

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ 1,2-БИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ЭТАНА

Домина Г.А. – аспирант, Потапов А. С. – к.х.н., ст. преподаватель,

Хлебников А. И. – д.х.н., профессор

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова (г. Барнаул)

Лиганды, содержащие несколько пиразольных циклов, способны образовывать хелатные комплексы с ионами переходных металлов. Благодаря этому свойству лиганды могут служить для извлечения тяжелых металлов из воды. Комплексные соединения обладают каталитическими, флуоресцентными свойствами, проявляют биологическую активность. Также исследуемые лиганды могут образовать полимерные соединения, которые находят применение в качестве селективных ионообменных материалов и катализаторов на полимерной подложке.

В данной работе нами синтезирован 1,2-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)этан. Получить данное соединение можно двумя различными способами.

В первом случае алкилирование проводилось 1,2-дибромэтаном в суперосновной среде КОН-ДМСО при нагревании до 80° С в течение 20 часов (схема 1).

Ключевую роль в данном синтезе играет способ выделения продукта из реакционной смеси. Для большинства поли(пиразолил)алканов применяется высаживание вещества в воду. Для синтезированного же в данной работе соединения такой способ не подходит, так как вместо целевого продукта реакции был выделен только исходный 3,5-диметилпиразол. Это, по-видимому, объясняется тем, что в результате реакции помимо основного продукта образуется 1-винил-3,5-диметилпиразол, который гидролизуеться до исходного пиразола (схема 1).

Для предотвращения гидролиза реакционная смесь не высаживалась в воду, а сразу экстрагировалась гексаном для извлечения продукта. Выход по данной схеме синтеза составляет около 15%.

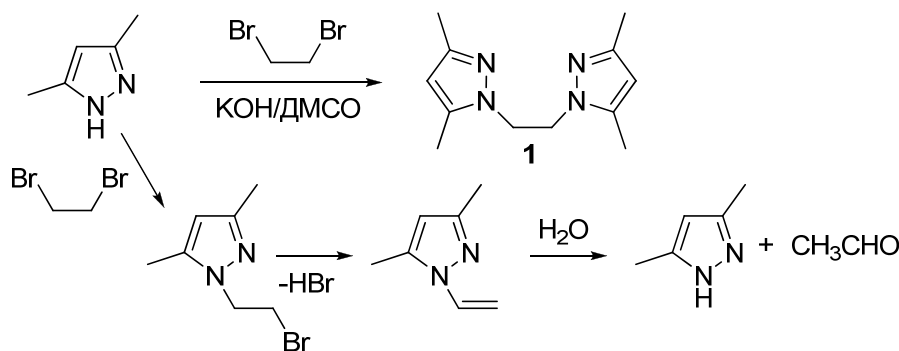


Схема 1

В качестве альтернативной была предложена трехстадийная схема синтеза 1,2-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)этана. На первой стадии был получен 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)этанол (2) из 3,5-диметилпиразола и 2-хлорэтанола в суперосновной среде КОН-ДМСО (схема 2). Реакция протекает достаточно гладко за 9 часов с выходом продукта 88%. Следует отметить, что предложенный нами метод синтеза соединения (2) является более простым по сравнению с описанным в литературе [2] способом получения этого соединения из ацетилацетона и 2-гидроксиэтилгидразина, являющегося токсичным и дорогостоящим соединением.

Далее по описанной в работе [2] методике пиразолсодержащий спирт (2) был переведен в тозилат (3) (схема 2). Образование эфира *n*-толуолсульфокислоты (3) легко протекает в щелочной среде в смеси вода-ацетон, 1:1 с выходом 60 %. Как известно, соединения, содержащие тозилатную группу легко вступают в реакции нуклеофильного замещения [3], поэтому заключительной стадией синтеза являлось алкилирование 3,5-диметилпиразола соединением (3) в суперосновной среде. По данным ТСХ, реакция заканчивается за 4-5

часов, продукт синтеза (**1**) выделяли по обычной методике – реакционную смесь разбавляли водой и экстрагировали хлороформом. Выход соединения (**1**) составил 56%.

