

соединению **5**, выход 96 %. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д.: 1,28 м (4H, $\gamma\text{-CH}_2$), 1,72 м (4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2,18 с (6H, 5-Me-Pz), 2,21 с (6H, 3-Me-Pz), 3,97 т (4H, $\alpha\text{-CH}_2$, J 7,5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д.: 11,9 (3-Me-Pz), 13,9 (5-Me-Pz), 26,1 ($\gamma\text{-CH}_2$), 30,0 ($\beta\text{-CH}_2$), 49,8 ($\alpha\text{-CH}_2$), 62,3 ($\text{C}^4\text{-Pz}$), 139,9 ($\text{C}^3\text{-Pz}$), 148,9 ($\text{C}^5\text{-Pz}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе был предложен удобный способ получения бис(пиразол-1-ил)алканов с длинным полиметиленовым линкером, не требующий применения токсичных растворителей и сложных процедур выделения продуктов реакции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 12-03-98006 р_сибирь_а и № 12-03-31197 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pettinari C., Pettinari R. Metal derivatives of poly(pyrazolyl)alkanes: II. Bis(pyrazolyl)alkanes and related systems // Coord. Chem. Rev. 2005. Vol. 249 (5-6). P. 663-691
2. Потапов А.С., Хлебников А.И. Синтез бисазолилметанов на основе бензотриазола и пиразола в суперосновной среде // Изв. вузов. Сер. «Химия и хим. технол.». 2003. Т. 46. № 7. С. 66-71.
3. Potapov A.S., Domina G.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D. Facile Synthesis of Flexible Bis(pyrazol-1-yl)alkane and Related Ligands in a Superbasic Medium // Eur. J. Org. Chem. 2007. pp. 5112–5116.
4. Потапов А.С., Хлебников А.И., Огородников В.Д. Синтез формильных производных 1-этилпиразола, бис(3,5-диметил-1-пиразолил)метана и азометинов на их основе // Журн. орган. химии. 2006. Т. 42. № 4. С. 569-573.

5. Потапов А.С., Хлебников А.И., Василевский С.Ф. Синтез мономерных и олигомерных этинилсодержащих бис(пиразол-1-ил)метанов // Журн. орган. химии. 2006. Т. 42. № 9. С. 1384-1389.

6. Домина Г.А., Потапов А.С., Хлебников А.И., Огородников В.Д. Синтез 1,8-бис(пиразол-1-ил)-3,6-диоксаоктана и его производных // Журн. орган. химии. 2009. Т. 45. № 9. С. 1232-1236.

7. Schepetkin I., Potapov A., Khlebnikov A., Korotkova E., Lukina A., Malovichko G., Kirpotina L., Quinn M.T. Decomposition of reactive oxygen species by copper(II) bis(1-pyrazolyl)methane complexes // J. Biol. Inorg. Chem. 2006. Vol. 11. pp. 499-513.

8. Potapov A.S., Nudnova E.A., Domina G.A., Kirpotina L.N., Quinn M.T., Khlebnikov A.I., Schepetkin I.A. Synthesis, characterization and potent superoxide dismutase-like activity of novel bis(pyrazole)-2,2-bipyridyl mixed ligand copper(II) complexes // Dalton Trans. 2009. pp. 4488-4498.

9. Потапов А.С., Хлебников А.И., Чернов М.П. Электрохимические свойства комплексов меди(II) с бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном в растворе и в составе угольно-пастового электрода // Ползуновский вестник. 2006. № 2-1. С. 8-12.

10. Han, Y., L. J. Lee, H. V. Huynh Pyrazole-derived remote dicarbenes: versatile ligands for di- and tetranuclear complexes // Chem. Eur. J., 2010, 16, 771.

11. Byers P., Canty A., Honeyman T., Claramunt R., Lopez C., Lavandera J., Elguero J. Synthesis and carbon-13 NMR spectroscopy of poly(pyrazol-1-yl)alkane ligands // Gazz. Chim. Ital. 1992. Vol. 122. P. 341-344.

12. Wiley R., Hexner P. 3,5-Dimethylpyrazole // Org. Synth. 1951. Vol. 31. P. 43-44.

13. Беккер Х. Органикум: В 2-х т. Т. 2. М.: Мир, 2008. 488 с.

УДК 547(045)

СИНТЕЗ N-АЦИЛГИДРАЗОНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТАЛЕЙ АЛЬДЕГИДОВ

Д.И. Колено, А.В. Сысоев, Ю. В. Мороженко

Синтез N-Ацилгидразонов из гидразидов карбоновых кислот затруднен нестабильностью многих альдегидов или кетонов в условиях реакции конденсации. Данная работа расширяет границы применения карбонильных соединений, благодаря использованию их ацетальных производных. Получены продукты конденсации гидразидов изоникотиновой кислоты, пара-бромбензойной кислоты и дигидразидов адипиновой, щавелевой кислот с различными альдегидами.

Ключевые слова: конденсация, гидразиды, ацеталы, нуклеофильное замещение.

