

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ И ПОЛИМЕРОВ
 НА ИХ ОСНОВЕ

XIII. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4,5-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ
 1-ВИНИЛ-3-МЕТИЛПИРАЗОЛОВ

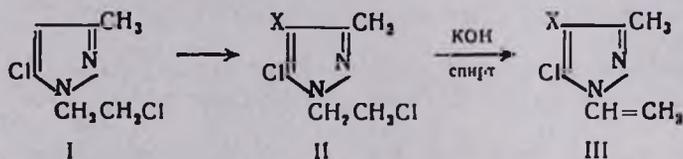
Э. Г. ДАРБИНЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Т. Г. АБРАМЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 X 1973

Разработан метод синтеза 4,5-галогензамещенных 1-винил-3-метилпиразолов. Изучена их радикальная полимеризация и свойства образующихся при этом полимеров. Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 5.

В продолжение исследований по полимеризации винилпиразолов [1, 2] в настоящей работе изучены синтез и полимеризация 4,5-галогензамещенных 1-винил-3-метилпиразолов. Синтез осуществлен по схеме



X = H, Cl, Br, J.

Реакция электрофильного замещения ароматического ядра пиразола [1] в положение 4 хлором, бромом и йодом осуществлена обычными способами [3, 4]. Дегидрохлорирование 1-(β-хлорэтил)пиразолов (I) и (II) гладко протекает под действием спиртового раствора едкого кали, выходы мономерных галогенпиразолов (III) составляют 75—85%. Свойства винилпиразолов приведены в табл. 1.

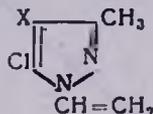
В ИК спектрах полученных мономеров имеются полосы поглощения >C=C< и C—N связей свободной винильной группы.

Полимеризация винилпиразолов проводилась в растворах бензола и толуола в присутствии радикального инициатора—динитрила азоизомаляной кислоты (ДАК). Как и в случае других N-винилпиразолов [1, 2], кислород воздуха сильно ингибирует процесс полимеризации. Так, термическая полимеризация 1-винил-3-метил-5-хлорпиразола (ВМХП, III, X = H) при 80° в атмосфере чистого кислорода не имеет места, в то время как в условиях полного удаления кислорода уже за 50 мин. выход

полимера достигает 73%. Винильная группа ВМХП чрезвычайно активна в условиях радикальной полимеризации особенно при тщательном удалении кислорода воздуха, растворенного в мономере: в этом случае полимеризация ВМХП азоинициатором протекает с большой скоростью и заканчивается в течение 2—3 мин. Поэтому изучение закономерностей полимеризации мономеров проводилось в растворах.

Таблица 1

Галогензамещенные 1-винилпиразолы



X	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	N, %	
					найдено	вычислено
H	85,7	62/10	1,1340	1,5240	20,10	19,63
Cl	77,3	69/5	1,2682	1,5360	16,10	15,80
Br	72,9	62/2	1,5636	1,5630	12,75	12,64
I	86,7	88/3	1,7950	1,6029	10,70	10,43

На примере более доступного ВМХП был определен порядок реакции полимеризации относительно мономера. Для этого поставлены опыты при различных начальных концентрациях в толуоле и на основании полученных данных построен график зависимости логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации мономера. Как видно из рис. 1а, наклон прямой, соответствующий порядку реакции по мономеру, практически равен единице. Изучена также зависимость скорости полимеризации ВМХП от начальной концентрации ДАК. Из рис. 1б следует, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени 1/2, что является следствием обрыва реакционных цепей взаимодействием полимерных радикалов (бимолекулярный обрыв). Таким образом, общая скорость полимеризации (V) ВМХП пропорциональна концентрации мономера ($[M]$) в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора ($[J]$). Величины эффективной константы скорости полимеризации K при 60, 70 и 80°, вычисленные из начальных стационарных скоростей полимеризации (рис. 2а), соответственно равны $3,79 \cdot 10^{-3}$, $8,08 \cdot 10^{-3}$ и $16,3 \cdot 10^{-3}$ (моль/л^{-1/2} сек⁻¹), а энергия активации (E) процесса—16,5 ккал/моль (рис. 2б).

