

**СЕКЦИЯ «ХИМИЧЕСКИЕ И ПРИРОДООХРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»
ПОДСЕКЦИЯ «ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

1. Каросева М.Ю., Потапов А. С., Хлебников А.И.
СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 1,2-БИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-1,2-ДИХЛОРЭТАНОВ
2. Вебер К. С., Пономарева Е. А., Горбеев М. М., Шубина Е. Д., Вихарев А. А.,
Чемерис Н. А.
ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТА В ВЫТЯЖКЕ ИЗ
ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ
3. Потапов А. С., Чернова Н. П., Хлебников А. И.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПИРАЗОЛ- И БЕНЗОТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ
ТИОЭФИРОВ

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 1,2-БИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-1,2-ДИХЛОРЭТАНОВ

Каросева М.Ю. – студент 662 группы (АлтГУ), Потапов А.С. – к.х.н., доцент,
Хлебников А.И. – д.х.н., профессор
Алтайский государственный университет (г. Барнаул)
Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова (г. Барнаул)

Хелатообразующие пиразолсодержащие лиганды представляют интерес для получения комплексных соединений, обладающих каталитической и биологической активностью, магнитными и люминесцентными свойствами [1,2].

Алкенилзамещенные азолы встречаются в природных соединениях, так же могут использоваться в качестве красителей, мономеров для получения полимеров и синтетических интермедиатов [3].

Алкены, содержащие два и более пиразольных кольца и потенциально обладающие перечисленными выше свойствами, в литературе не описаны. Поэтому разработка способов их получения представляет большой научный интерес.

Пиразолсодержащие алкены можно получить, например, из 1,2-дигалогенпроизводных этана. В связи с этим целью данной работы является разработка способов получения 1,2-бис(пиразол-1-ил)-1,2-дихлорэтанов и исследование их реакционной способности в реакциях элиминирования.

1,2-Дихлорэтан достаточно легко синтезировать взаимодействием 1,2-диолов с тионилхлоридом. Диолы легко образуются при взаимодействии пиразолов с глиоксалем в присутствии соляной кислоты в диоксане [4].

Нами было установлено, что данную реакцию можно проводить в этаноле без катализатора (Схема 1). Этим способом были получены известные диолы (I,III), а также неизвестные ранее (II,IV).

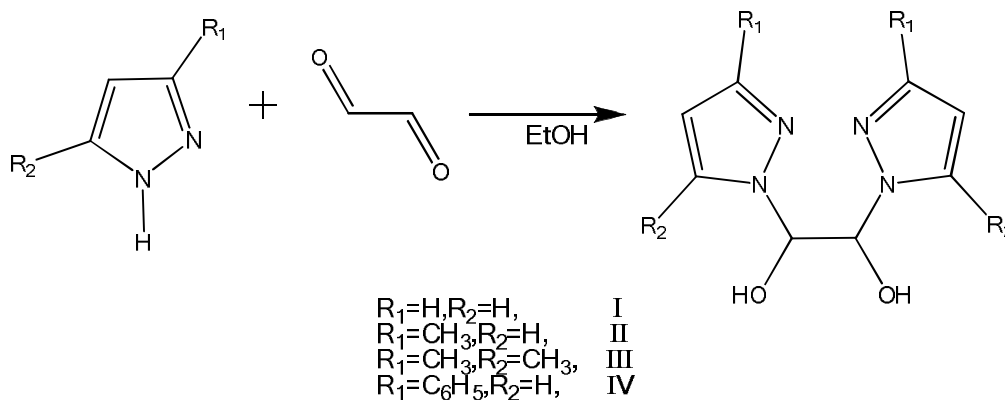


Схема 1

Полученные соединения I-IV являются устойчивыми. Выход их достаточно высокий от 84% до 98%. Узкий интервал температур плавления свидетельствует о высокой степени чистоты данных продуктов. Из всех ЯМР-спектров диолов видно, что в растворе они находятся в равновесии с исходными веществами. Данные ИК-спектроскопического анализа подтверждают структуру полученных соединений. В спектрах присутствуют широкие полосы в области $3200-3100\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям ОН-групп. Смещение этих полос поглощения в область низких частот объясняется образованием водородных связей. Также имеются интенсивные полосы около 1100 см^{-1} отвечающие валентным колебаниям связи С-О. Характеристические полосы пиразольного кольца наблюдаются в областях $1550-1510\text{ см}^{-1}, 1400-1365\text{ см}^{-1}, 1060-1030\text{ см}^{-1}$.