Характеристики полученных соединений

1) N'-(2-азидоэтилиден)изоникотингидразид (4а):

Выход 82,0%, $T_{пл} = 115^{\circ}C$
 $R_f = 0,50$ (хлороформ-метанол 5:1);
 ИК спектр (KBr), $\nu, см^{-1}$: 3234 (NH); 3035 (CH цикла); 2945 (CH); 2097 (N_3); 1670 (CH=N).

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4,15 д (CH_2); 7,76 м (CH цикла); 7,81 т (CH), 10,69 с (NH).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 50,71 (CH_2); 121,57; 140,30; 150,41 (C пиридинового цикла); 150,5 (CH); 161,79 (C=O).

Масс-спектр, m/z (Iотн): 205 (2) M^+ , 246 (2) [$C_{10}H_{12}N_7O$] M^+

2) 1,2-бис(2-(2-изоникотиноилгидразоно)этил)диазен-1,2-диоксид (7а):

Выход 70,2 %, $T_{пл} = 170^{\circ}C$
 $R_f = 0,47$ (хлороформ-метанол 5:1);
 ИК спектр (KBr), $\nu, см^{-1}$: ИК спектр (KBr), $\nu, см^{-1}$: 3206 (NH); 3016 (CH цикла); 2958 (CH); 1677 (CH=N);

Масс-спектр, m/z (Iотн): 146 (2) [$C_7H_5N_3O$] M^+ , 162 (2) [$C_8H_8N_3O$] M^- , 205 (2) [$C_8H_8N_5O_2$] M^+ , 248 (0,2) [$C_{10}H_{11}N_5O_3$] M^+ , 367 (5,2) [$C_{16}H_{15}N_8O_3$] M^- , 530 (0,2) [$C_{23}H_{21}O_5N_4$] M^+

3) 4-бром-N'-этилиденбензогидразид (5а):

Выход 79,2%, $T_{пл} = 195^{\circ}C$
 $R_f = 0,50$ (хлороформ-метанол 10:1);
 ИК спектр (KBr), $\nu, см^{-1}$: 3204 (NH); 3063 (CH цикла); 2972 (CH); 1649 (CH=N).

4) N'-(2-азидоэтилиден)-4-бромбензогидразид (5б):

Выход 75,5 %, $T_{пл} = 145^{\circ}C$
 $R_f = 0,51$ (хлороформ-метанол 10:1);
 ИК спектр (KBr), $\nu, см^{-1}$: 3200 (NH); 3059 (CH цикла); 2923 (CH); 2110 (N_3); 1651 (CH=N);

Масс-спектр, m/z (I отн): 282 (6) M^+ , 318 (0,4) [$C_9H_{12}N_5O_3Br$] , 347 (5) [$C_{12}H_{10}N_8OBr$] M^+ , 563 ($C_{18}H_{16}N_{10}O_2Br_2$) M^- .

5) 4-бром-N'-(2-метоксиэтилиден)бензогидразид (5в):

Выход 72,9 %, $T_{пл} = 181-190^{\circ}C$
 $R_f = 0,48$ (хлороформ-метанол 10:1);
 ИК спектр (KBr), $\nu, см^{-1}$: 3481 (CH_3-O); 3209 (NH); 3032 (CH цикла); 2929 (CH); 1670 (CH=N);

6) N'-(3-азидопропилиден)-4-бромбензогидразид (5г):

Выход 83,1 %, $T_{пл} = 165^{\circ}C$
 $R_f = 0,50$ (хлороформ- метанол 10:1);

ИК спектр (KBr), $\nu, см^{-1}$: 3193 (NH); 3058 (CH цикла); 2110 (N_3); 2828 (CH); 1675 (CH=N); 713 (C-Br).

7) 4-бром-N'-(2- бромэтилиден)бензогидразид (5д):

Выход 83,4 %, $T_{пл} = 165^{\circ}C$
 $R_f = 0,50$ (хлороформ- метанол 10:1);
 ИК спектр (KBr), $\nu, см^{-1}$: 3193 (NH); 3058 (CH цикла); 2828 (CH); 1670 (CH=N); 713 (C-Br).

8) 4-бром-N'-(3-гидрокси-2-(гидрокси-метил)-2-нитропропилиден)бензогидразон (5е)

Выход 20,4 %, $T_{пл} = 165^{\circ}C$
 $R_f = 0,50$ (хлороформ- метанол 10:1);
 ИК спектр (KBr), $\nu, см^{-1}$: 3193 (NH); 3058 (CH цикла); 2828 (CH); 2676 (CH_2); 1675 (CH=N); 1560 (NO_2) 713 (C-Br).

