визначити, чи придатний одержаний сорбент для екстракції іонів металів з природних вод, джерельна вода з території ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАНУ була збагачена іонами $Eu(III)$, $Pb(II)$ та $Cd(II)$. Результати, наведені у табл. 4, показують, що іони $Eu(III)$ та $Pb(II)$ мають високу спорідненість до сорбенту, який саме через це може використовуватися для очищення природних вод навіть у присутності інших іонів. Однак, синтезована модифікована смола не може бути використана для вилучення іонів $Cd(II)$.

Для сполук **21** та **23** виміряно ступені вилучення іонів $Cu(II)$, $Pb(II)$ та $Cd(II)$ (табл. 5). Найбільшу спорідненість показала сполука **23**, причому для усіх іонів.

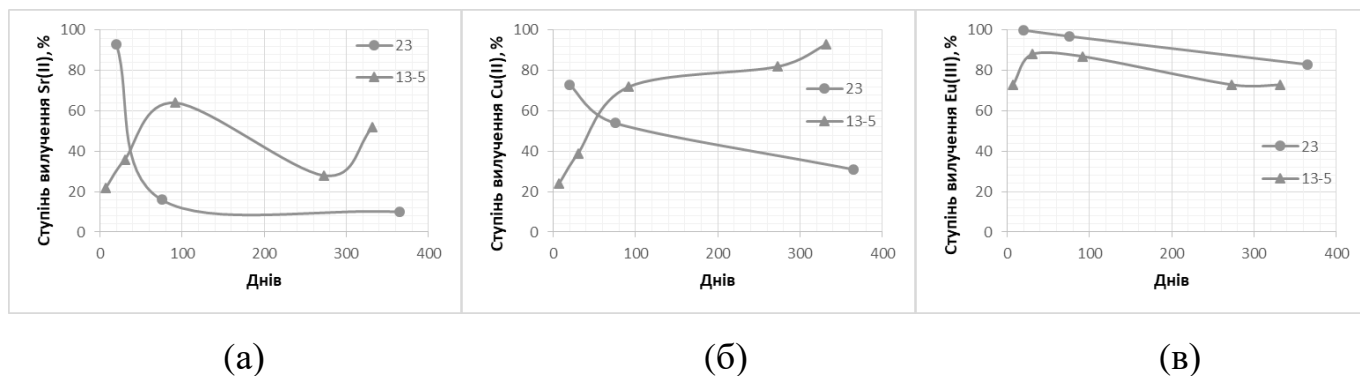


Рисунок 1. Залежність ступенів вилучення іонів $Sr(II)$ (а), $Cu(II)$ (б) та $Eu(III)$ (в) сполуками **23** та **13-5** від віку

Цікавим є факт зменшення сорбційної здатності похідної сполуки **23**, закріпленої на поверхні силанізованого силікагелю з плином часу. При цьому найбільш помітні зміни у кількісних характеристиках сорбції для двозарядних іонів, таких як іони $Sr(II)$ (Рис. 1(а)) та $Cu(II)$ (Рис. 1(б)), у той же час як ступінь вилучення $Eu(III)$ (Рис. 1(в)) зменшується незначно. Можна припустити, що відбувається старіння сорбенту, яке супроводжується окисненням фенольних фрагментів **23** киснем повітря та гідролізом азометинового фрагменту. Очевидно також, що, у такому випадку, оскільки старіння мало впливає на ступінь сорбції тризарядного іону, то його зв'язування проходить з меншою участю гідроксильних груп **23**, аніж у випадку двозарядних іонів. У результаті старіння сполука **23** стає більш селективною по відношенню до іону $Eu(III)$. В той же самий час ступінь вилучення іонів $Cu(II)$ та $Sr(II)$ для **13-5** зростає.

У п'ятому розділі описані умови спектрометричних вимірювань, визначення фізико-хімічних характеристик, РСД, умови проведення УЗ та МХ експериментів, досліджень сорбції.

