

# SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF 2,6-DIMETHYL-3,5-DICARBETHOXY-1,4-DIHYDROPYRIDINE DERIVATIVES

Z. V. YESSAYAN, S. G. CHSHMARITIAN, N. A. APOYAN and G. L. PAPAYAN

4-(Pyridyl-3)-2,6-dimethyl-3,5-dicarbethoxy-1,4-dihydropyridine and its derivatives, as well as a number of compounds of the 1,4-dihydropyridine series have been synthesized with the purpose of investigating their biological properties.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Hantzsch, *Ann.* 1882, 215, 72, *Ber.*, 18, 1744 (1885), 19, 289 (1886).
2. А. Э. Соусинь, Г. Я. Дубур, Р. О. Витолинь, А. А. Кименис, Ю. Ю. Попелис, *Хим. фарм. ж.*, 9, 13 (1975).
3. Б. С. Чекавичус, А. Э. Соусинь, Г. Я. Дубур, *ХГС*, 9, 1238 (1975).
4. З. В. Есаян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, *Арм. хим. ж.*, 22, 830 (1969).
5. З. В. Есаян, А. Г. Терзян, С. Н. Асратян, Е. Г. Джанполадян, Г. Т. Татевосян, *Арм. хим. ж.*, 21, 348 (1968).
2. А. Э. Соусинь, Г. Я. Дубур, Р. О. Витолинь, А. А. Кименис, Ю. Ю. Попелис, *Хим. фарм. ж.*, № 4, 20 (1977).
7. Методы экспериментальной химиотерапии, под ред. Г. Н. Першина, М., Медгиз, 1959, стр. 467.

УДК 678.744 : 678.01 : 53

## К МЕХАНИЗМУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

А. А. МАТНИШЯН, С. Г. ГРИГОРЯН,  
А. М. АРЗУМАНЯН и В. М. КОБРЯНСКИЙ

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 13 VII 1979

Исследованы закономерности радикальной полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола и некоторых его производных. На основании данных спектров ЭПР, ИК, УФ и флуоресценции, а также результатов диенового синтеза доказано образование линейных полисопряженных полимеров в результате 1,2- и 1,4-полимеризации.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 14.

Имеющиеся в литературе данные о структуре продуктов, получаемых радикальной полимеризацией производных винилацетилена, противоречивы [1—3], поэтому в данной работе мы хотели представить некоторые новые результаты по исследованию закономерностей полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК) и его производных, а также по структуре образующихся полимеров.

Исследования показали, что полимеры ДМВЭК дают сигнал ЭПР, интенсивность (J) которого растет с увеличением времени и температуры полимеризации (рис. 1), достигая величины  $10^{17}$ — $10^{18}$  спин/г.

Факт образования парамагнитных полимеров ДМВЭК при термообработке был замечен и ранее [4]. Авторы приписывали это побочным процессам образования лестничных структур, однако слабый сигнал

ЭПР ( $10^{13}$ — $10^{14}$  спич/г) обнаружен нами и для полимеров, полученных при низких температурах ( $70^\circ$ ).

ИК спектры полимеров, полученных термически и в присутствии инициаторов,  $см^{-1}$ : 2230 ( $C\equiv C$ ), 960 (внеплоскостные деформ. колебания ( $CH=CH$ )), 1170 и 1240 ( $CO$ ), 2860, 2930 и 2970 ( $CH$ , валентн. колсбания), 1370 и 1460 ( $CH$ , деформ. колебания). Широкая полоса поглощения в области  $1670$ — $1720$   $см^{-1}$  в