9) 1,2-бис(2-(2-(4-бромбензоил)гидразоно)этил)диазен 1,2-диоксид (8а):

Выход 66,8%, $T_{пл} = 160^{\circ}C$
 ИК спектр (KBr), $\nu, см^{-1}$: 3202 (NH); 3015 (CH цикла); 2958 (CH); 1677 (CH=N); 615 (C-Br);

10) N',N''-(пропан-1,3-диилиден)бис(4-бромбензогидразид) (8б):

Выход 56,6%, $T_{пл} = 210-212^{\circ}C$
 ИК спектр (KBr), $\nu, см^{-1}$: 3190 (NH); 3048 (CH цикла); 2676 (CH_2); 1679 (CH=N);

11) N¹,N²- диэтилиденоксалогидразон (10а):

Выход 16,7%, $T_{пл} = 201^{\circ}C$
 ИК спектр (KBr), $\nu, см^{-1}$: 3187 (NH); 2970 (CH_3); 1679 (CH=N);

12) N¹,N²- бис(2-азидоэтилиден)оксалогидразон (10б):

Выход 70,3%, $T_{пл} = 218^{\circ}C$
 ИК спектр (KBr), $\nu, см^{-1}$: 3200 (NH); 2945 (CH); 2100 (N_3); 1670 (CH=N).
 Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4,14 д (CH_2); 7,93 т (CH); 12,30 с (NH).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 50,59 (CH_2); 149,09 (CH); 156,09 (C=O) 190,48 (C=O).

Масс-спектр, m/z (Iотн): 251 (0,125) M^+ , 270 (2) [$C_6H_{10}N_{10}O_3$] M^-

13) N¹,N²- бис(2-метоксиэтилиден)оксалогидразон (10в):

Выход 60,1%, $T_{пл} = 225^{\circ}C$
 ИК спектр (KBr), $\nu, см^{-1}$: 3479 (CH_3-O); 3210 (NH); 2927 (CH); 1668 (CH=N);

14) N¹,N²- бис(3-азидопропилиден)оксалогидразон (10г):

Выход 23,2%, $T_{пл} = 192^{\circ}C$
 ИК спектр (KBr), $\nu, см^{-1}$: 3205 (NH); 2923 (CH); 2676 (CH_2); 2111 (N_3); 1651 (CH=N);

15) N¹,N²- бис(2-бромэтилиден)оксалогидразон (10д):

Выход 68,1%, $T_{пл} = 250^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3192 (NH); 2828 (CH); 1670 (CH=N); 710 (C-Br).

16) N¹,N²- бис(3-гидрокси-2-(гидрокси-метил)-2-нитропропилиден)оксалогидазон (10e):

Выход 16,5%, $T_{пл} = 216^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3671 (OH); 3191 (NH); 2828 (CH); 2676 (CH₂); 1675 (CH=N); 1560 (NO₂).

17) N¹,N⁶- диэтилиденадипогидазон (12a):

Выход 72,8%, $T_{пл} = 220^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3204 (NH); 2972 (CH); 2676 (CH₂); 1649 (CH=N).

18) N¹,N⁶- бис(2-азидоэтилиден)адипогидазон (12б):

Выход 56,8%, $T_{пл} = 191^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3205 (NH); 2937 (CH); 2675 (CH₂); 2098 (N₃); 1665 (CH=N).

19) N¹,N⁶- бис(2-метоксиэтилиден)адипогидазон (12в):

Выход 71,4%, $T_{пл} = 212^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3479 (CH₃-O); 3205 (NH); 2937 (CH); 2675 (CH₂); 665 (CH=N).

20) N¹,N⁶- бис(3-азидопропилиден)адипогидазон (12г):

Выход 66,1%, $T_{пл} = 182^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3207 (NH); 2934 (CH); 2669 (CH₂); 2110 (N₃); 1677 (CH=N).

21) N¹,N⁶- бис(2-бромэтилиден)адипогидазон (12д):

Выход 73,9%, $T_{пл} = 201^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3180 (NH); 2829 (CH); 2680 (CH₂); 1674 (CH=N); 714 (C-Br).

22) N¹,N⁶- бис(2-бромэтилиден)адипогидазон (12е):

Выход 56,9%, $T_{пл} = 210-212^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3671 (OH); 3195 (NH); 2832 (CH); 2669 (CH₂); 1679 (CH=N); 1564 (NO₂).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты, Москва, 1971г.
2. Г.И. Зубарева "Выбор высокоэффективных собирателей различных классов для флотационного извлечения ионов металлов из промышленных сточных вод" журнал "Химическая промышленность", 2001г., №10/
3. Dictionary of organic compounds". - Vol.4: Obaculactone-Zymosterol. - New York, 1953
4. К.Н. Зеленин "Гидразин", Военно-медицинская академия, Санкт-Петербург, 1998г.
5. Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom), 2008 , p. 6492 – 6494

УДК 547(045)

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

О.Ю. Федорова, Е.В. Бокова, А.А. Мананкова, Т.Н. Волгина

Исследована модификация нефтеполимерных смол, полученных на основе циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза, с одновременным использованием H₂S₂O₈, H₂SO₅, H₂O₂, O₂ и O₃ в качестве окисляющих агентов. Установлено, что кислородсодержащие группы, введенные в структуру смолы посредством ее непрямого окисления, улучшают свойства смолы и эксплуатационные характеристики пленок на ее основе.

Ключевые слова: нефтеполимерные смолы, олигомеризация, модификация, физико-механические характеристики, пленкообразующие материалы, жидкофазное окисление, электролиз серной кислоты.