

ПОДСЕКЦИЯ «ОБЩАЯ ХИМИЯ»

Работа подсекции состоится: 25 апреля 2007, 15:15, ауд. 108 х.к.
Председатель подсекции- Хлебников А.И. – д.х.н., профессор
Секретарь- Зуйкова С.А. – к.х.н., доцент

Содержание

1. Нуднова Е. А, Потапов А. С, Хлебников А. И. Синтез 1,2-бис (пиразол-1-ил)-1,2-этандиола
2. Домина Г. А., Потапов А. С., Хлебников А. И. Синтез и спектральное исследование комплексов 1,3-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил) пропана с ионами кобальта(II) и никеля(II).
3. Потапов А. С, Хлебников А. И. Синтез бис (3,5-диметил-4-нитропиразол-1-ил) метана

СИНТЕЗ 1,2-БИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-1,2-ЭТАНДИОЛОВ

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

Алтайский государственный технический университет (г.Барнаул)

В настоящей работе был осуществлен синтез 1,2-бис(пиразол-1-ил)-1,2-этандиола, а также его диметилзамещенного производного – 1,2-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2-этандиола.

В составе соединений данного класса содержатся группы, способные хелатировать ионы различных металлов, в связи с чем указанные соединения могут выступать в качестве бидентаных моно- или бидентаных лигандов. Кроме того, в связи с наличием двух гидроксильных групп, представляется возможным участие данных соединений в реакциях замещения, поликонденсации и пр.

Образование диолов происходило при взаимодействии 40%-ного водного раствора глиоксаля с пиразолом или 3,5-диметилпиразолом в диоксане в присутствии каталитического количества соляной кислоты (Схема 1). Синтезы 1,2-бис(пиразол-1-ил)-1,2-этандиола и 1,2-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2-этандиола протекали с высокими выходами (95 и 81% соответственно) при комнатной температуре за 48 ч, а образующиеся продукты, нерастворимые в водном диоксане, легко отделялись фильтрованием.

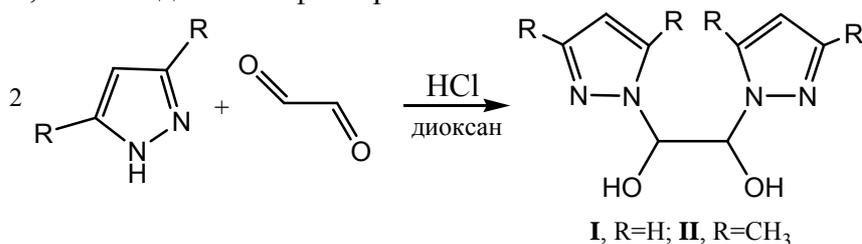


Схема 1

Структура полученных соединений подтверждена методами масс- и ИК-спектроскопии.

В ИК-спектре соединения **II** наблюдается широкая полоса в области 3100 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям ОН-группы, участвующей в образовании водородных связей, и полосы при 1032 и 1252 см⁻¹, соответствующие деформационным колебаниям группы С-О-Н. Также наблюдается три полосы валентных колебаний в пиразольном цикле при 1420, 1440, 1553 см⁻¹, полоса плоскостных деформационных колебаний группы С-Н в пиразоле при 1333 см⁻¹ и полоса в области 1032 см⁻¹, соответствующая дышащим колебаниям пиразольного кольца.

Исходя из полученного для 1,2-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2-этандиола масс-спектра (Рисунок 1), можно предположить схему фрагментации данного соединения (Схема 2). В масс-спектре электронного удара соединения **II** пик молекулярного иона не был зарегистрирован, но наблюдается пик осколочного иона [M/2]⁺ (m/z=125). Такое поведение свойственно 1,2-диолам [1], основным направлением фрагментации которых является разрыв связи С-С между атомами, несущими гидроксильные группы. В масс-спектре также присутствуют пики, соответствующие

отрыву остатка 3,5-диметилпиразола от молекулярного иона и ряд пиков, вызванных последовательным отщеплением метильных групп от пиразольных циклов (Схема 2).

Спектры ЯМР полученных диолов имеют сложный характер, в связи с наличием дополнительных сигналов, появляющихся в результате частичного разложения данных соединений с образованием пиразолов и карбонильной группы.

