

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ И ПОЛИМЕРОВ
 НА ИХ ОСНОВЕ

XII. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛА

Э. Г. ДАРБИНЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Т. Г. АБРАМЯН, Р. Я. МУШИПЕ и С. Г. МАЦОЯН

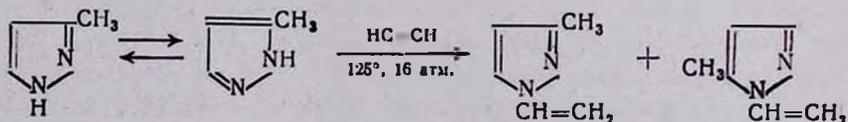
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 9 1973

Показано, что при винилировании 3(5)-метилпиразола ацетиленом образуется трудноразделимая смесь изомеров 1-винил-3- и 1-винил-5-метилпиразолов в соотношении 60:40. Изучены закономерности радикальной полимеризации продукта винилирования 3(5)-метилпиразола и свойства образующихся при этом полимеров:

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 11.

В продолжение предыдущих исследований по синтезу и превращениям пиразолов [1—6] в настоящей работе описываются синтез и полимеризация 1-винил-3(5)-метилпиразола. Винилирование 3(5)-метилпиразола проводилось ацетиленом под давлением в автоклаве в различных условиях, с варьированием растворителя (N-метилпирролидон, диметилформамид, диоксан), температуры (120—160°), продолжительности процесса, а также катализатора. Оказалось, что наилучший выход продукта винилирования получается в присутствии натрийпиразола* в количестве 5—10% веса 3(5)-метилпиразола в течение 3 час. в среде N-метилпирролидона (90—95%). Методом ГЖХ найдено, что в процессе реакции неизбежно образуется смесь изомерных 1-винил-3-метилпиразола и 1-винил-5-метилпиразола (ВМП) в соотношении 60:40.



Поскольку продукт винилирования 3(5)-метилпиразола трудноразделим, была изучена полимеризация смеси изомеров ВМП. Оказалось, что смесь ВМП является активным мономером в присутствии перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азонзоемасляной кислоты (ДАК). Как и в случае 1-винил-3(5)-диметилпиразола [7] установлено ингибирующее действие кислорода воздуха на процесс полимеризации ВМП. Так, выход поли-

* Натриевая соль 3(5)-метилпиразола получалась взаимодействием с едким натром в среде толуола с азеотропной отгонкой воды или с металлическим натрием.

ВМП в присутствии 0,1 моля. % ДАК при 70° в присутствии следов кислорода за 10 мин. составляет 60%, тогда как в атмосфере воздуха такой выход получается в течение 2,5 час. При условии полного удаления кислорода воздуха путем глубокого вакуума методом замораживания и оттаивания процесс радикальной полимеризации протекает со взрывной скоростью и заканчивается в течение 1—2 мин.; учитывая это обстоятельство, изучение закономерностей полимеризации ВМП проводилось в растворах. Интересно отметить, что азоинициатор (ДАК) более активен в инициировании радикальной полимеризации ВМП, чем ПБ. Так, например, выход полимера в присутствии 0,1 мол. % ДАК при 70° за 10 мин. составляет 60%, а в случае ПБ—9,2%.