В случае 3(5)-метилпиразола и 3(5)-фенилпиразола присоединение пиразольного цикла по карбонильной группе происходит преимущественно с участием атомов азота в

положении 1 пиразольного кольца, что согласуется с литературными данными по взаимодействию пиразолов с формалином [5, 6].

Было исследовано влияние наличия растворителя на протекание реакции замещения с тионилхлоридом, приводящей к образованию 1,2-дихлорпроизводных. В ходе реакции, которая проводилась без растворителя и в бензоле при температуре кипения растворителя, были получены дихлорпроизводные (Схема 2).

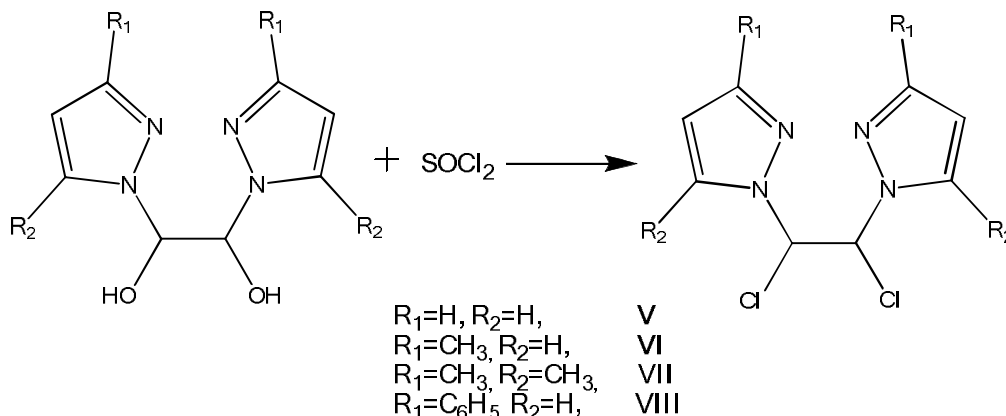


Схема 2

Данные этих соединений и условия их получения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия проведения реакции.

№	Заместитель		Растворитель	Выход, %	Т _{плав.} , °С	Т _{плавл} после перекр. °С	Соотношение диастереомеров
	R ₁	R ₂					
1	H	H	-	98	174-191	174-186	60:40
2	H	H	Бензол	69	175-183	179-187	60:40
3	CH ₃	H	-	45	-	164 ¹	78:22
4	CH ₃	H	Бензол	55	172-176	190-191	100
5	CH ₃	CH ₃	-	91	-	196-200	100
6	CH ₃	CH ₃	Бензол	46	198-208	215-216	100
7	C ₆ H ₅	H	-	92	207-208	217-218	77:23
8	C ₆ H ₅	H	Бензол	25	209-210	-	100

Из таблицы 1 видно, что наличие растворителя значительно влияет на выход и чистоту продуктов реакции замещения. В бензоле выход уменьшается, но степень чистоты полученных продуктов намного выше. Следует отметить, что продукты VI, VII, VIII представляют собой один диастереомер, на что указывает узкая температура плавления и спектр ЯМР (строки № 4, 5, 6, 8 в таблице 1). Остальные продукты являются смесью диастереомеров. Их соотношение также было установлено из спектров ЯМР. Соотношение диастереомеров вычисляли как отношение интегральных интенсивностей сигналов протонов в положении 4 пиразольного кольца.