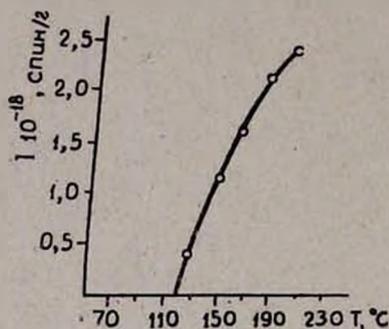
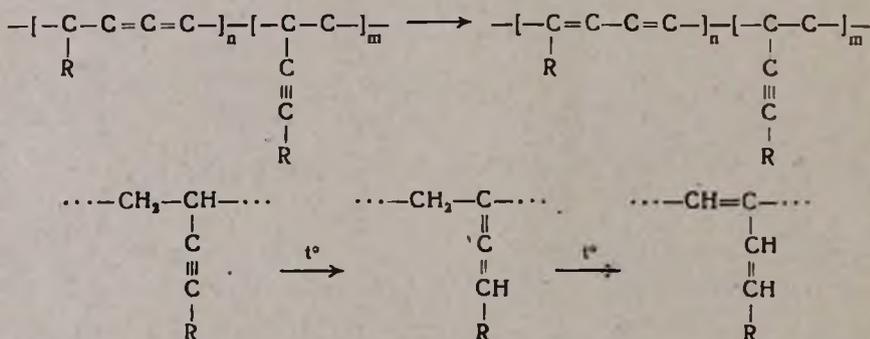


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР (I) полимеров ДМВЭК от температуры полимеризации (T).

совокупности с сигналом ЭПР и данными УФ спектров подтверждает наличие в полимере блоков сопряжения. Необходимо отметить, что эта полоса поглощения принималась другими авторами за деформационные колебания ОН-групп [3] или за валентные колебания  $C=C$  связи в циклопентеновом кольце [5].

В соответствии с полученными результатами полимеры ДМВЭК и его производных уже при синтезе образуют полисопряженные блоки, чего не следует из структур, предложенных ранее [1—3]. Исходя из того, что винилацетилен и его производные имеют сопряженные кратные связи, мы пришли к выводу, что полимеризация может осуществляться статистически как по положениям 1,2, так и по положениям 1, 4, в последнем случае образующийся аллен изомеризуется в диен, приводя к появлению полисопряжения; при дальнейшей термообработке возможна также ацетилен-аллен-диеновая перегруппировка.



В пользу предложенной схемы свидетельствуют повышение интенсивности сигнала ЭПР на 3—4 порядка при термообработке полимера и уменьшение интенсивности  $C\equiv C$  связи по данным ИК спектроскопии, а также способность полимеров ДМВЭК, его ацетата и метилового эфира вступать в реакцию диенового синтеза с малеиновым ангидридом. По данным титрования, количество диеновых фрагментов в полимере составляет 10—15%. Структура полученных аддуктов подтверждена данными ИК спектров: поглощение в области  $1600$ — $1630$   $см^{-1}$  ( $\nu_{C=C}$ ) и двойной пик  $1780$ ,  $1720$   $см^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$  ангидрида).

Следует указать, что полимеры ДМВЭК с циклической полисопряженной структурой, предложенной ранее [4], из-за трансoidalной конфигурации не должны вступать в диеновый синтез.

Аdditуки полимеров с малеиновым ангидридом не дают сигнала ЭПР, что однозначно доказывает полисопряженный характер сигнала. Способность полимеров метилового эфира ДМВЭК вступать в диеновый синтез с малеиновым ангидридом наряду с проявлением парамагнетизма свидетельствует о наличии блоков сопряжения, хотя отсутствие четкой полосы валентных колебаний  $C=C$  связи в ИК спектре считается одним из доказательств механизма полимеризации с участием только винильной группы мономера [3].

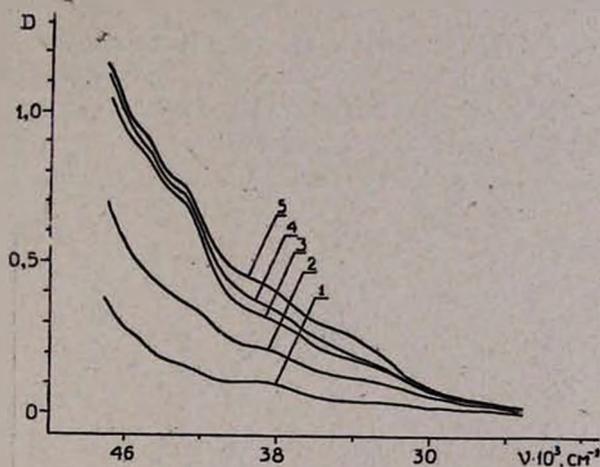


Рис. 2. Спектры поглощения полимеров ДМВЭК, полученных при температурах: 1—60; 2—70; 3—80; 4—90; 5—100°C.