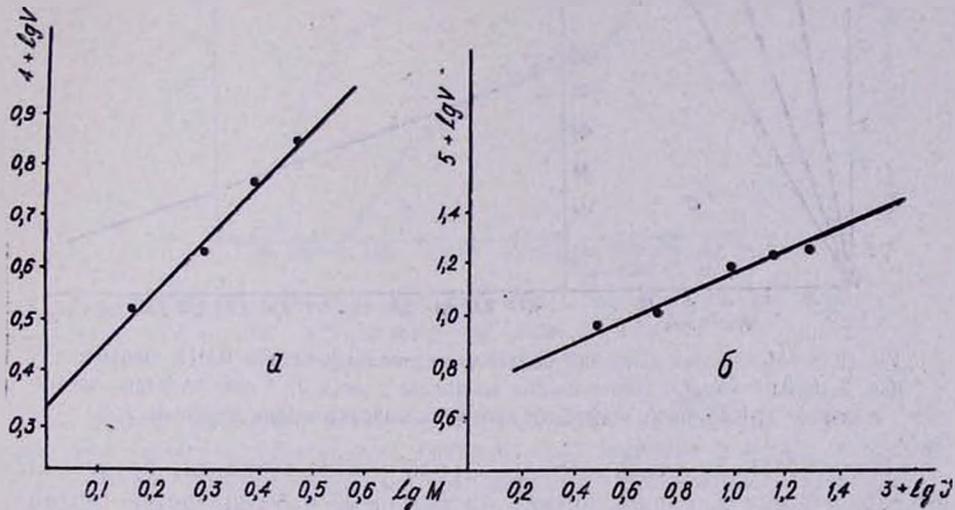


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости полимеризации ВМП ($\lg v$) от: а—логарифма концентрации мономера ($\lg[M]$), в толуоле при 60°, концентрация ДАК 0,01 моль/л; б—логарифма концентрации инициатора ($\lg[J]$) в толуоле при 60°, концентрация ВМП 1 моль/л.

Для определения порядка реакции полимеризации ВМП относительно мономера поставлены опыты при различных начальных концентрациях в толуоле; на основании полученных данных построен график зависимости логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации мономера (рис. 1а). Как видно из рисунка, наклон прямой, соответствующий порядку реакции по мономеру, практически равен единице. Изучена также зависимость скорости полимеризации ВМП от начальной концентрации инициирующего агента. Из рис. 1б следует, что скорость полимеризации, как и в случае обычных винильных мономеров [8], пропорциональна концентрации инициатора в степени 1/2, что является следствием обрыва реакционных цепей взаимодействием макромолекулярных радикалов. Таким образом, общая скорость полимеризации (V) ВМП пропорциональна концентрации мономера ($[M]$) в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора ($[J]$). Величины эффективной константы скорости полимеризации K при 60, 70, 80°, вычис-

ленные из начальных скоростей полимеризации ВМП, в толуоле в присутствии ДАК (рис. 2а) соответственно равны $2,3 \cdot 10^{-3}$; $4,81 \cdot 10^{-3}$; $9,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л⁻¹·сек⁻¹; из температурной зависимости K определена эффективная энергия активации (рис. 2б) процесса полимеризации, равная 15,9 ккал/моль, что заметно меньше E обычных виниловых мономеров и указывает на большую активность ВМП.

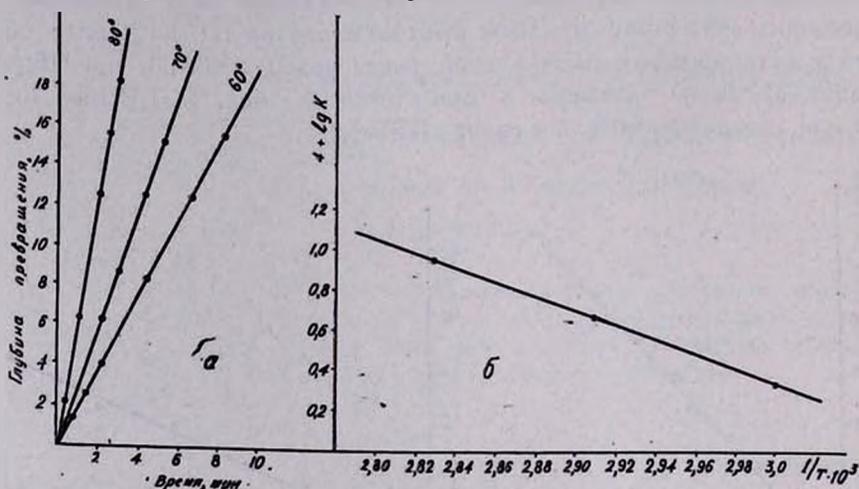


Рис. 2. а—Начальные стационарные скорости полимеризации ВМП, концентрация ДАК 0,01 моль/л; концентрация мономера 1 моль/л; б—зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg k$) от $1/T$.

