

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ДИОЛОВ С ТИОНИЛХЛОРИДОМ

Н.П. Каросёва, А.С. Потапов, А.И. Хлебников

Исследована реакция взаимодействия пиразолсодержащих 1,2-диолов с тионилхлоридом с образованием 1,2-дихлорпроизводных, показано, что наличие растворителя влияет на стереоселективность реакции. 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.

Ключевые слова: пиразол, тионилхлорид, элиминирование, диастереомерный состав, диолы

ВВЕДЕНИЕ

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

Из литературы известен способ получения бис(пиразол)содержащих диолов реакцией азолов с глиоксалем, который позволяет в диоксане в присутствии соляной кислоты получить диолы [2].

В данной работе мы исследовали реакцию глиоксала с более широким рядом пиразолов и получены неизвестные ранее диолы. Было установлено, что реакцию можно проводить в этаноле без катализатора при комнатной температуре. Полученные диолы были использованы для синтеза соответствующих дигалогенпроизводных и далее для синтеза пиразолсодержащих алкенов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пиразолсодержащие 1,2-дихлорэтаны **2а-г** достаточно легко образовывались при взаимодействии 1,2-диолов **1а-г** с тионилхлоридом (Схема 1). Реакция проводилась без растворителя и в бензоле при его температуре кипения. Продукты кристаллизуются при охлаждении реакционной смеси до комнатной температуры и легко могут быть отделены фильтрованием. Условия проведения реакции замещения приведены в таблице 1.

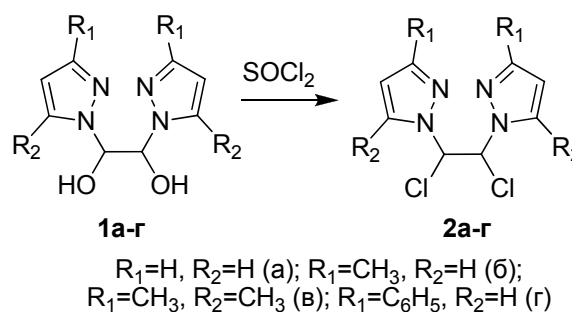


Схема 1

Таблица 1

Условия проведения реакции получения дихлорпроизводных

Со-ед.	R ₁	R ₂	Раств.	Вы хо д, %	т.пл., °С	соотношение диа-стерео-меров
2а	H	H	—	98	174-186	58:42
	H	H	C ₆ H ₆	69	179-187	60:40
2б	CH ₃	H	—	45	190-191	100
	CH ₃	H	C ₆ H ₆	55		100
2в	CH ₃	CH ₃	—	91	215-216	100
	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₆	46		100
2г	C ₆ H ₅	H	—	92	217-218	100
	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₆	25		100

Из таблицы 1 видно, что наличие растворителя несколько влияет на выход. В бензоле выход уменьшается, но степень чистоты полученных продуктов намного выше. Также было отмечено, что с увеличением объема заместителей выход уменьшается, что, вероятно, объясняется пространственными затруднениями.

В дихлорпроизводных **2а-г** присутствуют два ассиметрических атома углерода, следовательно, возможно существование четырех оптических изомеров. Поскольку молекулы

2а-г симметричны, два из четырех стереоизомеров совпадают и представляют собой мезо-форму. Два других изомера являются оптическими антиподами и их смесь образует рацемическую форму. Соединение **2а** являются смесью диастереомеров. Следует отметить, что перекристаллизованные продукты **2б-г** представляют собой один диастереомер, на что указывает узкая температура плавления и спектры ЯМР. Соотношение диастереомеров установлено из спектров ЯМР, его вычисляли как отношение интегральных интенсивностей сигналов протонов в положении 4 пиразольного кольца в области 6.1-6.4 м.д.