Для получения пиразолсодержащих алкенов была проведена реакция элиминирования под действием гидроксида калия в этаноле (Схема 3).

В случае R₁=CH₃, R₂=CH₃ и R₁=C₆H₅, R₂=H данная реакция не протекала, о чем свидетельствуют данные спектров ЯМР. По-видимому, это связано с низкой растворимостью дихлорпроизводных VII и VIII в этаноле.

¹ Плавится с разложением

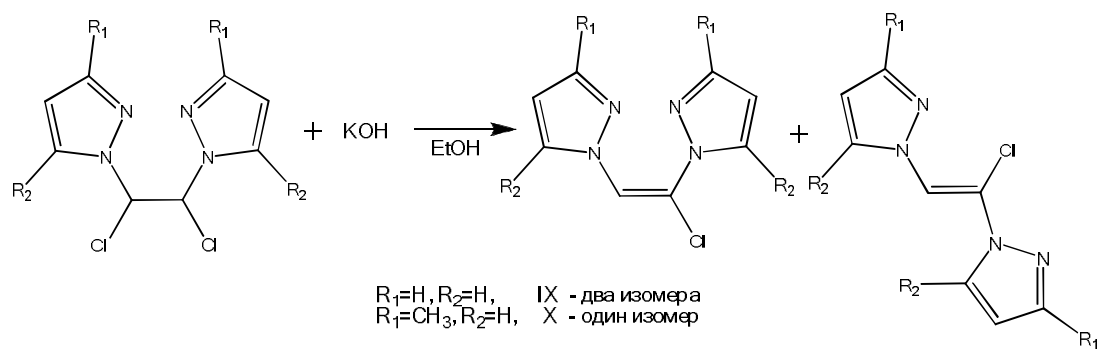


Схема 3

Таким образом в данной работе были получены известные ранее и новые пиразолсодержащие диолы, исследовано влияние растворителя на протекание их реакции с тионилхлоридом с образованием 1,2-дихлорпроизводных. По реакции элиминирования из дихлорпроизводных были получены неизвестные ранее пиразолсодержащие алкены, представляющие интерес в качестве лигандов для синтеза комплексных соединений и получения других пиразолсодержащих соединений.

Список литературы

1. Pettinari C., Pettinari R. // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 249. – pp. 663-691.
2. Potapov A.S., Nudnova E.A., Domina G.A., Kirpotina L.N., Quinn M.T., Khlebnikov A.I., Schepetkin I.A. // *Dalton Transactions* – 2009. – pp. 4488-4498.
3. Rossi R., Bellina F., Lessi M. // *Synthesis* – 2010. – pp. 4131-4153.
4. Нуднова Е.А. Синтез и некоторые свойства битопных органических лигандов на основе пиразола. Автореферат диссертации... канд. хим. наук. – Томск, 2010. – 20 с.
5. Huttel R., Jochum P. // *Chem. Ber.* – 1952. – Vol. 85. – pp. 820-823.
6. Sumitomo Chemical Company, EP1710234; 2006.

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТА В ВЫТЯЖКЕ ИЗ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Вебер К. С.- студент, Пономарева Е. А.- студент, Торбеев М. М. – студент,
Шубина Е. Д. – студент.

Вихарев А. А. – к. т. н., доцент, Чемерис Н. А. – к. х. н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г.Барнаул)

Нитраты – соли азотной кислоты, находят широкое применение в самых различных областях, например, в сельском хозяйстве их применяют как высокоэффективные минеральные удобрения, внесение которых в почву без учета ее состояния сопровождается избыточным накоплением нитратов в растительных тканях злаковых, в овощах и фруктах.[8] Кроме того, в пищевой промышленности иногда отмечается замена нитритов, разрешенных в качестве пищевой добавки, на нитраты.