Поли-ВМП, полученные радикальной полимеризацией, представляют собой белые порошки, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей (спирты, ароматические углеводороды, хлорированные углеводороды) и в водных растворах минеральных кислот, но не растворимые в петролейном эфире и воде. Характеристическая вязкость ($[\eta]$), температура плавления ($T_{пл}$) и температура стеклования (T_c) некоторых образцов поли-ВМП, полученных при различных условиях полимеризации, приведены в таблице.

Таблица
Некоторые свойства поли-ВМП, полученных при различных условиях и при 70°

Условия полимеризации	Концентрация инициатора, мол. %	$[\eta]$ в бензоле, при 20°	$T_{пл}$, °C	T_c , °C
В блоке	0,1	1,15	238—245	—
В растворе*	0,5	0,98	180—200	—
то же	1,0	0,89	165—180	—
то же	1,5	0,75	150—165	—110
то же	2,0	0,69	160—170	—
В суспензии		2,70	276—284	133

* Концентрация мономера 1 моль/л.

Как видно из этих данных, полимеры ВМП довольно термостойки, $T. пл.$ и $T. с.$ их зависят от молекулярного веса полимера. Наиболее высокомолекулярные полимеры образуются при полимеризации ВМП в суспензионной системе, а также в массе; термомеханические кривые (рис. 3) типичны для полимеров с высоким молекулярным весом.

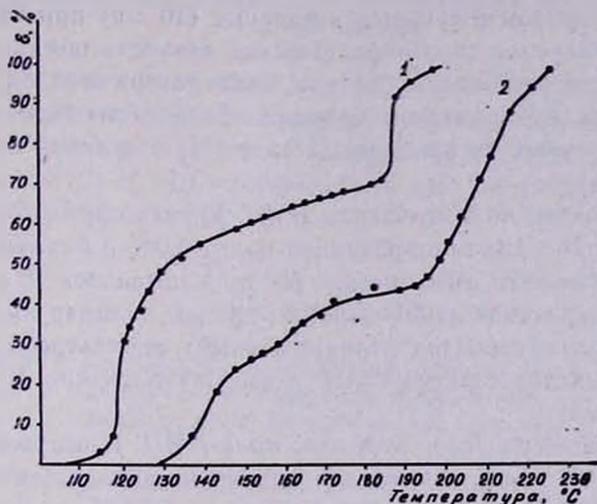


Рис. 3. Термомеханические кривые. 1. Поли-ВМП, полученный в растворе толуола при 60° , концентрация ДАК 1,5 моль %, 2. Поли-ВМП, полученный в суспензии при 60° .

С солями металлов переменной валентности поли-ВМП способен образовать хелатные комплексы, которые неустойчивы и легко гидролизуются, что можно объяснить пониженной основностью пиразольного ядра. Устойчивый полимерный комплекс образуется при взаимодействии поли-ВМП с четыреххлористым оловом.

Экспериментальная часть

Винилирование 3(5)-метилпиразола. В автоклав объемом 1 л загружалось 200 г 3(5)-метилпиразола, содержащего около 10% натрийпиразола, и 300 г N-метилпиirroлидона. Смесь насыщалась ацетиленом при $20-30^\circ$ и 15—18 атм. Затем автоклав нагревался при $120-130^\circ$ 2,5—3 часа. Перегонкой получено 230 г (91%) смеси изомерных 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метилпиразолов. $T. кип.$ $58^\circ/15\text{ мм}$ и $158^\circ/760\text{ мм}$; n_D^{20} 1,5150; d_4^{20} 0,9834. Найдено %: N 25,50; 25,61; MR_D 33,01. $C_6H_8N_2$. Вычислено %: N 25,89; MR_D 33,23.

Винилирование 3(5)-метилпиразола контролировалось методом ГЖХ на «Хром-3» с насадочной колонкой длиной 4 м и диаметром 4 мм. Образцы вводились в инжектор в чистом виде без растворителя. Детектор пламенно-ионизационного типа, твердый носитель «Целит-545», обработанный по [9]. Жидкой фазой служил полиэтиленгликольсебаццинат (3%). Бензол и толуол очищались по [10].

