

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,8-БИС(3,5-ДИМЕТИЛ-4-АМИНОПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-3,6-ДИОКСАОКТАНА

Домина Г.А. – аспирант, Потапов А. С. – к.х.н., ст. преподаватель,
Хлебников А. И. – д.х.н., профессор
Алтайский государственный технический университет (г.Барнаул)

Аминопроизводные гетероциклов представляют интерес в связи с их разнообразными свойствами, которые применимы во многих областях современной жизни. Известно, что аминопроизводные тетразола и триазола используются в сельском хозяйстве в качестве фунгицидов, стимуляторов роста растений и гербицидов. Производные аминотриазолов обладают высокой бактерицидной, антибактериальной и антимикробной активностью.

Интерес к пиразолсодержащим лигандами вызван способностью образовывать координационные хелаты с ионами большинства переходных металлов [1]. Это свойство может использоваться в различных областях: в промышленности для очистки вод от тяжелых металлов, в фармакологии в качестве биологически активных веществ при лечении различных заболеваний.

В данной работе путем восстановления цинком в концентрированной соляной кислоте в момент выделения водорода получено новое аминопроизводное пиразола, 1,11-бис(3,5-диметил-4-аминопиразол-1-ил)-3,6,9-триоксаундекан. Реакция прошла за 24 часа при комнатной температуре с выходом продукта 53 %, схема 1. Ранее аналогичным способом нами был получен продукт с двумя атомами кислорода в линкере, соединяющим пиразольные кольца – 1,8-бис(3,5-диметил-4-аминопиразол-1-ил)-3,6-диоксаоктан (3).

Исходный 1,11-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-3,6,9-триоксаундекан и его динитропроизводное были предварительно синтезированы по методикам изложенным нами в работе [2].

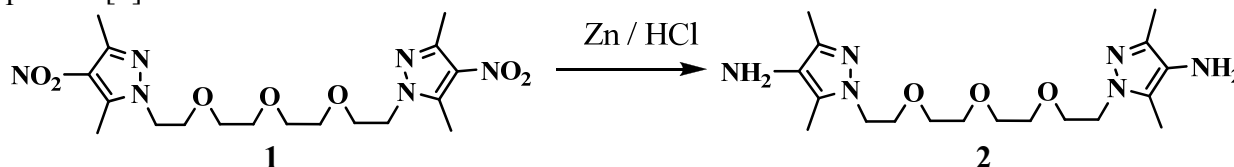


Схема 1

С целью изучения реакционной способности аминогруппы соединения 3 мы исследовали его взаимодействие с бензальдегидом (схема 2), оказалось, что диамин 3 легко образует основания Шиффа с выходом 82% при комнатной температуре в течении 2 часов. продукт 4 1,8-бис(3,5-диметил-4-бензилиденамино-1-ил)-3,6-диоксаоктан представляет собой бесцветные кристаллы, с температурой плавления 124 °С (из толуола).

Взаимодействие соединения 3 с бензальдегидом можно рассматривать как модель для предварительного исследования реакции поликонденсации, поскольку с диальдегидами диамины 2 и 3 должны образовывать полимерные продукты, перспективные, как сорбенты ионов металлов и исходные вещества для синтеза макромолекулярных металлохелатов.

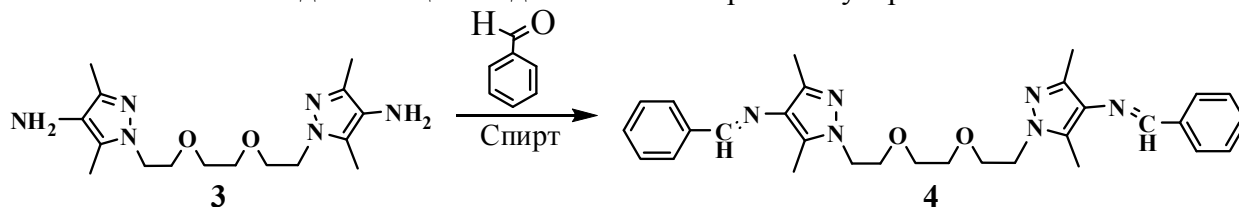


Схема 2

Строение молекул 2 и 3, включающих данный фрагмент позволяет ожидать образования комплексов с весьма разнообразной структурой и составом – моно- и биядерных координационных соединений различной топологией, они представляют большой интерес для создания иммобилизованных катализаторов, нанопористых материалов и ионообменников [3].

Список литературы

1. Pettinari C., Pettinari R. // Coord.Chem.Rev. – 2005. – Vol. 249. – pp. 663-691.
2. Potapov A. S., Domina G. A., Khlebnikov A. I., Ogorodnikov V. D. // Eur. J. Org. Chem. – 2007 – pp. 5112-5116.
3. Robin A., Froom K. // Coord.Chem.Rev. – 2006. – Vol. 250 – pp. 2127-2157.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ БИС(2-(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ЭТИЛ)АМИНА С ИОНАМИ МЕДИ(II), КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ И ЕГО АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ

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 (г.Барнаул)

Соединения нитратов и хлоридов Co, Ni с органическими лигандами могут служить катализаторами в различных реакциях полимеризации. Кроме того, многие комплексы меди (II) проявляют антиоксидентную активность.

В данной работе были получены комплексы нитратов и хлоридов Cu, Co, Ni с лигандом L - производным пиразола (Рисунок 1) и исследованы их физико-химические свойства

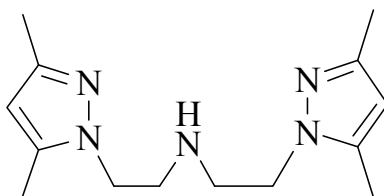


Рисунок 1 – Структура бис(2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)этил)амина (L)

Комплексы синтезировались путем добавления растворов солей в ацетоне в раствор лиганда в ацетоне. Было замечено, что при добавлении одной части раствора нитрата металла к двум частям лиганда образовывался тот же комплекс, что и при смешивании частей в пропорции 1:1. В случае с хлоридом Cu образовались разные комплексы.

Данные комплексы были исследованы методом электронной спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой области. Электронные спектры регистрировались на приборе PerkinElmer 124 (в области 760- 370 нм). Для регистрации спектров в видимой области были приготовлены растворы комплексов в этиловом спирте с концентрацией 0,01 моль/л. Результаты спектральных исследований приведены в таблице 1.