Известно, что нитраты имеют повышенную токсичность для человека и животных. Они под действием фермента нитратредуктазы вступают во взаимодействие с гемоглобином крови, что приводит к окислению в нём двухвалентного железа в трёхвалентное. В итоге образуется метгемоглобин, который не переносит кислород. Таким образом, происходит нарушение тканей организма и нормального дыхания клеток. В результате в организме накапливается холестерин, молочная кислота, значительно снижается количество белка. Наибольшую опасность представляют нитраты для грудных детей, так как восстановление метгемоглобина в гемоглобин протекает крайне медленно, а ферментная основа отличается своим несовершенством. Также нитраты способствуют развитию вредной микрофлоры кишечника, что приводит к попаданию в организм человека токсинов и ядовитых веществ.[9]

У человека, отравившегося нитратами, наблюдаются боли в животе, усиленное сердцебиение, одышка, желтизна белков глаз, увеличение печени, возможна потеря сознания и кома. Первые признаки отравления проявляются уже через 1-6 часов, после поступления нитратов в организм.[7] Чтобы обезопасить организм людей от отравления, надо знать, какое их количество содержится в пищевых продуктах. Для этого существует множество методов.[1]

В нашей лаборатории аналитической химии для определения концентрации нитратов в овощах впервые был использован ионометрический метод, имеющий существенное преимущество перед другими физико-химическими методами анализа. Метод прост в исполнении и экспрессен.

Перед нами была поставлена задача, выяснить, не превышено ли содержания нитратов в овощах, приобретенных в магазине. Для этого мы приобрели, на наш взгляд, самые покупаемые овощи: морковь (ранняя), капуста (поздняя) и редька. Из этих продуктов были взяты пробы по ГОСТ 29270-95.[4] Для анализа с помощью ионоселективного электрода был использован прибор МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ (рисунок 1)[7]



Рисунок 1 – Мультитест ИПЛ

При помощи градуировочных растворов точной концентрации, была проведена настройка прибора по инструкции, прилагаемой к прибору. В качестве градуировочных растворов был использованы растворы KNO_3 с концентрацией 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} моль/л. После настройки прибора мы перешли к анализам исследуемых проб овощей.[6]

Результаты исследуемых проб на содержание нитратов (pNO_3^-):

- 1) Морковь (ранняя) – 3,34
- 2) Капуста (поздняя) – 3,38
- 3) Редька – 3,18

По графику зависимости pNO_3^- от концентрации[5] (рисунок 2) нами было определено содержания нитратов (мг/л) в пробах исследованных овощей.

