

Атомы углерода ^4C , ^8C и ^{12}C могут быть как *R*-, так и *S*-хиральными. Принимая во внимание их разную хиральность, следует отметить, что группы $\text{C}=\text{O}$, присоединенные к углеродам ^1C , ^2C , ^3C , ^6C , ^9C и ^{10}C , оказываются пространственно и энергетически неравноценными и занимают положение, в большей или меньшей степени удаленное от соседних электроотрицательных атомов Cl , что приводит к большему или меньшему взаимному отталкиванию, следовательно, и к изменению упругости каждой из связей $\text{C}=\text{O}$. Эти взаимодействия выражаются как в разной реакционной способности $\text{C}=\text{O}$ групп, так и в поглощении ИК излучения. Действительно, в ИК-спектрах пленок ВХ-МА и ВА-МА, отлитых из легколетучего тетрагидрофурана, в области $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ имеются, по крайней мере, четыре энергетически неравноценных $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$: одна сильная 1790, две средних – 1870 и 1740 и плечо 1720 cm^{-1} средней интенсивности [8, 9].

Что касается реакционной способности этих сополимеров, то мы сообщали о не соответствующем структуре (1) химическом поведении сополимера ВХ-МА [3] и ВА-МА [4] по отношению к ряду растворителей, таких как ДМФА, ДМСО, этилацетат, уксусный ангидрид. Реакции со многими *O*- и *N*-нуклеофильным реагентами (аминами, фе-

нолятам, азидами, нитритами, цианатами натрия или калия и др.) также протекают аномально. Такое поведение сополимеров ВХ-МА и ВА-МА объяснено наличием в звеньях макромолекул ВХ-МА сильных электроакцепторных центров π -типа, возникших в результате ЦАЕТ, протекающей с соучастием смежных ВХ (или ВА) звеньев и определенных $\text{C}=\text{O}$ групп в *an* звеньях [4, 10].

Позднее было показано, что этими электроакцепторными центрами π -типа являются енольные (Δ^6 - и Δ^7 -*en*) циклы и диенольные (*den*) 2,5-дигидроксипроизводные фурана, которые появляются в макромолекулах сополимеров ВХ-МА [11, 12] и ВА-МА (схема 1). Наиболее напряженные эритро-формы сукцинангидридных колец (*m-an* на схеме 1), пытаясь понизить свою внутреннюю энергию, таутомеризуются с образованием квазиароматических ансамблей Δ^6 -*en*, Δ^6 -*den* (1.1) или Δ^7 -*en*, Δ^7 -*den* (2.1). Образование квазиароматических структур как бензофуранового типа Δ^6 -*den* по пути (1.2), так и фуранового Δ^7 -*den* по направлению (2.2) дополнительно снижают энергию системы за счет сопряжения. Возможно протекание процесса таутомеризации по направлениям 3.1 и 3.2.

Ключевым процессом в превращениях $1.1 \rightleftharpoons 1.2$, $2.1 \rightleftharpoons 2.2$, $3.1 \rightleftharpoons 3.2$ является миграция водорода к карбонильному кислороду $\text{C}=\text{O}$. Но только некоторые из $\text{C}=\text{O}$ групп, в первую очередь, входящие в состав напряженных *m-an* форм сукцинангидридных колец, превращаются в енольные группы $\text{C}=\text{O}$, которые участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей (ВМВС). Изо-