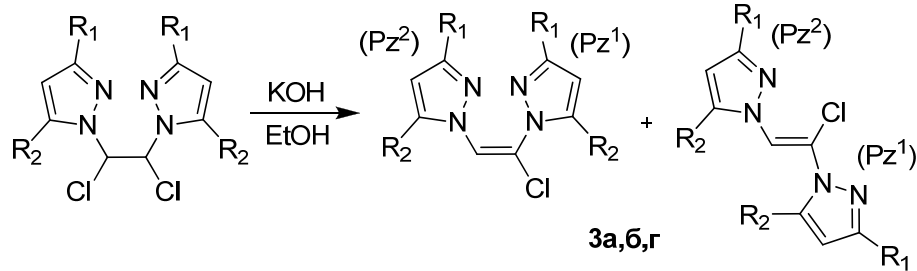
Данные ИК и ЯМР спектроскопии подтверждают структуру полученных соединений **2а-г**. В ИК-спектрах дихлорпроизводных отсутствуют широкие полосы в области 3000 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям OH-групп и наблюдаются характерные полосы поглощения в области $810-750\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям связи C-Cl, что доказывает факт протекания реакции замещения OH групп.

В ИК спектрах синтезированных хлорпроизводных зарегистрированы полосы основных характеристических колебаний гетероцикла. Две интенсивных полосы поглощения около $1560-1500\text{ см}^{-1}$ и $1470-1420\text{ см}^{-1}$

соответствуют валентным колебаниям пиразольного кольца. Полосы дышащих колебаний пиразольного кольца находятся в области $1090-1030\text{ см}^{-1}$ [3].

Для получения пиразолсодержащих алкенов была проведена реакция элиминирования под действием гидроксида калия в этаноле (схема 2, приведены также обозначения пиразольных колец для отнесения сигналов ЯМР). В результате данной реакции получены неизвестные ранее ди(пиразол-1-ил)хлоралкены. Образование предполагаемых продуктов реакции доказывают ЯМР-спектры, химические сдвиги приведены в таблице 2. Соединение **2в** вступало в реакцию с трудом, только при длительном кипячении, при это образовывалась сложная смесь продуктов, которые пока не идентифицированы.

Из таблицы 2 видно, что у E- изомера соединений **3а,б,г** химический сдвиг атома водорода в положении 5 одного пиразольного кольца расположен в сильном поле. Это объясняется тем, что он попадает в область экранирования другого пиразольного кольца. Отнесение сигналов в ЯМР спектрах произведено с помощью расчетов констант магнитного экранирования в рамках теории функционала плотности.



$R_1=H, R_2=H$ (а) - два изомера;
 $R_1=CH_3, R_2=H$ (б); $R_1=C_6H_5, R_2=H$ (г) - один изомер

Схема 2

Таблица 2

Химические сдвиги протонов соединений

Соединение			Химический сдвиг δ , м.д.					
			H(3)	H(4)	H(5)	3-CH ₃	H(C=C)	Ph
3а	E-изомер	Pz ¹	8,02	6,35	7,84	-	7,63	-
		Pz ²	7,92	6,53	6,73	-		-
	Z-изомер	Pz ¹	7,79	6,53	8,23	-	8,10	-
		Pz ²	7,79	6,53	8,31	-		-
3б	E-изомер	Pz ¹	-	6,31	7,42	2,31	7,51	-
		Pz ²	-	5,98	6,81	2,15		-
3г	E-изомер	Pz ¹	-	6,88	8,11	-	7,99	7,89 7,66 7,45
		Pz ²	-	7,06	7,30	-		7,38 7,30

Данные ИК-спектроскопического анализа подтверждают структуру полученных соединений. В спектрах наблюдаются характерные полосы поглощения в области 760-750 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связи C–Cl. Уменьшение интенсивности этих полос по сравнению с соответствующими полосами в спектрах исходных соединений, а также появление полосы поглощения C=C связи в области 1679-1682 см^{-1} свидетельствуют о протекании реакции элиминирования с образованием двойной связи. Полное отсутствие в спектре полос поглощения в области 2100-2200 см^{-1} исключает предполагаемую возможность образования пиразолсодержащих алкинов в данной реакции.