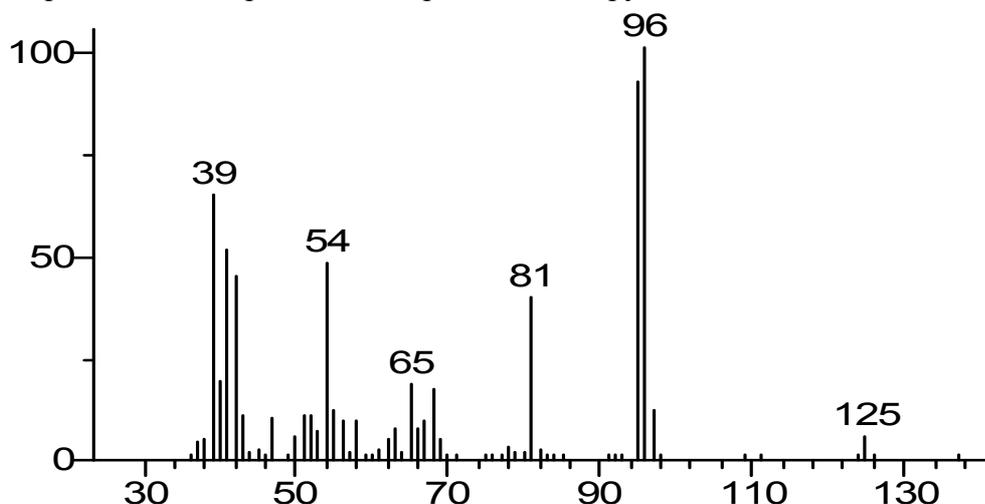


Рисунок 1 – Масс-спектр электронного удара соединения II

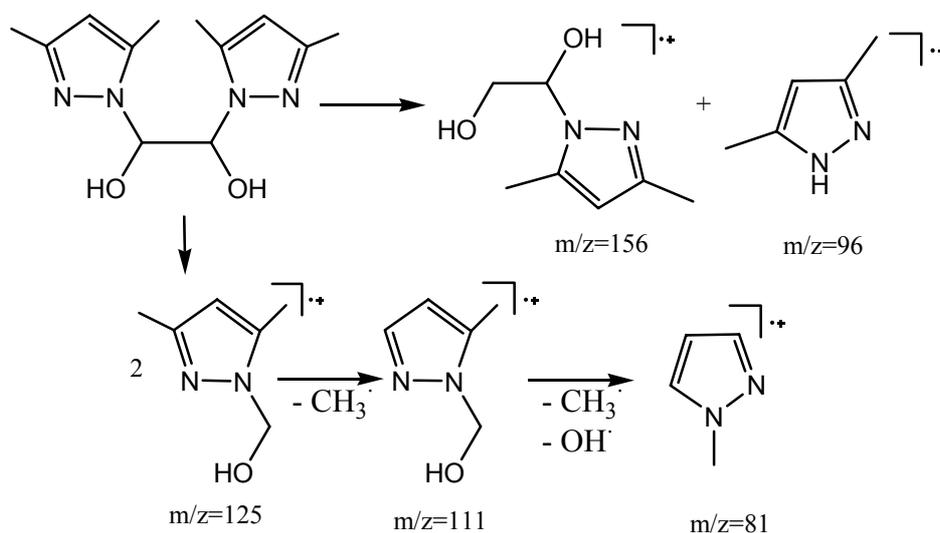


Схема 2

Такие результаты свидетельствуют о неустойчивости данных соединений в растворе, обусловленной, вероятно, соседством двух гидроксильных групп. Подобное поведение затрудняет дальнейшую модификацию полученных диолов путем их участия в реакциях, протекающих в растворе. Однако при взаимодействии 1,2-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2-этандиола с морфолином в кислой среде удалось выделить продукт замещения, структура которого подтверждена данными ЯМР-спектроскопии (Схема 3).