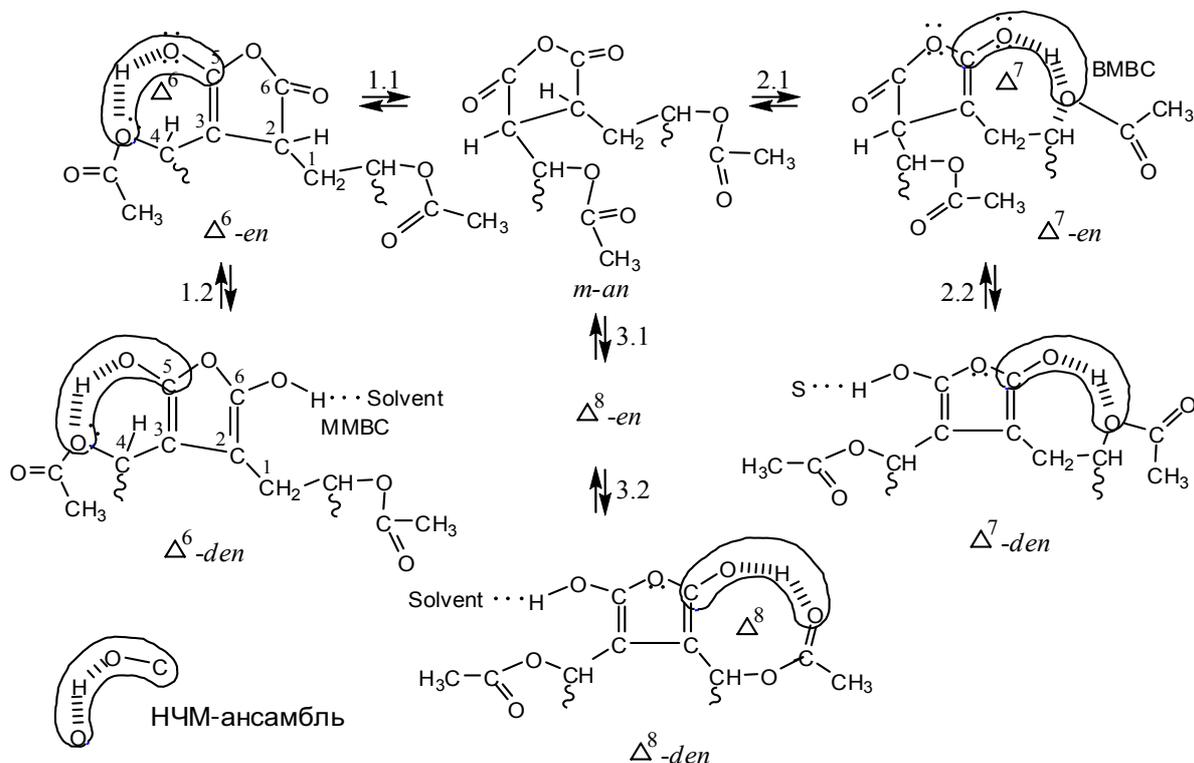


Схема 1

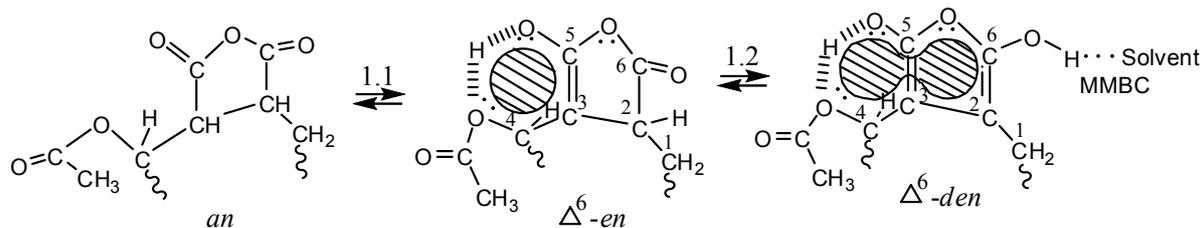


Схема 2

браженные на схеме 1 с учетом ЦАЕТ теоретически возможные звенья макромолекул ВА-МА построены на основе следующих экспериментальных фактов и допущений:

1. Сукцинангидридные кольца (*an*) могут входить в состав макромолекул сополимеров МА в виде *m*- и *r*-энантиомеров (1).

2. Таутомерные формы включают шести- (Δ^6 -), Δ^7 - и Δ^8 -циклы (как *en*, так и *den*) с ВМВС, образованными ОН группами, соседними с ОСОСН₃ (схема 1) или с соседними С-С [11, 12].

3. Все *en* и *den* формы содержат нелинейные четырехцентровые молекулярные (НЧМ) ансамбли С^{δ+}-О^{δ-}...Н^{δ+}...О^{δ-} или (С^{δ+}-О^{δ-}...Н^{δ+}...С^{δ-}) [11, 12] в форме подковок (схема 1). Именно НЧМ ансамбли этих звеньев благодаря своим особенностям геометрического и электронного строения вступают в кооперативные ММВС с молекулами растворителей или специально введенных веществ.