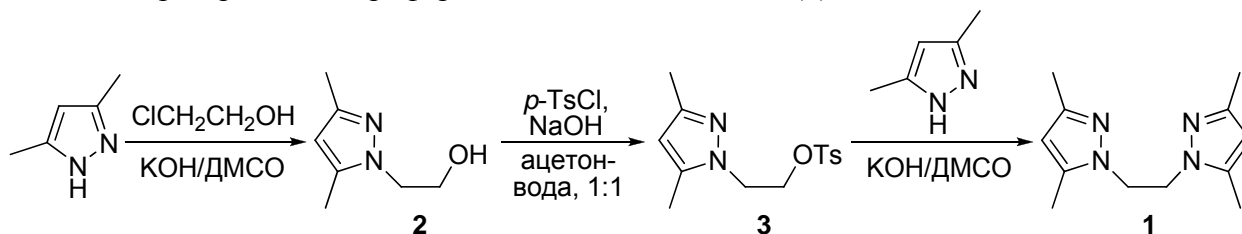


Схема 2

Таким образом, в данной работе предложено два способа получения 1,2-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)этана. Один из них – двойное алкилирование пиразола 1,2-дибромэтаном в суперосновной среде – позволяет получать целевой продукт в одну стадию, но с невысоким выходом. Второй, трехстадийный способ, включает две отдельных стадии алкилирования, что, по-видимому, позволяет предотвратить протекание реакции элиминирования с образованием 1-винил-3,5-диметилпиразола и получить соединение (**1**) с более высоким выходом 56 %. Этот способ, несмотря на многостадийность, имеет дополнительное преимущество, заключающееся в возможности получать несимметричные 1,2-бис(пиразол-1-ил)этаны, вводя в последовательные реакции алкилирования два разных производных пиразола.

Список литературы

1. C. Pettinari, R. Pettinari // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249. pp. 663–691.
2. Haanstra W. et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989. pp. 2309-2314.
3. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: «Мир», 1973. – С. 376-379.

СПЕКТРАЛЬНОЕ, КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА(III) С ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Земляков А. В. – учащийся, Потапов А. С. – к.х.н., ст. преподаватель,
Хлебников А. И. – д.х.н., профессор

МОУ «Средняя общеобразовательная школа №55» (г. Барнаул)

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова (г. Барнаул)

Соединения хрома (III) с органическими лигандами могут служить катализаторами в реакциях олигомеризации этилена с получением 1-гексена, являющимся важным мономером для получения линейного полиэтилена низкой плотности.



Для исследования влияния различных факторов на каталитическую активность комплексов необходимо знать их электронное и геометрическое строение.

В данной работе были рассмотрены комплексы хрома (III) с различными лигандами - производными пиразола (Рисунок 1).

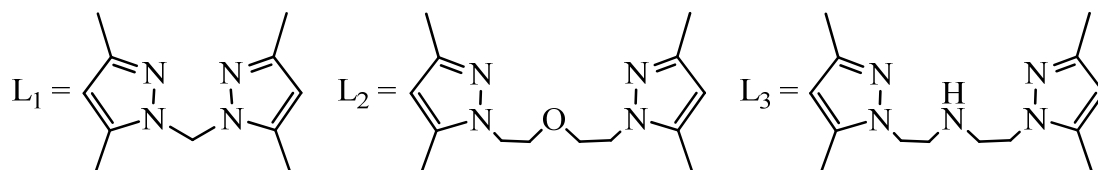


Рисунок 1 – Структурные формулы пиразолсодержащих лигандов.

Данные комплексы были исследованы методом электронной спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой области. Электронные спектры регистрировались на приборах СФ-46 (в области 1200-370 нм) и PerkinElmer 124 (в области 370-200 нм). Для регистрации спектров в видимой области были приготовлены растворы комплексов в этиловом спирте с концентрацией 0.01 моль/л. Концентрация растворов для исследования спектров в УФ области составляет 0.0001 моль/л. Результаты спектральных исследований приведены в таблице 1. Положение полос поглощения в электронных спектрах согласуется с литературными данными для пяти- и шестикоординированных соединений хрома (III) [1].