Полимеризация. Полимеризация проводилась dilatометрическим и ампульным методами в массе или в растворах толуола; методом замораживания и оттаивания из смеси предварительно освобождались растворенные газы в глубоком вакууме. Полимер освобождался от мономера, очищался переосаждением из бензольного (толуольного) раствора петролейным эфиром и сушился в вакууме (10 мм) при 55° до постоянного веса. Измерение характеристической вязкости полимеров проводилось при 20° для растворов в бензоле. Температура стеклования устанавливалась экстраполированием прямолинейной части термомеханических кривых, полученных на приборе Цетлина [11] к нулевой степени деформации.

Суспензионная полимеризация ВМП. К раствору 0,65 г поливинилового спирта в 10 г дистиллированной воды, 0,065 г бикарбоната натрия и 0,087 г персульфата аммония при 60° прикапывалось 10 г ВМП. Через 30 мин. полимеризация заканчивалась, причем полимер выделялся в виде гранул. Полимер (выход количественный) отфильтровывался, многократно промывался горячей водой и высушивался при 10 мм и 55° до постоянного веса.

Получение комплексов металлов поли-ВМП. К раствору 0,5 г полимера в 10 мл абс. спирта прибавлялось эквимольное количество спиртового раствора соли металла переменной валентности (CuCl_2 , CoCl_2 , ZnCl_2): сразу же выпадают металлокомплексы поли-ВМП. Комплекс поли-ВМП с четыреххлористым оловом получался аналогично в хлороформе. Выпавший комплекс многократно промывался хлороформом и высушивался при 10 мм и 50° до постоянного веса. Выход количественный, т. пл. 222—242°. Найдено %: N 6,80; 6,60; Sn 33,49; 33,00; $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{SnCl}_4)_n$. Вычислено %: N 7,59; Sn 32,10.

ԱԶՈՒՆԵՐԻ ԱՇԱՆՑՏԱԼՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈՒՐՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XII. 1-ՎԻՆԻԼ 3(5)-ՄԵԹԻԼԳԻՐԱԶՈՒՄ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՊՈՒՐՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Է. Գ. ԳԱՐՐԻՆՅԱՆ, Գ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ, Ք. Գ. ԱՅՐԱՀԱՄՅԱՆ, Ռ. ՅԱ. ՄՈՒՇԻՅ Ե Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 3(5)-մեթիլպիրազոլը ացետիլենով վինիլացնելիս ստացվում է 1-վինիլ-3-մեթիլ- և 1-վինիլ-5-մեթիլպիրազոլների դժվար բաժանվող խառնուրդ 60:40 հարաբերությամբ: Ուսումնասիրված են այդ խառնուրդի ռադիկալային պոլիմերացման օրինաչափությունները և ստացվող պոլիմերների հատկությունները:

SYNTHESIS OF AZOLES DERIVATIVES AND POLYMERS

XII. THE SYNTHESIS AND POLIMERIZATION OF
1-VINYL-3(5)-METHYLPYRAZOLE

E. G. DARBINIAN, Y. A. ELIAZIAN, T. G. ABRAMIAN, R. Y. MUSHIY
and S. G. MATSOYAN

It has been shown that vinylation of 3(5)-methylpyrazol by acetylene leads to the formation of an unseparable mixture of 1-vinyl-3-methylpyrazol and 1-vinyl-5-methylpyrazol isomers in the ratio of 60:40. The radical polymerization of 3(5)-methylpyrazol and the properties of polymers formed have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Арм. хим. ж., 21, 998 (1968).
2. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, ЖПХ, 46, 1921 (1971).
3. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Авт. свид. СССР, № 237905, Бюлл. изобр., № 9, 1969.
4. Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 23, 640 (1970).
5. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Авт. свид. СССР, № 376375, Бюлл. изобр., № 17, 1973.
6. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 24, 935 (1971).
7. Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, С. Г. Мацоян, Промышленность Армении, № 3, 16 (1972).
8. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., стр. 15, (1966).
9. И. И. Грандберг, А. Краснощек, Л. Дмитриев, Изв. ТСХ, 2, 224 (1969).
10. А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, ИЛ, 1958.
11. Б. Л. Цетлин, В. Н. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб. 22, 352 (1962).