Известно, что диастереомеры в реакциях отщепления ведут себя по-разному. Так, у мезо-формы дегидрогалогенирование идет медленнее, чем аналогичная реакция рацемической формы. При этом из мезо-формы образуется E-алкен, а из рацемической формы – Z-алкен. Соединения **3б** и **3г** являются E-алкенами, поэтому полученные в виде одного диастереомера дихлорпроизводные **2б** и **2г** являются мезо-формой. Малая реакционная способность соединения **2в** в реакции элиминирования свидетельствует в пользу его отнесения к мезо-форме.

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.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль реакций и чистоты соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufon, хроматограммы проявляли в парах иода. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AV-300, ИК-спектры – на спектрофотометре Nicolet 5700 в таблетках KBr.

1,2-Бис(пиразол-1-ил)-1,2-этандиол (1а). К раствору 2 г (29,00 ммоль) пиразола в 6 мл этанола добавляли 0,852 г 40%-ного раствора этандиоля (14,70 ммоль). Раствор оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали этанолом, высушивали на воздухе. Выход 88%, бесцветные кристал-

лы, т. пл. 171-173°C. ИК спектр, см^{-1} : 1510, 1440 (Pz), 3205 (O–H), 1100 (C–O).

1,2-Бис(3-метилпиразол-1-ил)-1,2-этандиол (1б) получен аналогично соединению **1а**. Бесцветные кристаллы, т. пл. 165-167°C. ИК спектр, см^{-1} : 1524, 1447 (Pz), 3088 (O–H), 1123 (C–O).

1,2-Бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2-этандиол (1в) получен аналогично соединению **1а**. Бесцветные кристаллы, т. пл. 149-151°C. ИК спектр, см^{-1} : 1553 1462 (Pz), 3111 (O–H), 1107 (C–O).

1,2-Бис(3-фенилпиразол-1-ил)-1,2-этандиол (1г) получен аналогично соединению **1а**. Бесцветные кристаллы, т. пл. 170-173°C. ИК спектр, см^{-1} : 1503, 1460 (Pz), 3135 (O–H), 1107 (C–O).

1,2-Бис(пиразол-1-ил)-1,2-дихлорэтан (2а). Метод А. К 0,97 г (5,0 ммоль) соединения **1а** добавляли 1,190 г (10,0 ммоль) тионилхлорида. Смесь оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Образовавшееся соединение высушивали под вакуумом, добавляя по каплям этанол для полного удаления тионилхлорида. Желтоватые кристаллы, т. пл. 174-191°C. Продукт перекристаллизовывали из этанола и отделяли фильтрованием. Бесцветные кристаллы, т. пл. 174-186°C (EtOH).

Метод Б. К раствору 0,5 г (2,57 ммоль) соединения **1а** в 5 мл бензола добавляли избыток 1,224 г (10,28 ммоль) тионилхлорида. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 10 мин. до полного растворения диола, охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодным бензолом, высушивали в эксикаторе над NaOH. Фильтрат многократно промывали водой с помощью делительной воронки, высушивали над безводным хлоридом кальция, упаривали в вакууме. Бесцветные иглы, т. пл. 175-183°C (EtOH).

ИК спектр, см^{-1} : 1523, 1443 (Pz), 754 (C–Cl), 2995 (C–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.52 (3- H_1), 7.49 (3- H_2), 6.42 (4- H_1), 6.16 (4- H_2), 8.28 (5- H_1), 7.91 (5- H_2), 7.78 (CH_1), 7.52 (CH_2).

1,2-Бис(3-метилпиразол-1-ил)-1,2-дихлорэтан (2б) получен аналогично соединению **2а**. Бесцветные кристаллы, т.пл. 190-191°C (EtOH). ИК спектр, см^{-1} : 1538, 1424 (Pz), 764 (C–Cl), 2988 (C–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 8.13 (5- H), 6.19 (4- H), 2.24 (3- CH_3), 7.37 (CH).

1,2-Бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2-дихлорэтан (2в) получен аналогично соединению **2а**. Бесцветные кристаллы, т. пл. 215 - 216°C (EtOH). ИК спектр, см^{-1} : 1567, 1472 (Pz), 810 (C–Cl), 2929 (C–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6.02 (4- H), 2.18 (3- CH_3), 2.37 (5- CH_3), 6.88 (CH).