ВИСНОВКИ

У результаті проведених комплексних досліджень досягнуто основну мету роботи – з використанням методів клік-хімії розроблено способи одержання новітніх гетероциклічних полінітрогеновмісних сполук, які можуть бути використані як комплексоутворюючі компоненти сорбційних матеріалів, а також їх прекурсорів.

1. Розроблена препаративна методика трикомпонентної гетероциклізації ацетилацетону, діаміноурацилу та альдегідів дозволяє одержувати заміщені піридо[2,3-*d*]піримідини у відповідності до принципів «зеленої» хімії з використанням води як розчинника та мікрохвильового опромінення як методу активації. Вихід реакції корелює з електронним ефектом замісника в ароматичному фрагменті альдегіду, який впливає на електрофільність карбонільного атому Карбону. Аналогічні реакційні умови можна застосувати для проведення багатокомпонентних взаємодій інших аміноазинів з альдегідами та СН-кислотами з утворенням піридо[2,3-*d*]піримідинової гетероциклічної системи.

2. Здатність раніше неописаного 1,6-діаміно-2-іміно-2,3-дигідропіримідин-4(1*H*)-ону до реакцій з електрофільними реагентами, навіть у присутності сильних основ, а також його розчинність у більшості розчинників є досить низькими у порівнянні з найближчими структурними аналогами, що накладає обмеження на використання даної сполуки у ролі реагенту.

3. Азид-алкінове циклоприєднання пропаргілової кислоти до 3- та 4-карбоксі-, 4-нітро-, 2-ціано-, 3-ацетилфенілазидів проходить з низькою конверсією та виходами навіть після тривалого механічного перемішування через недостатню розчинність вихідних азидів, тоді як використання ультразвуку, який покращує масопереніс, суттєво збільшує конверсію реакції.

4. Єдиним знайденим ефективним шляхом синтезу 5-(тетразол-5-іл)-3-(1,2,3-триазол-5-іл)-1,2,4-триазолів, які є потенційними комплексоутворювачами іонів важких металів, є такий, що включає послідовне утворення: 1,2,3-триазолового циклу за допомогою азид-алкінового циклоприєднання органічного азиду до пропаргілової кислоти; 1,2,4-триазолового фрагменту взаємодією хлороангідриду одержаної 1,2,3-триазолокарбоненової кислоти з аміногуанідином; тетразолового циклу трикомпонентною гетероциклізацією аміну, ортомурашиного естеру та азиду натрію. Остання стадія для зазначених субстратів за відомих в літературі умов не відбувається; значне підвищення температури та тиску при використанні закритого реакційного посуду призводить до формування кінцевого продукту, але спряжено з потенційною вибухонебезпекою, у той час як більш прийнятним та більш безпечним може бути підвищення тривалості синтезу.

5. Сорбент на основі смоли Меррифілда, модифікованої послідовно введеними 1,2,3-триазольним, 1,2,4-триазольним та тетразольним фрагментами вилучає до 99% та 96% іонів Eu(III) та Pb(II) відповідно з водних розчинів в діапазоні рН=6,5-7.0. Гібридний сорбент на основі 2-(біс((2-гідроксибензиліден)аміно)метил)фенолу піддається старінню, причому його