Растворитель — метанол, концентрация  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Исследование электронных спектров полученных полимеров позволило оценить величину блоков сопряжения. Из рис. 2 следует, что для всех образцов наблюдаются максимумы поглощения при длинах волн 221 и 232 нм, которые, согласно [5] и в сравнении со спектром мономера, можно отнести к хромофору, состоящему из двух сопряженных двойных связей. Наличие максимумов поглощения при длинах волн 254 и 295 нм и длинноволнового спада, уходящего в видимую область, позволяет утверждать, что в полимерах присутствуют полиеновые фрагменты большой длины. Сравнение полученных результатов с данными работ [6, 7] показывает, что наблюдаемое поглощение соответствует блокам сопряжения, содержащим от 3 до 5 двойных связей. Спектры поглощения полученных полимеров имеют слабо выраженную тонкую структуру, причем оптическая плотность  $D$  для выбранной концентрации растворов полимерных образцов возрастает с увеличением температуры полимеризации и уменьшается с ростом длины волны возбуждающего света. Последнее свидетельствует об уменьшении доли блоков сопряжения с увеличением длины полиеновых фрагментов (эффективного сопряжения).

Исследованы также спектры флуоресценции (рис. 3) полимеров при длине волны возбуждающего света 295 нм, соответствующей наиболее длинноволновому максимуму в УФ спектрах. Показано, что при выбранной концентрации растворов форма спектров флуоресценции не зависит от температуры полимеризации, причем для всех образцов наблюдается поглощение с максимумом в области 455 нм. Отсутствие зависимости положения максимумов в спектрах флуоресценции от температуры полимеризации свидетельствует о том, что сопряженные фрагменты во всех исследованных полимерах разделены значительными участками, в которых сопряжение отсутствует. При этом, вероятно, для выбранных концентраций растворов полимеров не протекают процессы межмолекулярной миграции энергии, т. е. наблюдаемые в спектре флуоресценции максимумы соответствуют блоку сопряжения, в котором осуществляется первичное возбуждение. Сравнение полученных нами результатов с результатами, полученными для индивидуальных полиенов различной структуры [8—9], позволяет предположить, что флуоресценция вызвана блоками сопряжения, содержащими до 5 двойных связей.

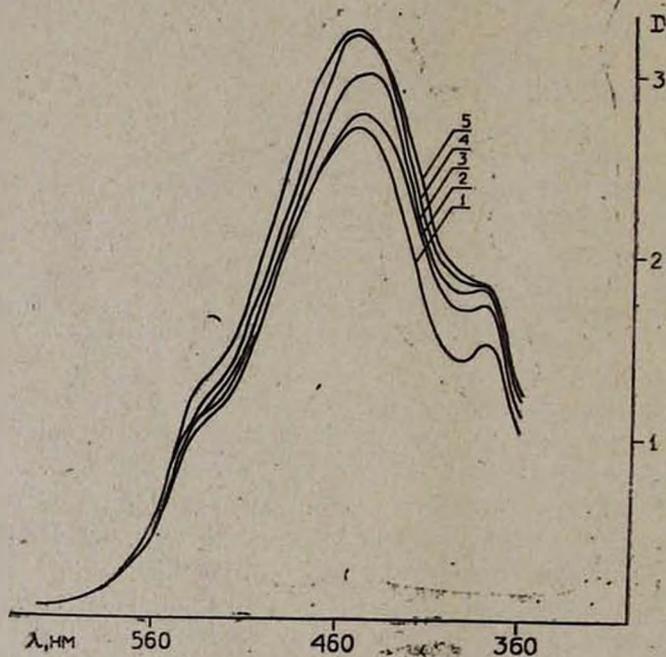


Рис. 3. Спектры флуоресценции полимеров ДМВЭК, полученных при температуре: 1 — 60; 2 — 70; 3 — 80; 4 — 90; 5 — 100°C. Растворитель — метанол, концентрация  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Длина волны возбужденного света 295 нм.