4. Вторая ОН группа *den* форм образует, в зависимости от исходной концентрации сополимера, межмолекулярные водородные связи (ММВС) с ОН группами других макромолекул или с растворителем, если он проявляет свойства акцептора водородных связей (схема 1).

5. По направлению 1.1→1.2 (схема 2) формируются квазиароматические структуры бензофуранового типа в макромолекулах ВХ-МА [7, 11, 12] и ВА-МА.

Дополнительный выигрыш энергии за счет полисопряжения, которое реализуется в квазиароматических структурах $\Delta^6\text{-en}$ и $\Delta^6\text{-den}$, является движущей силой ЦАЕТ. Как известно, выигрыш энергии за счет сопряжения в молекуле бензола составляет 40, в молекуле фурана 23 ккал/моль.

ИК спектры пленок сополимеров ВХ-МА и ВА-МА, содержащих ДМСО как растворитель и тех же пленок, освобожденных от него в вакууме при 40 °С, свидетельствуют о практически обратимом (за один цикл) изменении их нативной микроструктуры под действием ДМСО и об образовании таутомерных *en* и *den* форм, содержащих группы ОН и С=С (схема 1). ИК спектры содержащих ДМСО пленок ВХ-МА и ВА-МА имеют сильные полосы поглощения $\nu_{\text{C=C}}$ (1660...1680 см⁻¹), $\nu_{\text{O-H}}$ (3450 см⁻¹, широкая) и слабые $\nu_{\text{C=O}}$ (1870...1720 см⁻¹). ИК спектры освобожденных от растворителя тех же пленок ВХ-МА [9] и ВА-МА [4] имеют, наоборот, сильные полосы $\nu_{\text{C=O}}$ (рис. 1).

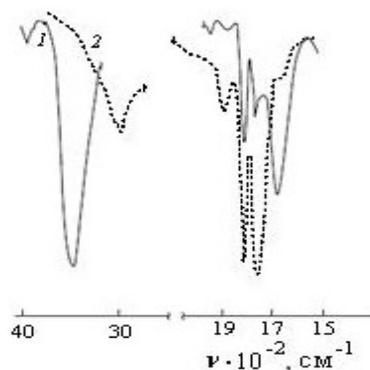


Рис. 1. ИК-спектры пленки сополимера ВА-МА: 1) содержащей ДМСО; 2) освобожденной от него

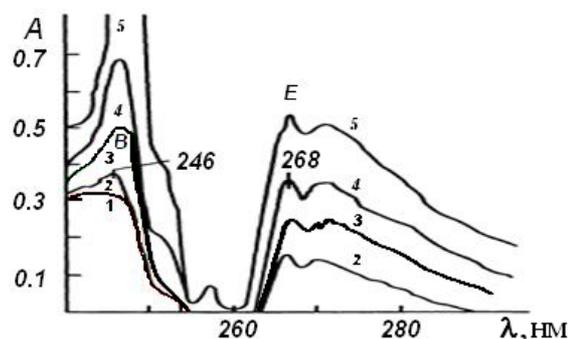


Рис. 2. Электронные спектры поглощения свежеприготовленного раствора ВХ-МА в диоксане $3,34 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ (1) и через 1 (2), 3 (3), 4 (4) и 5 суток (5)

Электронный спектр свежеприготовленного раствора ВХ-МА содержит только одну полосу поглощения ($\lambda_{\text{макс}}=246$ нм) $\pi \rightarrow \pi^*$ (B) в ансамблях $\Delta^6\text{-en}$ (1 на рис. 2). Квазиароматическое состояние формируется только через сутки: появляется новая полоса 2 с $\lambda_{\text{макс}}=268$ нм (рис. 2). В структурной комбинации смежных пяти- и шестичленного колец ($\Delta^6\text{-den}$) происходит делокализация десяти-электронной плотности, в результате которой формируется квазиароматическая система (схема 2) [7]. Форму $\Delta^6\text{-den}$ изоэлектронна 2,3-бензофурану. Действительно, спектр становится похожим на спектр 2,3-бензофурана в растворе в гептане [13]. Формирование $\Delta^6\text{-den}$ таутомерных форм завершается на 5 сутки (полоса E).

