На правах рукописи

ЛЮБЯШКИН АЛЕКСЕЙ ВИКТОРОВИЧ

СИНТЕЗ ИЗОНИТРОЗОДИКЕТОНОВ НАФТАЛИНОВОГО РЯДА, НИТРОЗОПИРАЗОЛОВ И АМИНОПИРАЗОЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

02.00.03 – органическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Красноярск – 2009

Работа выполнена на кафедре органической химии и технологии органических веществ Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский государственный технологический университет» (г. Красноярск).

Научный руководитель:
доктор химических наук,
доцент — Товбис Михаил Семенович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук,
профессор — Твердохлебов Владимир Павлович

кандидат химических наук,
доцент — Барнаков Чингиз Николаевич

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук
Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск)

Защита состоится «29» сентября 2009 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.253.02 при Сибирском государственном технологическом университете по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке СибГТУ.

Автореферат разослан «26» августа 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета — Фабинский П.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Производные пиразолов нашли широкое применение в различных областях. Важное значение в качестве полупродуктов в органическом синтезе имеют нитрозопиразолы, так как используются для перехода к соединениям других классов: к тетразолам, аминопиразолам, нитропиразолам и другим органическим соединениям. Недавно нитрозопиразолы применены в эластомерных композициях в качестве модификаторов, используются они и в качестве ловушек радикалов.

Особое место занимают производные пиразола в качестве фармацевтических препаратов. Широко применяются в фармакологии анальгин, амидопирин, антипирин и другие классические средства на основе пиразолов. Из-за такой биологической активности соединений данного класса, в настоящее время во всем мире синтезируются все новые производные пиразолов с самыми различными заместителями в кольце.

Наиболее удобным методом синтеза является построение пиразольного цикла из 1,3-дикарбонильных соединений и производных гидразина, однако далеко не все препаративные возможности этих реакций к настоящему времени изучены. Так, до сих пор не были синтезированы изонитрозо-β-дикетоны ряда нафталина, которые могут открыть пути синтеза новых ранее недоступных нитрозопиразолов с нафтильными заместителями в ядре и других функциональных производных на их основе. Поэтому проведение исследований в данной области представляется актуальным как в теоретическом плане, так и в области практического применения.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с госбюджетным планом научно-исследовательских работ Сибирского государственного технологического университета по теме: «Синтез и свойства нитро-, нитрозо- и аминоароматических и гетероциклических соединений», № гос. рег. 01200506507. Работа была поддержана грантом Красноярского краевого фонда науки №18G092.

Цель работы. Синтез ранее не известных нафтилзамещенных нитрозопиразолов циклоконденсацией новых изонитрозо-β-дикетонов нафталинового ряда с гидразинами и изучение их химических свойств.

Задачи исследования

- Получение β-дикетонов нафталинового ряда и разработка методов синтеза их изонитрозопроизводных.
- Исследование условий циклизации нафтилзамещенных изонитрозо-β-дикетонов с кетонами, гидразинами.
- Исследование реакции каталитического гидрирования нитрозопиразолов и получение новых аминопиразолов
- Доказательство строения впервые синтезированных соединений методами УФ, ИК, ЯМР, масс-спектроскопии и элементного анализа.
- Изучение таутомерии нитрозопиразола, квантово-химический расчет энергий таутомеров.

- Поиск путей практического применения нитрозопиразолов в составе эластомерных композиций

Научная новизна. Впервые получены нафтилзамещенные нитрозопиразолы циклоконденсацией неизвестных ранее нафтилзамещенных изонитрозо-β-дикетонов (ИНДК). Квантово-химический расчет подтвердил преимущество нитрозопиразольного таутомера по сравнению с оксимным. Каталитическое гидрирование нафтилнитрозопиразолов позволило впервые получить ряд новых аминопиразолов с нафтильным заместителем в пиразольном кольце. Изучена кинетика гидрирования, показано протекание реакции как по первому, так и по нулевому порядку по субстрату.

Практичсская значимость. Синтезирован ряд новых нитрозо- и аминопиразолов, которые являются потенциальными полупродуктами в органическом синтезе и в получении биологически активных соединений. Показана возможность практического использования 3-метил-5-(2-нафтил)-4-нитрозопиразола в качестве промотора усиления эластомерных композиций.

Личный вклад автора заключался в планировании и проведении экспериментов по синтезу новых соединений, в обработке полученных экспериментальных данных, в интерпретации данных ЯМР, УФ, ИК и масс-спектров.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на следующих конференциях: Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике». Пермь, 2008 г.; на 3-м Международном форуме «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2007 г.); Международной конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 2007, 2008 гг., Всероссийской научно-практической конференции "Лесной и химический комплексы – проблемы и решения". (Красноярск, 2006, 2007, 2008 гг.), Региональной научно-практической конференции «Химическая наука и образование Красноярья», Красноярск, 2007, 2008, 2009 гг.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи в журналах перечня ВАК, 11 статей в сборниках материалов конференций различного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора по теме исследования, двух глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 113 страницах, содержит 37 схем, 47 рисунков, 11 таблиц. Библиография насчитывает 101 наименование.

Автор выражает искреннюю благодарность за помощь в исследованиях методами ЯМР ^{1}Н спектроскопии к.х.н., в.н.с. ИХХТ СО РАН Соколенко В.А., за помощь в квантовохимических расчетах ст. преп. Илюшкину Д. И.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературе имеется значительное число работ, посвященных различным производным пиразолов. Однако до настоящего времени нитрозопиразолы с нафталиновым заместителем в пиразольном ядре получены не были.

