


На правах рукописи

ТИУНОВ МИХАИЛ ПАВЛОВИЧ



НОВЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ГИДРАЗИНА
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

02. 00. 03 - органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ИРКУТСК - 2004

0-1913

Работа выполнена в лаборатории прикладной химии и
лаборатории органического синтеза Иркутского института химии
им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской Академии наук

Научный руководитель – доктор химических наук Б.Ф. Кухарев

Официальные оппоненты: доктор химических наук
профессор Н.А. Корчевин

доктор химических наук
Г.Г. Левковская

Ведущая организация: Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н.Ворожцова СО РАН

Защита диссертации состоится "1" мая 2005 г. в 11⁰⁰ часов
на заседании диссертационного совета Д 003.052.01 по защите
диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук
при Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского по адресу:
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.
Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 664033,
Иркутск 33, ул. Фаворского, 1.

Автореферат разослан "___" _____ 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



И.И. Цыханская

2005-4
46769

369850

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние десятилетия наблюдается устойчивый рост интереса исследователей к химии гидразина и его производных. По мере изучения этих соединений постоянно выявляются ценные, а порой и уникальные свойства, позволяющие использовать их для различных практических целей в промышленности, сельском хозяйстве и медицине. Это стимулирует интенсивное развитие как методов синтеза, так и исследований химических превращений гидразиновых соединений.

Известны многочисленные синтезы ациклических и гетероциклических производных гидразина. Однако некоторые типы производных гидразина (представляющие потенциальный теоретический и практический интерес) до сих пор остаются неисследованными. Это относится к ациклическим и циклическим производным гидразина содержащим винилоксиалкильные заместители, а также к N,N -ацеталам – производным пиразолина. Методы синтеза таких соединений не изучены. Поэтому поиск и разработка простых методов их синтеза является актуальной задачей.

В последнее время весьма остро встала проблема утилизации 1,1-диметилгидразина. Поэтому синтезы на основе гептила и поиск путей использования получаемых соединений также являются важной современной задачей химии гидразина.

Данная работа является частью исследований проводимых в лабораториях органического синтеза и прикладной химии Иркутского института химии им. А.Е.Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук по теме: "Направленный синтез потенциальных биологически активных гетероатомных систем с использованием ацетилен и его производных" (№ государственной регистрации 01200107932), а также в рамках и при финансовой поддержке проекта МНТИ № 427 "Разработка технологических процессов утилизации высокотоксичного компонента ракетного топлива – 1,1-диметилгидразина и организация выпуска на его основе практически ценных продуктов".

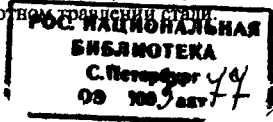
Цель работы. Поиск новых направлений использования гидразина и его производных в органическом синтезе для получения новых соединений, разработка новых препаративных методов синтеза производных гидразина, изучение свойств синтезированных соединений и изыскание областей их практического применения.

Научная новизна. Найден новый подход к циклизации кетазинов и на его основе разработан препаративный метод синтеза пиразолинов.

Исследованы реакции аминотетирования 1,3-оксазациклоалканов и оксимов пиразолинами и формальдегидом и получены неизвестные ранее N,N - и O,N -формали производные пиразолина и разработан однократный метод синтеза 3-(4,5-дигидро-1H-пиразол-1-илметил)-1,3-оксазациклоалканов из 1,2- и 1,3-аминоспиртов, пиразолинов и формальдегида.

Впервые изучены реакции позволяющие получать производные гидразина и пиразолинов содержащие винилоксиалкильные группы (алкилирование гидразина и пиразолинов 2-хлорэтилвиниловым эфиром, взаимодействие с винилглицидиловыми эфирами, винилирование ацетиленом 2-гидроксипиразолинов).

Практическая ценность. Найденные новые области практического применения производных гидразина. В частности, впервые показано, что 3-(4,5-дигидро-1H-пиразол-1-илметил)оксазолидин является эффективной микродобавкой для флотационного обогащения медно-свинцово-цинковой руды, а 1-(3,5,5-триметил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)-3-[2-(винилокси)этокси]-2-пропанол проявляет высокие защитные свойства при кислотно-окислительных процессах.



Показано, что полученные в результате утилизации высокотоксичного 1,1-диметилгидразина соли являются высокоэффективными добавками в асфальтобетон, повышающими предел его прочности и водостойкости. Полученный на основе 1,1-диметилгидразина и хлорметилированного полистирола анионит эффективен при очистке урансодержащих сточных вод. Установлено, что гидразиниевые соли и гидразиды высших органических кислот являются высокоэффективными пластификаторами при прессовании таблеток диоксида урана

Апробация работы. Отдельные результаты исследования были представлены и докладывались на XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003 г.), на 2-й Международной конференции "Кислород- и серусодержащие гетероциклы" (Москва, 2003 г.), на научно-технической конференции "Актуальные вопросы нефтепереработки и нефтехимии" (Ангарск, 2003 г.), на научно-технической конференции "Экологические проблемы промышленных регионов" (Екатеринбург, 2003 г.).

Публикации. По теме диссертации имеется 11 публикаций

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 155 стр. машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающая 299 наименований, а также 25 таблиц и 3 рисунка.

В главе 1 обобщены литературные данные по синтезу, химическим свойствам и применению гидразина и его производных. В главе 2 обсуждаются результаты собственных исследований превращений гидразина и его органических соединений. В главе 3 рассмотрены вопросы практического использования синтезированных соединений. В главе 4 приведены экспериментальные подробности основных методик синтезов и таблицы, содержащие физико-химические и спектральные характеристики синтезированных соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез новых реагентов алкилированием гидразина и 1,1-диметилгидразина

1.1. Алкилирование гидразина 2-хлорэтилвиниловым эфиром

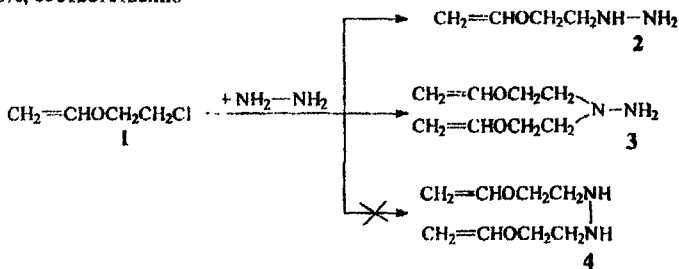
Известно, что виниловые эфиры азотсодержащих спиртов представляют интерес как мономеры и полупродукты для синтеза сополимеров, обладающих биологической активностью и разнообразными практически полезными свойствами. Наиболее исследованными в этом ряду являются виниловые эфиры аминоканолов. В то же время, О-виниловые эфиры гидразиноэтанола (за исключением их четвертичных солей) неизвестны.