здатність селективно вилучати іони Eu(III) у присутності іонів Cu(II) та Sr(II) значно підвищується.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Green microwave-assisted multicomponent route to the formation of 5,8-dihydropyrido[2,3-*d*]pyrimidine skeleton in aqueous media / V. E. Saraev, I. M. Zviagin, R. G. Melik-Oganjanyan, Yu. V. Sen'ko, S. M. Desenko, V. A. Chebanov // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 2017. – Vol. 54, N 1. – P. 318-324. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази даних Scopus) *Здобувачем здійснено оптимізацію умов синтезу кінцевих сполук, здійснено синтез ряду продуктів та взято участь у підготовці статті до друку.*
2. Synthesis of 1,6-diamino-2-imino-2,3-dihydropyrimidin-4(1*H*)-one and preliminary study of its two- and three-component reactions / I. M. Zviagin, O. S. Zhelavskiy, S. V. Shishkina, V. I. Musatov, A. V. Borisov, V. A. Chebanov // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2017. – Vol. 53, N 4. – P. 484-490. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази даних Scopus) *Здобувачем здійснено синтез сполук та взято участь у підготовці статті до друку.*
3. New effective sorbents for purification of aqueous media from technogenic contaminants / S. V. Khimchenko, T. A. Blank, K. N. Belikov, K. Yu. Bryleva, I. B.-Kh. Shcherbakov, V. A. Chebanov, E. A. Muravyova, V. E. Saraev, I. M. Zviagin, S. A. Komykhov, K. S. Ostras, V. N. Chernenko // Functional Materials. – 2017. – Vol. 24, N 4. – P. 706-713. (Видання входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science) *Здобувачем здійснено синтез сполук та взято участь у підготовці статті до друку.*
4. Merrifield resin-linked polyazole-based sorbent for heavy metal ions extraction from water / I. M. Zviagin, S. V. Khimchenko, T. A. Blank, I. B.-Kh. Shcherbakov, E. Yu. Bryleva, Z. Yu. Bunina, D. S. Sofronov, K. N. Belikov, V. A. Chebanov // Functional Materials. – 2018. – Vol. 25, N 3. – P. 619-624. (Видання входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science) *Здобувачем здійснено синтез сполук та взято участь у підготовці статті до друку.*
5. Aminoazole-based diversity-oriented synthesis of heterocycles / M. V. Murlykina, A. D. Morozova, I. M. Zviagin, Ya. I. Sakhno, S. M. Desenko, V. A. Chebanov // Frontiers in Chemistry. – 2018. – Vol. 6. – P. 527. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази даних Scopus) *Здобувачем зроблено огляд наукової літератури, яка стосується використання клік-реакцій для синтезу поліазолів взято участь у підготовці статті до друку.*
6. Звягин Е. Н. Комплексоны для ионов различных металлов: тетразолы, синтез и свойства / Е. Н. Звягин, В. Е. Сараев, В. А. Чебанов // «Хімічні Каразінські читання-2013»: V Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 22-25 квітня 2013 р. : тези доп. – Харків, 2013. – С. 179. *Здобувачем здійснено синтез сполук та підготовлено повідомлення.*
7. Гетероциклічні системи на основі аміноазолів як комплексоны для іонів металів / О. О. Муравйова, В. Є. Сараєв, А. Д. Морозова, Є. М. Звягин, В. І. Шадманова, К. С. Острась, С. М. Десенко, В. А. Чебанов // XXIII Українська конференція з органічної

хімії, 16-20 вересня 2013 р., Чернівці : тези доп. – Чернівці, 2013. – С-124. *Здобувачем здійснено синтез похідних тетразолів.*

8. Звягин Е. Н. «Зеленый» синтез производных 2-амино-5-арил-5,8-дигидропиридо[2,3-*d*]пиримидин-4(3*H*)-она / Е. Н. Звягин, В. Е. Сараев // «Хімічні Каразінські читання-2014» : VI Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 22-24 квітня 2014 р. : тези доп. – Харків, 2014. – С. 174. *Здобувачем здійснено синтез сполук та підготовлено повідомлення.*

9. Новый представитель производных урацила: 1,6-диамино-2-иминопиримидин-4(3*H*)-он / Е. Н. Звягин, В. Е. Сараев, С. В. Шишкіна, В. А. Чебанов // «Хімічні Каразінські читання-2015» : VII Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 20-22 квітня 2015 р. : тези доп. – Харків, 2015. – С. 212. *Здобувачем здійснено синтез сполук та підготовлено повідомлення.*