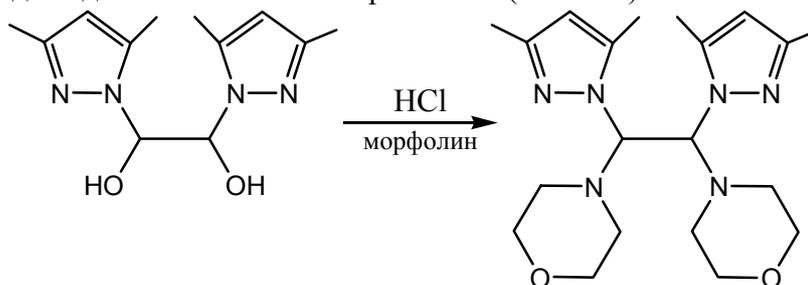


Схема 3

Таким образом, можно предполагать, что при соответствующем подборе реагентов и условий синтеза с участием полученных диолов, несмотря на их низкую устойчивость в растворе, могут приводить к желаемым продуктам.

Литература

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ 1,3-БИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ) ПРОПАНА С ИОНАМИ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II)

Домина Г. А. – студентка, Потапов А. С. – к.х.н., ассистент,
Хлебников А. И. – д.х.н., профессор

Алтайский государственный технический университет (г.Барнаул)

Координационные соединения ионов переходных металлов могут служить моделями металлоферментов, катализаторами и биологически активными веществами.

В данной работе были синтезированы комплексы Ni(II) и Co(II) с азотсодержащим лигандом 1,3-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)пропаном (L). Комплексы состава $[CoL(NO_3)_2]$ и $[NiL(NO_3)_2]$ образуются при взаимодействии солей $Ni(NO_3)_2$ и $Co(NO_3)_2$ с лигандом L в соотношении 1:1 в ацетоне (схема 1). Свойства комплексов Co(II) и Ni(II) приведены в таблице 1.

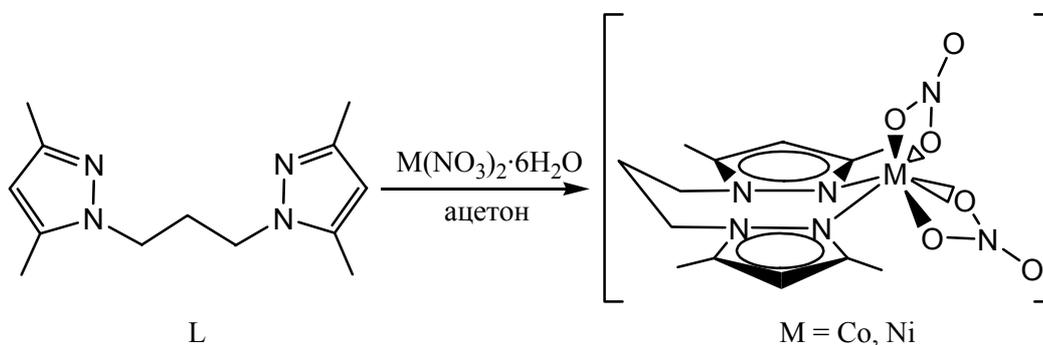


Схема 1

Таблица 1 – Свойства комплексов Co(II) и Ni(II)

Соединение	Выход, %	Цвет	Т. пл., °С	λ , $cm \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
$[NiL(NO_3)_2]$	89	зеленый	300	17,5
$[CoL(NO_3)_2]$	78	фиолетовый	290	10,8

Была измерена молярная проводимость растворов комплексов в ацетоне λ , по ее значению можно судить о том, является вещество электролитом или нет, а следовательно, присутствуют ли ионы во внешней сфере комплекса.

Полученные комплексы имеют низкую молярную проводимость, это говорит о том, что оба нитрат-иона находятся во внутренней сфере.

Синтезированные комплексы были исследованы методами электронной и колебательной спектроскопии. Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах лиганда и комплексов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах лигандов и комплексов в таблетках KBr

Соединение	ν_{Pz}	ν_3	$\Delta\nu_3$	β_{CH}	дыш. Pz	ν_1	ν_4	$\Delta\nu_4$	ν_2
L	1550	–	–	1390	1010	–	–	–	–
$[NiL(NO_3)_2]$	1558	1491, 1273	218	1385	1050	1020	–	–	802
$[CoL(NO_3)_2]$	1554	1499, 1282	216	1385	1050	1005	745, 706	39	808

В спектрах полученных комплексов наблюдается полоса поглощения при 1005-1020 cm^{-1} ν_1 (симметричные валентные колебания) (рисунок 1), это является дополнительным доказательством того, что нитрат ионы связаны во внутренней сфере [1].

