

Строганова Е. А., Улядарова В. Е.
Оренбургский государственный университет
E-mail: stroganova_helen@mail.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО 4,4-МЕТИЛЕН-БИС-(1,2-ДИГИДРО-1,5-ДИМЕТИЛ-2-ФЕНИЛ-3-ПИРАЗОЛОНА)

В статье предложена разработанная методика синтеза нового функционального производного 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразолона (антипирина) с применением алифатического и ароматического альдегидов. Составлены предполагаемые схемы наиболее вероятно протекающих реакций превращения антипирина при участии глиоксаля, гликолевого альдегида и бензальдегида. На основании полученных схем и данных ИК-спектроскопии предложена наиболее вероятная структура продукта синтеза.

Статья имеет четко выраженную структуру и включает следующие разделы: введение, объемы и методы исследования, результаты и выводы.

Во введении обосновывается актуальность, теоретическая и практическая значимость работы. Обозначено применение производных 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразолона в аналитической химии при сорбционном или экстракционном разделении и концентрировании d-металлов, а также редких и рассеянных элементов. Также акцентировано внимание на комплексобразующую способность производных антипирина, что позволяет рассматривать эти вещества как лиганды при получении, в частности, устойчивых молекулярных магнетиков.

Экспериментальная часть прописана поэтапно. Предложены схемы протекающих реакций и ряд возможных продуктов синтеза. Получение производного осуществляется по реакции конденсации альдегидов с 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразолоном. В качестве исходных реагентов применялись этиленгликоль, антипирин и бензальдегид. На первом этапе синтеза осуществлялось окисление этиленгликоля до глиоксаля и гликолевого альдегида. На втором этапе осуществляли взаимодействие полученных продуктов окисления и бензальдегида с 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразолоном в условиях кислой среды. На третьем этапе синтеза проводили отделение продукта конденсации и очистку вещества. Индивидуальность продукта синтеза устанавливалась по интервалу температур плавления. Методом ИК-спектроскопии определена природа функциональных групп. На основании предложенных схем наиболее вероятно протекающих реакций, а также данных ИК-спектра предложена структура вещества.

Ключевые слова: антипирин, диантипирилметан, гликолевый альдегид, глиоксаль, синтез, конденсация, структура, ИК-спектроскопия.

Направление органического синтеза хелатообразующих функциональных производных гетероциклов особенно актуально на сегодняшний день ввиду широкого применения этих соединений в различных областях науки и технологии. Многие методы экстракционно-разделения ионов d-металлов, химического анализа ионов редких и рассеянных элементов, а также получения устойчивых молекулярных магнетиков основаны на хелатировании ионов металлов в растворах. В частности, диантипирилметан и его гомологи нашли широкое применение в аналитической химии ионов кадмия, висмута, таллия, осмия, титана, кобальта (II), железа (III), меди (I), цинка, сурьмы, индия, галлия, германия и многих других элементов [1, с. 4–24].

Синтез производных ряда 4,4-метилена-бис-(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-пиразолона) (далее диантипирилметана) осуществляют реакцией конденсации альде-

гида и 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразолона (I) (далее антипирина) по механизму электрофильного замещения в ароматическое кольцо гетероцикла. Поскольку альдегиды относятся к ряду слабых электрофилов, конденсацию ведут в кислой среде, что обеспечивает образование положительно заряженного атома углерода альдогруппы, выполняющего далее роль центра реакции. На сегодняшний день известны примеры получения и исследованы физико-химические свойства первых гомологов ряда алифатических и ряда ароматических производных диантипирилметана [2, с. 11–42]. Целью настоящей работы явилось получение нового, неизвестного литературе соединения – гетерофункционального производного 4,4-метилена-бис-(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-пиразолона). Синтез осуществляли с применением этиленгликоля, антипирина и бензальдегида в качестве исходных реагентов, а также хлороводородной кислоты, сер-

ной кислоты, аммиака и раствора едкого натра. В качестве базовых были выбраны методики окисления этилового спирта хромовой смесью [3], а также синтеза диантипирилметана и фенилдиантипирилметана из антипирина с применением формальдегида и бензальдегида соответственно [2, с. 10–18]. Синтез производного осуществляли путем последовательно взаимодействия антипирина с продуктом окисления гликолевого спирта в среде серной кислоты и далее с бензальдегидом. Количество диантипирилметана рассчитывалось исходя из предположения полного окисления этиленгликоля до глиоксаля. Мольное соотношение реагентов составляло (глиоксаль: антипирин: бензальдегид) 1:2:1.

