

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО ДИАНТИПИРИЛМЕТАНА

Строганова Е.А., Улядарова В.Е.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Оренбургский государственный университет», г. Оренбург

Известно, что диантипирилметан (ДАМ) (4,4'-метилден-бис-(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-пиразолон)) и его гомологи представляют собой соединения гетероциклического ряда, широко применяется в целях разделения, концентрирования и фотометрического определения в растворе ионов цветных и редких металлов [1, 2, 3]. В связи с этим получение и исследование нового производного диантипирилметана путем последовательного взаимодействия антипирина (1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3H-пиразол-3-она) с продуктом окисления этиленгликоля и бензальдегидом представляется актуальным для аналитической химии на сегодняшний день.

Синтез осуществляли на основе стандартной методики получения диантипирилметана из антипирина [4]. На первом этапе провели окисление этиленгликоля смесью Бекмана по методике, описанной в [5]. Газообразный продукт окисления, дополнительно продуваемый углекислым газом, собирали путем барботирования через ограниченный объем воды и полученный раствор далее заводили на контакт с водным раствором антипирина. Расчет реагентов осуществляли согласно стехиметрии взаимодействия антипирина с гликолевым альдегидом, беря антипирин в избытке (2:1). В процессе синтеза наблюдали изменение окраски раствора от бесцветной до розовой, что позволяло заключить о получении нового вещества. Согласно стандартным методикам выделение продуктов взаимодействия антипирина с альдегидами осуществляют путем подщелачивания раствора до $\text{pH} \sim 7$. Однако по достижении нужного значения pH вещество осадить не удалось. Объяснением подобного наблюдения могла послужить хорошая растворимость продукта в аммиачном растворе, что возможно в случае образования соли, либо хорошо растворимых полуацетальных форм продуктов синтеза (рисунок 1, I, II, III). С целью осаждения вещества, предполагая возможность образования полуацетальных форм, в систему ввели бензальдегид. Предполагаемые схемы химических реакций приведены на рисунке 1, продукты IVA, IVB.