Мы изучили возможность синтеза виниловых эфиров гидразиноэтанола алкилированием гидразина 2-хлорэтилвиниловым эфиром.

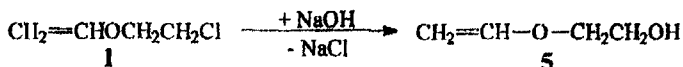
Алкилирование гидразингидрата 2-хлорэтилвиниловым эфиром 1 проводили в присутствии едкого натра при различных молярных соотношениях гидразингидрата и реагента 1.

Алкилирование гидразина 2-хлорэтилвиниловым эфиром приводило к смеси продукта моноалкилирования – (2-винилоксиэтил)гидразина 2 и диалкилирования – 1,1-бис(2-винилоксиэтил)гидразина 3. При эквимольном соотношении исходных реагентов суммарный выход продуктов 2 и 3 составил (по данным ГЖХ) ~58%. Однако, при препаративном выделении продуктов алкилирования 2 и 3 ректификацией выход индивидуальных чистых соединений не превышал 11 и 5% каждого, соответственно. Для преимущественного получения соединения 2 реакцию проводили при 10 и 20 кратном молярном избытке гидразина. В этом случае препаративный выход соединения 2 составил 38 и 44% соответственно.

При получении соединения 3 использовали 5 и 10 кратный молярный избыток реагента 1 по отношению к гидразину. Гидразин 3 был выделен с выходами 20 и 36%, соответственно



Относительно низкий выход продукта диалкилирования даже при большом избытке 2-хлорэтилвинилового эфира 1 объясняется, вероятно, тем, что при использовании этого хлорсодержащего эфира в процессах алкилирования в присутствии щелочи он, превращается в 2-винилоксиэтанол 5.



Данные элементного анализа полученных соединений 2 и 3 соответствуют расчетному составу, а их строение подтверждено данным ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N спектроскопии.

В ИК спектрах гидразинов 2 и 3 содержатся полосы поглощения винилок-сигруппы 1610-1640 [ν (C=C)], 3040-3115 [$\nu_{\text{ас}}$ (=CH₂)]. Узкая полоса поглощения в области 3345 см⁻¹ для соединения 2 и широкая полоса поглощения в области 3250-3340 см⁻¹ для соединения 3 обусловлены валентными колебаниями связей N-H.

ЯМР ^1H спектры продуктов 2 и 3 содержат дублет дублетов с химическим сдвигом 6.40-6.44 м. д., принадлежащий протону С=CHO-группы, а также дублеты дублетов с химическими сдвигами 3.95-3.98 и 4.14-4.18 м. д., относящиеся, соответственно, к *цис*- и *транс*-протонам фрагмента Н₂=С. Константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) протонов винильной группы составляют $^2J_{\text{gem}}=2.1$, $^3J_{\text{цис}}=6.8$, $^3J_{\text{транс}}=14.3$ Гц

Спектры ЯМР ^{13}C обоих соединений 2 и 3 содержали по 4 сигнала с химсдвигами 54.16-60.15, 65.88-66.10, 86.81-87.03, 151.65-151.69 м. д. принадлежащие атомам ^{13}C из соответствующих групп: NCH₂, OCH₂, =CH₂ и OCH=.

Продукт диалкилирования имеет структуру 3, а не 4. Спектр ЯМР ^{15}N , снятый методом инверсной гетероядерной корреляции НМВС с градиентным импульсом содержит не один сигнал (как было бы в случае структуры 4), а два сигнала в области +71.87 и +87.78 м. д., которые отнесены к изотопу ^{15}N N(CH₂)- и NH₂-групп, соответственно. Таким образом, доказано, что выделенный продукт диалкилирования гидразина имеет структуру 3.

Спектр ЯМР ^{15}N соединения 2 содержал два сигнала от атомов ^{15}N с химическими сдвигами +64.31 м. д. (NH группа) и +74.23 м. д. (NH₂ группа).

1.2. Алкилирование 1,1-диметилгидразина.

1,1-Диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, N,N-диметилгидразин, НМДГ) широко используется в качестве горючего для ракет на жидком топливе. Его крупнотоннажное производство было налажено в России, США, Франции и ряде других развитых стран.

1,1-Диметилгидразин – высокотоксичное вещество, раздражающее верхние дыхательные пути и желудочно-кишечный тракт, вытесняющее двигательное возбуждение, судороги, гемолиз, метгемоглобинемия. Поэтому проводящееся сейчас сокращение стратегических вооружений делает весьма актуальными вопросы его утилизации

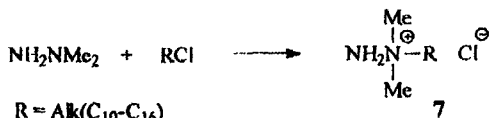
В США фирмой "Thiokol Corp." разработана технология каталитического восстановления 1,1-диметилгидразина до диметиламина и аммиака. Однако, на наш взгляд, более целесообразно не подвергать 1,1-диметилгидразин деструкции, а осуществлять синтезы на его основе продуктов с практически полезными свойствами. Например, у нас в стране предлагалось получать из 1,1-диметилгидразина 1.1.4.4-тетраметилтетразен, который может использоваться для отверждения эпоксидных смол. В Российском Научном Центре "Прикладная химия" на базе 1,1-диметилгидразина разработаны ингибиторы коррозии металлов для нефтегазодобывающей промышленности.

Наиболее простым и доступным способом утилизации 1,1-диметилгидразина, представляется получение на его основе четвертичных гидразиниевых солей. Хотя алкилирование диметилгидразина низшими алкилхлоридами изучено достаточно полно, мы исследовали его алкилирование гексадецилхлоридом с целью выяснения влияния соотношения реагентов и температуры реакции на выход четвертичной соли и использования найденных условий для получения технических продуктов.

Проведение реакции в отсутствие растворителей показало, что при температуре кипения диметилгидразина и его молярном избытке 5-10%, реакция практически завершается за 6-10 часов с 66-78%-ным выходом четвертичной соли



В дальнейшем при алкилировании диметилгидразина технической смесью хлоралканов $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$ мы использовали эти условия и получали смеси четвертичных гидразиниевых солей – 1-алкил ($\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$)-1,1-диметилгидразиний с теми же выходами.



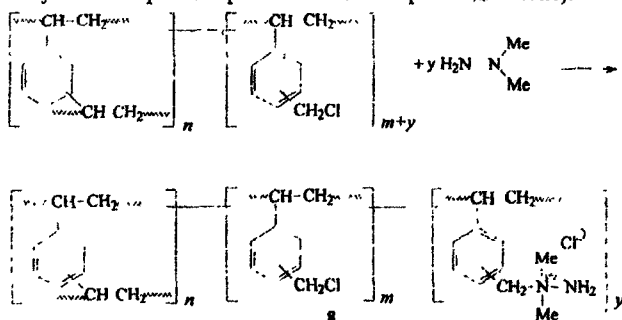
Для полученных четвертичных солей 6 и 7 мы провели поиск новых путей технического применения.