Поэтому в рамках настоящей работы были синтезированы нитрозопиразолы по реакции новых изонитрозо-β-дикетонов нафталинового ряда с гидразинами. Все нитрозопиразолы и полученные из них гидрированием гидрохлориды аминопиразолов синтезированы впервые. Изучена кинетика гидрирования на палладиевом катализаторе. Для доказательства строения продуктов реакций и исследования их свойств широко использовали данные ИК, ЯМР ^{1}H и ^{13}C, УФ спектроскопии, масс спектроскопии.

Квантово-химические расчеты таутомеров 1-Н-нитрозопиразола показали предпочтительность существования нитрозопиразольного таутомера по сравнению с оксимным, что подтверждено данными УФ спектроскопии.

Опробовано применение 3-метил-5-(2-нафтил)-4-нитрозопиразола в качестве модификатора эластомерных композиций.

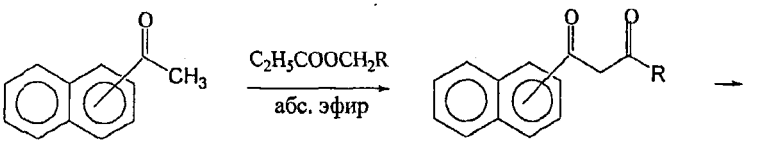
ПОЛУЧЕНИЕ β-ДИКЕТОНОВ НАФТАЛИНОВОГО РЯДА И ИХ ИЗОНИТРОЗОПРОИЗВОДНЫХ

Исходные нафтилзамещенные 1,3-дикетоны (I а-в) получали конденсацией ацетонафтонов с этилацетатом либо этилпропионатом. Так синтезировали 1-(1-нафтил)бутандион-1,3 и 1-(2-нафтил)бутандион-1,3, а также неизвестный ранее 1-(2-нафтил)пентандион-1,3 (Iв). Соединения идентифицировали по ЯМР ^{1}H спектрам, хроматомасс-спектрам, данным элементного анализа и ИК спектроскопии.

Полученные дикетоны нитрозировали нитритом натрия, впервые получая изонитрозопроизводные дикетонов с нафтильным заместителем (II а-в). На схеме 1 показан такой синтез на примере 2-нафтилзамещенных β-дикетонов.

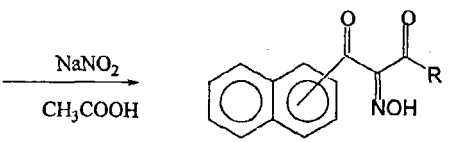
Все изонитрозодикетоны представляют собой белые кристаллические вещества с четкими температурами плавления (таблица 1). Нитрозирование 1-фенил-3-(2-нафтил)пропандиона-1,3 (Iг на схеме 1) осуществить не удалось.

Для доказательства строения полученных изонитрозодикетонов были записаны ЯМР ^{1}H спектры в среде ДМСО–d_6. Во всех спектрах ЯМР ^{1}H имеется сигнал метильной группы дикетона в виде синглета с химсдвигом в области 2.5 м.д., либо этильной группы в виде квартета с химсдвигом в области 3.1 м.д. и триплета с химсдвигом в области 1.2 м.д.; наличие нафтильного заместителя подтверждает мультиплет ароматических протонов в области 8 м.д. В масс-спектрах обнаруживались молекулярные ионы, соответствующие молекулярным массам изонитрозодикетонов. Элементный анализ на CHN совпадал с расчетными данными.



Ia 1-нафтил, R =CH_3
Iб 2-нафтил, R = CH_3
Iв 2-нафтил, R =C_2H_5
Iг 2-нафтил R = Ph

(1)



IIa 1-нафтил, R = CH_3
IIб 2-нафтил, R = CH_3
IIв 2-нафтил, R = C_2H_5

Таблица 1

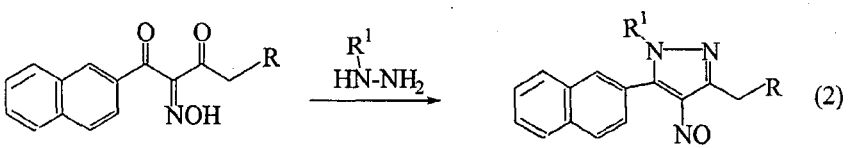
Физико-химические характеристики изонитрозо-β-дикетонов нафталинового ряда

Соединение	Выход, %	Т пл. ^{0}C	ЯМР ^{1}H, δ, м.д.	ИК спектр, ν, см$^{-1}$	Масс спектр
IIa	59	169-170	3.3с (CH_3), 7.6-9.2 м (нафтил)	651(CH_3C=O), 1689 (нафтилC=O), 3394 (OH), 988 (N-O)	241(M^+), 224, 198, 155, 139, 127.
IIб	57	173-174	2.54 с (CH_3),7.6-8.4 м (нафтил)	1645 (CH_3C=O), 1679 (нафтилC=O), 3180 (OH), 998 (N-O)	241 (M^+), 224, 198, 181, 155, 127.
IIв	84	121-122	1.2 т (CH_3), 3.1 к (CH_2), 7.6-8.4 м (нафтил)	1653 (CH_3C=O), 1686 (нафтилC=O), 3210 (OH), 990 (N-O)	181 (10), 155 (100), 127 (95).

СИНТЕЗ НАФТИЛНИТРОЗОПИРАЗОЛОВ ПО РЕАКЦИИ ИЗОНИТРОЗОДИКЕТОНОВ С ГИДРАЗИНАМИ

Известно, что изонитрозо-β-дикетоны вступают в реакцию конденсации с кетонами, либо с енаминами, образуя, соответственно, нитрозофенолы и нитрозоанилины. Однако, все наши попытки ввести в такие циклизации нафтилзамещенные изонитрозо-β-дикетоны были безуспешными из-за значительных стерических затруднений, создаваемых нафтильным заместителем. В более жестких условиях изонитрозо-β-дикетоны разлагались с образованием нафтойных кислот быстрее, чем шла реакция циклоароматизации. Даже попытка ввести в реакцию активированные кетоны, которые легче вступают в подобные конденсации, не привела к образованию ароматических продуктов.