Таким образом, полученные результаты показывают, что полимеризация ДМВЭК сопровождается образованием блоков сопряжения, которое увеличивается с ростом температуры полимеризации или термообработки в результате ацетилен-аллен-диеновой перегруппировки. Наличие полисопряжения объясняет несоответствия между полученными и

рассчитанными значениями данных по отщеплению ацетона, бромированию, теплотам сгорания, наблюдаемых ранее различными авторами [10, 11].

Аналогичные результаты получены нами и в случае других винил-ацетиленовых производных [12, 13] (табл.).

Таблица  
Полимеры на основе винилацетиленовых соединений

Мономер	Температура полимеров, °С	Выход, %	$[\eta]$ , при 25°, дл/г	Концентрация несправных электронов, спин/г	Количество связанного малеинового ангидрида, моль/звено
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$	70	15	—	$5,9 \cdot 10^{18}$	—
	100	20	0,07	$7,3 \cdot 10^{18}$	—
	120	27	0,07	$8,5 \cdot 10^{18}$	0,24
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$	130	5	0,06	—	0,27
	150	52	—	$3,6 \cdot 10^{18}$	—
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2$   ОН	70*	68	0,22	$10^{14}$	0,08
	170	90	0,25	$2,8 \cdot 10^{18}$	0,13
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2$   ОСН <sub>3</sub>	70*	10	0,12	$10^{14}$	0,08
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2$   ОСОСН <sub>3</sub>	100	30	0,32	$3,6 \cdot 10^{18}$	0,69
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2$   ОН	80*	10	—	$6,6 \cdot 10^{17}$	0,104
	170	80	—	$1,06 \cdot 10^{18}$	0,16

\* Инициатор ПБ.

### Экспериментальная часть

Диметилвинилкарбинол очищали 2-кратной перегонкой (т. кип. 52°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4750). Метилловый эфир ДМВЭК получали по известной методике [14].

ИК спектры полимерных образцов снимали на спектрометре UR-20 в виде таблеток с КВг или в виде пленок непосредственно после получения.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре Е-3 «Вариан» с высокой чувствительностью (эталон—ДФПГ), спектры поглощения—на приборе марки «Spekord», спектры флуоресценции—на флуориметре VI—3. В качестве растворителя использовался метанол, который очищался по стандартной методике.

Полимеризацию ДМВЭК проводили в запаянных ампулах, в инертной атмосфере в массе, термически (70—170°) или в присутствии перекиси бензоила (ПБ) (70°),  $[\text{ПБ}] = 0,5$  мол.%, а также в метиловом спирте (70°),  $[\text{ПБ}] = 1$  мол. % в течение 1—8 ч. Полимеры ДМВЭК пересаждали из метанольного раствора дистиллированной водой.

Полимеризацию метилового эфира ДМВЭК проводили в массе в присутствии 0,5 мол. % ПБ в течение 8 ч, выделение и очистку—по методике [11].

Полимеры ДМВЭК и метилового эфира сушили в вакууме 54°/12 мм.

**Диеновый синтез.** Эквимольные количества (0,01 моля) полимера метилового эфира ДМВЭК или ацетата ДМВЭК и малеинового ангидрида (перекристаллизованного из диэтилового эфира) растворяли в 10 мл сухого ацетона. Смесь нагревали в запаянных ампулах 24 ч при 70—80°. Полимерные аддукты выделяли осаждением дистиллированной водой и тщательно промывали теплой (40—50°) водой до нейтральной реакции. Для определения количества связанного малеинового ангидрида полимерный аддукт (в ацетоне) и фильтрат титровали 0,1 н раствором едкого натра. Диеновый синтез с полимером ДМВЭК проводили аналогично с учетом контрольного опыта с искусственным ангидридом.

### ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱՄԱՆՅՅԱԿՆԵՐԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԿ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇԻԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ և Վ. Մ. ԿՈՅՐԻԱՆՍԿԻ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի և նրա մի քանի ածանցյալների ռադիկալային պոլիմերման օրինաչափությունները:

Հիմնվելով էլեկտրապարամագնիսային ռեզոնանսի, ինֆրակարմիր, ուլտրամանուշակագույն և ֆլուորեսցենտային սպեկտրների, ինչպես նաև դիե-նային սինթեզի արդյունքների վրա, ապացուցված է, որ 1,2-և 1,4-պոլիմերման արդյունքում առաջանում են գծային պոլիզոգորդված պոլիմերներ:

### ABOUT THE POLYMERIZATION MECHANISM OF VINYLACETYLENE DERIVATIVES

A. A. MATNISHIAN, S. G. GRIGORIAN, A. M. ARZUMANIAN  
and V. M. KOBRIANSKY

The radical polymerisation of dimethylvinylethynylcarbinol and some of its derivatives has been investigated. On the basis of ESR, IR, UV and fluorescence spectral data, as well as of diene synthesis, it has been proved that linear polyconjugated polymers are formed as a result of 1,2 and 1,4-polymerization.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Усп. хим., 14, 3 (1945).
2. С. Г. Мацюян, Усп. хим., 35, 70 (1966).
3. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, ВМС, Б12, 895 (1968).
4. Т. И. Вакульская, Ю. Г. Кряжев, ВМС, А15, 1783 (1973).
5. Н. М. Jaffe, M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New-York, 1962.
6. F. Sondheimer, Ben-Efrat, R. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc., 83, 1975 (1961).
7. M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1955, 3037.
8. R. W. Hausser, R. Kuhn, E. Kuhn, Z. Phys. Chem., B29, 417 (1935).
9. R. S. Becher, Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence, Wiley-Interscience, New-York, 1969.
10. С. Г. Мацюян, Н. М. Морьян, Изв. АН Арм. ССР, 16, 347 (1963).

11. Ю. Г. Кряжев, Э. А. Окладникова, А. В. Ржепка, З. И. Бродская, М. Ф. Шостаковский, ВМС, А10, 2366 (1968).
12. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 34, 342 (1981).
13. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, С. Г. Мацюян, ДАН СССР, 257, 1384 (1981).
14. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1938, 706.

УДК 541.64 : 547.339

## РАДИКАЛЬНАЯ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ДИАЛЛИЛ-5-(2'-ОКСИ-3'-ФЕНОКСИПРОПИЛ)ИЗОЦИАНУРАТА

М. Л. ЕРИЦЯН, А. В. АГАСАРЯН, А. О. МАРУКЯН  
и Ф. С. ДЬЯЧКОВСКИЙ

Государственный научно-исследовательский и проектный  
институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 11 XI 1980

Исследована радикальная полимеризация 1,3-диаллил-5-(2'-окси-3'-феноксипропил)изоцианурата (ДАОФПИЦ) в присутствии перекиси бензоила. На основании кинетических данных установлено наличие индукционного периода в процессе полимеризации ДАОФПИЦ и влияние третьего заместителя 2'-окси-3'-феноксипропилового радикала в *симм*-триазиновом цикле на механизм полимеризации диаллильных производных изоциануровой кислоты. Рассчитаны порядки реакции по мономеру и инициатору *m*, *n*. Получено уравнение скорости на стационарных участках полимеризации. Определены отношения констант, а также численные значения некоторых констант элементарных актов полимеризации.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 13.

Полимеризации аллильных производных изоциануровой кислоты посвящен ряд работ [1—8]. Авторы [8], изучая радикальную полимеризацию диаллильных производных изоциануровой кислоты, показали, что природа третьих заместителей в *симм*-триазиновом цикле не оказывает существенного влияния на реакционную способность аллильных групп. Однако в литературе практически отсутствует рассмотрение начальных нестационарных участков полимеризации аллильных производных изоциануровой кислоты и влияния третьих заместителей в *симм*-триазиновом цикле на механизм полимеризации.

Целью настоящей работы является исследование радикальной полимеризации ДАОФПИЦ с учетом нестационарности режима полимеризации на начальных стадиях процесса и изучение влияния полярных заместителей в *симм*-триазиновом цикле на реакционную способность аллильных групп.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

Полимеризацию ДАОФПИЦ проводили в растворе дихлорэтана (ДХЭ) в присутствии перекиси бензоила (ПБ).

ДАОФПИЦ, полученный по [9], очищали многократной перекристаллизацией из этанола, т. пл. 67,5—68°. Диоксан очищали по [10], ПБ—по [10], т. пл. 106,5—107°.

ДХЭ первоначально очищали по методике [10]. Дальнейшую очистку и сушку проводили в вакуумной установке. ДХЭ заливали в ампулу