1.3. Кватернизация 1,1-диметилгидразина шитым хлорметилированным полистиролом

В литературе сообщалось о принципиальной возможности аминирования шитого хлорметилированного полистирола НДМГ однако изучения свойств синтезированных соединений не проводилось. Мы решили подробнее изучить эту реакцию и исследовать свойства полученных ионообменных смол. В экспериментах использовались промышленные образцы шитого хлорметилированного полистирола, производства ОАО "ОМ ИС" (г. Омск) где они являются полупродуктами получения серийных аннонообменных смол типа АВ-17-8.

Аминирование проводили в воде и водно-диоксаноовой смеси, при этом исследовали влияние различных факторов на ход процесса (продолжительность,

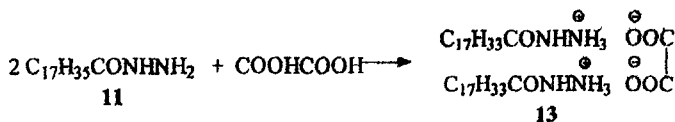
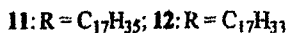
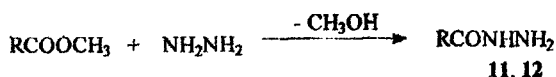
температуры реакции, концентрации НДМГ в растворе, времени предварительного набухания хлорметилированного полистирола в диоксане).



Оптимальными условиями проведения взаимодействия НДМГ со шпигтым хлорметилированным полистиролом являются предварительное замачивание полимерной матрицы диоксаном в течение 1 часа, последующая добавка водного раствора НДМГ и перемешивание в течение 4 часов при температуре 50-55°C. Степень аминирования достигает 71%.

1.4. Синтез солей и гидразидов органических кислот на основе гидразина и 1,1-диметилгидразина

С целью поиск новых путей технического применения солей гидразинов органических кислот мы осуществили синтез некоторых из этих соединений. В частности, были получены: гидразиновые соли стеариновой 9 и олеиновой кислот 10, гидразиды стеариновой 11 и олеиновой кислот 12, оксалат гидразида стеариновой кислоты 13, и гидрохлорид 1,1-диметилгидразида масляной кислоты 14.



Гидразиниевые соли 9 и 10 получали кипячением с азеотропной отгонкой воды эквимолярных смесей кислоты и гидразингидрата в бензоле с выходами 68

и 72%, соответственно. Соль **13** взаимодействием щавелевой кислоты и гидрозида стеариновой кислоты **11** и в этаноле при 20°C. Выход соли **13** – 82%

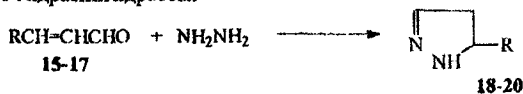
Ацилирование гидразингидрата проводили по известным методикам в среде кипящего абсолютного этанола с использованием в качестве ацилирующих реагентов метиловых эфиров стеариновой и олеиновой кислот. Выходы гидразидов **11** и **12** составили 85 и 82%, соответственно.

При ацилировании 1,1-диметилгидразина использовали хлорангидрид пропионовой кислоты. Реакцию проводили в среде абсолютного диэтилового эфира при 20°C в течение 3-х часов. Выход соли **14** составил 54%.

Синтезированные соли и гидразиды **9-14** были переданы для испытания в качестве пластификаторов для прессования таблеток диоксида урана.

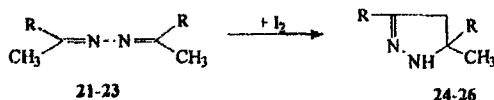
2. Синтез пиразолинов.

Для получения пиразолинов, используемых в настоящей работе в качестве исходных веществ при дальнейших синтезах были использованы известные методы. В частности, пиразолины **18-20** были получены взаимодействием α , β -ненасыщенных альдегидов (акролеина **15**, кротонового **16** и коричного **17** альдегидов) с гидразингидратом.



15, 18: R = H; **16, 19:** R = CH₃; **17, 20:** R = C₆H₅

Кроме этого, циклизацией азинон ацетона, метилэтил- и метилбутилкетонов **21-23** были синтезированы 3,5,5-триалкилпиразолины **24-26**.



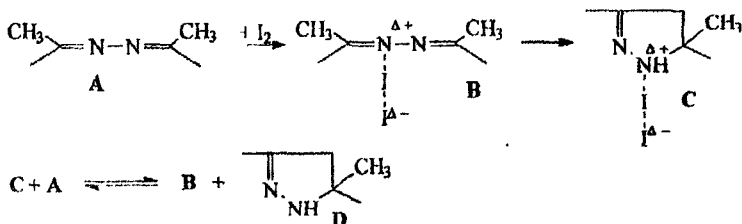
21, 24: R = CH₃; **22, 25:** R = C₂H₅; **23, 26:** R = C₄H₉

Считалось, что наиболее активными катализаторами циклизации кетазинон являются дикарбоновые кислоты. Однако, реакцию осуществляют в присутствии эквимольного количества кислоты и часто требуется дополнительный нагрев. Пиразолин образуется не в виде основания, а в виде пиразолиниевой соли соответствующей кислоты, поэтому требуется обработка реакционной смеси сильными основаниями. Чаще для этих целей используют водные растворы гидроксидов щелочных металлов, поэтому необходимы еще операции экстракции пиразолина и сушки экстракта. Выход пиразолинов от 50 до 81%

В ходе проведения циклизации азина ацетона нами было найдено, что очень активным катализатором этой реакции является элементный иод. При добавлении к азину ацетона всего 0,1% от его массы металлического иода происходит сильный саморазогрев (до 120-130°C) и после выдерживания реакционной массы при этой температуре в течение 1 часа по данным ГЖХ происходит полное превращение азина в 3,5,5-триметилпиразолин. При разгонке этой реакционной массы пиразолин выделен с выходом 96%. Для сравнения, циклизация азина ацетона с безводной щавелевой кислотой (молярное соотношение азин:кислота – 1:1,1) при 4-х часовом нагреве на водяной бане приводит к образованию пиразолина с выходом 78%. Таким образом, очевидно, что иод существенно превосходит по активности дикарбоновые кислоты, а разработанная нами методика является

более простой и удобной по сравнению с известными. При ее использовании не требуется применение дикарбоновых кислот, растворов оснований, растворителей-экстрагентов, и осушителей, сокращается время реакции и число операций при выделении продукта, а также повышается выход пиразолина.