Проводили изучение реакции циклизации новых изонитрозодикетонов (схема 2) с гидразином и алкилгидразинами в различных условиях: с водными гидразинами в виде свободных оснований, с сульфатами гидразинов в водно-содовом растворе, с гидразинами в ледяной уксусной кислоте. Наилучшие результаты были получены в водно-щелочной среде в качестве растворителя. При этом получили ряд неизвестных ранее 1,3-диалкил-5-нафтил-4-нитрозопиразолов (III а-з).

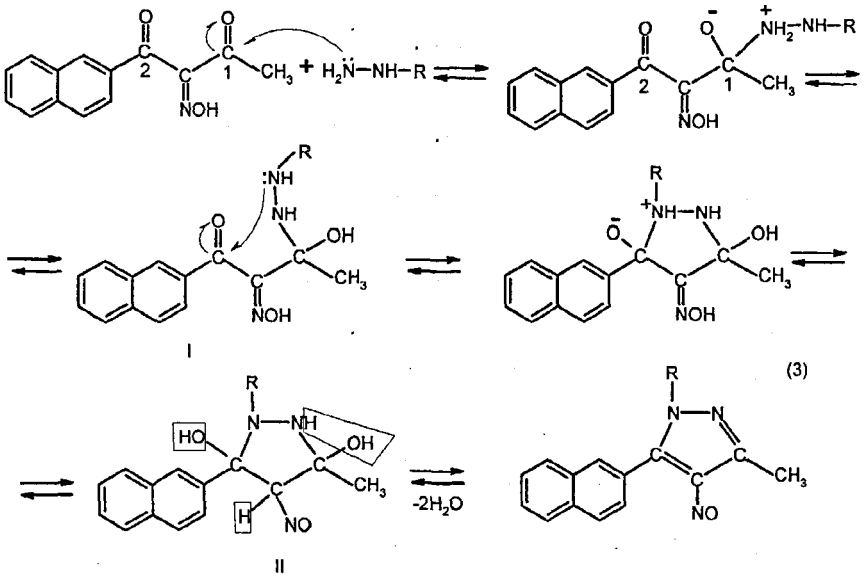


(2)

$R = H, CH_3$ $R^1 = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$, изо-$C_3H_7$

Нитрозопиразолы выпадали из водной реакционной массы либо высаживались из уксусной кислоты водой в виде зеленого порошка. После перекристаллизации из водного этанола образовывались ярко-зеленые кристаллы целевых продуктов.

Наиболее вероятная схема протекания данной реакции представлена на схеме 3. Нуклеофильная атака гидразина осуществляется неподеленной электронной парой на первичном атоме азота по карбонильной группе 1 дикетона, которая более активна, чем карбонильная группа 2 из-за стерического эффекта, создаваемого нафтильным заместителем, а также из-за сопряжения карбонильной группы 2 с π-системой нафталинового кольца. После перехода протона от атома азота к атому кислорода, образуется промежуточный продукт I. На следующей стадии второй атом азота молекулы гидразина осуществляет нуклеофильную атаку по карбонильной группе 2, что приводит к образованию промежуточного продукта II. Затем происходит отщепление двух молекул воды и образуется конечная молекула пиразола с нафталиновым заместителем.

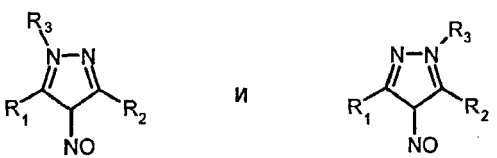


I

II

(3)

Из литературных данных известно, что при реакции циклизации с алкилзамещенными гидразинами часто образуются два изомера, что создает трудности при выделении и очистке нитрозопиразолов:



Это происходит в тех случаях, когда реакционная способность карбонильных групп 1 и 2 близка из-за сходного характера заместителей R_1 и R_2, поэтому нуклеофильный реагент может осуществлять атаку по любой из них.

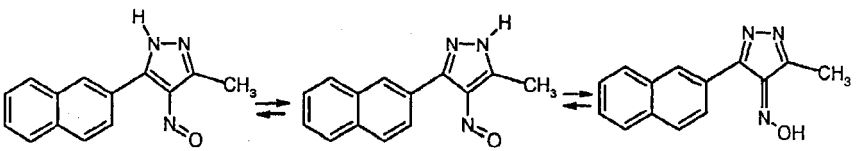
В нашей работе эти затруднения снимаются почти во всех случаях, так как реакционная способность карбонильной группы 1 выше чем у группы 2 в силу влияния нафтильного заместителя. Однако эта проблема возникает, когда группа 1 связана не с метильным заместителем, а с этильным. Этильная группа значительно снижает реакционную способность карбонильной группы 1 за счет стерического влияния, и при реакции циклизации с гидразином мы наблюдали наличие двух изомеров нитрозопиразолов.

Следует отметить, что в реакцию циклизации успешно вступали лишь гидразин и алкилгидразины. Попытки ввести в аналогичную реакцию арилгидразины, семикарбазид оказались безуспешными, хотя изонитрозодикетоны без нафтильного заместителя реагируют с такими

производными гидразина, образуя соответствующие нитрозопиразолы. По-видимому, реакционная способность изонитрозодикетонов значительно снижена из-за электронного и пространственного влияния нафталинового кольца.

В ходе работы было выяснено, что 1-нафтилзамещенный изонитрозодикетон Ia с гидразином и алкилгидразинами давал нитрозопиразолы, которые оказались неустойчивыми и быстро осмолялись, поскольку в случае 1-нафтила пространственные затруднения значительно увеличиваются.