Изучены также закономерности полимеризации дигалогензамещенных винилпиразолов. Кинетические кривые 1-винил-3-метил-4,5-дихлор-(ВМХХП, III, X=Cl), 1-винил-3-метил-4-бром-5-хлор-(ВМБХП, III, X=Br) и 1-винил-3-метил-4-йод-5-хлорпиразолов (ВМИХП, III, X=I,) приведены на рис. 3. При сопоставлении кинетических данных видно, что по скорости полимеризации мономеры заметно отличаются друг от дру-

га и в зависимости от природы галогена образуют ряд $\text{ВМХХП} > \text{ВМБХП} > \text{ВМИХП}$.

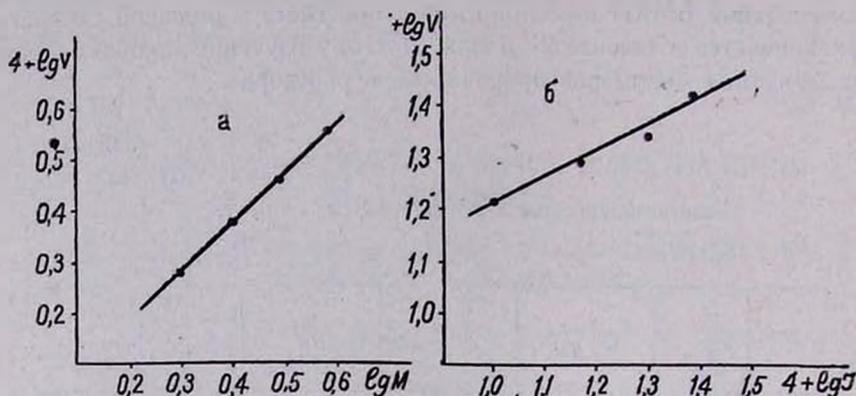


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости полимеризации ВМХП ($\lg V$) от: а — логарифма концентрации мономера ($\lg [M]$), в толуоле при 60° , концентрация ДАК $0,01$ моль/л; б — логарифма концентрации инициатора ($\lg [I]$) в толуоле при 60° , концентрация ВМХП 1 моль/л.

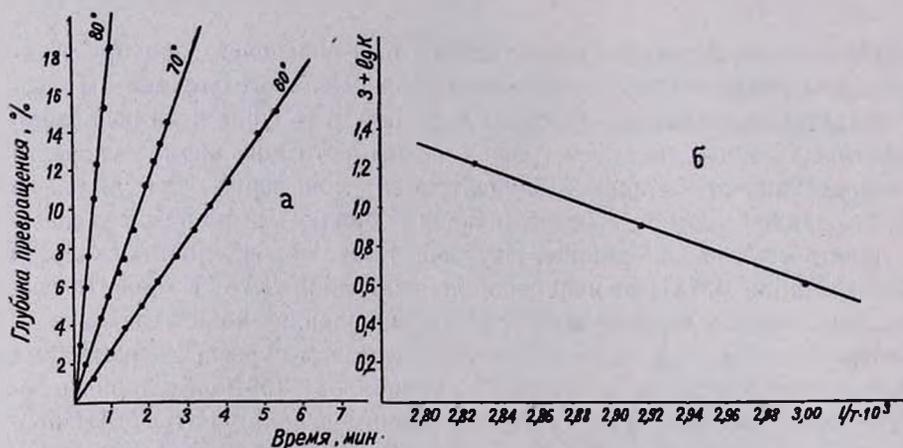


Рис. 2а — Начальные стационарные скорости полимеризации ВМХП, концентрация ДАК $0,01$ моль/л, концентрация мономера 1 моль/л. б — зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg K$) от $1/T$.