Механизм катализируемой иодом циклизации кетазинов в пиразолины нами не изучался, но можно предположить, что первоначально происходит образование комплекса азина с иодом В в котором (как и при катализе кислотами) из-за возникновения положительного заряда на атоме азота облегчается протекание внутримолекулярной конденсации (типа кротоновой) приводящей к комплексу пиразолин иод С. Далее этот комплекс С реагируя с азином А образует основание пиразолина D и комплекс азина с иодом В.



Вероятно, из-за того, что иод является мягкой кислотой, а протон – жесткой равновесие $C + A \rightleftharpoons B + D$ более сильно сдвинуто

вправо, по сравнению с аналогичными равновесием для протонированных азина и пиразолина (при катализе протонными кислотами). Это и обеспечивает более высокую каталитическую активность иода по сравнению с протонными кислотами.

То, что методика обладает достаточной универсальностью подтверждается получением с ее помощью кроме пиразолина 24, 3,5,5-триалкилпиразолинов 25, 26 с выходами 94 и 91%, соответственно.

2.1. Синтезы на основе пиразолинов.

2.1.1. Пиразолины в реакции Манниха

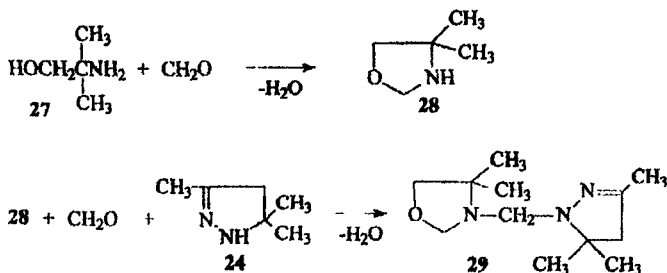
2.1.1.1. Аминоалкилирование пиразолинов формальдегидом и 1,3-оксазациклоалканами.

Известно, что циклические O,N-ацетали (1,3-оксазолидины и пергидро-1,3-оксазины) проявляют разнообразную биологическую и физиологическую активность позволяющую использовать их в медицине (лекарственные и дезинфицирующие средства) и сельском хозяйстве (пестициды), а также обладают технически ценными свойствами (флогорегенты, ингибиторы коррозии, стабилизаторы полимеров и пр.).

Пиразолины также обладают и биологической активностью и имеют техническое применение. Очевидно, что соединения, включающие фрагменты этих классов соединений (O,N-ацетальный и пиразолиновый циклы) представляют несомненный интерес для исследования их биологической активности и технических полезных свойств. Синтез таких соединений впервые проведен в настоящей работе.

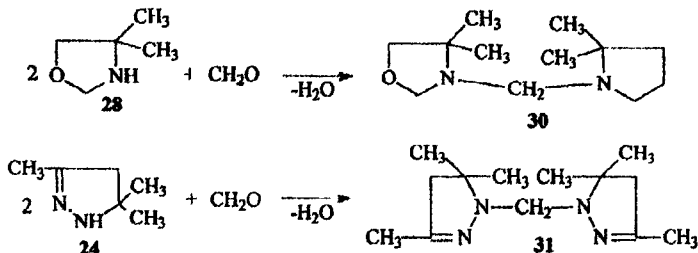
Первоначально, на примере получения продукта конденсации пиразолина 24, оксазолидина 28 и формальдегида, нами были опробованы две методики проведения реакции: двухстадийный и одnoreакторный синтезы.

По первой методике, первоначально кипячением в бензоле 27 с азотропной отгонкой воды эквимолярной смеси аминоспирта и параформа синтезировали оксазолидин 28 (выход 91,2%). После выделения и очистки оксазолидина 28 его конденсировали с формальдегидом и пиразолином 24 также кипячением в бензоле с азотропной отгонкой воды, (выход N,N-ацетала 29 – 76,9%).

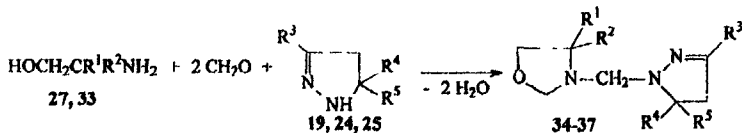


По второй методике после завершения стадии образования оксазолидина 28 из аминоспирта 27 и параформа (определялось по прекращению выделения воды), в реакционную смесь вводили пиразолин 24, дополнительное количество параформа и продолжали реакцию до полного прекращения выделения воды. Выход N,N-ацетала 29 составил 69,1%. Это на 7,8 % ниже выхода соединения 29 при синтезе его из оксазолидина 28 и пиразолина 24, однако выход оксазолидина 28 на первой стадии процесса составляет 91,2%, т.е. выход по двум стадиям на исходный аминоспирт составляет 70,1%. Так, как на исходный аминоспирт 27 выход целевого продукта 29 при двухстадийном процессе всего лишь на 1% превышает его выход при однореакторном синтезе, а осуществление последнего синтеза значительно проще, то в дальнейших экспериментах мы использовали однореакторную методику.

При обеих методиках синтеза, в качестве основных побочных продуктов реакции в реакционной смеси методом ГЖХ были идентифицированы симметричные N,N-формали 30 и 31. Их суммарный выход (по ГЖХ) составляет 5-12%. Для идентификации (по ГЖХ) N,N-формали 30 и 31 были получены встречным синтезом по схеме.



Конденсацией аминоспиртов 27, 33 и пиразолинов 19, 24, 25 с параформом в условиях однореакторного синтеза были получены ожидаемые N,N-ацетали 34-37 с выходом 54-70 %.



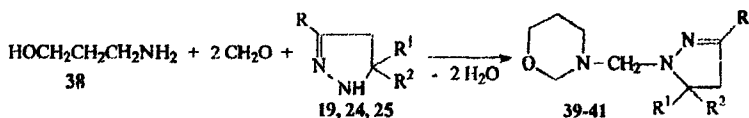
27: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; 33: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$;

19: $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^5 = \text{CH}_3$; 24: $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{CH}_3$; 25: $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^5 = \text{CH}_3$;

34: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^5 = \text{CH}_3$; 35: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{CH}_3$;

36: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^5 = \text{CH}_3$; 37: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^5 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$.

Аналогичным образом из 1,3-аминопропанола 38, пиразолинов 19, 24, 25 и параформа были получены N,N-ацетали 39-41 с выходом 64-85 %.



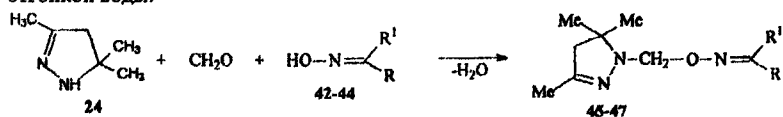
19, 39: $\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; 24, 40: $\text{R} = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; 25, 41: $\text{R} = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$.