Для незамещенного при атоме азота нитрозопиразола IIIa возможно существование в трех таутомерных формах IIIa, IIIa',IIIa''.



IIIa IIIa' IIIa"

С целью определения наиболее энергетически выгодного продукта циклоконденсации нами была проведена квантовохимическая оптимизация строения всех трёх полученных продуктов. Оптимизация проводилась при помощи программного комплекса PC GAMESS / FireFly методом Хартри–Фока в базисе 6-31G* с поправками Мёллера–Плессе второго порядка. Были определены следующие энергии таутомеров: для формы IIIa - –776.44100 Хартри, IIIa' - –777.19255 Хартри, IIIa'' - –777.18521 Хартри.

Полученные расчетные данные говорят о том, что наиболее энергетически выгодно образование 5-метил-3-(2-нафтил)-4-нитрозо-1H-пиразола, обладающего наименьшей энергией.

Существование всех синтезированных нитрозопиразолов в нитрозоформе подтверждается и с помощью электронных спектров в видимой области. В таблице 2 приведены данные по поглощению в интервале длин волн 600-700 нм, характерному для n – π^* перехода нитрозогруппы. Как видно, для всех нитрозопиразолов, в т.ч. для 1H пиразола IIIa, присутствует указанная полоса поглощения с невысоким коэффициентом молярной экстинкции 50-70, присущим нитрозогруппе.

Строение нитрозопиразолов было доказано с помощью ЯМР ^{1}H спектроскопии. На рисунке 1 в качестве примера приведен спектр ЯМР ^{1}H 1-этил-3-метил-5-(2-нафтил)-4-нитрозопиразола в ДМСО-D6.

В спектре (рис. 1) присутствуют сигналы протонов N-этильной группы в виде квартета с химическим сдвигом δ 4.23 м.д. и триплета с химическим сдвигом δ 1.44 м.д., а также синглет метильной группы пиразольного кольца δ 2.5 м.д. и сигналы протонов 2-нафтильного заместителя в области δ 7.5-8.7 м.д. Аналогично выглядели спектры остальных пиразолов, данные по которым также приведены в таблице 2.

Таблица 2

Физико-химические характеристики нафтилзамещенных нитрозопиразолов

№	R	R^1	Т пл, °С	Выход %	λ max(нм), ε	ЯМР ^{1}H
IIIа	H	H	170	81	710 (49.8)	2.29 с (CH_3), 7.5-8.8 м ($C_{10}H_7$)
IIIб	H	CH_3	170	67	275 (15000), 315 (15000), 700 (69).	3.9 с (CH_3), 2.5 с (CH_3), 7.55-8.20 м ($C_{10}H_7$)
IIIв	H	C_2H_5	86	63	275 (11160), 320 (9640), 700 (58)	1.44т (CH_3), 4.23к (CH_2), 2.50 с (CH_3), 7.5-8.7 м ($C_{10}H_7$)
IIIг	H	C_3H_7	92	49	275 (12300), 320 (10400), 710 (61.5)	0.93 т (CH_3), 1.88м (CH_2), 4.15 т (CH_2), 2.5 с (CH_3), 7.96-8.2 м ($C_{10}H_7$)
IIIд	H	iC_3H_7	124-125	69	275 (13200), 320 (11600), 690 (61)	1.5 с (CH_3), 4.74 м (CH), 1.5 с (CH_3), 2.5 (CH_3), 7.96-8.18 м ($C_{10}H_7$).
IIIе	CH_3	H	146	80	275 (13000), 700 (60)	1.1 т (CH_3), 3.0 к (CH_2), 2.5 с (NH), 7.6-8.2 м ($C_{10}H_7$)
IIIж	CH_3	C_2H_5	124	40.5	275(12800), 710 (61.5)	0.7 т (CH_3), 3.1 к (CH_2), 0.7 т (N-CH_2), 4.1 к (CH_3), 7.4-8.7 м ($C_{10}H_7$)

Нитрозопиразолы, приведенные в таблице 2, получены впервые.

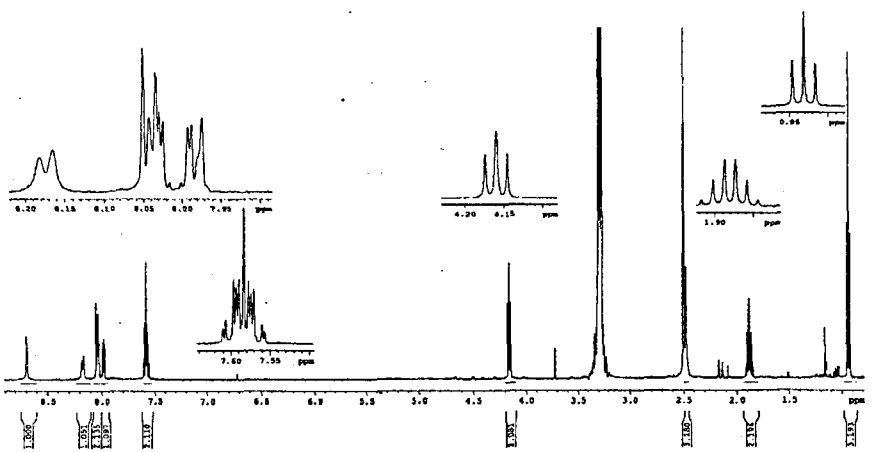


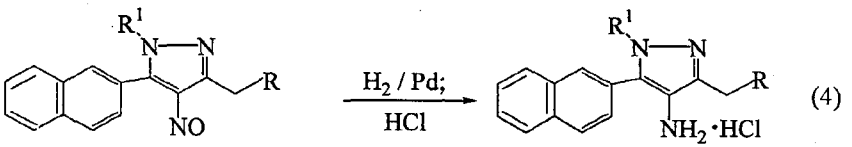
Рисунок 1 – ЯМР ^{1}H спектр 1-этил-3-метил-5-(2-нафтил)-4-нитрозопиразола в ДМСО-D6 (500 МГц)

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОЗОПИРАЗОЛОВ

Нитрозогруппа, введенная в пиразольное кольцо, дает возможность перехода к соответствующим аминопиразолам.