Таблица 1 – Характеристики полос поглощения в электронных спектрах комплексов в этиловом спирте

| соединение | 1200-370 нм | | | 370-200 нм | | |
|-------------------------------------|----------------|---|-------|----------------|---|------|
| | λ , нм | ϵ , л·см ⁻¹ ·моль ⁻¹ | A | λ , нм | ϵ , л·см ⁻¹ ·моль ⁻¹ | A |
| [CrL ₁ Cl ₃] | 610 | 17.5 | 0.180 | 220 | 10500 | 1.08 |
| | 435 | 26.2 | 0.270 | | | |
| [CrL ₂ Cl ₃] | 620 | 21.0 | 0.210 | 250 | 6400 | 0.64 |
| | 445 | 24.0 | 0.240 | | | |
| [CrL ₃ Cl ₃] | 590 | 22.4 | 0.215 | 220 | 8320 | 0.80 |
| | 410 | 31.8 | 0.305 | | | |

Для установления состава внутренней сферы комплексов была измерена молярная проводимость растворов комплексов в ацетоне с помощью учебно-лабораторного комплекса «Химия». Растворы в ацетоне с концентрацией около 0.001 моль/л помещались в кондуктометрическую ячейку с электродами из нержавеющей стали, термостатируемую при 25°C. Постоянная ячейки (φ) равна 0.25 см⁻¹.

Растворы выдерживались в ячейке пять минут, затем измерялось значение проводимости (Ω). Вычисляли удельную и молярную проводимость, по формулам: $\chi = \Omega \cdot \varphi$ и $\lambda = \Omega / C$. Результаты измерений приведены в таблице 2. Комплексы имеют низкую молярную проводимость, следовательно, все три иона хлорид-иона находятся во внутренней сфере. В случае, если комплекс распадается на 2 иона, его растворы имели бы молярную проводимость (λ) около 100 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹.

Таблица 2 – Молярная проводимость растворов комплексов в ацетоне

| Соединение | $m_{\text{навески}}$, мг | C, моль/см ³ | Ω , мСм | χ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ | λ , Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹ |
|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------|---|---|
| [CrL ₁ Cl ₃] | 5.4 | $0.99 \cdot 10^{-6}$ | 0.034 | $8.50 \cdot 10^{-5}$ | 8.6 |
| [CrL ₂ Cl ₃] | 6.7 | $1.06 \cdot 10^{-6}$ | 0.050 | $1.25 \cdot 10^{-5}$ | 11.7 |
| [CrL ₃ Cl ₃] | 6.4 | $1.01 \cdot 10^{-6}$ | 0.074 | $1.85 \cdot 10^{-5}$ | 18.3 |

С помощью программы HyperChem 6.0 (полуэмпирический метод PM3) были выполнены квантовохимические расчеты строения комплексов. Из расчетов следует, что соединение [CrL₁Cl₃] имеет тригонально-бипирамидальную структуру, а соединения [CrL₂Cl₃] и [CrL₃Cl₃] имеют октаэдрическую структуру. Структуры соединений приведены на рисунке 2.