В спектре ЯМР ¹H сополимера ВХ-МА в ДМСО имеется синглет ОН протонов (7.14 м.д.). Поскольку синтез всех сополимеров и регистрация спектров проводились в безводных условиях, то в сопо-

лимерах отсутствуют группы COOH , а эти сигналы относятся к OH группам *en* и *den* таутомеров. В том же спектре регистрируются также два синглета ароматических протонов с химическими сдвигами 6,38 и 6,75 м.д. [7]. Такими протонами могут быть протоны CHCl групп в $\Delta^6\text{-en}$ и $\Delta^6\text{-den}$ ансамблях, причем атом углерода CHCl групп, будучи *S*- или *R*-хиральным, обеспечивает расположение протонов ближе (6,38 м.д.) или дальше (6,75 м.д.) от внутренней части квазиароматического кольца. Сигналы ароматических атомов углерода зарегистрированы в области 124...146 м.д. [7].

В спектре ЯМР ^1H свежеприготовленного раствора сополимера ВА-МА как в ацетоне- d_6 , так и в ДМСО- d_6 имеются три синглета групп CH_3 (1,91, 2,05 и 2,12 м.д.), что предполагает наличие трех неравноценных ацетатных групп: 1) свободной; 2) CH_3COO группы, эфирный атом кислорода которой включен в квазиароматические структуры ($\Delta^6\text{-en}$ или $\Delta\Delta^6\text{-den}$) и 3) ацетатной группы, образующей ВМВС (Δ^7 - и Δ^8 -формы, схема 1). В слабом поле имеются два сигнала групп OH (f) (схема 1). Синглет (e) 6,25 м.д. принадлежит квазиароматическим протонам при атомах углерода ^{13}C в $\Delta^6\text{-en}$ и $\Delta^6\text{-den}$ формах (схема 1). Теоретически эти таутомерные структуры должны обладать разной магнитной анизотропией. Наличие только одного сигнала в рассматриваемой области спектра образца ВА-МА свидетельствует о том, что в растворе образуется одна, обладающая квазиароматичностью структура – $\Delta^6\text{-en}$ ($\Delta^6\text{-den}$).

С другой стороны, нельзя исключить влияние на положение сигналов ароматических протонов хиральности атома ^{13}C . В таком случае наличие одного сигнала объясняется возможностью образования квазиароматического кольца с атомом ^{13}C только определенной хиральности (*S* либо *R*) [8]. Заметим, что в ^1H ЯМР спектре сополимера ВХ-МА в таких же условиях регистрируются, как уже отмечалось, два синглета квазиароматических протонов – 6,38 и 6,75 м.д. [7]. Сопоставление интегральных интенсивностей сигналов OH групп (f) и квазиароматических протонов (e) наводит на мысль, что в растворе ВА-МА *en* таутомеры представлены главным образом Δ^6 -формами. Сигналы *a*, *b* и *c* относятся соответственно к протонам CH_3 , CH_2 и CH групп.

В спектре ЯМР ^{13}C этого же образца ВА-МА зарегистрированы сигналы групп CH_3 , CH_2 и CH , а также сигналы ^{13}C карбонильных групп. Два сигнала с химсдвигами 129,89 и 136,84 м.д. относятся к ароматическим атомам углерода [4]. И, наконец, в УФ спектре раствора сополимера ВА-МА ароматичность проявляется в виде полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода с $\lambda_{\text{max}} = 264$ нм [8].

Таким образом, в макромолекулах ВА-МА, как и в макромолекулах ВХ-МА, в результате триадной прототропной таутомерии с участием C-C-O формируется микроструктурная неоднородность, представленная *an*, *en* и *den* формами, образующимися из смежных ВА (или ВХ) и сукцинангидридных звеньев (*an*).

Математическое моделирование микроструктуры ВХ-МА. Сополимеры ВХ-МА с различными *N*- и *O*-нуклеофильными соединениями образуют комплексы с переносом заряда (КПЗ). Азид натрия как нуклеофил является подходящим химическим «зондом» для исследования микроструктуры сополимеров МА. Он легко образует КПЗ с *en* и *den* звеньями как сополимеров ВА-МА, так и ВХ-МА, в макромолекулах которых имеются НЧМ ансамбли $\text{C-O}\dots\text{H}\dots\text{Cl}$ в форме подковок, которые совокупно обозначим как *ed*. Благодаря геометрической комплементарности и благоприятного электронного соответствия НЧМ ансамбли *ed* и молекулы NaN_3 легко вступают в кооперативные реакции комплексообразования [11, 14].