Поэтому представлялось важным исследовать реакцию гидрирования нитрозопиразолов с целью синтезировать новые аминозамещенные нафтилпиразолы.

Все синтезированные нами нитрозопиразолы гидрировали на палладиевом нанесенном на уголь катализаторе в среде этилацетата (схема 4).



(4)

$R = H, CH_3$ $R^1 = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$, изо-$C_3H_7$

Реакцию гидрирования нитрозопиразолов проводили в статической системе при постоянном давлении и термостатировании. По ходу гидрирования измеряли объем поглощенного водорода. После завершения поглощения водорода отфильтровывали реакционную массу от катализатора и выделяли аминопиразолы в виде гидрохлоридов. Полученные хлоргидраты аминопиразолов имели четкие температуры плавления (таблица 3).

Для доказательства строения для аминопиразолов были записаны ЯМР спектры. На рисунке 2 в качестве примера приведен спектр ЯМР ^1H 1,3-диэтил-5-(2-нафтил)-4-нитрозопиразола в D_2O.

Как видно, в спектре 1,3-диэтил-5-(2-нафтил)-4-аминозопиразола присутствуют сигналы протонов N-этильной группы в виде квартета с химсдвигом δ 4.1 м.д. и триплета с химсдвигом δ 1.35 м.д., а также этильная группа пиразольного кольца представлена квартетом с химсдвигом δ 2.73 м.д. и триплетом с химсдвигом δ 1.15 м.д., сигналы протонов 2-нафтильного заместителя в области δ 7.5-8.7 м.д. Аналогично выглядели спектры остальных пиразолов, данные по которым также приведены в таблице 3.

Для всех новых аминопиразолов были сняты УФ–спектры и сделан элементный анализ, результаты приведены в таблице 4.

В таблице приведены данные по поглощению в ультрафиолетовой области. Как видно, для всех аминопиразолов, в т.ч. для 1Н пиразола IIIа, отсутствует полоса поглощения с невысоким коэффициентом молярной экстинкции 50-70, присущая $n - \pi^*$ переходу нитрозогруппы.

Таблица 3

Физико-химические характеристики нафтилзамещенных аминопиразолов

R	R^1	Время реакции мин	Выход	$T_{пл}$	ЯМР ^1H, δ, м.д.
H	H	700	85	210	2.21 с (CH_3), 7.4-8.0 м (нафтил)
H	CH_3	47	70	158	2.25 с (C-CH_3), 3.6 (N-CH_3), 7.3-8.1 м (нафтил)
H	C_2H_5	56	70	220	1.96 с (C-CH_3), 2.6 к (N-CH_2), 1.15 т (CH_2-CH_3)7.3-8.1 м (нафтил)
H	C_3H_7	2670	48	95	2.18 с (CH_3), 0.75 т (N-CH_3), 1.65 м (N-CH_2), 3.8 т (N-CH_2), 7.4-8.0 м (нафтил)
H	i-C_3H_7	85	65	264	2.33 с (CH_3), 1.39 д (CH_3), 1.39 д (CH_3), 4.4 м (CH), 7.5-8.0 м (нафтил)
CH_3	H	800	80	218	1.25 т (CH_3), 3.89 к (CH_2), 2.14 с (H), 7.4-8.0 м (нафтил)
CH_3	C_2H_5	13	79	236	1.15 т (CH_3), 1.35 т (CH_3), 2.73 к (CH_2), 4.1 к (CH_2), 7.5-8.0 м (нафтил)

Все аминопиразолы, приведенные в таблице 3, получены впервые.

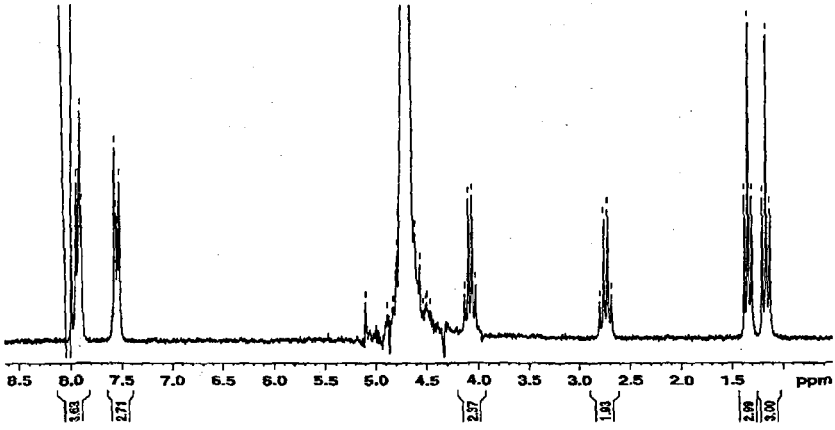


Рисунок 2 – ЯМР ^1H спектр 1,3-диэтил-5-(2-нафтил)-4-аминозопиразола в D_2O

По поглощению водорода в процессе гидрирования строили кинетические кривые; типичная кривая для соединения IIIв приведена на рисунке 3.