10. Synthesis and complexation properties of some polyazoles and salicylic aldehyde derivatives / I. M. Zviagin, V. E. Saraev, E. Yu. Bryleva, T. A. Blank, S. V. Khimchenko, A. D. Morozova, E. A. Muravyova, V. A. Chebanov // «Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles» : VII International conference, 9-13 November 2015 : abstr. – Kharkiv, 2015. – P. 14. *Здобувачем здійснено синтез тетразолів та азометинів та підготовлено повідомлення.*

11. Novel 1,2,3-triazole derivatives as prospective heavy metals complexones / I. M. Zviagin, V. E. Saraev, K. N. Belikov, V. A. Chebanov // ChemCYS 2016 : The Chemistry Conference for Young Scientists, 16-18 March 2016 : abstr. – Blankenberge, Belgium, 2016. – P. 181. *Здобувачем здійснено синтез сполук та підготовлено повідомлення.*

12. Желавский А. С. Исследование трехкомпонентной гетероциклизации 1,6-диамино-2-иминопиримидин-4(3*H*)-она в присутствии водостабильных кислот Льюиса / А. С. Желавский, Е. Н. Звягин, В. А. Чебанов // «Хімічні Каразінські читання-2016» : VIII Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 18-20 квітня 2016 р. : тези доп. – Харків, 2016. – С. 101. *Здобувачем здійснено синтез сполук.*

13. Комплексоутворюючі характеристики діімінів на основі саліцилового альдегіду, що прищеплені на твердий носій / Є. М. Звягін, В. Є. Сараєв, Т. А. Бланк, С. В. Хімченко, К. М. Беліков, В. А. Чебанов // XXIV Українська конференція з органічної хімії, 19-23 вересня 2016 р., Полтава : тези доп. – Полтава, 2016. – С-37. *Здобувачем здійснено синтез сполук та підготовлено повідомлення.*

14. Батов В. В. Синтез замещенных 1,2,3-триазолов методом клик-химии с использованием дегидрохалкона как прекурсора / В. В. Батов, Е. Н. Звягин, В. А. Чебанов // «Хімічні Каразінські читання-2017» : IX Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 18-20 квітня 2017 р. : тези доп. – Харків, 2017. – С. 93. *Здобувачем здійснено синтез сполук.*

15. Желавський О. С. Синтез нового 1,6-диаміно-2-імінопіримідин-4(1*H*)-ону та дослідження його реакційної здатності / О. С. Желавський, Є. М. Звягін, В. А. Чебанов // «Хімічні Каразінські читання-2017» : IX Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 18-20 квітня 2017 р. : тези доп. – Харків, 2017. – С. 103. *Здобувачем здійснено синтез сполук.*