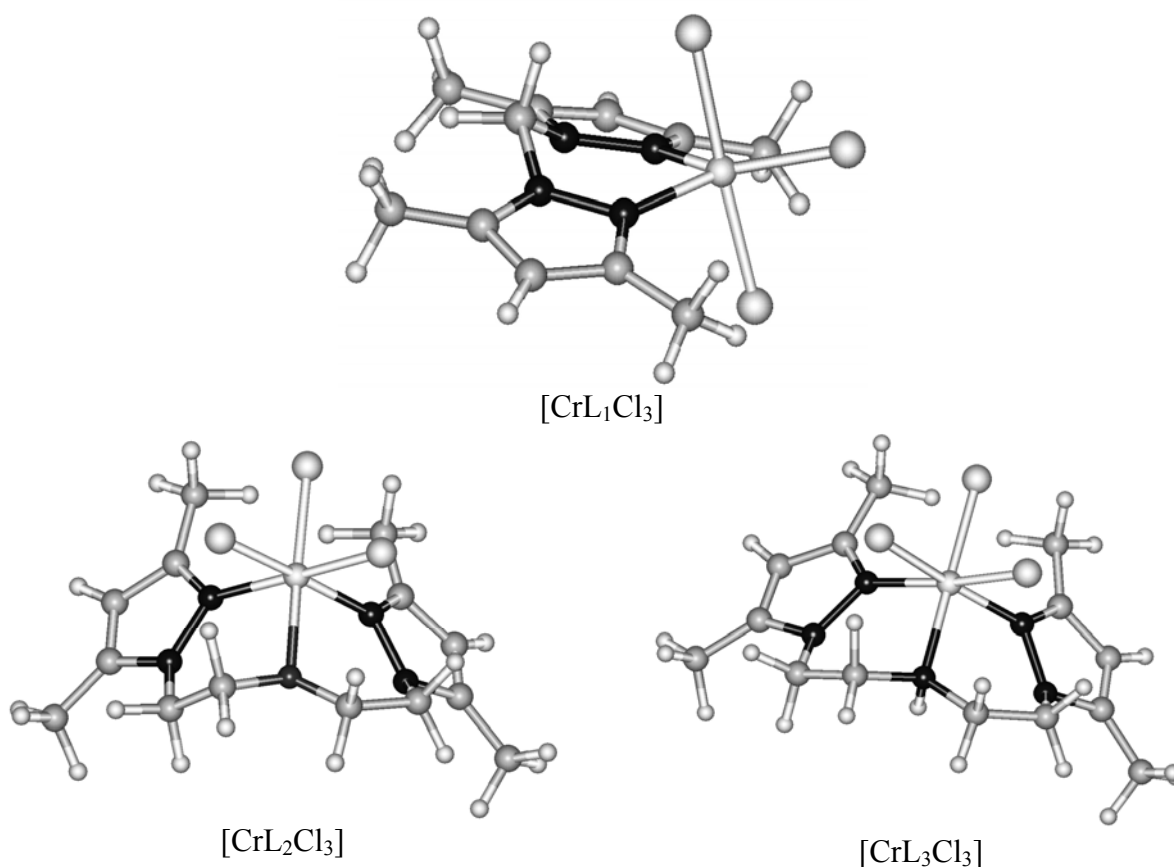


Рисунок 2 – Геометрические структуры комплексов.

Таким образом, в данной работе исследованы комплексы хрома (III) с хелатообразующими лигандами. Установлено, что комплексы нейтральны; по данным квантово-химических расчетов следует, что в комплексе [CrL₁Cl₃] координационное число хрома(III) равно пяти, а в комплексах [CrL₂Cl₃] и [CrL₃Cl₃] равно шести.

Список литературы

1. Ливер Э. Электронные спектры неорганических соединений. Т.2. М., 1987. – С. 49-62.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ХАРАКТЕР ФОРМИРУЕМЫХ АНОДНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИИ

Мартыненко И. С. – студент, Вихарев А. А. – к.х.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова (г. Барнаул)

Пленки на поверхностях различных металлов имеют важнейшее значение в современной технике. Потребителями таких материалов являются электротехника и микроэлектроника, машиностроение и строительная индустрия, авиа и космическая отрасли, медицина. Для алюминия основным методом формирования на его поверхности пленок с необходимым набором эксплуатационных свойств, является анодирование.

Ранее было показано, что при анодировании алюминия в органических кислотах одного гомологического ряда, анодные оксиды получают разного типа [1].