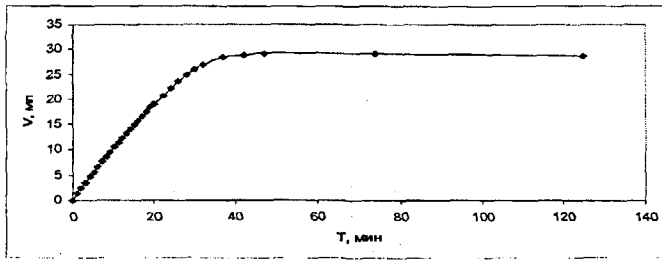


Рисунок 3 – Кинетическая кривая гидрирования 1,3-диметил-5-(2-нафтил)-4-нитрозопиразола водородом на Pd / C в среде этилацетата

Таблица 4

Данные УФ, масс – спектров и константы скорости гидрирования первого порядка для аминопиразолов

R	R^1	$\lambda_{макс}$ нм, (ε) в этаноле	Масс спектр	K, c^{-1}
H	H	280 (16500)	223(M^+), 155 (100), 127 (74), 36 (26)	$(8.70 \pm 0.07)\cdot10^{-3}$
H	CH_3	280 (8000)	237 (M^+), 155 (68), 127 (34), 36 (25)	$(8.78 \pm 0.05)\cdot10^{-4}$
H	C_2H_5	275 (8500)	251 (M^+), 155 (68), 127 (34), 36(25)	
H	C_3H_7	280 (9100)	265(M^+), 223(81), 155 (100), 127 (56), 36 (27)	$(3.16 \pm 0.05)\cdot10^{-3}$
H	i-C_3H_7	280(9000)	265(M^+), 223(81), 155 (100), 127 (56), 36 (27)	$(1.41 \pm 0.07)\cdot10^{-2}$
CH_3	H	280 (16500)	251 (M^+), 155 (84), 127 (70), 36(21)	$(4.61 \pm 0.06)\cdot10^{-3}$
CH_3	C_2H_5	275 (16000)	265 (M^+), 155 (62), 127 (81), 36(30)	

При обработке результатов гидрирования получали данные по скорости поглощения водорода. Затем строили графики зависимости объема водорода, пошедшего на реакцию, от времени, получая кинетические кривые. Порядок при гидрировании всех нитрозопиразолов, приведенных в таблице 4 оказался первым, о чем свидетельствует линейная зависимость $-\ln (V_\infty - V_\tau)$ от времени τ, где V_∞ - конечный объем водорода, ушедшего на гидрирование, а V_τ - текущее значение объема водорода, поглощенного за время τ. Такая зависимость показана на рисунке 4.

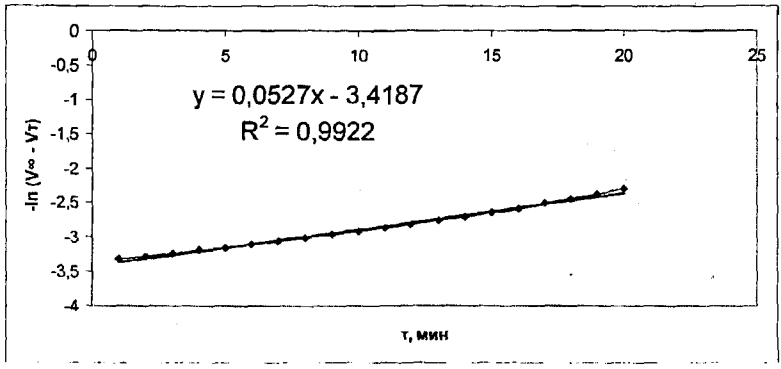


Рисунок 4 – Полулогарифмическая анаморфоза для реакции гидрирования 1,3-диметил-5-(2-нафтил)-4-нитрозопиразола водородом на катализаторе Pd / C в среде этилацетата

Константы скорости гидрирования первого порядка, приведенные в таблице 4, для нитрозопиразолов определяли, как тангенс угла наклона линейной зависимости $-\ln (V_\infty - V_\tau)$ от времени τ. Какой либо закономерности изменения величины констант скорости в зависимости от строения субстрата выявить не удалось. Вероятно, на скорость реакции гидрирования влияют различные факторы, например, объем заместителей, их электронодонорные свойства и другие.

В то же время, порядок реакций при гидрировании нитрозопиразолов с N-этильными заместителями оказался нулевым, о чем свидетельствует постоянная во времени скорость гидрирования (рисунок 5). Нулевой порядок реакции связан, по-видимому, с геометрией молекулы пиразола: этильная группа ориентирует плоскость пиразольного кольца относительно поверхности катализатора, за счет чего усиливается адсорбция вещества и скорость гидрирования имеет максимально возможное значение. Константа скорости нулевого порядка реакции гидрирования для 1,3-диэтил-5-(2-нафтил)-4-нитрозопиразола составила $4.49 \cdot 10^{-5}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$, а для 1-этил-3-метил-5-(2-нафтил)-4-нитрозопиразола – $1.53 \cdot 10^{-5}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$.

