

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.138.2.547

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ 3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛА С МЕТАЛЛАМИ РАЗНЫХ ВАЛЕНТНОСТЕЙ

Н. М. АРАКЕЛЯН, К. С. МАРГАРЯН, С. А. ПАПАЯН и С. А. САРГИСЯН

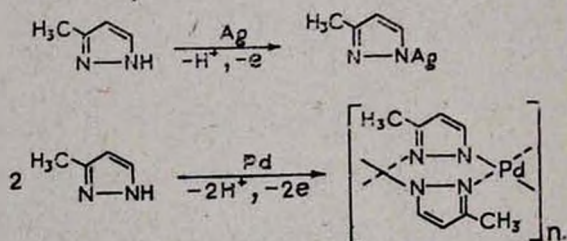
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VI 1983

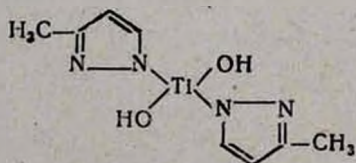
Ранее нами было показано, что электрохимическим методом можно синтезировать пиразольные полихелаты различных металлов [1, 2] и 3(5)-метилпиразолат одновалентной меди [3].

В настоящей работе приводятся результаты электрохимических реакций 3(5)-метилпиразола с разными металлами (Ag, Pd, Ti) в органических растворителях.

При контролируемой анодной плотности тока анод растворяется с образованием катионов металла, которые в межэлектродном пространстве соединяются с анионами исходного соединения, образованными на катоде. Получение металлокомплекса в межэлектродном пространстве доказано экспериментально с помощью электролизера с диафрагмой. Продукт осаждался у диафрагмы в катодной камере, а на катоде выделялся водород.



Титан в химических соединениях в основном четырехвалентен и в спиртовых средах растворяется в виде Ti^{4+} [4]. В условиях электролиза в присутствии исходного лиганда в метанольном растворе в результате электрохимической реакции, по-видимому, получается неустойчивый диметокси бис[3(5)-метилпиразолил-1]титан, который имеет темно-серый цвет и при контакте с воздухом гидролизуется, превращаясь в продукт светло-желтого цвета, соответствующий дигидроксид-бис[3(5)-метилпиразолил-1]титану.



В электролитическую ячейку емкостью 45 мл помещался раствор, содержащий 3(5)-метилпиразол (0,012 моля), и электролит NaCl (0,002 моля). В ячейку опускался электродный пакет из металла (Ag, Pd, Ti). После включения постоянного электрического тока плотностью $1,0 \text{ А/дм}^2$, начиналось образование продукта реакции в виде порошка, который осаждался на дне ванны. Процесс проводился при комнатной температуре, количество электричества 0,32 А. ч. Продукт фильтровался, промывался растворителем и высушивался. Из примененных растворителей (метанол, этанол, пиридин, ацетонитрил, ДМСО) реакция идет только в метаноле и этаноле, однако наиболее удобным оказался метанол, где выходы получаются выше.

3(5)-Метилпиразолат серебра, светло-серого цвета. Выход по веществу 30%. Найдено %: С 25,6; Н 2,7; N 15,0; Ag 58,0. $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{Ag}$. Вычислено %: С 25,4; Н 2,6; N 14,8; Ag 57,07.

3(5)-Метилпиразольный полихелат палладия, кремового цвета. Выход по веществу 75%. Найдено %: С 36,8; Н 3,8; N 20,0; Pd 39,0. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Pd}$. Вычислено %: С 36,2; Н 3,7; N 20,9; Pd 39,4.

Дигидроксис-бис[3(5)-метилпиразолил-1]титан, светло-желтого цвета. Выход по веществу 62%. Найдено %: С 19,1; Н 4,2; N 22,36; Ti 18,96. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ti}$. Вычислено %: С 19,08; Н 4,3; N 22,63; Ti 19,63. ИК спектры сняты на приборе UR-10. В ИК спектрах конечных продуктов не обнаружено поглощения в области 3200 см^{-1} ((NH), которое наблюдается в кольце исходного пиразола. Обнаружены области поглощения 3120, 3140 (CH), 1500, 1490 см^{-1} (C=N). В ИК спектрах титанового соединения наблюдается также широкая область поглощения 3100—3500 см^{-1} , которая специфична для OH группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Аракелян, С. А. Папаян, С. Е. Исабекян, Э. Г. Дарбинян Арм. хим. ж., 35, 406 (1982).
2. Н. М. Аракелян, С. А. Папаян, С. Е. Исабекян, Э. Г. Дарбинян, Электрохимия, 19, 940 (1983).
3. Н. М. Аракелян, С. А. Папоян, С. Е. Исабекян, Арм. хим. ж., 35, 202 (1982).
4. Л. Е. Цыганкова, В. И. Вигдорович, Т. В. Корнеева, Е. К. Оше, Электрохимия, 19, 109 (1983).