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

№	Соединение	760- 370нм		
		λ , нм	ε , л·см ⁻¹ ·моль ⁻¹	A
1	Cu L Cl ₂	>760	-	–
2	Cu L (NO ₃) ₂	>760	-	–
3	Co L (NO ₃) ₂	495, 510	22, 21	0,22; 0,21
4	Ni L (NO ₃) ₂	382, 630	21, 9	0,21; 0,09
5	Cu 2L Cl	760	58	0,58
6	[Cu L bipy (NO ₃)]NO ₃	690	53	0,53

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: $\chi = \Omega \cdot \phi$ и $\lambda = \Omega / C$. Результаты измерений приведены в таблице 2

Таблица 2 – Молярная проводимость растворов комплексов в ацетоне

№	Соединение	C, моль/л	λ , Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹
1	Cu L Cl ₂	0,001	21.5
2	Cu L (NO ₃) ₂	0,001	11.7
3	Co L (NO ₃) ₂	0,001	6
4	Ni L (NO ₃) ₂	0,001	5
5	Cu 2L Cl	0,001	17
6	[Cu L bipy (NO ₃)]NO ₃	0,001	65

Комплексы 1-5 имеют низкую молярную проводимость, следовательно, комплексы не диссоциируют на ионы 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. Комплекс 6 имеет достаточно большую молярную проводимость, что позволяет говорить, что он имеет ион во внутренней сфере и ион во внешней.

Следует заметить, что комплексы меди в соединении с лигандом L могут служить аналогом фермента супероксид-дисмутаса, который в организме человека нейтрализует вредоносный супероксид-радикал. Данный супероксид-радикал при нахождении в больших количествах в организме человека способствует повреждению тканей, что приводит к заболеваниям сердечно-сосудистой, дыхательной системы, а также раковым заболеваниям.

Таблица 3 – Влияние комплексов на процесс коррозии

Концентрация лиганда, М	m ₀ , г	m ₁ , г	t, ч	Δm	S, см ²	W= $\Delta m/S \cdot t$	E, %
0	11.80700	11.78700	1	0.0200	11,2	17,0	–
	11.58805	11.57000	1	0,01805	11,2		
10 ⁻⁵	11.45235	11.43565	1	0,01670	11,2	15,2	10,6
	11.59560	11.57835	1	0,01725	11,2		
10 ⁻³	11.20775	11.19700	1	0,01075	11,2	9,1	46,5
	11.55340	11.54390	1	0,00950	11,2		

m₀ -начальная масса образца

m₁ –масса образца после обработки раствором HCl

Известно, что в присутствии некоторых пиразолсодержащих соединений сокращается скорость коррозии. Было проведено исследование влияние лиганда L₉₃ на процесс коррозии. По-видимому, при нанесении лиганда на металл, образуется комплекс металла с лигандом, что означает, что на поверхности образуется защитная пленка, т.е. они являются ингибиторами коррозии. Результаты исследований приведены в таблице 3.

Как видно, при добавлении в одномолярный раствор HCl комплекса концентрацией 10⁻³ моль/литр замедляется скорость коррозии металла почти в 2 раза.

Таким образом, в данной работе были синтезированы комплексы нитратов и хлоридов Co, Ni с пиразолсодержащим лигандом. Были проведены спектральное и кондуктометрическое исследование. Также было ипроведено исследование влияния лиганда на скорость коррозии металла, было установлено, что лиганд L₉₃ при нахождении в растворе замедляет коррозию на 50%.

СИНТЕЗ 1,1,2,2-ТЕТРАКИС[4-(3-ГИДРОКСИ-3-МЕТИЛ-1-БУТИНИЛ)ПИРАЗОЛ-1-ИЛ]ЭТАНА В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ СОНОГАШИРЫ

Нуднова Е. А. – аспирант, Потапов А. С. – к.х.н., ст. преподаватель,
Хлебников А. И. – д.х.н., профессор, Василевский С.Ф. – д.х.н., профессор
Алтайский государственный технический университет (г.Барнаул)
Институт химической кинетики и горения СО РАН (г. Новосибирск)

Мультидонорные лиганды, содержащие в качестве хелатирующих участков фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана, представляют большой интерес для исследователей. Такое внимание к данному классу соединений определяется возможностью получения на их основе различных комплексных соединений, а также координационных полимеров с заданной структурой и рядом полезных свойств. В литературе описано использование комплексов на основе мультидонорных лигандов в качестве катализаторов, сенсоров, биологически активных агентов и др. [1].

Путем введения различного рода заместителей в пиразольные кольца можно варьировать координационные свойства лиганда, а также существенно расширить спектр его химических взаимодействий. Избыток электронной плотности делает четвертое положение пиразольного цикла главным центром для атаки электрофильных агентов.

В связи с этим, нами было получено тетраиод-производное синтезированного ранее 1,1,2,2-тетраakis[пиразол-1-ил]этана путем окислительного иодирования в системе I_2-HIO_3-AcOH (Схема 1) [2].

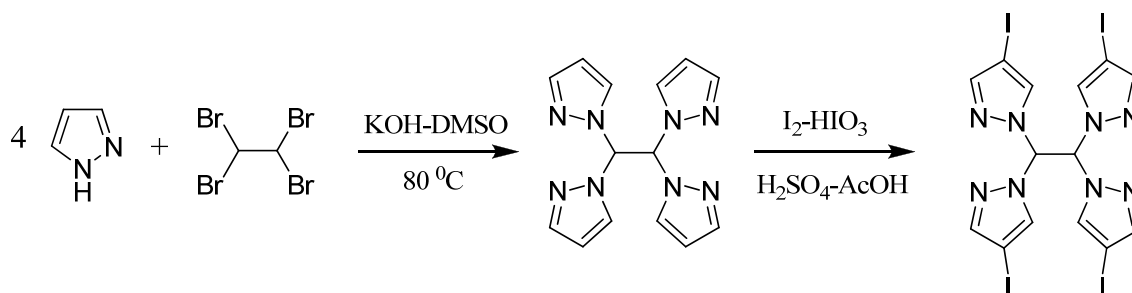


Схема 1

В настоящей работе нами был осуществлен синтез 1,1,2,2-тетраakis[4-(3-гидрокси-3-метил-1-бутинил)пиразол-1-ил]этана при взаимодействии 1,1,2,2-тетраakis[4-иодпиразол-1-ил]этана с 2-метил-3-бутин-2-олом (диметилэтинилкарбинолом) в присутствии основания – K_2CO_3 в пиридине (Схема 2). В качестве катализаторов кросс-сочетания были использованы $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (3 мол. % на каждую группу) и CuI (7.5 мол. % на каждую вводимую группу) [3]. Продолжительность синтеза составила 6 ч при температуре 100°C . Выход продукта - 80 %. С целью предотвращения образования нежелательных продуктов димеризации диметилэтинилкарбинола синтез осуществляли в инертной атмосфере гелия.