2.1.1.2. Аминоалкилирование оксимов пиразолинами и формальдегидом

Известно, что некоторые оксими проявляют высокую биологическую активность (как лекарственные препараты, пестициды и др.)

Можно надеяться, что соединения, включающие фрагменты оксимов и пиразолиновый циклы будут интересны для биологических и технических исследований полезных свойств.

Реакцию пиразолина 24, оксимов 42-44 и параформальдегида проводили при кипячении стехиометрической смеси компонентов в бензоле с азеотропной отгонкой воды.



42, 45: $\text{R} = \text{R}^1 = \text{CH}_3$; 43, 46: $\text{R} + \text{R}^1 = (\text{CH}_2)_2$; 44, 47: $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$

Выходы смешанных O,N-ацеталей 45-47 невелики и составляют 36 - 54%. Основным побочным продуктом реакции является симметричный N,N-ацеталь 31, образующийся при конденсации пиразолина 24 и формальдегида с выходом 20-30%.

В ИК спектрах полученных O,N-ацеталей 45-47 имеются полосы поглощения в областях 1615-1640 и 1620-1665 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям C=N-групп пиразолинового цикла и оксима, соответственно, в спектре отсутствуют полосы поглощения аминогруппы и гидроксила (в области 3200-3500 cm^{-1}).

Во всех спектрах ^1H ЯМР O,N-ацеталей 45-47 в области 5.11-5.33 м.д. присутствует синглет, принадлежащий протонам групп NCH₂ON.

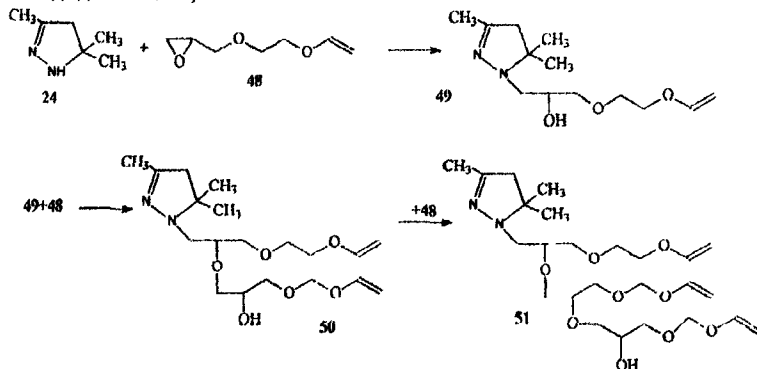
Кроме этого, в спектрах присутствуют сигналы от остальных протонов оксациклоалканового и оксимного фрагментов Судя по ЯМР ^1H спектру *O*-(2-винилоксиэтил)ацетофеноксим **47** представлен одним изомером. По величине химического сдвига протонов метильной группы (2,21 м.д.) ацетофенонового остатка и согласно литературным данным о ЯМР ^1H спектрах различных производных ацетофеноксима, он является *E*-изомером.

2.1.2. Синтез виниловых эфиров спиртов пиразолинового ряда

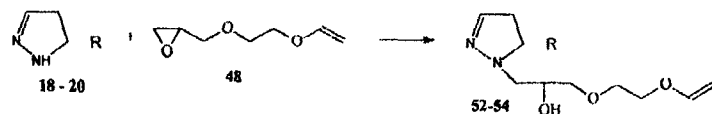
2.1.2.1. Реакции пиразолинов с винилглицидиловыми эфирами

Взаимодействие пиразолина **24** и винилглицидилового эфира этиленгликоля **48** проводили, смешивая при комнатной температуре компоненты в эквимолярном соотношении. При этом наблюдается небольшой саморазогрев смеси до 35–40°C. Смесь нагревали в течение 4 часов при 50°C и анализировали методом ГЖХ. Винилглицидиловый эфир этиленгликоля **48** в реакционной смеси отсутствовал, а оставалось значительное количество непрореагировавшего пиразолина **24**. Такой результат может быть объяснен тем, что, как известно, при взаимодействии эпоксидов с аминами или спиртами, образующиеся в результате реакции спирты сами реагируют с эпоксидами, давая продукты ди- **50**, три- **51** и олигоприсоединения. При вакуумной перегонке реакционной смеси был выделен продукт моноприсоединения – пиразолин **49** (выход 64%). Продукты ди- и триприсоединения **59**, **51** в ходе перегонки разлагались и выделены не были.

При проведении реакции с использованием двух и пятикратного молярного избытка пиразолина **24** по отношению к эпоксиду **48** наблюдалось увеличение выхода до 71 и 84%, соответственно.



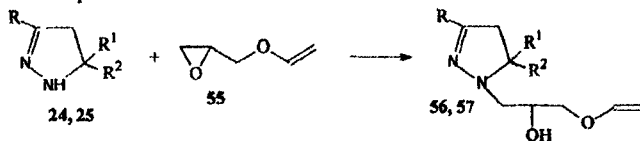
Аналогичным образом из пиразолинов **18-20** и винилглицидилового эфира этиленгликоля **48** были получены содержащие винилоксигруппу пиразолины **52-54**, с выходами от 71 до 75%.



18, **52**: R = H; **19**, **53**: R = CH₃; **20**, **54**: R = C₆H₅

Из пиразолинов **24**, **25** и винилглицидилового эфира **55** были получены содержащие винилоксигруппу пиразолины **56**, **57**, с выходами 65 и 70%, соответственно. В этом случае, также не удалось выделить

продукты двойного и тройного присоединения винилглицидилового эфира **55** из-за их термической нестабильности.



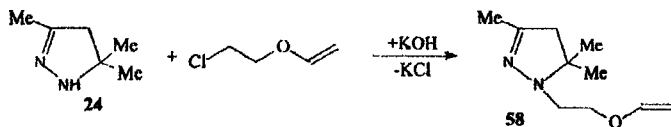
24, 56: $R=R^1=$ $R^2=CH_3$; 25, 57: $R=H$, $R^1=C_2H_5$, $R^2=CH_3$

Во всех ИК спектрах полученных пиразолинов **49**, **52-54**, **56**, **57** присутствуют полосы поглощения 1605-1610 [ν (C=C)], 1625-1630 [ν (N=C)], 3040-3115 [ν_{as} (=CH₂)], 3310-3420 [ν (OH)] см⁻¹.

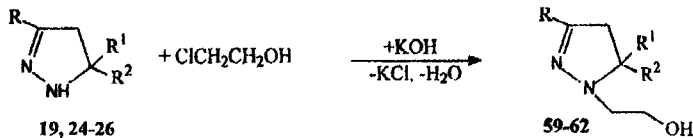
В спектрах ПМР сигналы протонов винилокислородной группы полученных пиразолинов **49**, **52-54**, **56**, **57** представлены тремя дублетами дублетов с химическими сдвигами 3.97-4.01, 4.09-4.26 и 6.44-6.50 м.д. ($J_{gem} = 2.0-2.1$, $^3J_{cis} = 6.7-6.9$ и $^3J_{trans} = 14.0-14.3$ Гц), принадлежащими *cis*-CH=CO, *trans*-CH=CO и OCH=C-протонам, соответственно.