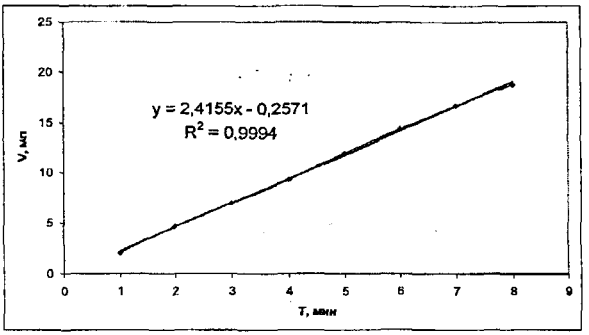
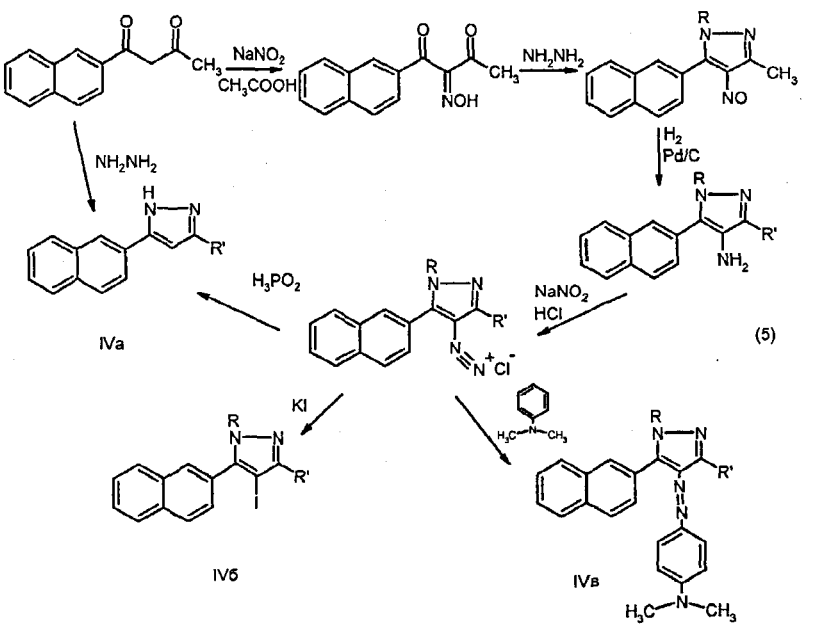


Рисунок 5 – Кинетическая зависимость поглощения водорода для реакции гидрирования нулевого порядка 1,3-диэтил-5-(2-нафтил)-4-нитрозопиразола

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДИАЗОТИРОВАНИЯ НАФТИЛАМИНОПИРАЗОЛОВ

Аминогруппа предоставляет большие возможности для модификации соединений путем ее диазотирования с последующими превращениями.

Соли диазония из 5-(2-нафтил)-3-алкил-4-аминопиразолов получали по известной методике, действием нитрита натрия в соляной кислоте (схема 5):



Для замены диазогруппы на атом водорода действовали на 3-(2-нафтил)-5-метилпиразол-4-диазоний хлорид фосфорноватистокислым натрием однозамещенным в среде уксусной кислоты, в результате чего выделяли 3-(2-нафтил)-5-метилпиразол (IVa) в виде кристаллов белого цвета с температурой плавления 122°С.

Для осуществления встречного синтеза действовали на 2-нафтоилацетон гидразингидратом в ледяной уксусной кислоте (схема 5), в результате чего через четыре часа выделяли кристаллы нафтилпиразола с температурой плавления 122°С.

Сравнение веществ методом тонкослойной хроматографии и отсутствие депрессии температуры плавления подтвердило идентичность полученных разными методами соединений.

С целью показать возможность введения галогена через реакцию диазотирования на 1-изопропил-3-метил-5-(2-нафтил)пиразол-4-диазоний хлорид действовали йодидом калия, в результате чего выделяли 4-йод-1-изопропил-3-метил-5-(2-нафтил)пиразол (IVб) в виде кристаллов бордового цвета с температурой плавления 89°С.

Для проведения реакции азосочетания на 5-этил-3-(2-нафтил)пиразол-4-диазоний хлорид действовали N,N-диметиланилином, в результате чего выделяли 3-(2-нафтил)-5-метил-4-(*n*-диметиламинобензолазо)пиразол (IVв) в виде кристаллов зеленого цвета с температурой плавления 86°С.

Строение полученных соединений было доказано с помощью ЯМР ^{1}H и масс спектров.

ПРИМЕНЕНИЕ НАФТИЛНИТРОЗОПИРАЗОЛОВ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Исследования модифицирующих свойств новых нитрозопиразолов проводили на примере соединения IIIа в смесях стандартного состава на основе цис-1,4 изопренового каучука (СКИ-3) при дозировке 1,0 масс.ч. на 100,0 масс.ч. каучука.

Было установлено, что введение 5-метил-4-нитрозо-3-(2-нафтил)пиразола в состав эластомерных композиций, несколько увеличивает индукционный период, но при этом не влияет скорость вулканизации в основном периоде (рисунок 6).

Применяемое соединение оказывает промотирующий эффект на взаимодействие каучука с техническим углеродом, повышает основные физико-механические показатели вулканизатов (таблица 5) на уровне, сопоставимом с действием алкилированных и арилированных нитрозопиразолов.

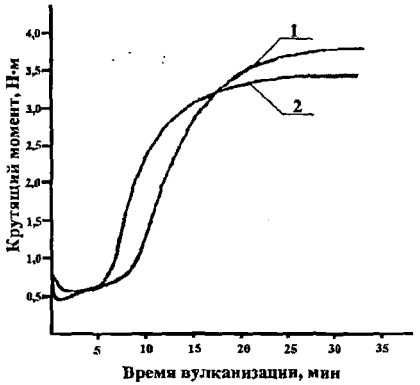


Рисунок 6 – Кинетика вулканизации эластомерных композиций: 1 – исходная смесь, 2 – с добавлением 5-метил-4-нитрозо-3-(2-нафтил)-1*H*-пиразола 1,0 масс.ч.