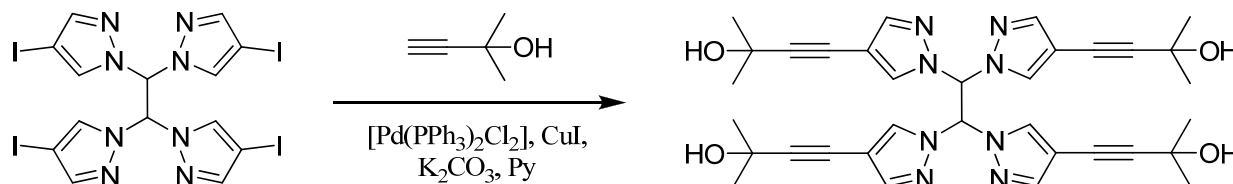


Схема 2

1,1,2,2-Тетраakis[4-(3-гидрокси-3-метил-1-бутинил)пиразол-1-ил]этан представляет собой порошок светло-коричневого цвета с высокой температурой плавления (не плавится до 320°C), растворимый в полярных растворителях (ДМСО, ДМФА).

В данной работе также изучены спектральные свойства полученного соединения методом ЯМР- и ИК-спектроскопии.

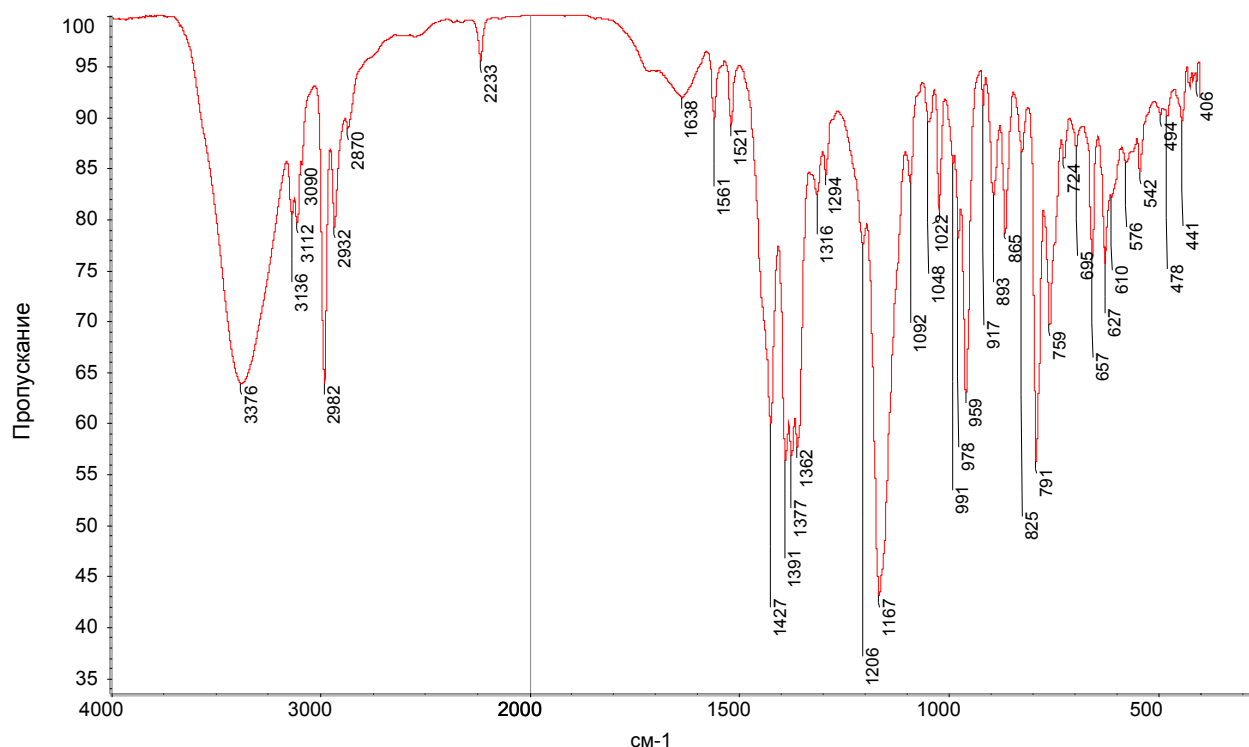


Рисунок 1 – ИК спектр 1,1,2,2-тетраakis[4-(3-гидрокси-3-метил-1-бутинил)пиразол-1-ил]этана

В ИК-спектре полученного соединения (Рисунок 1) наблюдается сильная полоса поглощения в области 3376 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ОН-группы, а также присутствует слабая полоса в области 2233 см^{-1} (валентные колебания $\text{—C}\equiv\text{C—}$). О наличии пиразольных заместителей можно судить по поглощению в следующих областях: три полосы (1391 , 1427 и 1521 см^{-1}) валентных колебаний кольца, полоса плоскостных деформационных колебаний С-Н, а также полоса, соответствующая дышащим колебаниям кольца в области 959 см^{-1} .

Представляется возможным синтез хелатирующих макролигандов путем введения фрагментов полученного соединения в полимерную цепь [4].

Список литературы

1. Robin A. Y., Fromm K. F. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. Vol. 250 pp. 2127-2157.
2. Нуднова Е. А., Потапов А. С., Хлебников А. И., Огородников В. Д. // *Журн. орган. химии.* 2007. Т. 43. С. 1698-1702.
3. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions.* Ed. by Armin de Meijere, Fran_ois Diederich. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2004. Weinheim
4. Потапов А. С., Хлебников А. И., Василевский С. Ф. // *Журн. орган. химии.* 2006. Т. 42. С. 1384-1389.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ (1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛ-1-ИЛ)(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНА

Потапов А. С. – к.х.н., старший преподаватель, Нуднова Е. А. – аспирант,
Хлебников А. И. – д.х.н., профессор
Алтайский государственный технический университет (г.Барнаул)

Бис(азолил)алканы являются хелатирующими лигандами, образующими комплексы с ионами большинства переходных металлов и многими элементами главных подгрупп [1]. Наиболее распространенными из них являются соединения, содержащие пиразольные циклы, соединенные алифатическими линкерами различной структуры. Большинство известных соединений этого типа являются симметричными, то есть пиразольные циклы в

них одинаковы, в литературе описан лишь один пример синтеза несимметричного лиганда – (пиразол-1-ил)(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана [2]. Комплексные соединения несимметричных пиразол-содержащих лигандов не изучены вовсе, хотя они представляют значительный интерес.