Полоса поглощения в спектре лиганда при 1550 cm^{-1} (рисунок 1), соответствующая валентным колебаниям пиразольного кольца ν_{Pz} [2], в спектрах комплексов смещена в высокочастотную область. Таким же образом смещается полоса дышащих колебаний дыш. Pz.

Полосы поглощения в области 1390 см^{-1} (ν_{CH} – плоскостные деформационные колебания связей С-Н [2]) наблюдаются для всех 3-х соединений, но в спектрах комплексов они сдвинуты в область низкочастотных колебаний. Смещение полос поглощения свидетельствует о комплексообразовании.

Большой интервал между двумя полосами, соответствующими асимметричным валентным колебаниям связей N-O в нитрат ионе $\Delta\nu_3 \approx 220\text{ см}^{-1}$ (таблица 2) свидетельствует о бидентатной координации нитрат ионов [1].

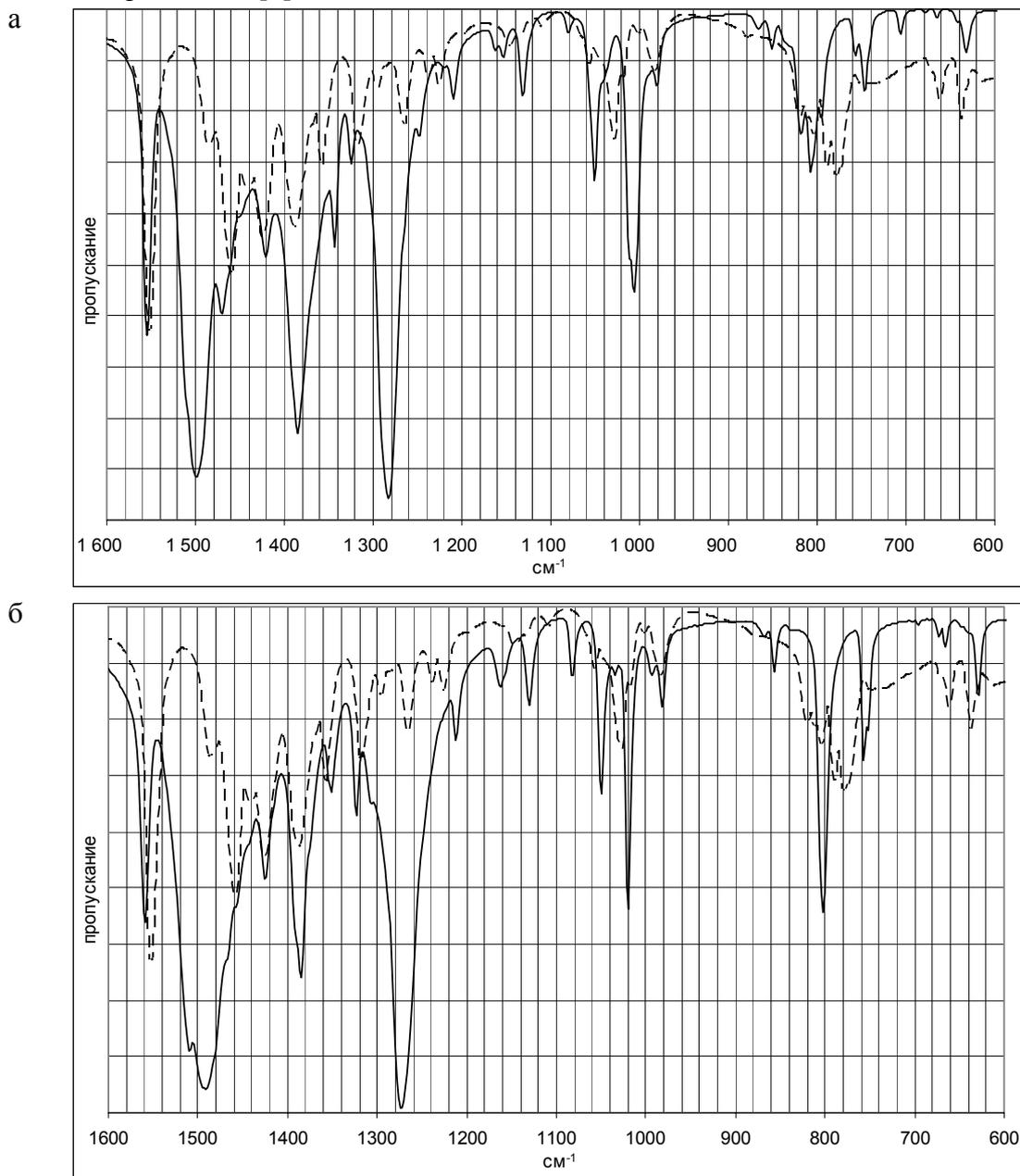


Рисунок 1 – ИК спектры поглощения лиганда и комплексов $[\text{CoL}(\text{NO}_3)_2]$ (а), $[\text{NiL}(\text{NO}_3)_2]$ (б) в области $1600\text{-}600\text{ см}^{-1}$. --- лиганд; ——— комплексы.

Полосы в области $700\text{-}750\text{ см}^{-1}$ были зарегистрированы только для комплекса кобальта, они относятся к плоскостным деформационным колебаниям ν_4 . Расщепление этой полосы составляет $\Delta\nu_4 = 39\text{ см}^{-1}$ (таблица 2), что подтверждает бидентатную координацию NO_3^- . Из литературных данных известно, что в случае монодентатной координации нитрат-ионов расщепления полос составляют $\Delta\nu_3 \approx 100\text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_4 = 5\div 10\text{ см}^{-1}$, а бидентатной – $\Delta\nu_3 \approx 200\text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_4 > 20\text{ см}^{-1}$ [1].

Результаты спектральных исследований в областях $1200\text{-}370\text{ нм}$ – видимая область и $370\text{-}200\text{ нм}$ – УФ область приведены в таблице 3.