Таблица 5

Влияние 5-метил-4-нитрозо-3-(2-нафтил)-1*H*-пиразола на свойства эластомерных композиций

Показатели	Без модификатора	Соединение IIIа 1,0 масс.ч.
Свойства резиновых смесей		
Содержание углерод-каучукового геля, %	22,8	27,3
Условная когезионная прочность, МПа	0,22	0,22
Свойства вулканизатов (при 143➡C)		
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	16,0	18,3
Условная прочность при разрыве, МПа	20,8	23,7
Относительное удлинение при разрыве, %	410	400
Динамическая выносливость при многократном растяжении (⇆=150%), тыс. циклов	12,1	13,3

Полученные данные дают основание предполагать целесообразность дальнейшего исследования 5-метил-4-нитрозо-3-(2-нафтил)-1*H*-пиразола – как ового модификатора - промотора усиления эластомерных композиций.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция циклоароматизации новых изонитрозо-β-дикетонов с нафтильными заместителями с гидразинами. Синтезирован ряд неизвестных ранее β-нафтилнитрозопиразолов с алкильными заместителями в пиразольном кольце и при атоме азота. α-Нафтилзамещенные нитрозопиразолы менее устойчивы и быстро осмоляются.
2. Показано, что в сильнощелочных средах нафтилзамещенные изонитрозо-β-дикетоны с кетонами не образуют нитрозофенолы из-за конкурирующей реакции расщепления, приводящей к образованию нафтойных кислот.
3. Квантовохимический расчет показал, что таутомерная нитрозоформа нафтилнитрозопиразолов более выгодна, чем оксимная. С помощью УФ спектроскопии подтверждено, что нафтилнитрозопиразолы существуют в нитрозоформе, а не в виде оксима.
4. Изучена кинетика гидрирования нафтилнитрозопиразолов на палладиевом катализаторе, для большинства нафтилнитрозопиразолов порядок по субстрату был первым, а для N-этилзамещенных нафтилнитрозопиразолов – нулевым. В результате гидрирования впервые получен ряд нафтилзамещенных аминопиразолов, доказано их строение с помощью ЯМР ^{1}H, ИК, УФ и масс-спектроскопии.
5. Исследована реакция диазотирования нафтиламинопиразолов. Показана возможность введения в молекулу йода вместо диазогруппы. Реакция дезаминирования 3-(2-нафтил)-5-метил-4-аминопиразола позволила осуществить встречный синтез 3-(2-нафтил)-5-метилпиразола. Реакция азосочетания 3-(2-нафтил)-5-этилпиразол-4-диазоний хлорида с N,N-диметиланилином приводит к образованию азосоединения.
6. Показана модифицирующая способность 5-метил-4-нитрозо-3-(2-нафтил)пиразола в эластомерных композициях на основе изопренового каучука. Данное соединение может служить в качестве нового промотора усиления.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

1. Любяшкин А. В., Костыгина Е. М., Слащинин Д. Г., Соколенко В. А., Товбис М. С. Синтез изонитрозо-β-нафтоилацетона и нитрозопиразола на его основе // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 5. С. 776.

2. Любяшкин А. В., Товбис М. С. Синтез алкилзамещенных нитрозопиразолов с 2-нафтильным заместителем // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 11. С. 50-52.

3. Любяшкин А. В., Евтищенко С. Л. Синтез 1,3-диметил-5-β-нафтил-4-нитрозопиразола // Материалы XLVI международной научной студенческой

конференции «Студент и научно-технический прогресс». Новосибирск, 2008. С. 34.

4. Любяшкин А. В., Гончаров Е. В., Субоч Г. А., Товбис М. С. Синтез нафтилзамещенного нитрозопиразола и оценка возможности его использования в качестве модификатора эластомерных композиций // Труды международной конференции «Техническая химия. От теории к практике». Пермь, 2008. Т. 3. С. 218-220.

5. Любяшкин А. В., Костыгина Е. М., Слащинин Д. Г., Товбис М. С. Синтез изонитрозо-β- и α-нафтоилацетонов и нитрозопиразолов на их основе // Труды III международного форума молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки». Самара, 2007. Органическая химия. Ч. 8. С. 33-35.

6. Любяшкин А. В., Костыгина Е. М., Товбис М. С. О реакции синтеза замещенных нитрозонафтилпиразолов // Статья в сборнике трудов Всероссийской конференции «Лесной и химический комплексы. - Проблемы и решения». Красноярск, 2007. Т. 2. С. 199-200.

7. Любяшкин А. В., Евтищенко С. Л., Товбис М. С. Синтез N-алкилзамещенных нитрозопиразолов с 2-нафтильным заместителем // Статья в сборнике трудов научно–практической конференции «Химическая наука и образование Красноярья». Красноярск, 2008. С. 21-24.

8. Любяшкин А. В., Костыгина Е. М., Товбис М. С. Синтез новых соединений на основе α- и β-нафтоилацетонов // Статья в сборнике трудов Всероссийской конференции «Лесной и химический комплексы. - Проблемы и решения». Красноярск, 2006. Т. 2. С. 166-168.

9. Любяшкин А. В., Костыгина Е. М. Синтез нитрозопиразола на основе β-нафтоилацетона // Материалы XLV международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Новосибирск, 2007. С. 44.

10. Любяшкин А. В., Чумаков Е. А., Семин И. В. Модификация пространственно-затрудненных нитрозофенолов // Статья в сборнике трудов научно–практической конференции «Химическая наука и образование Красноярья». Красноярск, 2007. С. 21-24.

11. Любяшкин А. В., Кашара И. В., Костыгина Е. М. Синтез нафтоилацетонов на основе β-дикетонов нафталинового ряда // Статья в сборнике трудов научно–практической конференции «Химическая наука и образование Красноярья». Красноярск, 2007. С. 51-53.

12. Любяшкин А. В., Товбис М. С. Получение новых 4-аминопиразолов с 2-нафтильным заместителем // Статья в сборнике трудов научно–практической конференции «Химическая наука и образование Красноярья». Красноярск. 2008. С. 45-49.

13. Любяшкин А. В., Товбис М. С. Синтез 1-алкиламинопиразолов с 2-нафтильным заместителем // Материалы X Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск, 2009. С. 117-118.

Сдано в производство 21.08.09.
Формат 60х84 1/16. Усл. печ.1,25.
Изд. № 6/8. Заказ № 534. Тираж 100 экз.

Редакционно-издательский центр СибГТУ
660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82
факс (391) 211-97-25,
тел. (391) 227-69-90