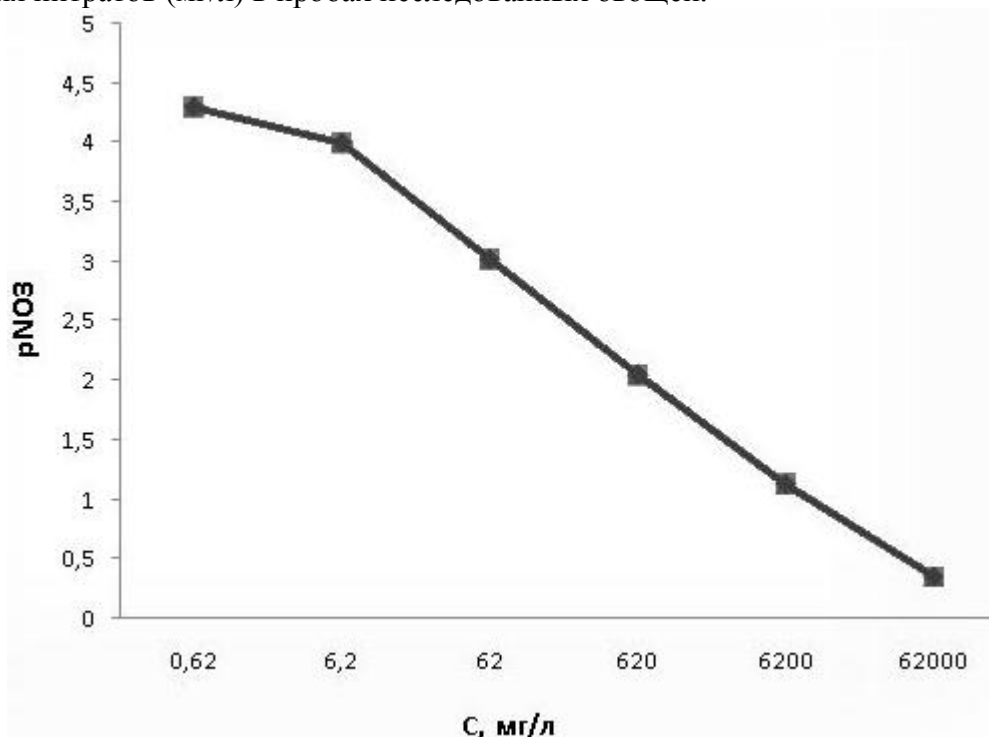


Рисунок 2 - Зависимость рNO₃ от содержания растворов

- 1) Морковь (ранняя) – 193 мг/кг
- 2) Капуста (поздняя) – 58,9 мг/кг
- 3) Редька – 254 мг/кг

Полученные экспериментальные результаты мы сравнили с таблицей 1, утвержденных предельно допустимых концентраций нитратов в овощах (ПДК)

Таблица 1 - Предельно допустимые концентрации нитратов в овощах

Баклажан	300 мг/кг	Картофель	250 мг/кг	Морковь (поздняя)	250 мг/кг	Редис	1500 мг/кг
Зелень	2000 мг/кг	Лук (репч)	80 мг/кг	Огурец	300 мг/кг	Редька	<u>1000 мг/кг</u>
Капуста (поздняя)	<u>500 мг/кг</u>	Лук (зел)	600 мг/кг	Перец	200 мг/кг	Салат	2000 мг/кг
Капуста (ранняя)	900 мг/кг	Морковь (ранняя)	<u>400 мг/кг</u>	Помидор	250 мг/кг	Свекла	1400 мг/кг

Из таблицы видно, что количественное содержание нитратов в исследованных овощах не превышает допустимые нормы, а значит употребление этих продуктов в пищу не опасно для нашего здоровья.

Список литературы

1. Цитович И. К., Курс аналитической химии // Высшая школа. М., -2006. -с. 409-412.
2. Русин Г. Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии. М., -2003. -с. 217.
3. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды //Химия. Л., -2002.
4. Государственные Стандарты Союза ССР, Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения нитратов., М., - 1985. –с. 158-164.
5. Паспорт к прибору. Электрод Ионоселективный. Элис-121NO₃
6. Руководство к приборам серии Мультитест. Новосибирск.,-2010.
7. <http://multitest.semico.ru/ise.htm>
8. <http://www.2mm.ru/pitanie/871>
9. <http://him.1september.ru/articlef.php?ID=200103501>

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПИРАЗОЛ- И БЕНЗОТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ТИОЭФИРОВ

Потапов А.С. – к.х.н., доцент, Чернова Н.П. – аспирант, Хлебников А.И. – д.х.н., профессор Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Комплексы меди, используемые в качестве моделей активного центра медьсодержащих ферментов типа I должны содержать в координационной сфере донорные атомы азота и серы [1]. Одним из типов лигандов для этих моделей являются азолсодержащие тиоэфиры с атомами азота в имидазольных, бензимидазольных и пиразольных остатках [2]. Продукты окисления тиоэфиров – сульфоксиды и сульфоны встречаются среди природных соединений, находят применение в органическом синтезе, часто обладают высокой биологической активностью [3, 4].

Сульфоксиды и сульфоны получают окислением тиоэфиров различными реагентами, наиболее предпочтительным среди них с точки зрения доступности и безотходности является пероксид водорода [5]. Азолсодержащие соединения находят широкое применение в качестве хелатообразующих лигандов, обладающих широким набором потенциально полезных свойств [6], однако азолсодержащие сульфоксиды и сульфоны в литературе не описаны.