Образование разных типов анодных оксидов алюминия (АОА) объясняется влиянием размера органической молекулы: при короткой цепи формируются оксиды, кристаллизующиеся в дальнейшем при температурах выше 800° С, а при длинных цепях – кристаллизация сформированных оксидов идет в районе 540-600° С. В растворах янтарной кислоты формирование оксидов не происходит. Величина ее молекул не позволяет сформироваться оксидам ни первого, ни второго типов. Повышение массы оксидов при нагреве в районе 500-700° С у оксидов кристаллизующихся при 800° С свидетельствует о том, что зачатки структур, приводящих к низкотемпературной кристаллизации, (порядка

540-600° С) есть и в этих анодных оксидах алюминия, но реализуется другая схема процесса с образованием γ - Al_2O_3 .

Целью данной работы было сопоставить полученные результаты с характеристиками пленок сформированных в стандартных многокомпонентных электролитах, содержащих органические кислоты. Для этого были выбраны [2] два доступных промышленных электролита анодирования (ГОСТ 9.305-84) и полученные в них пленки проанализировали по тем же методикам.

Первый электролит на основе щавелевой кислоты (50 г/л) содержал еще лимонную (40 г/л) и борную (10 г/л) кислоты, а второй имел состав: щавелевая (2 г/л), борная (10 г/л) и лимонная (2 г/л) кислоты, а так же CrO_3 (8 г/л) и TiCl_3 (20 г/л).

Дериватограмма пленки из первого электролита (рис. 1, кривые 1) подтвердила сделанные ранее выводы о том, что в пленку, независимо от состава электролита всегда входит лишь один структурный анион [3].

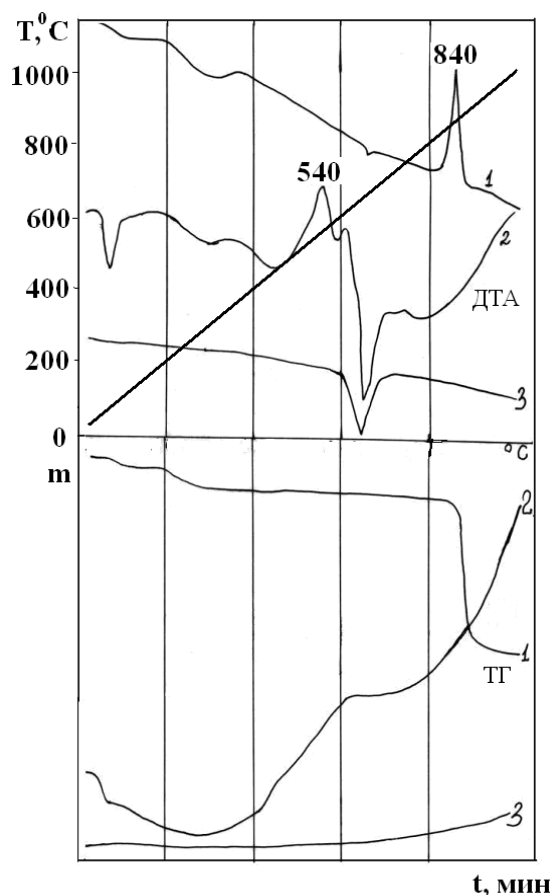


Рис. 1. Дериватограммы пленок сформированных в промышленных электролитах, 1) на основе щавелевой кислоты (50 г/л,) содержал еще лимонную (40 г/л) и борную (10 г/л) кислоты, 2) щавелевая (2 г/л), борная (10 г/л) и лимонная (2 г/л) кислоты и CrO_3 (8 г/л) и TiCl_3 (20 г/л), 3) порошок алюминия

Действительно, из данного электролита, в качестве структурного мог войти лишь анион лимонной кислоты: концентрация щавелевой кислоты в нем была (по массе) в 25 раз меньше, чем в первом, хлорид-ион окисляется на аноде, борная кислота формирует лишь барьерные пленки свободные от структурных анионов. Чтобы оценить относительное соотношение

Ввести в анодную пленку несколько структурных анионов можно лишь послойно, проводя последовательное анодирование одного и того же образца в разных электролитах [4], причем микроструктура пленки закладывается на первой стадии [5].