В рамках концепции образования КПЗ разработан подход к количественной оценке микроструктуры сополимера ВХ-МА в растворе методом математического моделирования кооперативных реакций НЧМ ансамблей *en* и *den* форм с NaN_3 , молекулы которого «сканируют» макромолекулы и удерживаются только на НЧМ ансамблях *en* и *den* форм, образуя КПЗ. Последние легко и точно определяются методом электронной спектроскопии (рис. 3). Заряды на атомах НЧМ ансамбля *en* формы и молекулы NaN_3 , а также расстояния между соответствующими атомами (нм) рассчитали гибридным методом функционала плотности ВЗLYP в базе $6-31\text{G}^*$. Все расчеты проводили с помощью стандартного пакета программ GAUSSIAN 98W [14].

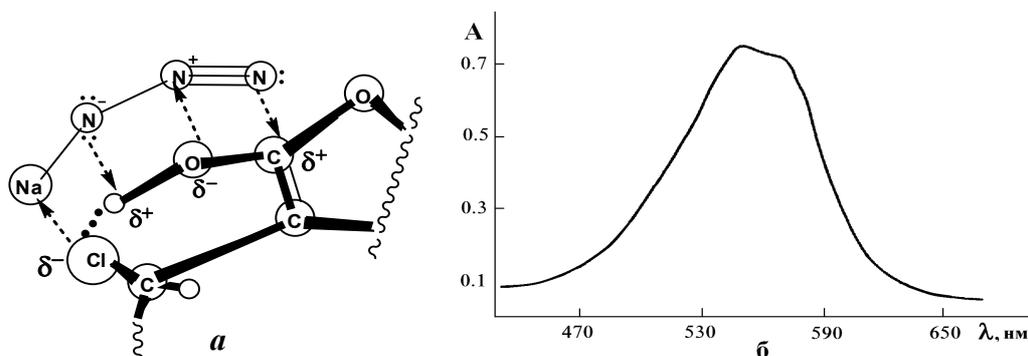
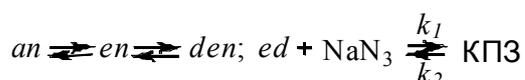


Рис. 3. Электронная и пространственная структура КПЗ энольного фрагмента сополимера ВХ-МА с NaN_3 (а) и электронный спектр поглощения свежеприготовленной смеси эквимольных растворов ВХ-МА и NaN_3 в ДМФА (б), $c = 5 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$

Для расчета состава сополимера компьютерной обработке подвергли временные зависимости концентраций КПЗ в растворах шести различных исходных концентраций реагентов в рамках следующей модели взаимодействия молекул NaN_3 с *ed* формами макромолекул ВХ-МА.

1. В растворе осуществляется конформационно-изомеризационный процесс $C_{sp}^3 \rightarrow C_{sp}^2$ ($an \rightleftharpoons en \rightleftharpoons den$), что позволяет оценить доли химических ансамблей с тригональными (в *ed* формах) и тетрагональными (в *an* формах) углеродами. Кинетическое и термодинамическое исследование скоординированного протекания в мягких условиях процессов ЦАЕТ и образования КПЗ *ed* форм с NaN_3 в соответствии с химической моделью



позволяет оценить микроструктуру в растворах различных концентраций. Достаточно высокая для КПЗ величина $\Delta G_{291} = -19,9$ кДж/моль свидетельствует о легкости, с которой образуются КПЗ между молекулами NaN_3 и *ed* формами.