Недавно нами было осуществлено окисление пиразолсодержащего тиоэфира 1,5-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-3-тиапентана пероксидом водорода в уксусной кислоте и было показано, что в мягких условиях (при комнатной температуре) селективно образуется сульфоксид, а с избытком пероксида водорода и повышенной температуре окисление протекает полностью до сульфона [7].

В данной работе нами было исследовано окисление бензотриазолсодержащего тиоэфира (сульфида) – 1,3-бис(бензотриазол-1-ил)-2-тиапропана **I**, схема 1. Сульфид **I** получали взаимодействием 1-хлорметилбензотриазола с сульфидом натрия в щелочной среде. Окисление тиоэфира **I** протекает более сложно по сравнению с пиразолсодержащим соединением. Так, при действии одного эквивалента пероксида водорода на тиоэфир **I** в уксусной кислоте или диметилформамиде при комнатной температуре было выделено только исходное соединение даже при проведении реакции в течение 96 часов. Увеличение количества пероксида водорода до 1.5 моль на 1 моль тиоэфира приводит к образованию сульфоксида **II**, однако полной конверсии исходного соединения не достигается (таблица 1).

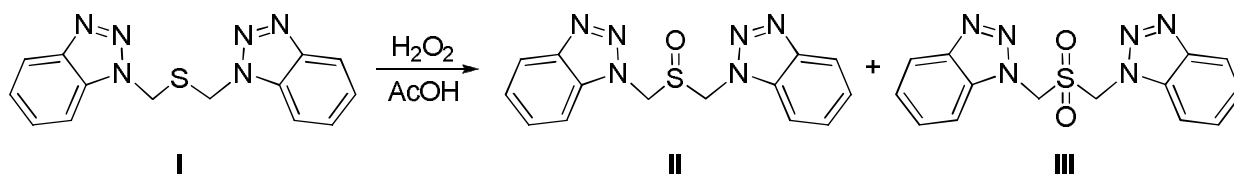


Схема 1

При повышении температуры до 60°C скорость окисления значительно увеличивается, и близкая степень конверсии тиоэфира достигается за 6 часов. Выделение продукта реакции упрощается в связи с различной растворимостью исходного сульфида **I** и сульфоксида **II** в уксусной кислоте. В ходе реакции исходное соединение растворяется в реакционной смеси, а затем начинается кристаллизация продукта реакции. Выпавший из реакционной смеси осадок содержит 89% (мол.) сульфоксида **II** (и около 1% сульфона **III**), а раствор – только 30%, в таблице 1 приведен усредненный состав продуктов реакции. Кристаллизация выпавшего из реакционной смеси осадка позволяет выделить чистый сульфоксид.

Как видно из таблицы 1, даже при использовании одного моля H₂O₂ на моль тиоэфира при 60°C среди продуктов реакции появляется сульфон, то есть реакции окисления сульфида и сульфоксида протекают параллельно.

Окисление сульфоксида до сульфона еще более затруднено по сравнению с окислением тиоэфира. Так, даже при 95°C и двухкратном избытке пероксида водорода за 48 часов полное окисление протекает только на 56%. Повышение температуры до точки кипения уксусной кислоты приводит к полной конверсии за 24 часа (таблица 1).

Таблица 1 – Условия и состав продуктов окисления 1,3-бис(бензотриазол-1-ил)-2-тиапропана.

t, °C	τ, ч.	n(H ₂ O ₂), моль	Состав смеси продуктов реакции, % мол.		
			I	II	III
20	84	1,5	37	63	следы
60	6	1	41	58	< 1
95	48	4	–	44	56
118	24	4	–	–	100%

Структура полученных продуктов была подтверждена ИК и ЯМР спектрами. В таблице 2 приведены химические сдвиги в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C соединений **I-III**. Наличие прохирального атома серы в сульфоксиде **II** приводит к диастереотопности протонов метиленовой группы в этом соединении. В спектре ЯМР ¹H эти протоны проявляются в виде АВ-системы сигналов. Расчет химических сдвигов и константы спин-спинового взаимодействия этих протонов проводили согласно общепринятым уравнениям [8].