Несмотря на трехкомпонентность системы в состав пленки вошел лишь оксалат ион и дериватограмма представляет собой типичную дериватограмму пленки из щавелевой кислоты. Действительно концентрация щавелевой кислоты в этом электролите была доминирующей.

Наибольший интерес вызвал АОА из второго электролита. В первый момент полной неожиданностью было то, что его дериватограмма (кривые 2) даже в мелких деталях похожа на дериватограмму пленки из глутаровой кислоты. По-видимому, в данном электролите сформировался оксид с такой же структурой, что и оксид из глутаровой и адипиновой кислот. Это говорит о правильности ранее сделанного предположения о влиянии размера структурного аниона на характер формирующейся матрицы АОА – молекулы «хозяина» (в терминах клатратной теории строения АОА [6]).

размеров молекул, рассматриваемых в данной работе кислот, рассчитали их молярные рефракции [7] (таблица).

Таблица – Расчетная рефракция кислот

| Кислоты | абсолютная $r(\text{см}^3/\text{моль})$ | относительная |
|------------|--|---------------|
| щавелевая | 17,82 | 0,67 |
| малоновая | 22,30 | 0,83 |
| янтарная | 26,78 | 1 |
| глутаровая | 31,26 | 1,17 |
| адипиновая | 35,74 | 1,33 |
| лимонная | 40,66 | 1,52 |

Видно, что величина молярной рефракции лимонной кислоты того же порядка, что и у глутаровой и адипиновой. Таким образом, если частицы электролита имеют молярные объемы меньше, чем у янтарной кислоты, то формируются анодные оксиды 1-го типа, а если больше, то второго.

Поскольку в анодных пленках после формирования оставалось небольшое количество металлического алюминия (об этом свидетельствуют рентгенография и термография – эндоэффекты плавления алюминия на ДТА в районе $640-660^\circ \text{C}$) возник вопрос, не принадлежат ли выявленные в работе эффекты самому металлу? Чтобы рассеять эти сомнения была снята дериватограмма порошка алюминия (рис. 1, кривая 3). На кривой ДТА проявился четкий эндоэффект при 660°C и отсутствовали другие. Небольшой увеличение массы, что свидетельствует об окислении алюминия кислородом воздуха, происходит выше $700-800^\circ \text{C}$ и по масштабу несравним с возрастанием массы анодных пленок.

Таким образом, на характер формирующихся оксидных пленок влияют геометрические размеры молекул электролита. Анионы электролита определяют молекулярную структуру анодных оксидных пленок и их состав. В многокомпонентных электролитах в анодную оксидную пленку встраивается лишь один вид структурного аниона.

Результаты работы открывают новые возможности по формированию анодных оксидов заданного состава и свойств.

Список литературы

1. Вихарев А.В. Исследование анодного оксида алюминия, сформированного в растворах дикарбоновых кислот/ А.В. Вихарев, А.А. Вихарев, Э.А. Вагина // Ползуновский вестник. – Барнаул, 2002. - №1. – С.180-184.
2. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию/ Е.Е. Аверьянов. - М: Машиностроение, 1988. – С. 224.
3. Вихарев А.В. О составе анодных пленок на алюминии/ А.В. Вихарев, Н.Н. Бочкарева, Н.С. Дозорцева // Защита металлов. - 1982. - №1. – С. 125-128.
4. Байзульдин Б.М. Электронно-микроскопические исследования морфологии анодных оксидных пленок/ Б.М. Байзульдин, Б.И. Байрачный, С.А. Самойленко // Химия и химическая технология. – 1990. - т. 33. - С.105-109.
5. Яковлева Н.М., Яковлев А.Н., Чупахина Е.А. Особенности структуры пленок Al_2O_3 , полученных методом двухступенчатого анодирования. Неорганические материалы. 1998, т. 34, №7, с. 855-858.
6. Компанец Е.Ю. О клатратной природе пористых анодных окисных пленок/ Е.Ю. Компанец, А.В. Вихарев // Тезисы докладов Всесоюзной научно-практической конференции. Теория и практика электрохимических процессов. - Барнаул, 1990. – С. 136.
7. Ghose A.K. Use of physicochemical parameters in distance geometry and related three – dimensional quantitative structure/ A.K. Ghose, G.M. Crippen // J. Med Chem, 1985. – V. 28. – P. 333-346.