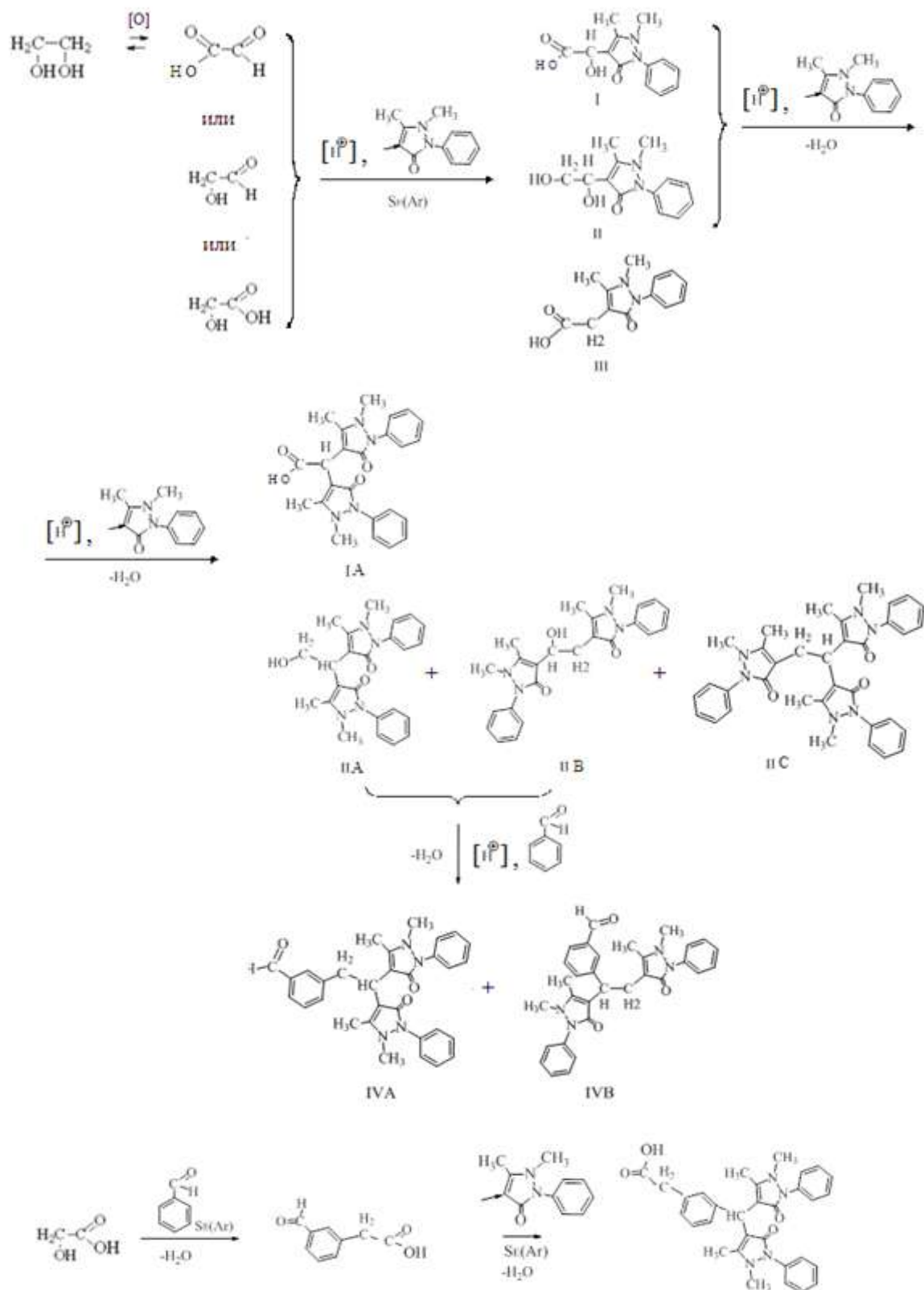


Рисунок 1 - Схема взаимодействия продуктов окисления этиленгликоля с антипирином и затем бензальдегидом в кислой среде

Выпавший осадок очищали методом перекристаллизации из этилового спирта. Продукт синтеза представляет собой игольчато-кристаллическое

вещество белого цвета, розовеющее при хранении на воздухе. Вещество нерастворимо в воде и спирте, плохо растворимо в пертroleйном эфире и четыреххлористом углероде, хорошо растворимо в ацетоне. Температура плавления вещества, определенная на приборе Жукова, лежит в интервале от 135 до 137 °С. Определение состава продукта синтеза осуществляли на основании данных ИК-, ЯМР ^1H -спектроскопии и масс-спектрометрии.