Газообразный продукт окисления этиленгликоля собирали путем растворения в небольшом объеме воды, а затем соединяли с сернокислотным раствором антипирина (10 г антипирина на 25 мл серной кислоты (3:2)). Смесь нагревали при постоянном перемешивании при 80–90 °С в течение 2–3 часов. В целях выделения продуктов полной конденсации антипирина и глиоксаля/гликолевого альдегида к раствору добавляли аммиак до нейтральной реакции среды. Поскольку осадка не образовалось, был сделан вывод о том, что конденсация прошла не полностью, т. е. В составе продуктов есть спиртовые или кислотные группы, образующие водорастворимые соли с катионом аммония. Схемы наиболее вероятно протекающих процессов данной стадии синтеза приведены на рисунках 1, 2. Возможные продукты конденсации обозначены цифрами IА, IВ, IIА, IIВ, IVА, IVВ.

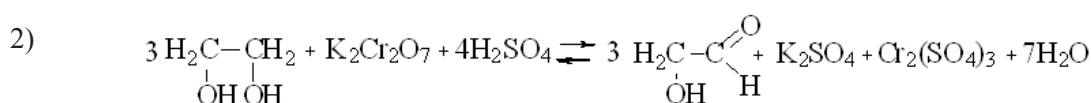
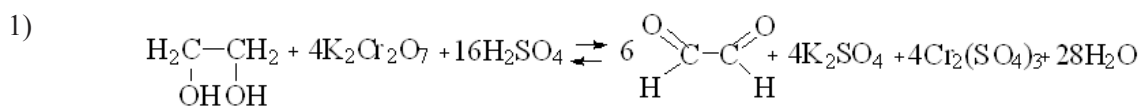
Далее к смеси полученных продуктов первой стадии конденсации добавляли расчетное количество концентрированной хлороводородной кислоты до создания кислотности среды

3,3 моль/л и вводили 2,5 мл свежеперегнанного бензальдегида. по мере нагревания на водяной бане смеси происходило образование аморфного осадка белого цвета. Осадок с маточным раствором выдерживали на бане в течение 2 часов, затем отфильтровывали на воронке Бюхнера и отмывали от примесного остатка реагентов. Для этого вещество переносили в стакан, приливали 200 мл воды и нагревали на водяной бане в течение 1 часа. Полученный продукт представляет собой хлоридную соль производного пиразолония. Для перевода солевой формы в основную добавляли раствор гидроксида натрия. Продукт синтеза отфильтровывали, промывали водой и высушивали в эксикаторе над серной кислотой. Схема образования продуктов второй стадии конденсации приведена на рисунке 3.

Продукт синтеза нерастворим в воде и спирте, плохо растворим в пертroleйном эфире и четыреххлористом углероде, хорошо растворим в ацетоне. Таким образом, синтезированное нами вещество представляет собой полярное соединение, не содержащее гидрофильных групп.

Температура плавления продукта синтеза составила от 135 до 137 °С, что указывает на региоселективность процесса. Анализ литературных данных показал, что ни одно из известных производных диантипирилметана не обладает такой температурой плавления. Определение структуры полученного вещества проводили по данным ИК-спектроскопии. Спектры записывали в суспензии вещества в вазелиновом масле на приборе SpLUM v1.02.117ws. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Окисление гликолевого спирта осуществляли по методике [3]. Окисление этиленгликоля могло протекать по следующим схемам химических реакций:



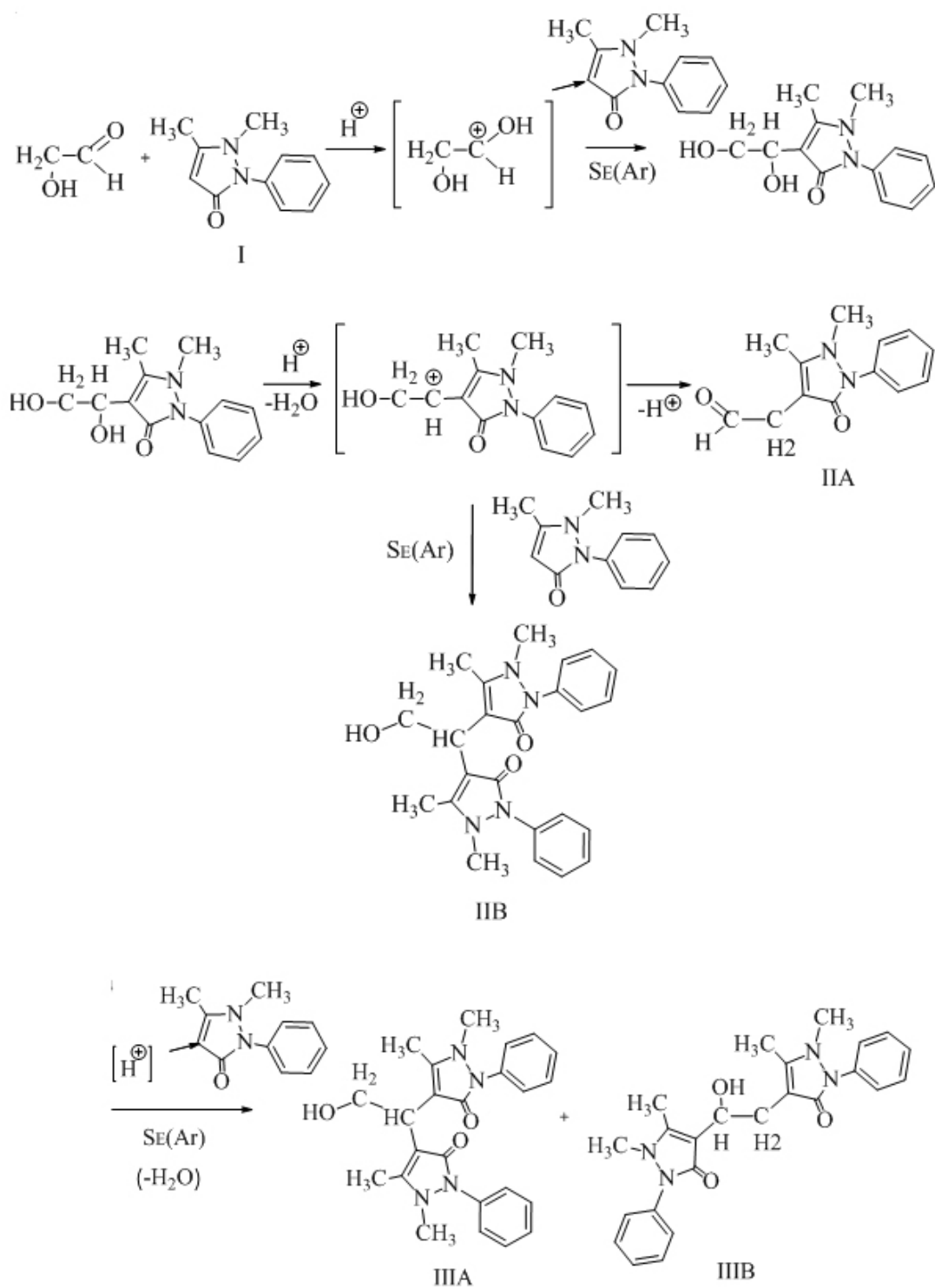


Рисунок 1. Взаимодействие гликолевого альдегида с антипирином в кислой среде

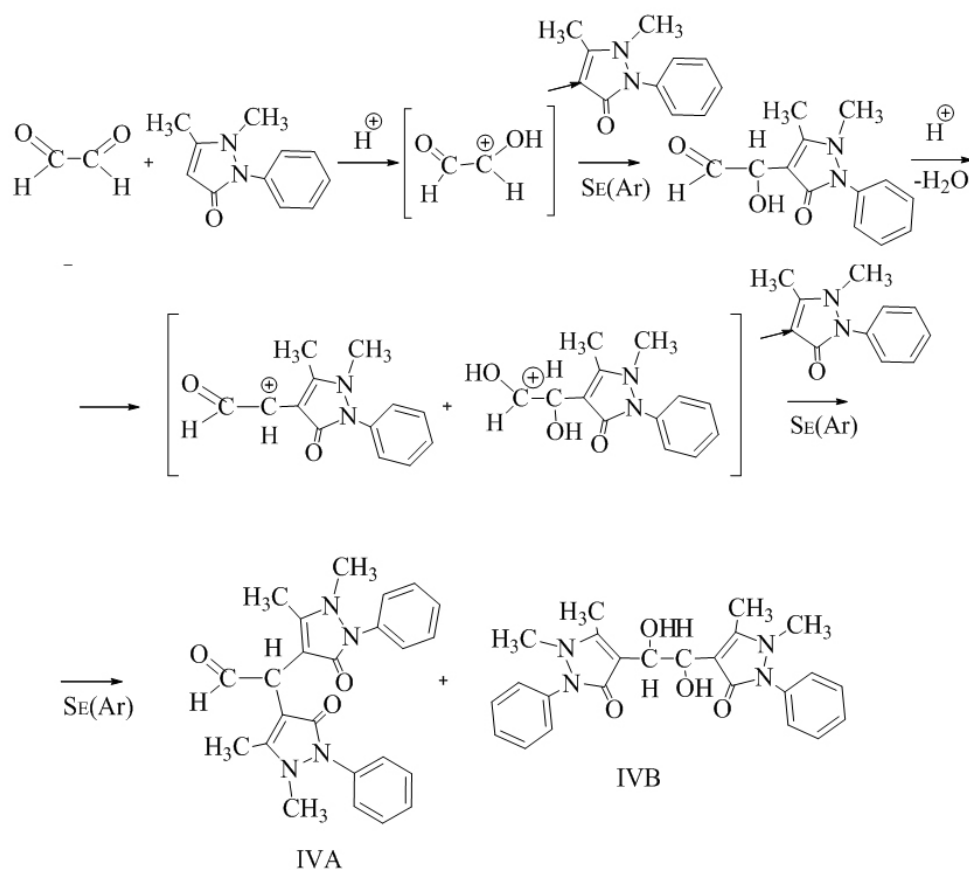


Рисунок 2. Взаимодействие глиоксаля с антипирином в кислой среде

Таблица 1 – Данные ИК-спектроскопии

Полосы поглощения	Функциональные группы [4]
3290; 3105; 3059	Кристаллизационная вода
2951; 2752	CH ₃
2923; 2854; 1469; 1462; 1453; 1446; 1438	-CH ₂ -
2720	Альдо-группа
1678	Ar-C(O)-
2894; 1345	-CH
1585; 1514	-C=C- (ароматическое кольцо)
1495	Гетероцикл с N
1377; 1369	Фенольная группа
1276	C-N (в ароматике)
1102; 832; 760	C-H (в ароматике)
1164; 1193	C ₆ H ₄ (1,3-замещенный)