СИНТЕЗ ТЕТРАКИС[(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТИЛ]МЕТАНА ИЗ ТЕТРАКИС(БРОММЕТИЛ)МЕТАНА И ПИРАЗОЛА В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ

Нуднова Е. А. - аспирант, Потапов А. С. – к.х.н., ст. преподаватель,
Хлебников А. И. – д.х.н., профессор

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова (г. Барнаул)

Хелатообразующие лиганды, содержащие фрагменты бис(пиразолил)метана позволяют получать координационные соединения с необычной надмолекулярной структурой и рядом ценных свойств.

В связи с этим, целесообразной является задача разработки эффективных методов получения указанных лигандов и синтез новых представителей данного класса соединений.

В настоящей работе нами впервые был получен тетракис[(пиразол-1-ил)метил]метан путем взаимодействия тетракис(бромметил)метана и пиразола в суперосновной среде КОН-ДМСО (Схема 1), которая с успехом применялась нами ранее для синтеза пиразолсодержащих лигандов [1].

Путем варьирования таких параметров как температура, продолжительность синтеза и соотношение реагентов (Таблица 1) удалось подобрать условия, при которых выход целевого продукта составил 36.0%.

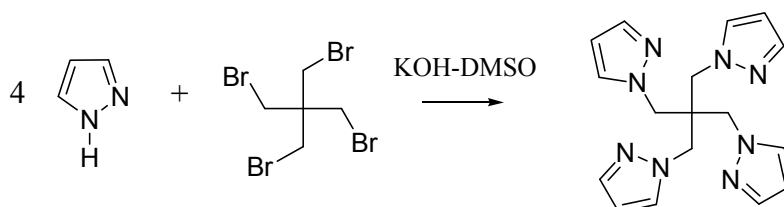


Схема 1

Структура полученного продукта подтверждена методами ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 4.23 с (8H, CH_2), 6.27 т (4H, H^4), 7.58 д (4H, H^3), 7.76 д (4H, H^5). Найдено, %: С 60.32; Н 5.90; N 33.04. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_8$. Вычислено, %: С 60.70; Н 5.99; N 33.31.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что оптимальной (из рассмотренных нами) является температура 80°C и отношение количества пиразола к количеству щелочи, равное 1:2. Увеличение температуры, так же как и увеличение количества КОН, ведет к снижению выхода продукта, что связано, по-видимому, с протеканием побочных реакций и процессов осмоления в жестких условиях. Низкая скорость реакции при 20°C также не способствует увеличению выхода продукта при заданной продолжительности синтеза.

Таблица 1- Зависимость выхода тетракис[(пиразол-1-ил)метил]метана от условий проведения синтеза

| t, °C | v(PzH):v(KOH) | τ , ч | Выход, % |
|-------|---------------|------------|----------|
| 20 | 1:2 | 24 | 26.5 |
| 80 | 1:2 | 4 | 29.5 |
| 120 | 1:2 | 24 | 33.0 |
| 80 | 1:2 | 24 | 36.0 |
| 80 | 1:3 | 10 | 22.0 |

Введение в синтез избытка электрофила не приводит к возрастанию выхода целевого продукта, а избыточное количество тетракис(бромметил)метана может быть выделено в неизменном виде. Таким образом, можно считать, что невысокий выход продукта не является следствием выведения электрофила из зоны реакции.

Представляется возможной дальнейшая оптимизация процесса путем увеличения продолжительности реакции (более 24 ч) и уменьшения содержания щелочи в системе.

Список литературы

1. Нуднова Е. А., Потапов А. С., Хлебников А. И., Огородников В. Д. // Журн. орган. химии. 2007. Т. 43. – С. 1698.