2. Кооперативные взаимодействия «подковок» сополимера ВХ-МА, содержащих тригональный C_{sp}^2 в *ed* формах, с молекулами NaN_3 протекают с образованием двух типов КПЗ, времена жизни которых зависят от электронного состояния структур, смежных с НЧМ ансамблями. Очевидно, что менее устойчивые *en* формы образуют короткоживущие комплексы (КПЗ-*en*), которые не накапливаются в системе в количествах, соизмеримых с концентрациями исходных веществ. «Подковки» *den* ансамблей являются составной частью квазиароматических структур бензофуранового типа, поэтому *den* формы образуют КПЗ-*den* с большими временами жизни. Решение системы дифференциальных уравнений позволяет рассчитать раздельно скорости образования КПЗ-*en* и КПЗ-*den*, а, следовательно, концентрации [*en*], [*an*] и [*den*].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trivedi V.C., Culbertson B.M. Maleic anhydride. – N.Y.: Plenum Press, 1982. – 800 p.
2. Манжай В.Н., Сарычева Г.А., Березина Е.М. Совместное использование вискозиметрического и турбореометрического методов для определения молекулярной массы полиакриламида // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 2003. – Т. 45. – № 2. – С. 363–368.
3. Filimoshkin A.G., Terent'eva G.A., Berezina E.M., Pavlova T.V., Gossen L.P. A novel behavior of copoly (vinylchloride-maleic anhydride) // J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry. – 1993. – V. 31. – Iss. 7. – P. 1911–1914.
4. Филимошкин А.Г., Косолапова В.Ф. Особенности микроструктуры сополимера винилацетат-малеиновый ангидрид // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 2003. – Т. 45. – № 1. – С. 110–112.
5. Химическая энциклопедия. Т. 4 / под ред. Н.С. Зефирова. – М.: БРЭ, 1995. – 641 с.
6. Филимошкин А.Г., Косолапова В.Ф., Петренко Т.В., Аксенов В.С., Полещук О.Х. Новый тип прототропной таутомерии

Компьютерная обработка кинетических кривых образования и разложения КПЗ в растворах ВХ-МА нескольких исходных концентраций c_0 (таблица) позволила определить соотношения [*an*]₀, [*en*]₀ и [*den*]₀.

Таблица. Содержание *an*, *en* и *den* звеньев в растворе в ДМФА при различных исходных концентрациях ВХ-МА (c_0) при 291 К

c_0 , моль·л ⁻¹	C_{an} , мол. %	C_{en} , мол. %	C_{den} , мол. %
$5 \cdot 10^{-2}$	48	25	25
$1,58 \cdot 10^{-2}$	47	16	36
$5 \cdot 10^{-3}$	45	10	45
$1,5 \cdot 10^{-3}$	44	7	49

Содержание *en* и *den* (с, мол. %, таблица) в значительной степени зависит от c_0 , а отношение [*ed*]/[*an*] имеет очень слабую тенденцию к росту при уменьшении c_0 почти на два порядка.

Заключение

1. В макромолекулах сополимеров малеинового ангидрида с винилацетатом и винилхлоридом самопроизвольно формируется динамическая микроструктурная неоднородность, представленная четырьмя таутомерными формами, две из которых образуются в результате циклоангидридо-енольную таутомерии из смежных сомономерных звеньев.
2. Компьютерная обработка кинетических зависимостей комплексообразования сополимера винилхлорида и малеинового ангидрида с азидом натрия с привлечением независимых инструментальных методов позволяет оценивать микроструктуру сложной полимерной системы в растворе.

Работа выполнена в рамках Госконтракта № 02.740.11.0645 от 29.03.2010 г. (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., мероприятие 1.1).

- с участием атомов С, Н и О // Журнал органической химии. – 2004. – Т. 40. – Вып. 4. – С. 494–497.
7. Павлова Т.В., Терентьева Г.А., Филимонов В.Д., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. Новые представления о микроструктуре сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид в растворе // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72. – Вып. 9. – С. 1515–1517.
 8. Filimoshkin A.G., Kosolapova V.F., Chernov E.B., Berezina E.M., Petrenko T.V. Novel features of copoly (vinylacetate-maleic anhydride) microstructure // European Polymer J. – 2003. – V. 39. – № 7. – P. 1461–1466.
 9. Филимошкин А.Г., Чернов Е.Б., Терентьева Г.А., Березина Е.М., Сафронова М.С. Микроструктура сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид в конденсированном состоянии // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 2. – С. 292–299.
 10. Филимошкин А.Г., Чернов Е.Б., Терентьева Г.А., Березина Е.М., Телегин А.Г. Межмолекулярные взаимодействия сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид с карбонилсодержащими растворителями и диметилсульфоксидом // Высо-