По реакции 3,5-диметилпиразола с 1-хлорметил-1,2,3-бензотриазолом нами был получен несимметричный лиганд **I** нового типа, содержащий пиразольный и бензотриазольный циклы. Для варьирования координационных свойств пиразолсодержащих лигандов в их гетероциклы вводят различные функциональные группы. Одной из таких групп является нитрогруппа, обладающая сильными электроноакцепторными свойствами и оказывающая значительное влияние на электронное строение лиганда. Кроме того, нитропроизводные азолов представляют интерес в связи с их антибактериальной активностью [3]. В связи с этим нами была исследована реакция нитрования соединения **I** смесью азотной и серной кислот.

Известно, что бензотриазольное кольцо с трудом вступает в реакции электрофильного замещения [4], в то время как пиразольный цикл с двумя метильными группами обогащен электронной плотностью и легко вступает в реакции нитрования, галогенирования и др. [5]. В связи с этим следует ожидать, что при действии азотной кислоты на соединение **I** должно образоваться только моонитропроизводное **II** с нитрогруппой в пиразольном цикле. Для получения соединения **II** субстрат **I** ввели в реакцию с пятикратным избытком азотной кислоты в концентрированной серной кислоте по аналогии с известными методиками синтеза нитропроизводных бис(пиразол-1-ил)алканов [6, 7]. Нитрование продолжалось 24 часа при комнатной температуре. По данным ЯМР, в результате реакции образуется смесь, содержащая около 75% мол. (1,2,3-бензотриазол-1-ил)(3,5-диметил-4-нитропиразол-1-ил)метана **II** и 25% мол. соединения **III**, в котором один из атомов водорода бензотриазольного цикла замещен на нитрогруппу (схема 1). Сигналы исходного соединения в спектре ЯМР ^1H имеют очень малую интенсивность, следовательно, в смеси присутствуют только следы исходного соединения и была достигнута полная конверсия соединения **I** (таблица 1, строка 3). Уменьшение продолжительности синтеза приводит к уменьшению степени конверсии субстрата **I** и снижению выхода моонитропроизводного **II** (таблица 1, строки 1, 2).

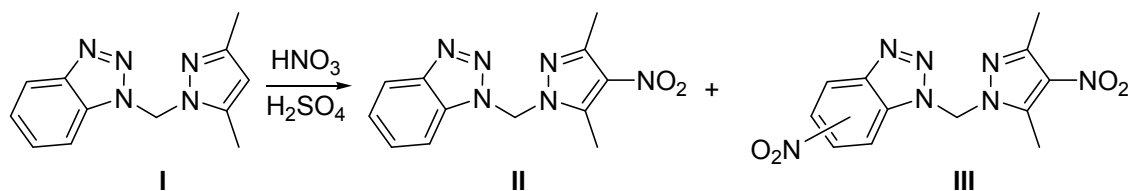


Схема 1

Уменьшение относительного количества азотной кислоты при продолжительности синтеза 24 часа (таблица 1, строка 4) не приводит увеличению селективности нитрования, конверсия исходного субстрата также является неполной.

Таблица 1 – Условия проведения реакции нитрования (1,2,3-бензотриазол-1-ил)(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана

№	моль HNO_3 / моль соед. I	t, °C	Продолжи- тельность, ч.	состав смеси продуктов, % мол.		
				I	II	III
1	5	20	8	90	10	–
2	5	20	16	6	68	26
3	5	20	24	следы	75	25
4	2.5	20	24	4	63	33
5	10	80	24	–	13	87

Как видно из данных таблицы 1, оптимальными условиями для синтеза моонитропроизводного **II** являются пятикратный избыток азотной кислоты и продолжительность синтеза 24 часа (таблица 1, строка 3), при которых достигается полная конверсия исходного субстрата и наибольший выход продукта **II**. В чистом виде соединение **II** может быть выделено двух-трехкратной перекристаллизацией смеси продуктов нитрования.

Для препаративного выделения динитропроизводного **III** были применены более жесткие условия нитрования – количество азотной кислоты по отношению к субстрату **I** было увеличено вдвое, температура синтеза – до 80° С. В результате была получена смесь соединений **II** и **III**, содержащая 87 % мол. целевого динитропроизводного **III**.

В спектре ЯМР ¹H соединения **III** в области резонанса протонов бензотриазольного цикла был зарегистрирован один синглет и два дублета равной интенсивности. Такой вид спектра соответствует бензотриазольному циклу, замещенному по положению 5, либо 6. Спектры ЯМР ¹³C также не позволяют установить структуру соединения **III**, так как при введении нитрогруппы в бензотриазольное кольцо сигналы всех его атомов углерода должны смещаться по сравнению со спектром исходного соединения, что не позволяет произвести однозначное отнесение сигналов в спектре динитропроизводного **III**.

Для точного установления структуры динитропроизводного **III** были выполнены квантово-химические расчеты электронной структуры исходного соединения **I**, моонитропроизводного **II** и двух возможных динитропроизводных с нитрогруппой в положениях 5 и 6 бензотриазольного кольца.

Исходные структуры для оптимизации геометрии были получены методом PM3 с использованием пакета Gaussian G03W. Оптимизацию геометрии в пакете программ ORCA проводили методом функционала плотности BP86 с применением приближения «предположение идентичности» (resolution of identity, RI), основного базиса TZVPP с двумя наборами поляризационных функций на каждом атоме и дополнительного базиса TZV/J. Полученные структуры были использованы для предсказания ЯМР спектров соединений. Расчет констант магнитного экранирования ядер был выполнен с помощью пакета Gaussian методом GIAO с использованием функционала B3LYP и базиса 6-311++G(2d,p). Известно, что применение этого базиса для расчета констант экранирования дает очень хорошее согласование расчетных и экспериментальных значений химических сдвигов [8]. Все расчеты выполнялись для изолированных молекул в газовой фазе, находящихся в основном синглетном состоянии.