В видимой области в спектре комплекса кобальта(II) наблюдается полоса при 515 нм . Положение этой полосы согласуется с предположением об октаэдрической структуре координационной сферы иона кобальта(II) [3]. В электронном спектре комплекса Ni(II)

зарегистрировано три полосы, что подтверждает его октаэдрическую структуру. Согласно литературным данным, октаэдрические комплексы никеля(II) поглощают в трех областях 1400-770 нм, 900-500 нм, 530-370 нм [3].

Таблица 3 – Характеристики полос поглощения в электронных спектрах в этаноле

Соединение	1200-370 нм		370-190 нм	
	λ	ϵ	λ	ϵ
[NiL(NO ₃) ₂]	390	14,5	220	24270
	980	2,7		
	1080	2,7		
Ni(NO ₃) ₂	390	8,8	213	9510
[CoL(NO ₃) ₂]	515	14	216	18270
Co(NO ₃) ₂	515	9,3	214	8820

Литература

1. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
2. Физические методы в химии гетероциклических соединений. Ред. А. Р. Катрички. М.-Л.: Химия, 1966, – 533 с.
4. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических и координационных соединений. Ч. 2. М.: Мир, 1987. – 443 с.

СИНТЕЗ БИС(3,5-ДИМЕТИЛ-4-НИТРОПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНА Потапов А. С. – к.х.н., ассистент, Хлебников А. И. – д.х.н., профессор Алтайский государственный технический университет (г.Барнаул)

Бис(пиразол-1-ил)алканы являются хелатирующими лигандами, образующими комплексы с ионами большинства переходных металлов и многими элементами главных подгрупп [1]. Комплексные соединения бис(пиразол-1-ил)алканов были предложены в качестве катализаторов химических [2] и электрохимических процессов [3], а также биомиметических моделей металлоферментов [4]. Координационные свойства бис(пиразол-1-ил)алканов могут варьироваться в широких пределах путем введения различных заместителей в пиразольные циклы. Следовательно, разработка методов синтеза функциональных производных бис(пиразол-1-ил)алканов с целью направленного изменения свойств их координационных соединений представляет значительный научный и практический интерес.