2.1.2.2. Синтез N-(2-винилоксиэтил)пиразолинов

Алкилированием пиразолина **24** хлорэтилвиниловым эфиром в водно-спиртовой среде в присутствии гидроксида калия при температуре 55°C пиразолин **58** был получен с выходом 67%.



При альтернативном синтезе N-(2-винилоксиэтил)пиразолинов, первоначально из пиразолинов **19**, **24-26** взаимодействием их с этиленхлоргидрином в водном растворе едкого кали получали N-(2-гидроксиэтил)пиразолин **59-62** (выход 87-91%).



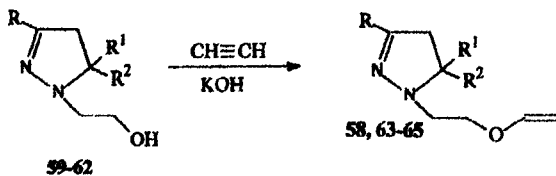
19, 59: $R=R^1=H$, $R^2=CH_3$; 24, 60: $R=R^1=R^2=Me$,

25, 61: $R=R^1=C_2H_5$, $R^2=CH_3$; 26, 62: $R=R^1=C_4H_9$, $R^2=CH_3$

Пиразолины **59-62** винилировали в автоклаве ацетиленом (начальное давление 16 атм) в растворе диметилсульфоксида в присутствии едкого кали (10% от веса пиразолина) при температуре 140°C в течение 4 часов. Выход пиразолинов **58**, **63-65** составил от 81 до 87%.

Во всех ИК спектрах полученных соединений **58**, **64-67** присутствуют полосы поглощения 1605-1630 [ν (C=C), ν (C=N)], 3110-3120 см⁻¹ [ν_{as} (=CH)].

В спектрах ПМР сигналы протонов винилокситрруппы полученных N-(2-винилоксиэтил)пиразолинов 58, 63-65, представлены тремя дублетами дублетов с химическими сдвигами 3.98-4.01, 4.15-4.22 и 6.44-6.48 м.д. ($KCCV^2 J_{\text{гем}} = 2.0-2.4$, $^3J_{\text{гис}} = 6.6-6.8$ и $^3J_{\text{транс}} = 14.3-14.4$ Гц), принадлежащими C=CH-цис, C=CH-транс и ОСН=C-протонам, соответственно.



58, 60: R = R¹ = R² = Me; 59, 63: R = R¹ = H, R² = CH₃;

61, 64: R = R¹ = C₂H₅, R² = CH₃; 62, 65: R = R¹ = C₄H₉, R² = CH₃

3. Некоторые направления практического использования синтезированных производных гидразина

3.1. Модифицирование дорожных битумов четвертичными гидразиниевыми солями

Совместно с ОАО ИркутскГипроДорНИИ нами было изучено влияние количества вводимых в битум четвертичных гидразиниевых солей 7 на свойства асфальтобетонных смесей. Установлено, что оптимальные количества четвертичных гидразиниевых солей составляют 2-3% от массы битума (0,12-0,18% от массы асфальтобетона). В этом случае асфальтобетонные смеси, изготовленные на основе щебня карбонатных пород, природного песка и 6% модифицированного битума, имеют предел прочности при сжатии в 1.5-2 раза более высокий, чем при использовании не модифицированного битума. Коэффициент водостойкости асфальтобетона, приготовленного на модифицированном битуме, увеличивается на 0.06-0.07 единицы, по сравнению с асфальтобетоном, изготовленным на не модифицированном битуме. По своим модифицирующим свойствам синтезированные гидразиниевые соли 7 превосходят аналогичные аммониевые соли.

3.2. Флотационное обогащение полиметаллических руд

Совместно с проблемной лабораторией обогащения полезных ископаемых Иркутского государственного технического университета были проведены исследования по флотационному обогащению сульфидной медно-свинцово-цинковой руды с использованием соединения 35. Испытания проводили на полиметаллической медно-свинцово-цинковой руде Орловского месторождения. Соединение 35 в качестве дополнительного модификатора вводили (в виде 0,001%-ного водного раствора) в основную медно-свинцовую флотацию перед бутылк-сантогенатом калия (БКК). Об эффективности действия соединения 35 при медно-свинцовой флотации руды судили по изменению коэффициента селективности (сумма извлечений меди и свинца в медно-свинцовые концентраты и промежуточный продукт, уменьшенная на величину извлечения в них цинка).

Варьировали расходы БКК от 90 до 30 г/т, смеси ZnSO₄+NaCN (9:1) от 450 до 150 г/т и реагента 35 от 0,3 до 1,5 г/т. Было найдено, что при расходах БКК – 37,5 г/т, ZnSO₄ – 303,75 г/т, NaCN – 33,75 г/т способ медно-свинцовой флотации

медно-свинцово-цинковой руды с реагентом 35 имеет преимущества по сравнению с базовым способом при расходах 35 от 0,3 до 0,9 г/т и массовых сочетаниях с БКК от 1:125 до 1:41. При этом, по сравнению с базовым способом, коэффициент селективности увеличивается на 7,57%, уменьшаются расходы БКК на 58%, цинкового купороса на 53% и цианистого натрия на 62,5% при расходе реагента 35 0,60 г/т тонну руды.

3.3. Антикоррозионные свойства 1-(3,5,5-триметилпиразолин-1-ил)-3-(винилокси)-2-пропапола

Совместно с сотрудниками лаборатории физико-химических методов исследования металлургического факультета иркутского технического университета исследовались антикоррозионные свойства продукта присоединения 3,5,5-триметилпиразолина к винилглицидиловому эфиру 49. Было исследовано его влияние на коррозию стали в 20% соляной кислоте при температуре 20°C. Скорость растворения металла определяли потенциодинамическим методом при концентрации соединения 49 0.016-0.05 моль/литр.

Защитный эффект - Z(%) рассчитан по формуле:

$$Z = (I^0 - I) \cdot 100 / I^0,$$

где I^0 - ток саморастворения в кислоте без ингибитора, I - ток саморастворения в кислоте с ингибитором.

Для соединения 49 защитный эффект составил 97,8, 99,0, 99,4, 99,5 и 99,5 % при концентрациях 0.010, 0.012, 0.014, 0.016 и 0.05, моль/литр, соответственно.

Для сравнения, в этих же условиях защитный эффект продукта присоединения этоксиэтилалмина к винилглицидиловому эфиру (при концентрации 0,012 моль/литр) составил лишь 90%.