Направление атаки электрофила в реакциях электрофильного замещения можно предсказать исходя из значений зарядов на атомах, полученных в результате квантово-химических расчетов, причем более точно распределение электронной плотности характеризуется зарядами групп атомов, из которых построена молекула. Распределение зарядов по Малликену в молекулах соединений **I** и **II** показано на рисунке 1, причем к зарядам на атомах углерода прибавлены заряды присоединенных к ним атомов водорода.

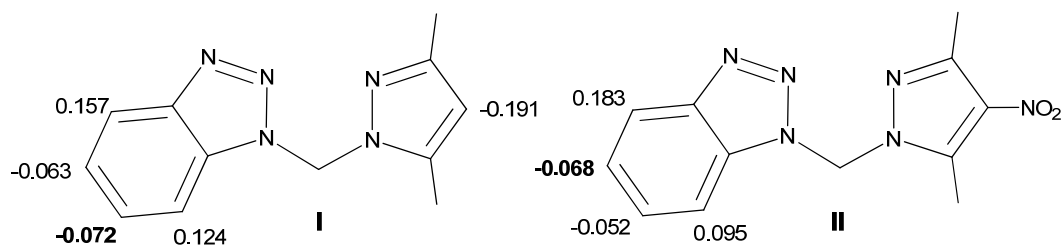


Рисунок 1 – Распределение зарядов по Малликену в соединениях **I** и **II**, полученное методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-311++G(2d,p)

Как видно из рисунка 1, в исходном субстрате **I** наибольший отрицательный заряд локализован в положении 4 пиразольного цикла, поэтому именно в это положение и направлена первичная атака электрофила, приводящая к образованию

мононитропроизводного **II**. В бензотриазольном цикле соединения **I** электронная плотность максимальна в положении **б**, однако в результате введения нитрогруппы в пиразольное кольцо происходит перераспределение заряда и в соединении **II** наибольший отрицательный заряд сосредоточен в положении **5** бензотриазольного цикла (рисунок 1).

Для проверки адекватности выбранной квантово-химической модели (метод расчета констант экранирования, функционал, базис) были рассчитаны спектры ЯМР соединений **I** и **II**. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Расчетные и экспериментальные значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **I-III**

Отнесение сигнала	I		II		III		
	Эксп. δ , м.д. ^a	Расч. δ , м.д. ^б	Эксп. δ , м.д. ^a	Расч. δ , м.д. ^б	Эксп. δ , м.д. ^a	расч. δ , м.д. ^б (5-NO ₂) ^в	Расч. δ , м.д. ^б (6-NO ₂) ^г
Pz-5-Me	10.93	12.35	11.60	13.27	11.63	14.02	13.62
Pz-3-Me	13.41	14.88	13.98	17.09	13.87	16.63	16.99
CH2	59.71	62.51	59.88	63.17	59.80	62.62	62.85
Pz-C4	107.21	111.09	132.35	141.77	135.08	141.62	142.00
Bta-C7	110.83	115.14	110.20	114.12	111.31	113.99	112.62
Bta-C4	119.68	125.04	110.20	114.12	117.06	123.50	125.07
Bta-C5	124.37	128.04	124.78	128.87	145.22	154.11	124.92
Bta-C6	127.97	131.95	128.60	133.48	123.51	128.87	156.22
Bta-C8	132.52	139.06	132.17	138.57	132.21	141.49	137.61
Pz-C5	140.36	149.18	141.65	151.89	141.54	151.73	150.07
Bta-C9	146.17	154.40	146.07	154.27	145.08	153.52	156.29
Pz-C3	149.19	156.39	146.92	156.50	147.36	157.4	157.87
Pz-3-Me	2.20	2.30	2.49	2.74	2.48	2.70	2.66
Pz-5-Me	2.37	2.40	2.84	3.28	2.87	3.24	3.14
Pz-H4	5.80	5.86	–	–	–	–	–
CH2	6.72	6.84	6.79	7.02	6.84	7.04	7.10
Bta-H5	7.36	7.49	7.41	7.57	8.48	–	8.79
Bta-H6	7.50	7.65	7.57	7.73		9.00	–
Bta-H4	7.93	8.20	7.90	8.24	9.00	9.4	8.25
Bta-H7	8.02	8.33	8.05	8.25	8.11	8.25	9.47
r^2 (^{13}C)	0.9993		0.9988		0.9989		
r^2 (^1H)	0.9992		0.9987		0.9977		

Примечания: ^a приведены положения сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C в CDCl_3 ; ^б расчетные значения химических сдвигов приведены по отношению к сигналам тетраметилсилана (расчетные значения констант экранирования ядер ^1H и ^{13}C , полученные тем же методом, составляют 31.7284 и 181.747 м.д. соответственно); ^в расчетные значения химических сдвигов для изомера соединения **III** с нитрогруппой в положении **5** бензотриазольного цикла; ^г расчетные значения химических сдвигов для изомера соединения **III** с нитрогруппой в положении **6** бензотриазольного цикла.

Поскольку в расчетах не учтено влияние растворителя, количественно вычисленные и экспериментальные значения химических сдвигов существенно различаются. Для устранения влияния растворителя и других неучтенных моделью эффектов исследуют качественное соответствие теоретических и экспериментальных значений, то есть их корреляцию. Коэффициенты корреляции r^2 между этими значениями для спектров ЯМР ^{13}C и ^1H приведены в последней строке таблицы 2. Как видно, расчетные значения химических сдвигов очень хорошо коррелируют с экспериментальными ($r^2 > 0.998$), следовательно, выбранная модель является адекватной.

Коэффициенты корреляции между экспериментальными и расчетными спектрами для динитропроизводных с нитрогруппой в положениях **5** и **6** бензотриазольного цикла близки между собой, что не позволяет приписать соединению **III** одну из этих структур. Однако при рассмотрении только шести сигналов бензотриазольного цикла, на положение которых введенная нитрогруппа оказывает наибольшее влияние, обнаруживаются различия в корреляции (рисунок 2).