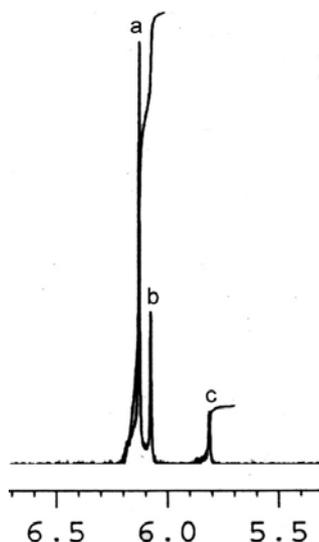
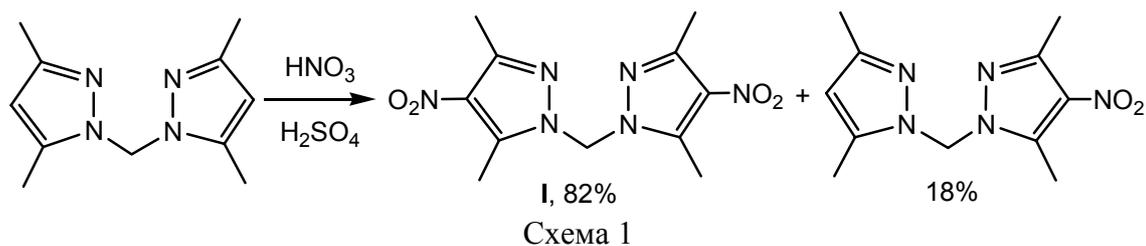


Рисунок 1 – Фрагмент спектра ЯМР ¹H (в CDCl₃) смеси продуктов нитрования бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана. Отнесение сигналов: а – PzCH₂Pz в динитропроизводном; б – PzCH₂Pz в моонитропроизводном; с – H⁴-Pz в моонитропроизводном.

Ранее нами был синтезирован ряд 4,4'-дизамещенных производных бис(пиразол-1-ил)метана, а именно 4,4'-диформил- [5], 4,4'-дииод- и 4,4'-диэтинилпроизводные [6]. В данной работе мы сообщаем о синтезе неизвестного ранее бис(3,5-диметил-4-нитропиразол-1-ил)метана (**I**). Нитро производные пиразолов представляют интерес в связи с их биологической активностью. Так, в работе [7] было показано, что близкий по структуре к синтезированному нами продукту бис(4-нитропиразол-1-ил)метан обладает мутагенной активностью по отношению к бактериям *Salmonella typhimurium* и является перспективным аналогом применяемых в настоящее время нитроимидазолов.

Нитрование бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана осуществляли пятикратным избытком 68%-ной азотной кислоты в 96%-ной серной кислоте по аналогии с методом синтеза бис(4-нитропиразол-1-ил)метана [8]. После проведения реакции нитрования при комнатной температуре в течение

24 часов была получена смесь продуктов, содержащая, по данным ЯМР (рисунок 1), около 18% (масс.) мононитропроизводного и 82% (масс.) динитропроизводного (**I**) (схема 1). Соединение (**I**) было выделено в чистом виде перекристаллизацией смеси продуктов из этанола с выходом 52%.



Литература

- 1 Pettinari C., Pettinari R. // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 249. – pp. 663-691.
- 2 Teuma E., Loy M., Le Berre C., Etienne M., Daran J.-C., Kalck P. // *Organometallics.* – 2003. – Vol. 22. – pp. 5261-5267.
- 3 Потапов А. С., Хлебников А. И., Чернов М. П. // *Ползуновский вестник.* – 2006. – Вып. 2 (Ч. 1). – С. 8-12.
- 4 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.
- 5 Потапов А. С., Хлебников А. И., Огородников В. Д. // *Ж. орган. химии.* – 2006. – Т. 42. – С. 569-573.
- 6 Потапов А. С., Хлебников А. И., Василевский С. Ф. // *Ж. орган. химии.* – 2006. – Т. 42. – С. 1384-1389.
- 7 Alejandro-Duran E., Ruiz-Rubio M., Claramunt R. M. // *Env. Mutagen.* – 1986. – Vol. 8. – pp. 611-619
- 8 Claramunt R. M., Hernandez H., Elguero J., Julia S. // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1983, Is. 1-2, pp. 5-10.