1,2-Бис(3-фенилпиразол-1-ил)-1,2-дихлорэтан (2г) получен аналогично соединению **2а**. Бесцветные кристаллы, т. пл. 217 – 218°C (EtOH). ИК спектр, см⁻¹: 1503, 1460 (Pz), 756 (C-Cl), 3015 (C-H), 1530, 1455 (C=C_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 8.40 (5-H), 6.95 (4-H), 7.60 (CH), 7.45, 7.40, 7.92 (Ph).

1,2-Бис(пиразол-1-ил)-1-хлорэтен (смеси E и Z-изомеров) (3а). К раствору 0,239 г (1,04 ммоль) 1,2-бис(пиразол-1-ил)-1,2-дихлорэтана (**2а**) в 0,8 мл. этанола добавляли 0,116 г (2,08 ммоль) гидроксида калия. При добавлении гидроксида калия смесь приобрела желтоватый оттенок. Смесь отстаивали до образования осадка (хлорида калия). Затем исследуемый раствор фильтрованием отделили от осадка. Раствор разбавили водой, происходило помутнение и отчётливо стало заметно образование масляного вещества. Многократно промывали водой с помощью делительной воронки с целью удаления остатков хлорида калия. Оставили еще на 24 ч, засыпав хлоридом кальция для удаления остатков воды. Затем перегнали под вакуумом. Масса 0,108 г. Выход 54 %, маслянистая жидкость. ИК спектр, см⁻¹: 1520,

1440 (Pz), 1682 (C=C), 751 (C-Cl). Данные спектра ЯМР ¹H приведены в таблице 2.

E-1,2-бис(3-метилпиразол-1-ил)-1-хлорэтен (3б) получен аналогично соединению **3а**. Маслянистая жидкость. ИК спектр, см⁻¹: 1538, 1454 (Pz), 759 (C-Cl), 3100 (C-H), 1679 (C=C). Данные спектра ЯМР ¹H приведены в таблице 2.

E-1,2-бис(3-фенилпиразол-1-ил)-2-хлорэтен (3г) получен аналогично соединению **3а**. Бесцветные кристаллы, т.пл. 146-148°C. ИК спектр, см⁻¹: 1502, 1454 (Pz), 755 (C-Cl), 3100 (C-H), 1530, 1409 (C=C_{аром.}), 1681(C=C). Данные спектра ЯМР ¹H.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pettinari, C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Т. 249. – С. 663-691.
2. Нуднова Е. А. Синтез и некоторые свойства битопных органических лигандов на основе пиразола: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. Томск, 2010. 139 с.
3. Катрицкий А. Р. Физические методы в химии гетероциклических соединений. М.: Химия, 1966. С. 533-536.

УДК 621.791.753.5:669.14:001.24

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОБЪЕМЕ И НА ФАЗОВЫХ ГРАНИЦАХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ИНДУКЦИОННОЙ НАПЛАВКЕ

А.В. Ишков, В.В. Иванайский, С.М. Шанчуров, Г.Б. Пищиков

Предложена общая физико-химическая модель и соответствующий ей математический аппарат для описания металлургических процессов, протекающих при образовании биметаллических соединений на основе конструкционных углеродистых низколегированных сталей 65Г и 50ХГА и твердых сплавов ПГ-С27, ПГ-УС25, ПС-14-60, при индукционной наплавке под слоем боратного флюса П-0,66. Заложенные в модель физико-химические процессы приводят к уменьшению содержания легирующих элементов твердого сплава (Si, Mn, Cr) в объеме наплавленного слоя и на фазовых границах. Адекватность модели данным инструментального анализа исследованных образцов, полученных индукционной наплавкой, составила от 5 до 10 %.

Ключевые слова: математическая модель, индукционная наплавка, биметаллическое соединение, физико-химический процесс, легирующий элемент.

ВВЕДЕНИЕ

Состав, а следовательно, и свойства компонентов биметаллического соединения могут существенно отличаться от характери-

стик исходных материалов, что вызвано протеканием разнообразных физико-химических процессов (плавление, испарение, диффузия, окисление, восстановление, образование карбидов и интерметаллидов и др.) с участием как основных, так и легирующих элемен-