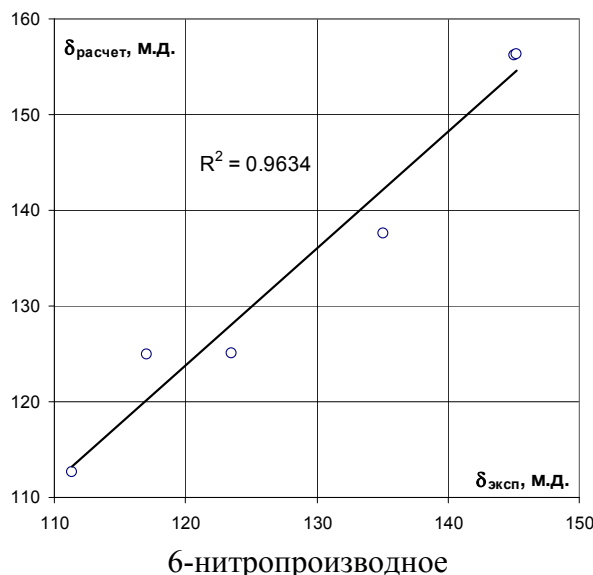
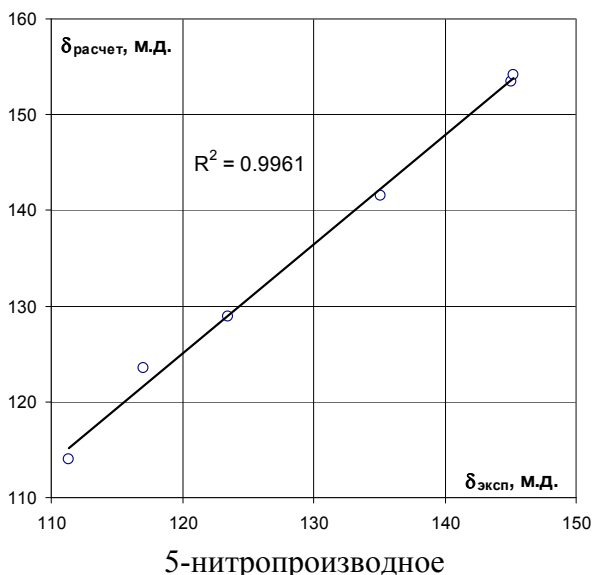


Рисунок 2 – Корреляция рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов для двух возможных изомеров соединения III

Значения химических сдвигов атомов углерода бензотриазольного кольца соединения III заметно лучше коррелируют с рассчитанными сдвигами для изомера с нитрогруппой в положении 5. Следовательно, принимая также во внимание результаты расчета распределения зарядов по Малликену, соединению III можно приписать структуру (5-нитро-1,2,3-бензотриазол-1-ил)(3,5-диметил-4-нитропиразол-1-ил)метана.

Таким образом, в данной работе была разработана методика синтеза новых нитросоединений на основе несимметричного бис(азолил)метана, выбраны такие условия синтеза, которые позволяют выделять как моонитропроизводное II, так и динитропроизводное III.

Список литературы

1. Pettinari C., Pettinari R. // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 249. – pp. 663-691.
2. Julia S., Martinez-Martorell C., J. Elguero // *Heterocycles.* – 1986. – Vol. 24. – pp. 2233-2237
3. Alejandro-Duran E., Ruiz-Rubio M., Claramunt R. M. // *Env. Mutagen.* – 1986. – Vol. 8. – pp. 611-619
4. Rachwal S., Katritzky A. 1,2,3-Triazoles // *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, Vol. 5. – Elsevier, 2008.
5. Potapov A. S., Domina G. A., Khlebnikov A. I., Ogorodnikov V. D. // *Eur. J. Org. Chem.* 2007. pp. 5112–5116.
6. Claramunt R. M., Hernandez H., Elguero J., Julia S. // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – 1983. – Is. 1-2. – pp. 5-10.
7. Потапов А. С., Зуйкова С. А., Хлебников А. И., Огородников В. Д. // *Изв. ВУЗов. Сер. «Хим. и хим. технол.»*. – 2007. – Т. 50. – №11. – С. 19-22.
8. Rablen P. R., Pearlman S. A., Finkbiner J. // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – Vol. 103. – pp. 7357-7363.

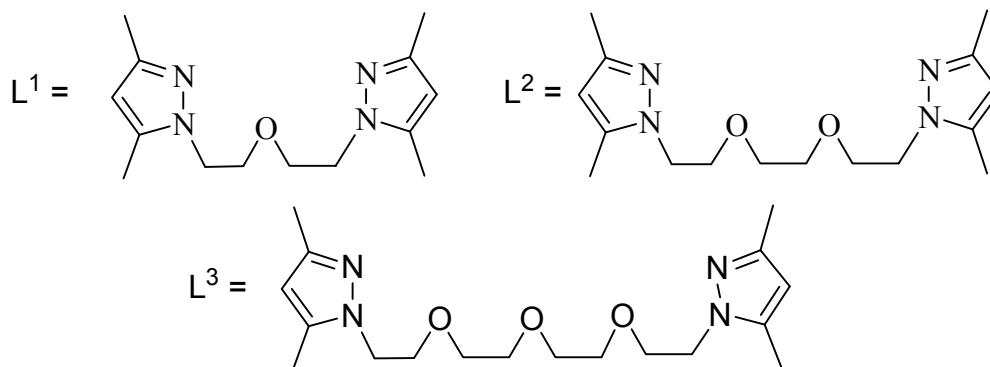
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ В РАСТВОРЕ

Самарина Н.В. – студентка гр. ТНВ-41, Домина Г.А. – аспирант, Потапов А. С. – к.х.н., ст. преподаватель, Хлебников А. И. – д.х.н., профессор
Алтайский государственный технический университет (г.Барнаул)

Комплексные соединения меди(II) с азотсодержащими лигандами представляют интерес в связи с их антиоксидантной активностью [1, 2]. Такие соединения являются моделями природного антиоксиданта – фермента супероксид-дисмутазы. При использовании ферментов, выделяемых из крови животных в качестве антиоксидантных препаратов, возможно возникновение проблем иммунной совместимости, тогда как комплексные соединения, не являющиеся белками, не могут вызвать нежелательных реакций иммунной системы. Комплексные соединения Cu(II) обладают еще одним преимуществом, они могут проникать внутрь клеток благодаря малому размеру, а фермент действует только в межклеточной среде. Кроме того, по сравнению с ферментами, комплексные соединения являются более доступными.

Необходимым требованием к антиоксидантным препаратам на основе комплексов является их устойчивость, так как комплексы могут распадаться в организме человека и токсичные ионы меди в свободном состоянии накапливаются в организме. По мере накопления происходит отравление. В связи с этим необходимо изучить зависимость устойчивости комплексных соединений от структуры лиганда.

Нами было исследовано комплексообразование лигандов L^1 , L^2 , L^3 (схема 1) с хлоридом меди(II) в этаноле.



