

СИНТЕЗ ПИРАЗОЛЬНЫХ ПОЛИХЕЛАТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Н. М. АРАКЕЛЯН, С. А. ПАПЯН, С. Е. ИСАБЕКЯН и Э. Г. ДАРБИНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

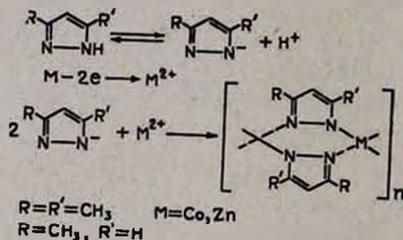
Поступило 15 VII 1981

Известно, что пиразольные полихелаты цинка, кобальта и меди можно синтезировать обычным химическим методом [1]. Однако, учитывая практическую важность указанных соединений, проблема усовершенствования методики синтеза и получения более чистых продуктов с большими выходами является актуальной.

В настоящей работе приводятся данные электрохимического метода синтеза пиразольных полихелатов цинка и кобальта, при котором целевые продукты получают спектрально чистыми с большими выходами.

Сущность метода заключается в электролизе метил- и диметилпиразолов в разных органических растворителях на электродах цинка и кобальта, входящих в состав конечных продуктов.

В ходе электролиза ионы металла, возникающие при определенных потенциалах, соединяются с анионом метил- или диметилпиразола и образуют связь М-Н.



Экспериментальная часть

Электролизу подвергался раствор, содержащий 3(5)-метил- или 3,5-диметилпиразол (0,16 моль/л) и электролит в каталитических количествах (0,13%).

Реакции проводились в электролитической ячейке емкостью 100 мл при комнатной температуре (20—22°). Электродные пакеты были изготовлены из цинка и кобальта. Плотность анодного тока составляла 2,0 А/дм², напряжение на электродах 5—7 В. После включения постоянного электрического тока начиналось образование полихелата, который осаждался на дне ванны. Количество электричества 0,81 А. ч.

Полученный полихелат фильтровался, промывался горячим растворителем и высушивался.

Таблица 1
Электросинтез поли[бис(3-метил-
пиразолата)Zn²⁺]

Среда	ϵ	Элек- тролит	Выход по веще- ству, %
Метанол	33	NaCl	100,0
Этанол	24	LiCl	58,0
ДМФ	37	LiCl	53,0
Ацетонит- рил	37	LiCl	18,0

Таблица 2
Электросинтез поли[бис(3-метил-
пиразолата)Co²⁺]

Среда	ϵ	Элек- тролит	Выход по веще- ству, %
Метанол	33	NaCl	99,0
Этанол	24	LiCl	78,0
ДМФ	37	LiCl	90,0
Ацетонит- рил	37	LiCl	20,0

ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя.

Элементный анализ поли[бис(3-метилпиразолата/Zn²⁺)]. Найдено %: N 24,30; Zn 29,0. C₈H₁₀N₄Zn. Вычислено %: N 24,60; Zn 28,72. Температу-
ра разложения 394° (начало).

Элементный анализ поли[бис(3-метилпиразолата/Co²⁺)]. Найдено %: N 25,1; Co 26,3. C₈H₁₀N₄Co. Вычислено %: N 25,34; Co 26,65. Температу-
ра разложения 430° (начало).

ИК спектры сняты на приборе UR-10. В ИК спектрах конечных про-
дуктов не обнаружено поглощения 3200 см⁻¹ (N-H), которое наблю-
дается в кольце исходного пиразола, обнаружены области поглощения
3120, 3140 (C-H), 1500, 1490 см⁻¹ (C=N) (вместо 1580 и 1538 см⁻¹
исходного пиразола).

Аналогичные результаты получаются при использовании в качестве
исходного соединения 3,5-диметилпиразола.

Приведенные результаты анализов относятся к синтезированным
полихелатам в метанольном растворе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. № 602512 (1978), Бюлл. изобр. № 14 (1978).

Армянский химический журнал, т. 35, № 6, стр. 407—408 (1982 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.371+547.222

ВЛИЯНИЕ *p*-ЭФФЕКТА СОСЕДНЕЙ ГРУППЫ НА РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ γ -ХЛОРЕФИРОВ

Известно, что третичные γ -хлорэфиры, легко образующие карб-
катионы в условиях дегидрохлорирования основаниями, благодаря дей-
ствию *p*-эффекта соседней группы преимущественно образуют антизай-
цевские продукты—эфиры аллилкарбинолов [1].

В связи с этим интересно было выяснить, насколько может сказыв-
ваться *p*-эффект соседней группы на дегидрохлорирование вторичных
 γ -хлорэфиров (I), у которых склонность к образованию промежуточных