16. Zviagin I. M., Successive formation of 1,2,3-triazole, 1,2,4-triazole and tetrazole rings on the way to heavy metal sorbents / I. M. Zviagin, V. E. Saraev, V. A. Chebanov. // IXth International Chemistry Conference “Kyiv-Toulouse” Dedicated to the 100th Anniversary of Fedir Babichev, June 4-9, 2017, Kyiv : abstr. – Kyiv, 2017. – P. 171. *Здобувачем здійснено синтез сполук та підготовлено повідомлення.*
17. Click reactions and MCR: useful tools for N-rich chelating agents synthesis / I. M. Zviagin, V. E. Saraev, D. O. Sysoiev O. S. Zhelavskiy, V. V. Batov, V. A. Chebanov // 17th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry, August 30 – September 2, 2017, Linz, Austria : abstr. – Linz, 2017. – PO88. *Здобувачем здійснено синтез сполук та підготовлено повідомлення.*
18. БКР та клік реакції як засоби отримання 1,2,3-триазоліл-1,2,4-триазолілтетразолів / О. С. Желавський, Є. М. Звягін, Д. О. Сисоєв, В. А. Чебанов // «Хімічні Каразінські читання-2018» : X Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 23-25 квітня 2018 р. : тези доп. – Харків, 2018. – С. 99. *Здобувачем здійснено синтез сполук.*
19. Батов В. В. Синтез 1-аминодигідропіримидинов / В. В. Батов, Е. Н. Звягін, В. А. Чебанов // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 2-4 травня 2018 р., Харків : тези доп. – Харків, 2018. – С. 28. *Здобувачем здійснено синтез сполук.*
20. Желавський О. С. Синтез поліазольних сполук методами клік-хімії та багатокомпонентних реакцій / О. С. Желавський, Є. М. Звягін, Д. О. Сисоєв, В. А. Чебанов // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 2-4 травня 2018 р., Харків : тези доп. – Харків, 2018. – С. 31. *Здобувачем здійснено синтез сполук.*
21. Zhelavskiy O. S. Polyazoles – bricks for novel heavy metal ion sorbents / O. S. Zhelavskiy, I. M. Zviagin, V. A. Chebanov // Balticum Organicum Syntheticum. BOS2018, July 1-4, 2018, Tallinn, Estonia : abstr. – Tallinn, 2018. – PO12. *Здобувачем здійснено синтез сполук та підготовлено повідомлення.*
22. Synthesis and study of complexation properties of polyazole-based sorbents for heavy metal ions / I. M. Zviagin, S. V. Khimchenko, T. A. Blank, E. Yu. Bryleva, D. O. Sysoiev, M. O. Mazur, O. S. Zhelavskiy, I. B.-Kh. Shcherbakov, K. N. Belikov, V. A. Chebanov // «Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles» in memoriam of Prof Valeriy Orlov : 8th International conference, 12-16 November, 2018 : abstr. – Kharkiv, 2018. – P. 160. *Здобувачем здійснено синтез сполук та підготовлено повідомлення.*

АНОТАЦІЯ

Звягін Є. М. Синтез полінітрогеновмісних гетероциклічних комплексонів з використанням методів клік-хімії. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія. – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2019.

Дисертація присвячена синтезу поліазолів та поліазинів, які здатні вилучати іони важких металів із водного середовища та придатні до закріплення на поверхні твердого носія.

Оптимізована методика синтезу піридо[2,3-*d*]піримідинів з урахуванням принципів «зеленої» хімії. Одержаний новий 1,6-діаміно-2-імінопіримідин-4(1*H*)-он та описані його хімічні властивості.

Розроблена препаративна методика синтезу арилариоїлацетиленів. Синтезовані шифові основи на основі саліцилового альдегіду та амінів та для модифікованого 2-(біс((2-гідроксибензиліден)аміно)метил)фенолу, закріпленого на поверхні силанізованого силікагелю та смоли Меррифільда, виміряні ступені вилучення іонів Eu(III), Sr(II), Cu(II).

Одержані нові представники 1,2,3-, 1,2,4-триазолів та тетразолів, в тому числі і сполуки, що містять послідовно з'єднані всі названі поліазоли, виходячи із органічних азидів, смоли Меррифільда. Для такої модифікованої смоли виміряно залежність ступеней вилучення іонів Eu(III), Sr(II), Cu(II), Pb(II) та Cd(II).

Ключові слова: 1,2,3-триазол, 1,2,4-триазол, клік-хімія, зелена хімія, тетразол, сорбція іонів металів із води, мікрохвильовий синтез, ультразвуковий синтез, піридо[2,3-*d*]піримідини, піримідино[4,5-*b*]хіноліни.

АННОТАЦІЯ

Звягин Е. Н. Синтез полиазотсодержащих гетероциклических комплексов с использованием методов клик-химии. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия. – Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина Министерства образования и науки Украины, Харьков, 2019.