Наиболее ярко комплексообразование проявляется в изменении цвета раствора. На основе спектров комплексов в видимой области можно сделать выводы о строении соединений, особенно в случае растворов комплексов переходных металлов [3].

Для определения стехиометрии комплексов обычно применяют метод изомолярных серий. Методом изомолярных серий можно определить, соотношение числа ионов металла и молекул лиганда в комплексе. Измерения проводят на серии растворов, в которых сумма общих концентраций иона металла и лиганда постоянна, а их отношение непрерывно изменяется. Если измерить оптическую плотность раствора, которая изменяется с изменением концентрации комплекса, и построить график ее зависимости от x , то положение максимума на этой кривой указывает на отношение стехиометрических коэффициентов в комплексном соединении M_nL_m (рисунок 1).

$$x = \frac{T_L}{(T_M + T_L)} \quad (1)$$

где T_L , T_M – концентрация лиганда и ионов металла, соответственно.

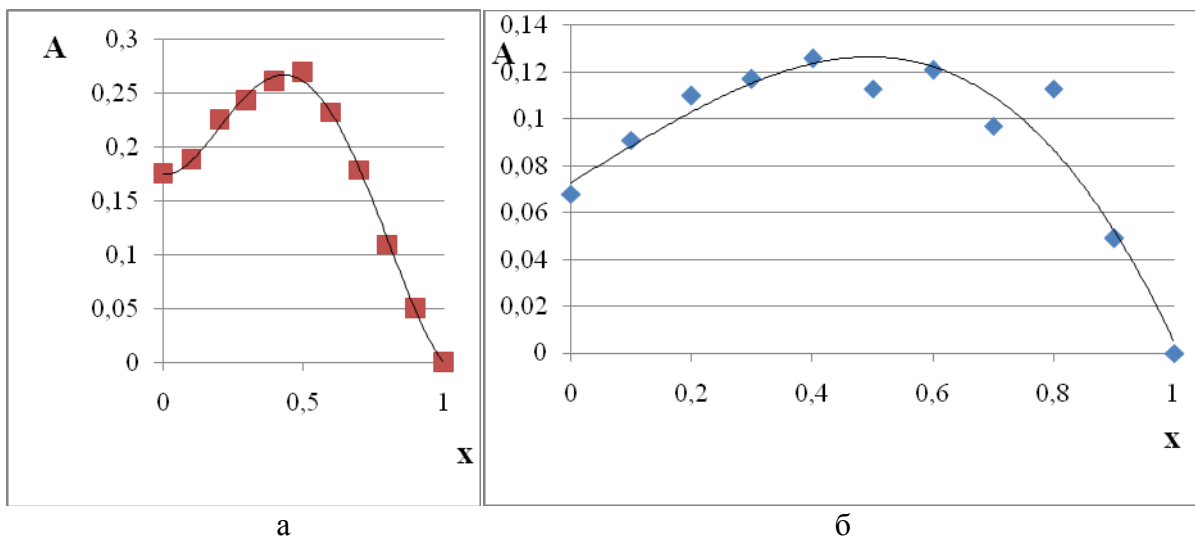


Рисунок 1 – Кривые метода изомолярных серий для комплексов CuL^1Cl_2 (а) и CuL^2Cl_2 (б)

Измерения оптической плотности проводят на длине волны соответствующей максимуму комплекса в спектре. Изменение соотношения М:Л, при условии что их сумма постоянна, приводит к уменьшению полосы поглощения свободного иона Cu^{2+} при 860 нм и возрастанию полосы комплекса в области 720 нм, на основании этого выбирают длину волны 720 нм (рисунок 2).

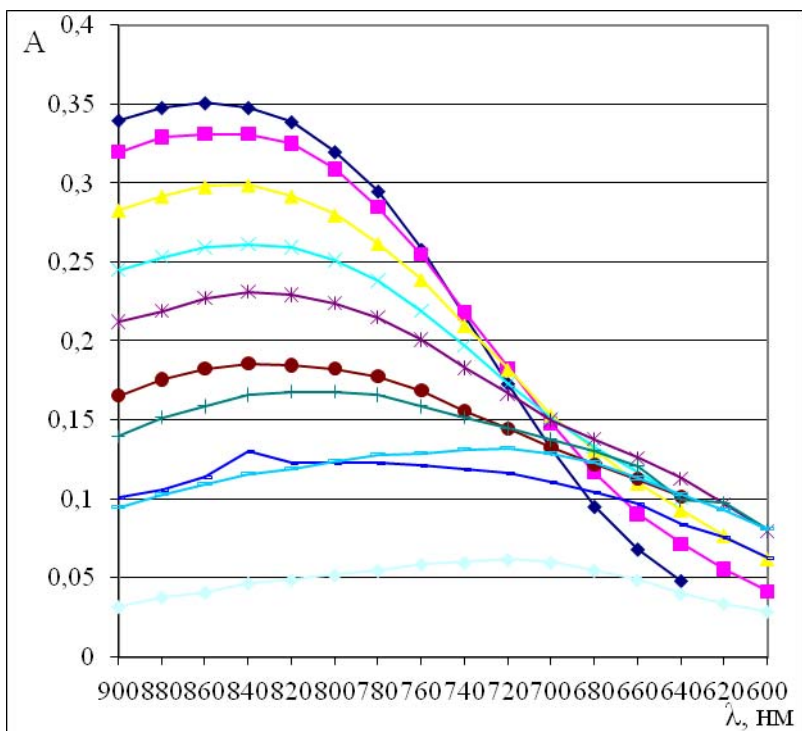


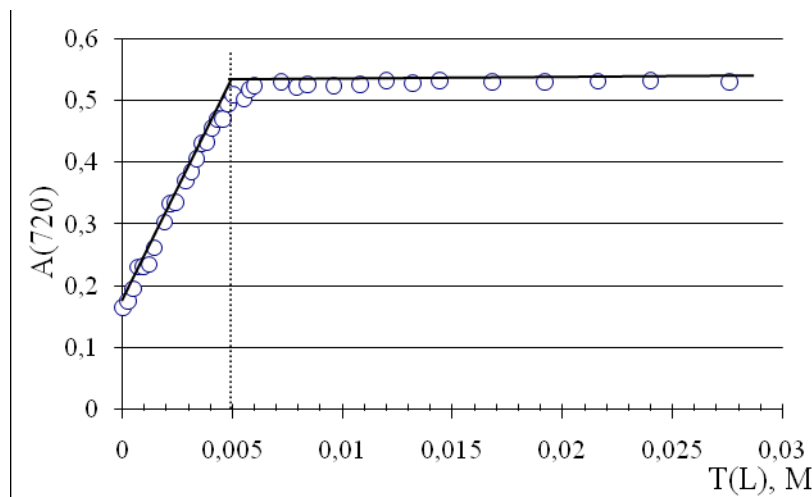
Рисунок 2 – Определение длины волны для комплекса CuL^2Cl_2