Полимеры галогензамещенных пиразолов представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в бензоле, спиртах, ацетоне, хлорированных углеводородах, но не растворимые в петролейном эфире и воде. Характеристическая вязкость ($[\eta]$) и температура размягчения (т. разм.) для некоторых образцов полигалогенпиразолов, полученных при различных условиях, приведены в табл. 2.

Как видно из этих данных, т. разм. полипиразолов понижаются с уменьшением $[\eta]$. Наиболее высокомолекулярный полимер образуется при термической полимеризации ВМХП.

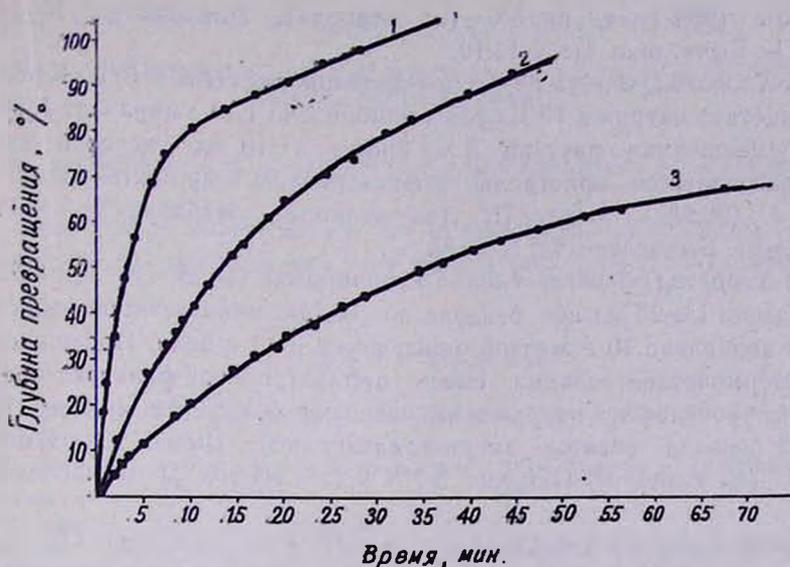


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации при 80°, концентрация мономера $[M]$ 1 моль/л, концентрация инициатора ДАК $[I]$ 0,01 моль/л:
1 — VMXXP; 2 — VMBXP, 3 — VMIXP.

Таблица 2

Свойства галогенсодержащих полипиразолов, полученных при различных условиях

Полимер	Условия полимеризации	Концентрация инициатора, моль/л	Температура полимеризации, °С	$[\eta]$ в бензоле при 20°	Т. разм., °С
VMXP	В массе	—	80	1,0	200—215
	В бензоле*	0,1	60	0,64	150—165
	то же**	0,01	60	0,25	126—132
	то же	0,01	70	0,16	112—116
VMXXP	то же	0,01	80	0,06	104—114
VMBXP	то же	0,01	80	0,06	136—142
VMIXP	то же	0,01	80	0,05	150—160

* Концентрация мономера 3,9 моль/л, концентрация инициатора 0,1 мол. %.

** В толуоле, концентрация мономера 1 моль/л.

Экспериментальная часть

1-(β -Хлорэтил)-3-метил-5-хлорпиразол (I) и 1-винил-3-метил-5-хлорпиразол (III, X=H) получены по [5].

1-(β -Хлорэтил)-3-метил-4,5-дихлорпиразол (II, X=Cl). К раствору 17,9 г I в 30 мл уксусной кислоты и 10 мл конц. соляной кислоты прибавлено 35 мл 24% перекиси водорода. На следующий день образовавшиеся кристаллы отфильтрованы и несколько раз промыты водой. Вы-

ход 20,5 г (96%), т. пл. 55° (из этанола). Найдено %: N 13,40. $C_6H_7N_2Cl_3$. Вычислено %: N 13,10.