Таким образом показано, что пиразолины содержащие винилоксиалкильный фрагмент могут использоваться в качестве ингибиторов кислотного травления стали с защитным эффектом до 99,5%.

3.4. Исследование ионообменных свойств анионита на основе 1,1-диметилгидразина

Широкое применение ионообменных смол в различных отраслях промышленности обусловило значительный интерес к этим соединениям.

Определение статической обменной емкости синтезированного нами анионита 8 по 0.1n HCl показало, что она составляет 3.2 мг-экв/г. Это свидетельствует, что он является сильноосновным анионитом.

Так как сильноосновные анионообменные смолы в OH-форме обладают повышенной стойкостью к действию агрессивных сред и повышенных температур, мы определяли предельно-допустимые температуры эксплуатации анионита 8.

Было установлено, что анионит 8 в OH-форме в дистиллированной воде при 80°C и в 5 н растворах NaOH, HNO₃, H₂SO₄ или 10 % H₂O₂ при 20-30°C после выдерживания в течение 24 часа приводит к незначительной потере массы (0.4 %) и обменная емкость практически не изменяется (COE = 2.90 мг-экв/г). Однако повышенные температуры воды до 150°C, или температуры агрессивной среды до 100°C ($\tau = 6$ часов) обменная емкость снижается на 20-47 %, а содержание азота при этом достигает 4-5 %. При 90 часовом воздействии 5 н растворами HNO₃ и NaOH на анионит происходит потеря массы полимера на 20-46 %, при этом наблюдается полная деградация анионита, а его обменная емкость полностью исчезает. Таким образом, температура эксплуатации полученного анионита 8 не

должна превышать 60-80°C, а обработку растворами кислот и щелочей следует проводить при температурах от 20 до 30°C.

Исследование морозостойкости МСХМП осуществляли при температуре -20°C и продолжительности 14 суток. Было установлено, что в этих условиях величина удельного объема ионита составляющая 1.48 мл/г, практически не зависела от влагосодержания образцов, а обменная емкость оставалась постоянной при выдержке МСХМП в течение 40 суток. При увеличении срока хранения образцов до 120 суток при -20°C удельный объем ионита обнаруживал тенденцию к увеличению до 1.66 мл/г в воздушном и 1.78 мл/г в набухшем состоянии. Обменная емкость полимеров при этом уменьшалась на 4-10 %.

Изучение сорбционной способности полученной смолы проводили в статических условиях при достижении равновесия в водных средах.

Исследование ионообменного концентрирования и очистки урансодержащих сточных вод с использованием анионита 8 показало, что по сравнению с используемыми в настоящее время сорбентами он имеет наилучшую сорбционную способность. Коэффициент распределения урана [отношение равновесного содержания урана в сорбенте (мг/г) к концентрации урана в равновесном растворе (мг/л)] для анионита 8 равен 8900 мл/г.

3.5. Исследование пластификаторов на основе гидразинов для изготовления таблеток двуокиси урана

Бурное развитие атомной энергетики привело к тому, что во многих странах в больших масштабах производится ядерное топливо.

Для водо-водяных реакторов наиболее распространенным топливом является диоксид урана в виде таблеток. Изготовление таких таблеток осуществляется методами порошковой металлургии с использованием процессов и приемов характерных для керамического производства.

В настоящее время для приготовления таблеток наибольшее распространение получили методы полусухого или сухого прессования. Ключевой стадией производства является процесс подготовки порошка. Для придания шихте достаточной текучести и увеличения механической прочности прессовок до спекания в порошок диоксида урана вводят различные органические вещества. В частности, стеараты аммония и цинка, производные аммиака и аминов (аммонийные соли угольной или щавелевой кислоты, винную кислоту или другие оксикарбоновые кислоты или их смеси с карбонатом аммония, α, ω -диаминоалканы и др.). Эти соединения одновременно со свойствами активных смазок служат высокотемпературными поробразователями, что важно для формирования газоотводных каналов. Однако применяемые в настоящее время пластификаторы обладают рядом недостатков. Так, при использовании стеарата цинка в процессе высокотемпературного восстановления образующиеся пары металлического цинка отлагаются на холодных участках печей выводя их, со временем, из строя. Органические пластификаторы часто отличаются высокой слеживаемостью и поэтому требуется их специальная предварительная обработка (измельчение на дезинтеграторах и рассев).

В связи с этим поиск новых пластификаторов для изготовления керамических таблеток ядерного топлива является актуальным.

Основываясь на литературных данных ожидалось, что и производные гидразинов могут выполнять роль эффективных пластификаторов при производстве таблеток двуокиси урана. Поэтому ряд синтезированных нами соединений (гидразиновок соли и гидразиды стеариновой и олеиновой 9-12 кислот, оксалат гидразида стеариновой кислоты 13, 1,1-диметил-1-гексадецилгидразиний хлорид 6 и

гидрохлорид 1,1-диметилгидразида масляной кислоты 14) был передан на ОАО «НЭЖК» для испытаний.

Анализ однородности распределения всех исследованных пластификаторов после смешения показал хорошую смешиваемость диоксида урана с пластификаторами 9, 11-13. Коэффициент вариации по содержанию углерода для них составил от 11 до 18%. Удовлетворительную однородность шихты показали пластификаторы 6, 10 и 14 (коэффициент вариации 30-34%).

Прессование полученных порошков осуществлялось на лабораторном гидравлическом прессе при удельных усилиях 1,2 и 1,6 т/см² с использованием магрицы Ø10 мм. В качестве смазки использовалась спирт-олеиновая смесь.

Было найдено, что при удельном усилии прессования 1,2 г/см² среднее значение плотности "сырых" таблеток изменялось от 4,32 г/см³ (пластификатор 13) до 4,50 г/см³ (пластификатор 9). При удельном усилии 1,6 т/см² - от 4,66 г/см³ (пластификатор 10) до 4,84 г/см³ (пластификатор 10).

Испытания на разрушение "сырых" таблеток, изготовленных из пресспорошков на основе исследуемых пластификаторов, показали, что усилия разрушения в продольном направлении находятся в диапазоне 215 - 270 кгс, а в поперечном - 200 - 270 кгс. Скальваемость "сырых" таблеток изменялась от 0,09% (для соединения 10 по 9 таблеткам) до 0,45% (для соединения 11 по 8 таблеткам).

Таким образом полученные результаты показывали, что наиболее полно удовлетворяют требованиям технологичности (насыпной вес, текучесть, высокая плотность, прессуемость, выход целых таблеток и прочность) "сырые" таблетки, изготовленные при удельных усилиях прессования 1,2 и 1,6 т/см² из пресспорошков на основе пластификаторов 10, 11 и 13. Эти пластификаторы могут быть рекомендованы для изготовления керамических таблеток ядерного топлива.