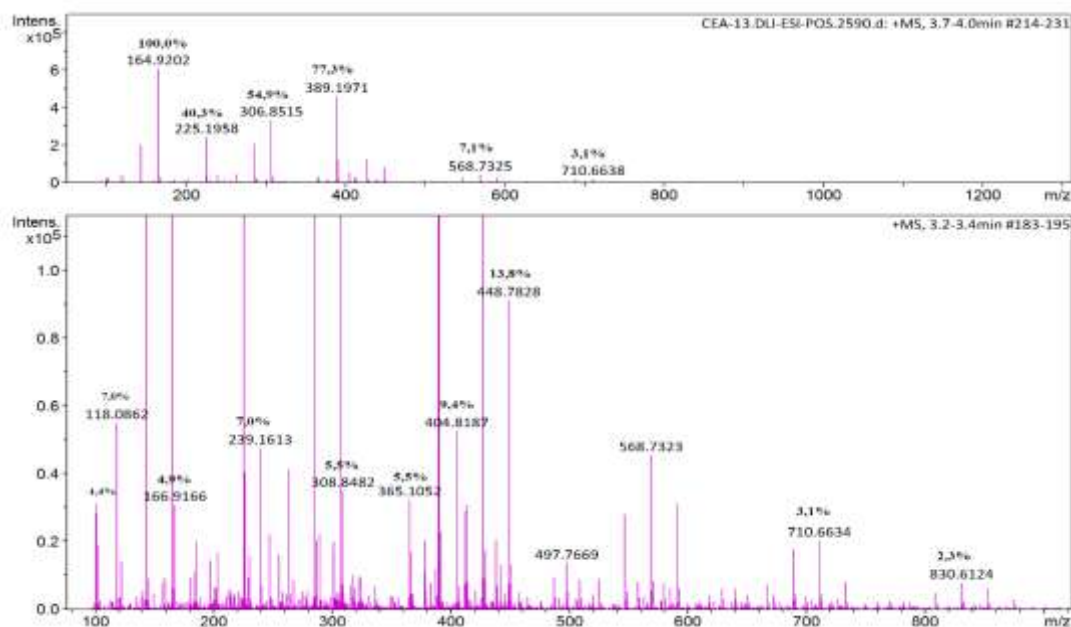


Рисунок 2 - Масс-спектр продукта синтеза

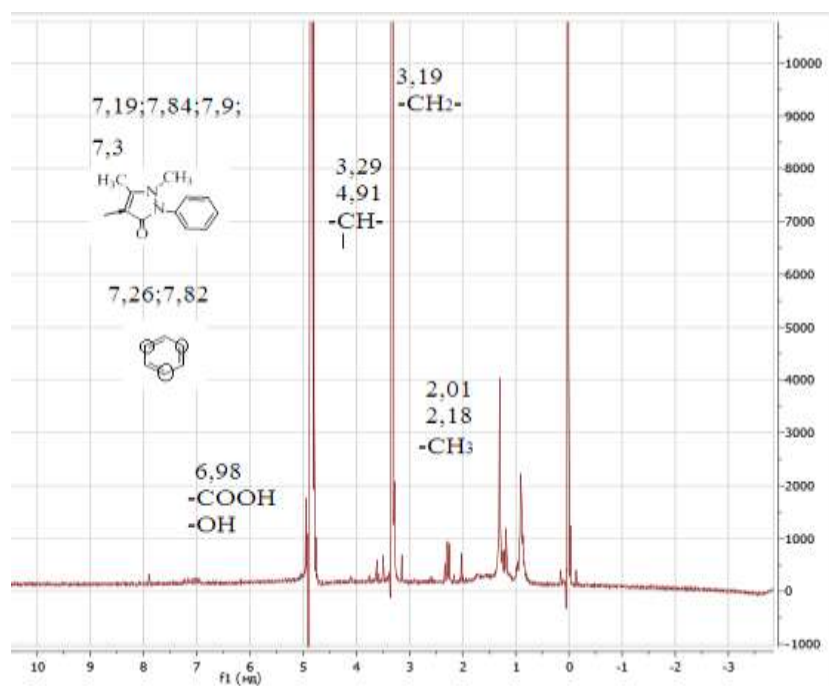


Рисунок 3 - ЯМР ^1H спектр продуктов конденсации

Согласно масс-спектру (рисунок 2) основным продуктом синтеза является альдофенилуксусная кислота. Также определено присутствие примесных

соединений, включающих фрагменты антипириновой группы. Детально на основании данных ЯМР ^1H -спектроскопии (рисунок 3) определили, что в составе соединения присутствуют метильные группы ($\delta_c = 2,01; 2,18$ м.д.), метиленовая ($\delta_c = 3,19$ м.д.), карбоксильная группа ($\delta_c = 6,98$ м.д.), остаток антипирина ($\delta_M = 7,19; 7,84; 7,90; 7,30$ м.д.) и ароматическое кольцо ($\delta_M = 7,26; 7,82$ м.д.). Природу функциональных групп определили с помощью ИК-спектроскопии (рисунок 4): две полосы 1586 и 1406 см^{-1} ($\nu_{as}\text{ C-O}$ и $\nu_s\text{ C-O}$) карбоксидат-иона; 1678 см^{-1} ($\nu\text{ C=O}$), 2854 см^{-1} ($\nu\text{ C-H}$) и 760 см^{-1} ($\delta\text{ C-H}$) ароматической альдо-группы; 1193 см^{-1} , 1100 см^{-1} , 994 см^{-1} , 832 см^{-1} ($\delta\text{ C-H}$) ароматического 1,4-замещенного кольца и 1550 см^{-1} колебания N-гетероцикла [7].

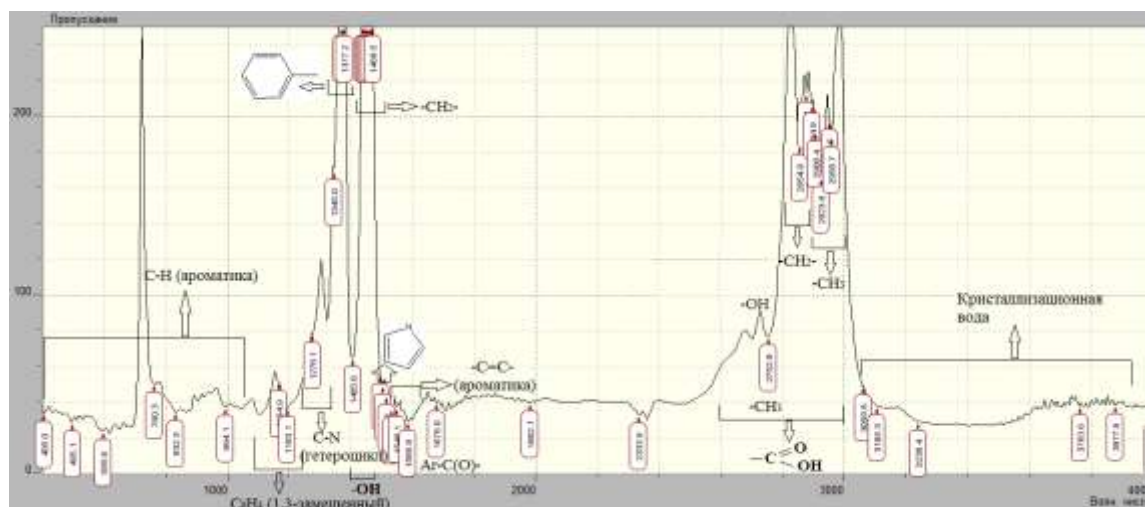
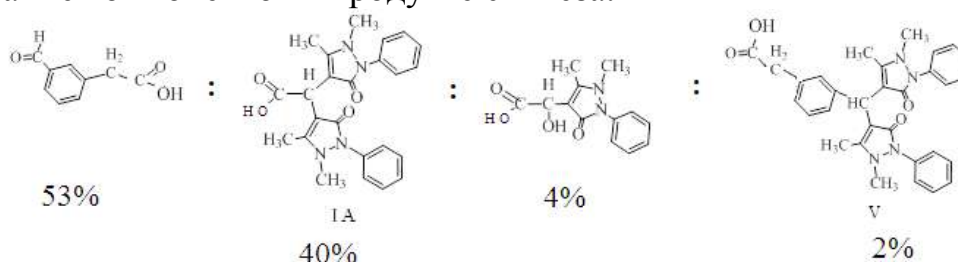