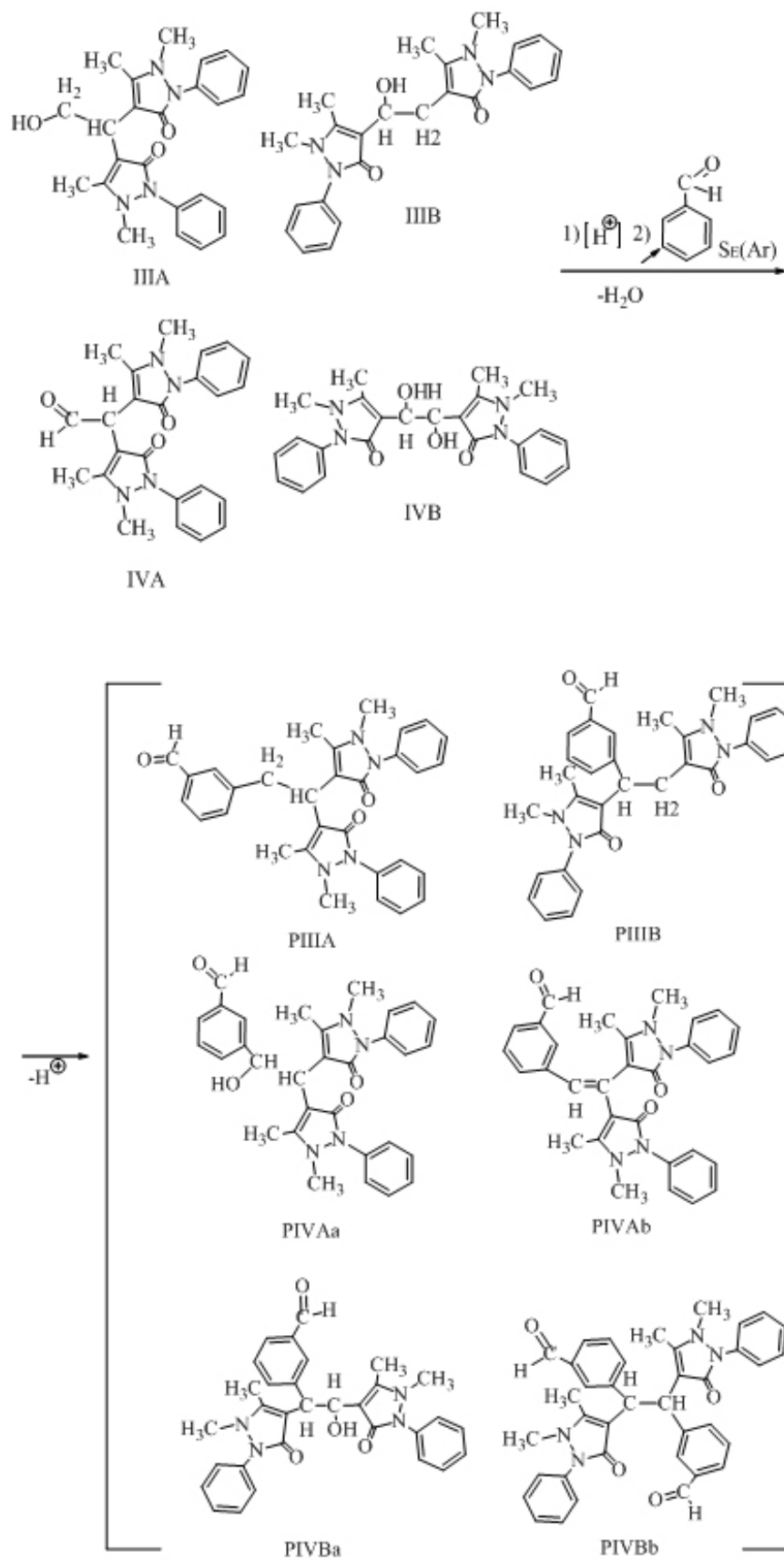


Рисунок 3. Схема конденсации возможных продуктов первой стадии синтеза с бензальдегидом

Согласно спектральным данным в составе соединения присутствует альдогруппа, связанная с ароматическим кольцом (2720), 1,3-дизамещенное ароматическое кольцо (1164; 1193), азотсодержащий гетероцикл (1276; 1495), фенольная группа (1377; 1369), метиленовая группа (2923; 2854; 1469; 1462; 1453; 1446; 1438), метильная группа (2951; 2752), а также кристаллизационная вода (3290-3105). В веществе однозначно нет винильных, спиртовых групп и карбоксильных групп.

Таким образом, на основании выше описанных процессов, принимая во внимание природу функциональных групп и углеродных фрагментов, можно предполагать наиболее вероятными структуры РIII (А, В) и РIVBb.

Окончательно структуру вещества можно установить лишь при анализе масс- и ЯМР ¹H спектров, поэтому работа требует дальнейшего продолжения.

11.09.2015

Список литературы:

1. Диантипириметан и его гомологи / Сб. ст. Ученые записки №324. – Пермь, 1974. – 244 с.
2. Дегтев, М.И. Физико-химические свойства антипирина / М.И. Дегтев. – Пермь, 2009. – 174 с.
3. Леонард, Н.Д. Синтез органических препаратов / Н.Д. Леонард. – Москва, 1958. – 89 с.
4. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – Москва, 2012. – 52 с.

Сведения об авторах:

Строганова Елена Алексеевна, старший преподаватель кафедры химии
Оренбургского государственного университета
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, e-mail: Stroganova_Helen@mail.ru

Улядарова Виктория Евгеньевна, студент кафедры химии Оренбургского государственного университета
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, e-mail: viktoriya-tarasova@mail.ru