ВЫВОДЫ

1. Проведен цикл исследований по алкилированию гидразина и его производных мономерными и полимерными алкилирующими реагентами. В ходе его впервые получены виниловые эфиры гидразиноэтанола и N-(2-гидроксиэтил)пиразолинов.
2. Аминометилированием 1,3-оксазациклоалканов и кетоксимов пиразолинами и формальдегидом получены неизвестные ранее N,N- и O,N- формали - производные пиразолина и разработан однореакторный метод синтеза 3-(пиразолин-1-илметил)-1,3-оксазациклоалканов из 1,2- и 1,3-аминоспиртов, пиразолинов и формальдегида.
3. Установлена высокая каталитическая активность металлического иода при циклизации кетазина в пиразолины и на основе этого разработана новая методика препаративного синтеза пиразолинов.
4. Найдены оптимальные условия реакции пиразолинов с винилглицидиловым эфиром и винилглицидиловым эфиром этиленгликоля и получены неизвестные ранее 1-(3,5,5-триметилпиразолин-1-ил)-3-(2-винилоксиэтокси)-2-пропанола и 1-(3,5,5-триметилпиразолин-1-ил)-3-(2-винилокси)-2-пропанола представляющие интерес как перспективные мономеры для синтеза анионообменных смол.
5. Осуществлено винилирование N-(2-гидроксиэтил)пиразолинов ацетиленом. Разработан препаративный метод синтеза новых азотсодержащих мономеров - N-(2-винилоксиэтил)пиразолинов с выходом до 87%.
6. Найдены новые направления практического использования производных гидразина.

- В ходе утилизации высокотоксичного 1,1-диметилгидразина создана анионообменная смола, превосходящая применяемые в настоящее время для процессов очистки урансодержащих сточных вод аниониты.
- На основе 1,1-диметилгидразина и крупнотоннажных технических смесей высших спиртов создана новая добавка к дорожным нефтебитумам, увеличивающая предел прочности асфальтобетона и коэффициент его водостойкости.
- Из высших карбоновых кислот и гидразина получены соединения являющиеся эффективными пластификаторами для изготовления таблеток диоксида урана, для топливных элементов.
- Установлено, что продукт окислалкилирования 3,5,5-триметилпиразолина винилглицидиловым эфиром этиленгликоля является высокоэффективным ингибитором кислотной коррозии стали.
- Показано, что продукт конденсации 3,5,5-триметилпиразолина с моноэтаноламином и формальдегидом – 3-(3,5,5-триметилпиразолин-1-илметил)оксазолидин, является эффективной модифицирующей добавкой для процесса флотационного обогащения медно-свинцово-цинковой руды, позволяющей (при расходе его 0,60 г на тонну руды) увеличить коэффициент селективности на стадии медно-свинцовой флотации на 7,57%, интенсифицировать процесс и снизить его экологическую опасность за счет снижения расходов бутилксантогената калия на 58%, цинкового купороса на 53% и высокотоксичного цианида натрия на 62,5%

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Кухарев Б. Ф., Станкевич В. К., Лобанова Н.А., Тиунов М.П. 2- (Винилоксиэтил)гидразина // ЖОРХ. 2003.- Т. 39.- Вып. 7.- С 985-986.
2. Антоник Л.М., Лопырев В.А., Тиунов М.П., Долгушин Г.В. Кватернизация 1,1-диметилгидразина хлорметилированным полистиролом и свойства полученных анионообменных смол // ЖПХ. 2001.- Т.32 - Вып 11 С. 1759-1762
3. Кухарев Б. Ф., Станкевич В. К., Клименко Г. Р., Лобанова Н.А., А. Н. Баранов, Е. Н. Ковалюк, В. В. Баяндин, М. П. Тиунов Новые ингибиторы кислотной коррозии сталей // Наука производству.- 2003.- № 6.- С. 36-37.
4. Кухарев Б. Ф., Станкевич В. К., Леонов С. Б., Белькова О. Н., Клименко Г. Р., Кухарева В. А., Баяндин В. В., Тиунов М. П. Новые реагенты для процессов флотационного обогащения руд цветных и редких металлов // Наука производству.- 2003.- № 6.- С. 47-49.
5. Антоник Л.М., Лопырев В.А., Тиунов М.П., Долгушин Г.В. Анионообменные смолы на основе 1,1-диметилгидразина и хлорированного полистирола для очистки сточных вод в растворов солей щелочных металлов // Наука производству.- 2003.- № 6.- С. 67-69.
6. Кухарев Б. Ф., Станкевич В. К., Клименко Г. Р., Лобанова Н.А., А. Н. Баранов, Е. Н. Ковалюк, В. В. Баяндин, М. П. Тиунов. Новые ингибиторы кислотной коррозии сталей // Техника машиностроения. 2004.- № 4.- С. 48-49.
7. Лопырев В.А., Дошлов О.И., Антоник Л.М., Тиунов М.П., Гуцалюк Б.Н., Кухарев Б.Ф. Перспективные методы утилизации 1,1-диметилгидразина // Вестник ИРГТУ.- 2004 - N 2.- С. 115-118.
8. Кухарев Б.Ф., Станкевич В.К., Дошлов О.И., Гуцалюк Б.Н., Лопырев В.А., Тиунов М.П., Клименко Г.Р. Новый реагент для модификации дорожных битумов // "Актуальные вопросы нефте-переработки и нефтехимии" Материалы научнотехнической конференции ОАО АНХК. Ангарск, 2003. С. 94.
9. Кухарев Б.Ф., Станкевич В.К., Клименко Г.Р., Тиунов М.П., Лелюх Т.Ф., Баранов А.Н., Гусева Ф.А., Баяндин В.В., Белькова О.Н., Тимофеева С.С. Новые реагенты на основе азотсодержащих спиртов для средозащитных технологий //

“Экологические проблемы промышленных регионов” Материалы научно-технической конференции Екатеринбург, 2003. С. 100-101.

10. Кухарев Б.Ф., Станкевич В.К., Клименко Г.Р., Баяндин В.В., Тчунов М.П., Тимофеева С.С. Сб. трудов 2-й Международной конференции “Кислород- и серо-содержащие гетероциклы”. М.: IBS PRESS, 2003. Т. 2. С. 128.
11. Кухарев Б.Ф., Станкевич В.К., Клименко Г.Р., Тчунов М.П., Лелюх Т.Ф., Баранов А.Н., Гусева Е.А., Баяндин В.В., Белькова О.Н., Тимофеева С.С. Новые реагенты на основе азотсодержащих спиртов для интенсификации металлургических процессов и очистки сточных вод // Материалы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 3. Материалы и нанотехнологии. Казань, 2003. С. 236.

0-1913

РНБ Русский фонд

2005-4

46769