1-(β-Хлорэтил)-3-метил-4-бром-5-хлорпиразол (II, X=Br). К раствору 20 г ацетата натрия в 70 мл воды прибавлено 17,9 г пиразола I, затем при перемешивании раствор 5 мл брома в 10 мл уксусной кислоты. Образовавшиеся кристаллы отфильтрованы и промыты водой. Выход 25 г (96,9%), т. пл. 75° (из этанола). Найдено %: N 10,98. $C_6H_7N_2Cl_2Br$. Вычислено %: N 10,85.

1-(β-Хлорэтил)-3-метил-4-йод-5-хлорпиразол (II, X=I). К раствору 10 г пиразола I в 20 мл абс. бензола при охлаждении ледяной водой порциями добавлено 10 г желтой окиси ртути и 14 г йода. После окончания экзотермической реакции смесь отфильтрована, фильтрат промыт раствором тиосульфата натрия и высушен над сульфатом магния. После удаления бензола остаток закристаллизовался. Выход 13 г (76,4%), т. пл. 81° (из этанола). Найдено %: N 9,25. $C_6H_7N_2Cl_2I$. Вычислено %: N 9,18.

1-Винил-3-метил-4,5-дихлорпиразол (III, X=Cl). Смесь 21,3 г (0,1 моля) пиразола (II, X=Cl) и растворов 6,1 г (0,11 моля) едкого кали в 60 мл этилового спирта нагревалась на водяной бане в течение 2—3 час. После удаления спирта остаток обработан водой, экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом магния и разогнан в вакууме. Аналогично получены 1-винил-3-метил-4-бром-5-хлорпиразол (III, X=Br) и 1-винил-3-метил-4-йод-5-хлорпиразол (III, X=I), выходы и физико-химические константы которых приведены в табл. 1.

Полимеризация. Полимеризация проводилась dilatометрическим и ампульным методами в массе или в растворах толуола: методом замораживания и оттаивания, из смеси предварительно освобождены растворенные газы в вакууме (1 мм). В случае ВМХП полимер освобожден от мономера и очищен переосаждением из толуольного раствора петролейным эфиром; в случае же полимеров ВМХХП, ВМБХП и ВМИХП—перегонкой толуольных растворов с водяным паром. Полимеры высушены в вакууме (10 мм) при 55° до постоянного веса. Измерение характеристической вязкости полимеров проводилось при 20° для растворов в бензоле.

ԱԶՈՒՆԵՐԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՅ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ
XIII. 4,5-ՀԱՊՈԳԵՆՏԵՂԱՎԱՎԱՄ 1-ՎԻՆԻԼ-3-ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՅԱՆ, Գ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ, Թ. Գ. ԱՐԲՆԱՄՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՑՅԱՆ

Մշակված է 4,5-հալոգենտեղակալված 1-վինիլ-3-մեթիլպիրազոլների սինթեզի մեթոդը, Ուսումնասիրված է նրանց ռադիկալ պոլիմերումը և ստացված պոլիմերների հատկությունները:

THE SYNTHESSES OF AZOL DERIVATIVES AND POLYMERS

XIII. THE SYNTHESSES AND POLYMERIZATION OF 4,5-HALOGENSUBSTITUTED
1-VINYL-3 METHYLPYRAZOLS

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

A method is developed for the syntheses of 4,5-halogensubstituted 1-vinyl-3-methyl pyrasols and their radical polymerisation studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, С. Г. Мацоян, Промышленность Армении, № 5, 16 (1972).
2. Э. Г. Дарбинян, Г. А. Элиазян, Т. Г. Абрамян, Р. Я. Муший, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 27, 780, (1974).
3. И. И. Грандберг, А. Н. Кост, ЖОХ, 32, 874 (1962).
4. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, М., 1968, стр. 186.
5. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, М. А. Элиазян, А. А. Саакян, Г. А. Элиазян, Авт. свид. СССР, № 352550, Бюлл. изобр. № 28 (1972), стр. 189.