Рисунок 4-ИК-спектр продуктов реакции в интервале частот от 4000 до 500 см^{-1}

Соотнесение масс найденных фрагментов молекул позволил установить содержание компонентов в продукте синтеза:



Предварительно установлено, что раствор продуктов синтеза в ацетоне дает положительную качественную пробу на ионы некоторых металлов (серебра, железа(II, III), меди(II)) и образует плохо растворимые соединения с ионами германия и кадмия (рисунок 5).

Таким образом, в ходе синтеза образуется смесь соединений, требующих подбора растворителей для разделения и перекристаллизации. Установлена возможность применения производного антипирина и глиоксаля в аналитической химии ионов d-металлов.

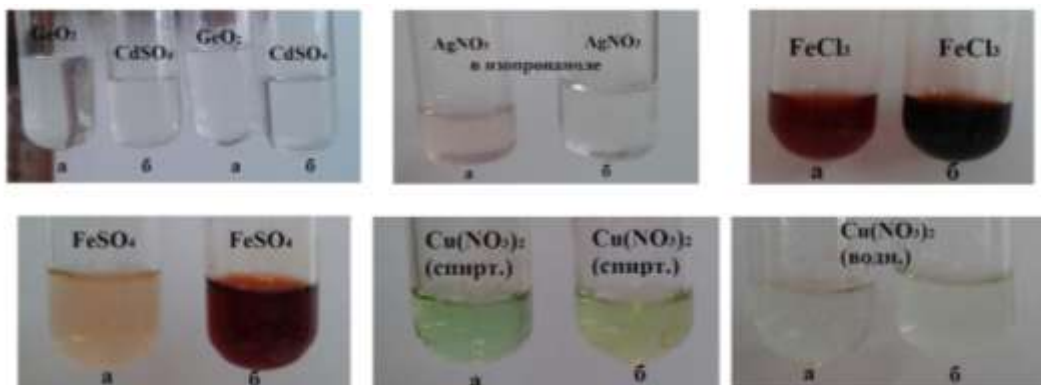


Рисунок 5 – Комплексы продукта синтеза (а) и диантипирилметана (б) с ионами металлов в ацетоне

Список литературы

1. Бабко А.К. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура / А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко – М.: Химия, 1968. – 389с.
2. Трофимов Н.В., Бусеев А.И., Пятосин Л.П. // Межвуз. сб. науч. тр. «Органические реагенты в аналитической химии»: Перм. ун-т, Пермь. 1981. С. 101-131.
3. Живописцев В. П. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты // В. П. Живописцев, Б.И. Петров, Г. Е. Шестакова, Пермь: Ж. аналит. химии, т. 38, в. 1, с. 80-83.
4. Диантипирилметан и его гомологи / Сб. ст. Ученые записки № 324. – Пермь, 1974. — 244 с.
5. Строганова, Е.А., Улядарова, В.Е. Синтез и исследование структуры функционального производного 4,4-метилден-бис-(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-пиразолона) / Е.А. Строганова, В.Е. Улядарова. – Оренбург: Университет, 2015. – С. 316-322. – ISSN 1814-6457.
6. Дегтев, М.И. Физико-химические свойства антипирина / М.И. Дегтев. — Пермь, 2009. — 174 с.
7. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. — Москва, 2012. — 52 с.