

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
 СОЧЕТАНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

V. СИНТЕЗ ПОЛИПИРАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ
 ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

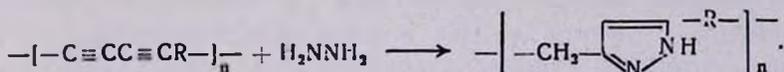
Л. А. АКОПЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 16 IX 1970

В литературе описано несколько способов получения полипиразолов, например, взаимодействием тетракетонов с бис-гидразиновыми соединениями или реакцией бис-диазоалканов с диацетиленовыми соединениями [1].

Представлялось интересным осуществить синтез полипиразолов непосредственным взаимодействием гидразина с диацетиленовыми полимерами, в свою очередь легко получаемыми окислительным сочетанием α,ω -диацетиленовых соединений [2]. На основании ранее найденной нами реакции конденсации диацетилена и его производных с гидразином [3] можно было ожидать образование полипиразолов по схеме:



Конденсацию осуществляли нагреванием раствора диацетиленового полимера в диоксане или другом инертном растворителе с гидразингидратом при 105—115°. Так, смесь 2,2 г диацетиленового полимера ($[\eta] = 0,1$, т. разм. 52—53°), полученного окислительным сочетанием α,γ -дизэфира глицерина и диметилэтинилкарбинола [2] в растворе 20 мл диоксана, и 1 г гидразингидрата кипятили (105—115°) с обратным холодильником 15 часов. После осаждения продукта конденсации водой получено 1,5 г (выход 60,0%) полипиразола с $[\eta] = 0,07$, т. разм. 67—74°. Найдено %: N 9,6. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$. Вычислено %: N 11,0. Степень превращения 85,6%.

Аналогичным образом из 1,8 г полимера ($[\eta] = 0,29$, каучукоподобный), полученного окислительным сочетанием формаль диметилэтинилкарбинола [2] в 20 мл диоксана, и 1 г гидразингидрата получено 1,2 г (57,1%) соответствующего полипиразола с $[\eta] = 0,1$ т. разм. 45—50°. Найдено %: N 10,3. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Вычислено %: N 13,3. Степень превращения 74,3%.

В ИК спектрах полученных полимеров имеется четкая полоса поглощения при 1585 см^{-1} , что характерно для сопряженной двойной связи пиразольного кольца. Наличие в УФ спектрах полимеров максимума поглощения $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ мкм}$ при $\lg \varepsilon = 4,22$ явно свидетельствует о пиразольном хромофоре. Частота поглощения диацетиленовой группировки ($\sim 2150 \text{ см}^{-1}$) в полученных полимерах почти отсутствует, однако имеется значительная частота поглощения концевой ацетиленовой связи (3310 см^{-1}). Такие полипиразолы с остаточными ацетиленовыми связями способны отверждаться под влиянием радикальных инициаторов с образованием твердых термостойких полимерных материалов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Прогресс полимерной химии, Изд. «Наука», Москва, 1969, стр. 226.
2. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Материалы международного симпозиума по макромолекулярной химии, Будапешт. 1969, том 1, стр. 199; Арм. хим. ж., 22, 858 (1969).
3. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Авт. свид. № 237905, Бюл. изобрет. № 9, 1969.