Диссертация посвящена синтезу полиазотсодержащих молекул, способных связываться с ионами тяжелых металлов при извлечении их из водной среды. Получены полиазолы и полиазины, которые можно модифицировать с целью привития на поверхность твердого носителя. Для таких сорбентов измерены количественные характеристики комплексообразования с ионами тяжелых металлов.

Оптимизирована методика трехкомпонентной гетероциклизации диаминоурацила, ацетилацетона и ароматических альдегидов. Конечная методика удовлетворяет принципам «зеленой» химии и более энергетически эффективна, чем предложенная ранее. Синтезирован новый представитель пиримидинов – 1,6-диамино-2-иминопиримидин-4(1*H*)-он и исследованы его химические свойства: соединение показало гораздо более низкую реакционную способность по сравнению с его структурными аналогами.

Разработана препаративная методика синтеза арилариоїлацетиленов. Синтезированы основания Шиффа на основе саліцилового альдегіда и аминов и для модифікованого 2-(біс((2-гідроксибензиліден)аміно)метил)фенола, связанного с силанизованным силикагелем и смолой Меррифильда, измерены

степени извлечения европия(III), стронция и меди(II) из водной и ацетонитрил-этанольной сред.

Получены новые представители N-замещенных тетразолов, 1,2,3-триазолов и 1,2,4-триазолов. Последовательным введением в молекулу данных фрагментов получено соединение, обладающее значительным сродством к ионам металлов. С использованием методики, разработанной для низкомолекулярных соединений, была модифицирована полимерная смола Меррифилда, и для полученного сорбента были измерены количественные характеристики связывания с ионами европия(III), стронция, меди(II), свинца(II) и кадмия.

Ключевые слова: 1,2,3-триазол, 1,2,4-триазол, клик-химия, зеленая химия, тетразол, сорбция ионов металлов из воды, микроволновой синтез, ультразвуковой синтез, пиридо[2,3-*d*]пиримидины, пиримидино[4,5-*b*]хинолины.

ABSTRACT

Zviagin I. M. Synthesis of polynitrogen-containing heterocyclic complexones with application of click-chemistry methods. – Manuscript.

Thesis for the Candidate of Science degree in Chemistry, specialty 02.00.03 – Organic Chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2019.

The thesis is devoted to the synthesis of poly-nitrogen containing molecules, which are able to bind heavy metal ions in order to extract them from water. New various polyazoles and polyazines were obtained, and these compounds can be modified for anchoring on the surface of a solid carrier. For such complex sorbents quantitative parameters of ion extraction were measured.

The optimization of a three-component heterocyclization of diaminouacil, acetylacetone and aromatic aldehydes was researched. The final procedure meets the criteria of green chemistry and is more effective energy-wise than the one proposed before. A new representative of pyrimidines – 1,6-diamino-2-iminopyrimidin-4(*IH*)-one was firstly obtained and its chemical properties were studied. The compound showed a much lower degree of chemical activity compared to its closest structural analogs.

A preparative procedure of arylaroylacetylenes was developed. Salicylaldehyde and amine-based Schiff bases were synthesized and for the modified 2-(bis((2-hydroxybenzilyden)amino)methyl)phenol, bound to silanized silica gel and Merrifield resin, extraction rates of Eu(III), Sr(II) and Cu(II) were measured.

New N-substituted tetrazoles, 1,2,3-triazoles and 1,2,4-triazoles were obtained. Consecutive introduction of these fragments to a molecule resulted in a compound that has significant affinity for heavy metal ions. Polymeric Merrifield resin was modified according to this newly developed procedure and the obtained sorbent was tested for quantitative parameters of binding to Eu(III), Sr(II), Cu(II), Pb(II) and Cd(II) ions.

Key words: 1,2,3-triazole, 1,2,4-triazole, click chemistry, green chemistry, tetrazole, extraction of metal ions from water, microwave-assisted synthesis, ultrasound-assisted synthesis, pyriido[2,3-*d*]pyrimidines, pyrimidino[4,5-*b*]quinolines.