Для определения констант нестойкости комплексов был применен метод молярных отношений. Метод состоит в том, что поглощение раствора измеряют при постоянной концентрации металла, тогда как общую концентрацию лиганда варьируют. В случае образования единственного комплекса с высокой устойчивостью график зависимости $A=f(T(L))$ представляет собой две пересекающиеся прямые. Отношение концентраций в точке пересечения дает отношение стехиометрических коэффициентов реакции [3]. При образовании комплекса средней устойчивости кривая не содержит излома и прямолинейное начало графика плавно переходит в горизонтальную линию. В случае образования слабого

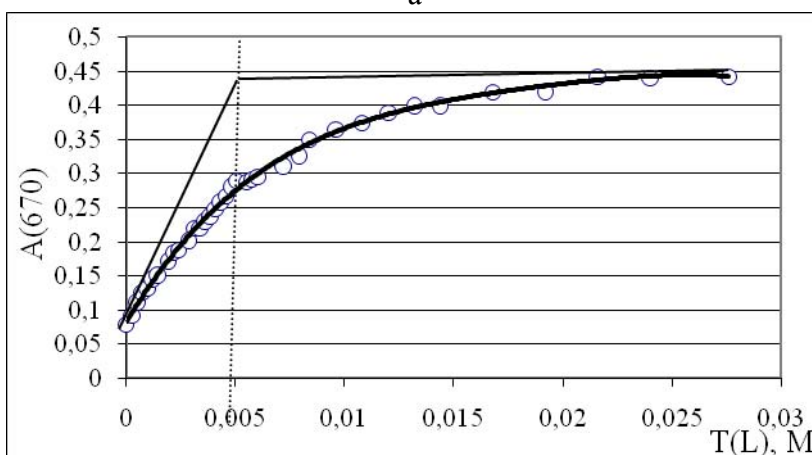
комплекса горизонтальное плато на кривой не может быть получено в разумных интервалах концентраций металла.

Был проведен эксперимент с лигандами L^1 , L^2 , L^3 и хлоридом меди(II), растворенными в этаноле, соответственно. Концентрация металла равна $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а лиганда изменялась от 0 до 0,03 моль/л.

Полученные кривые образования комплексов приведены на рисунке 3.



а



б

Рисунок 3 – Изменение оптической плотности (A) от концентрации лиганда $T(L)$ для комплексов CuL^1Cl_2 (а) и CuL^2Cl_2 (б)

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что соединение CuL^2Cl_2 является комплексом средней устойчивости. По разности между фактической кривой и точкой пересечения касательных к ее линейным участкам находили степень диссоциации (α). Константу нестойкости вычисляли из закона разбавления Оствальда по формуле:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C_{ML}}{1-\alpha}, \quad (2)$$

где C_{ML} - концентрация комплекса в растворе, моль/л.

$$\alpha = (A_\infty - A_0) / A_\infty, \quad (3)$$

где A_∞ , A_0 - оптическая плотность, соответствующая максимальному значению и оптическая плотность, соответствующая значению на фактической кривой.

Константа нестойкости для комплекса CuL^2Cl_2 равна $6,8 \cdot 10^{-4}$.

Диаграмма следующего комплекса представляет собой две пересекающиеся прямые. Из этого графика определить константу нестойкости невозможно, но можно оценить ее порядок. Для этого строили расчетные кривые, при этом задавали разные величины констант нестойкости в интервале от 10^{-2} до 10^{-7} (рисунок 4).

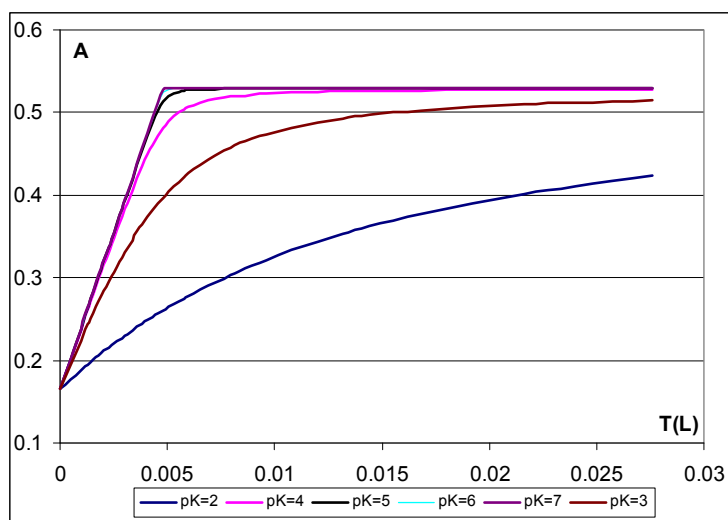


Рисунок 4 – Расчетные кривые для разных величин констант нестойкости

Как видно, резкий излом на графике появляется при значениях константы нестойкости 10^{-6} - 10^{-7} , следовательно, соединение CuL^1Cl_2 является комплексом высокой устойчивости.

Оптическая плотность растворов, содержащих хлорид меди и лиганд L^3 , оставалась постоянной при любых соотношениях M:L, следовательно, комплекс CuL^3Cl_2 не образуется в этих условиях.

Таким образом, комплексы с лигандами L^1 и L^2 являются достаточно устойчивыми в растворе, малая устойчивость комплексного соединения с лигандом L^3 , вероятно, связана с влиянием энтропийного фактора. Образование этого комплекса должно сопровождаться возникновением цикла большого размера (16 атомов), либо нескольких сопряженных друг с другом меньшего размера, что приводит к существенному возрастанию упорядоченности и уменьшению энтропии.

Список литературы

1. Fujimori T., Yamada S., Yasui H., Sakurai H., In Y., Ishida T. // J. Biol. Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 10. – pp. 831-841.
2. Schepetkin I., Potapov A., Khlebnikov A., Korotkova E., Lukina A., Malovichko G., Kirpotina L., Quinn M.T. // J. Biol. Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 11. – pp. 499-513.
3. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. – М.: Мир, 1989 г. – 413 с.