Таблица 2 – Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **I-III** (в ДМСО- d_6).

Соединение	Химический сдвиг δ , м.д. (J, Гц)						
	Спектр ЯМР ^1H					CH_2	
	H^4	H^5	H^6	H^7			
I	7.94 д. (7.5)	7.44 т. (6.9)	7.56 т. (7.2)	8.06 д. (7.5)		6.04	
II	7.93 д. (8.1)	7.47 т. (7.5)	7.63 т. (7.5)	8.12 д. (8.1)		6.41, 6.42 (J_{AB} 13.7)	
III	7.98 д. (8.1)	7.49 т. (7.5)	7.66 т. (7.2)	8.15 д. (8.4)		6.75	
Соединение	Спектр ЯМР ^{13}C						
	C^4	C^5	C^6	C^7	C^8	C^9	CH_2
I	119.2	124.3	127.5	110.9	131.8	145.2	47.5
II	119.3	124.6	128.1	111.1	133.9	145.1	62.8
III	119.4	124.8	128.5	111.2	133.6	145.0	63.2

Для выявления причин различия реакционной способности пиразол- и бензотриазолсодержащих тиоэфиров в реакции окисления были выполнены квантово-химические расчеты для молекул самих тиоэфиров и полученных из них сульфоксидов. Расчет выполнялся для изолированных молекул в газовой фазе с оптимизацией геометрии в рамках теории функционала плотности (функционал BP86, основной и вспомогательный базисные наборы TZVPP и TZV/J [9]) с использованием пакета ORCA 2.8.

Согласно теореме Купманса, энергия ионизации молекулы с образованием положительного иона равна энергии высшей заселенной молекулярной орбитали (ВЗМО), взятой с противоположным знаком. Диаграмма, отображающая относительные энергии ВЗМО и изоповерхности электронной плотности этих орбиталей приведены на рисунке 1.