- комолекулярные соединения. Сер. А. – 1997. – Т. 39. – № 12. – С. 1986–1991.
11. Прибытков Е.Г., Березина Е.М., Еремина Н.С., Терентьева Г.А., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. Математическое моделирование микроструктуры сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид в растворах // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1997. – Т. 39. – № 8. – С. 1365–1370.
 12. Filimoshkin A.G., Kuchevskaya A.S., Berezina E.M., Ogorodnikov V.D. Short-chain grafting of tetrahydrofuran and 1,4-dioxane cycles on vinylchloride-maleic anhydride copolymer // Express Polym. Lett. – 2009. – V. 3. – № 1. – P. 13–18.
 13. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 263 с.
 14. Poleshchuk O.Kh., Ostrovskaya K.A., Kuchevskaya A.S., Berezina E.M., Filimoshkin A.G. Dynamic microstructural heterogeneity of VC-MA macromolecules and chemical and quantum-chemical vindication // In: Electronic structure: principles and applications. – Spain: Palma de Mallorca, 2008. – P. 34–34.

Поступила 17.03.2011 г.

УДК [547.23+547.29:542.943]:530.145

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ БИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)АЛКАНОВ

А.С. Потапов, Г.А. Домина, А.И. Хлебников, В.Д. Огородников*, Т.В. Петренко*

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: aikhl@nm.ru

Исследовано карбоксилирование ряда бис(пиразол-1-ил)алканов оксалилхлоридом с образованием дикарбоновых кислот в положении 4 пиразольных циклов. Обнаружено, что в случае бис(пиразол-1-ил)метана карбоксилирование заканчивается на стадии образования производного монокарбоновой кислоты. С помощью квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности показано, что дезактивация второго пиразольного цикла происходит под влиянием индуктивного эффекта пиразольного кольца с уже вошедшей функциональной группой.

Ключевые слова:

Бис(пиразол-1-ил)алканы, карбоксилирование, оксалилхлорид, дикарбоновые кислоты, квантово-химические расчеты.

Key words:

Bis(pyrazol-1-yl)alkanes, carboxylation, oxalyl chloride, dicarbonic acids, quantum-chemical calculations.

Соединения, содержащие два пиразольных цикла, связанные алифатическим линкером – бис(пиразол-1-ил)алканы и их производные, представляют интерес в качестве ингибиторов коррозии стали [1] и лигандов для синтеза координационных соединений различной структуры [2]. Комплексные соединения бис(пиразол-1-ил)алканов проявляют биологическую [3, 4] и каталитическую активность, например, в реакциях селективной олигомеризации алкенов [5] и кросс-сочетании по Хеку [6], а также электрокаталитические свойства в реакции восстановления кислорода на поверхности модифицированного угольно-пастового электрода [7].

Свойства лигандов и их координационных соединений можно регулировать путем модифицирования линкера или введением функциональных групп в пиразольные циклы. Модифицирование структуры линкера достигается введением в него дополнительных донорных атомов кислорода, азота или серы. Пиразольные циклы также достаточно легко функционализируются благодаря их высокой реакционной способности в реакциях электрофильного замещения, протекающего региоселективно в положение 4 пиразольного кольца. Ранее нами были синтезированы иод- [8], формил- [9],

нитро- и аминопроизводные [10] бис(пиразол-1-ил)алканов и родственных им бис(пиразол-1-ил)производных простых эфиров.

Функциональные производные бис(пиразол-1-ил)алканов могут быть использованы в качестве мономеров в реакциях поликонденсации с образованием хелатообразующих макролигандов. Полимеры и олигомеры этого типа представляют интерес, например, в качестве хелатообразующих сорбентов. Так, нами была показана высокая сорбционная активность олигомера, содержащего фрагменты бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана по отношению к ионам лантаноидов и тяжелых металлов [11].

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AV-300, ИК-спектры – на приборе Nicolet 5700 в таблетках KBr. Элементный анализ выполняли на приборе Carlo Erba.

Соединения **1** [12], **3** [13], **4**, **5**, **13** [14], **6** [10], **11** [15] синтезировали по описанным ранее методикам. Дихлорангидрид шавелевой кислоты получали взаимодействием пентахлорида фосфора с безводной шавелевой кислотой.