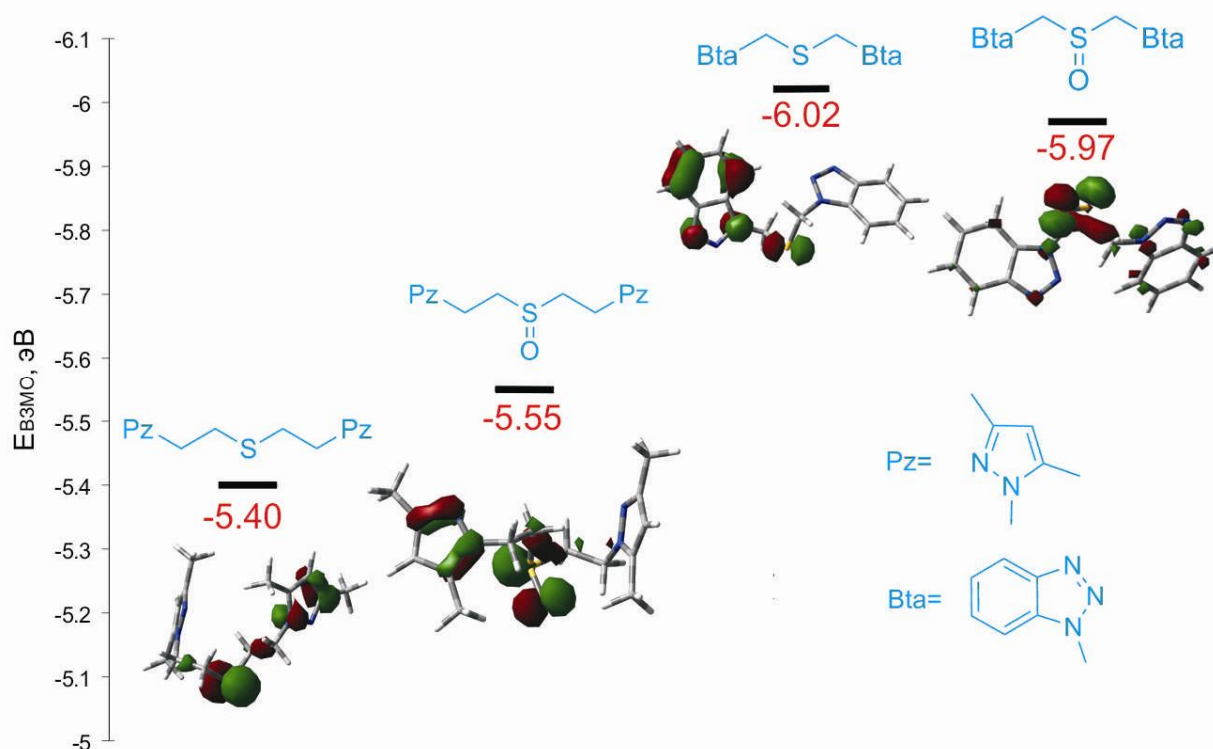


Рисунок 1 – Энергии и изоповерхности электронной плотности ВЗМО азолсодержащих тиоэфиров и сульфоксидов.

Как видно из рисунка, энергия ВЗМО тиоэфира **I** ниже энергии этой орбитали в пиразолсодержащем соединении, кроме того, в последнем соединении большая часть электронной плотности этой орбитали сосредоточена на атоме серы, тогда как в тиоэфире **I** ВЗМО в заметной мере локализована на бензотриазольном цикле. Эти особенности ВЗМО

объясняют более высокую реакционную способность пиразолсодержащего тиоэфира по сравнению с бензотриазолсодержащим.

Более низкая селективность окисления тиоэфира **I** по сравнению с пиразолсодержащим аналогом объясняется, по-видимому, тем, что энергия ВЗМО сульфоксида **II** выше, чем исходного сульфида **I**, т.е. сульфоксид должен окисляться легче, чем сульфид, что и проявляется экспериментально в одновременном образовании сульфоксида и сульфона даже в условиях недостатка окислителя. Энергия ВЗМО пиразолсодержащего сульфоксида выше, чем исходного сульфида, поэтому его потенциал окисления выше и реакция с одним эквивалентом пероксида водорода проходит селективно до сульфоксида, а с двумя – до сульфона.

Таким образом, в данной работе нами было исследовано окисление 1,3-бис(бензотриазол-1-ил)-2-тиапропана пероксидом водорода и установлено, что окисление сульфида и сульфоксида могут протекать параллельно, что снижает селективность реакции. Были выбраны условия окисления, позволяющие выделять в чистом виде сульфоксид либо сульфон.

Список литературы

1. Crichton R.R. Biological Inorganic Chemistry. An Introduction. Amsterdam, Elsevier., 2008. – pp. 241-243.
2. Bouwman E., Driessen W.L., Reedijk J. // *Coord. Chem. Rev.* – 1990. – Vol. 104. – pp. 143-172.
3. Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф. // *Успехи химии.* – 2009. – Т. 78. – С. 494-502.
4. The Chemistry of Sulfoxes and Sulfoxides. (Eds S. Patai, Z. Rappoport, C.J.M. Stirling). Wiley, London, 1988. – 1210 p.
5. Kaczorowska K., Kolarska Z., Mitkab K., Kowalski P. // *Tetrahedron.* – 2005. – Vol. 61. – pp. 8315-8327.
6. Pettinari C., Pettinari R. // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 249. – 663-691.
7. Чернова Н.П., Потапов А.С., Хлебников А.И. // *Ползуновский вестник.* – 2010. – № 3. – С. 8-10.
8. Jacobsen N.E. NMR spectroscopy explained. Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology. John Wiley & Sons, Hoboken, 2007. – pp. 63-71.
9. Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R. // *J. Chem. Phys.* – 1992. – Vol. 97. – pp. 2571-2577.