

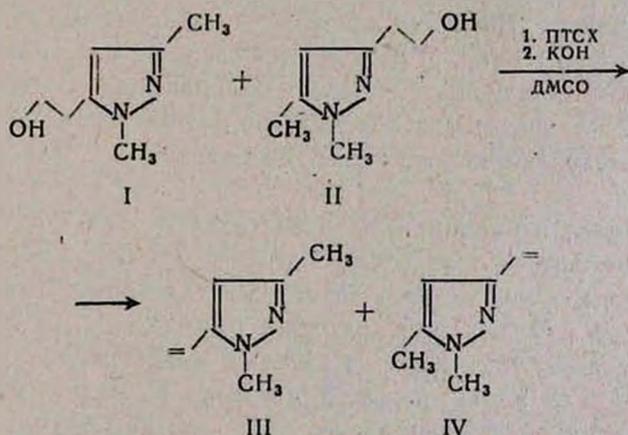
РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХУ. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ДИМЕТИЛ-5-ВИНИЛ-
и 1,5-ДИМЕТИЛ-3-ВИНИЛПИРАЗОЛОВА. П. ХРИМЯН, А. В. КАРАПЕТЯН, В. В. ЦЕРУНЯН, Э. Г. ДАРБИНЯН
и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 V 1983

N-Винилпиразолы известны как удобные мономеры для получения полимеров, обладающих комплексом ценных свойств [1]. Что касается 3- и 5-винилпиразолов, то имеются лишь сообщения об их синтезе [2—4], а сведения о полимеризационной способности этих мономеров отсутствуют. В настоящем сообщении нами предлагается новый метод получения смеси 1,3-диметил-5-винил- (III) и 1,5-диметил-3-винилпиразолов (IV) дегидратацией смеси пиразолов I и II с соотношением 72 : 28, синтезированной присоединением метилгидразина к 4,5-гексадиен-2-ин-1-олу [5]. Реакция проведена в одну стадию по методике, включающей промежуточное образование тозилатов [6]. Соотношение полученных изомерных винилпиразолов III и IV в сырой смеси составляет 64 : 36, а после 2-кратной перегонки—53,6 : 46,4 (по ПМР (рис. 1) и ГЖХ). Изменение соотношения III и IV в процессе перегонки, сопровождающейся частичным осмолением, побудило нас исследовать относительную реакционную способность этих мономеров.



Для оценки относительной реакционной способности изомеров была изучена радикальная сополимеризация мономерной смеси, содержащей III и IV в соотношении 53,6 : 46,4, соответственно. За изменением состава исходной смеси мономеров следили по ГЖХ, согласно методике [7]. В качестве инициатора радикальной полимеризации был выбран динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Блочная полимеризация указан-

ной мономерной смеси протекает с аутоускорением (гель-эффект) после 45% превращения. Это явление полностью исчезает при полимеризации в растворе бензола, и кинетика подчиняется обычным закономерностям (рис. 2).

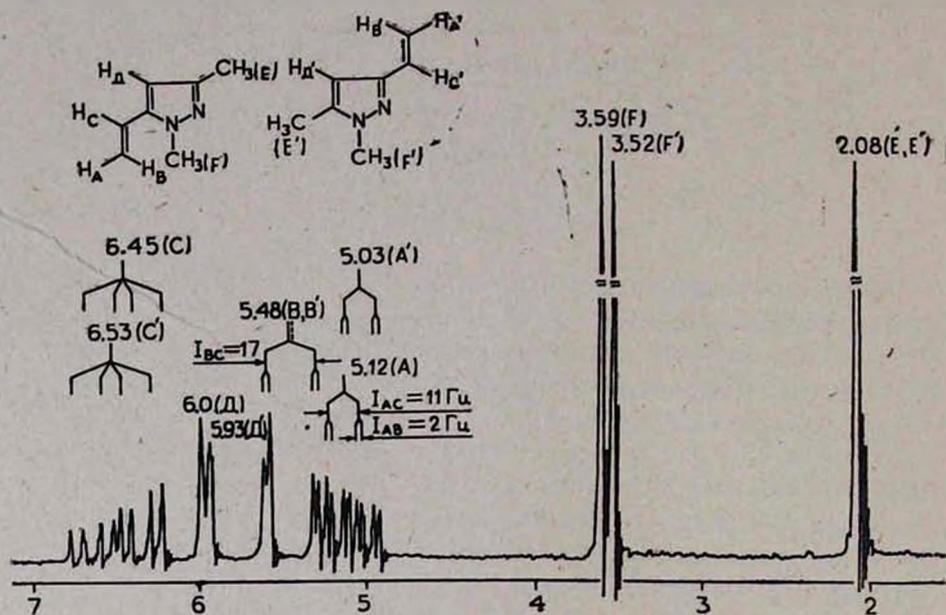


Рис. 1. ПМР спектр 1,3-диметил-5-винил- и 1,5-диметил-3-винилпиразолов (III и IV).

На рис. 3 приведены кривые зависимости расхода мономеров (определенные из результатов хроматографирования проб реакционной смеси) во времени. Нетрудно заметить, что независимо от степени превращения изомер III (кр. 1) расходуеться быстрее, чем изомер IV (кр. 2), т. е. сополимер независимо от степени превращения обогащен изомером III. Активность последнего обусловлена, по-видимому, большей резонансной стабильностью радикала, генерируемого с помощью инициатора [8].

Полидиметилвинилпиразолы представляют собой белые порошки, хорошо растворимые в ацетоне, спиртах и ароматических углеводородах, но не растворимые в петролейном эфире и воде. Довольно большие значения характеристических вязкостей ($\eta = 0,42$ и $0,75$) полимеров, полученных в блоке, указывают на высокую молекулярную массу. Термогравиметрический анализ показал довольно высокую термостойкость полимера—начало тепловых потерь наступает при 335° , с потерей веса 50% при 455° . Максимальная скорость термораспада по кривой ДТГ наблюдается при 400° .

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» (60 МГц) в CCl_4 , внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры получены на спектромет-

ре UR-20 (тонкий слой). ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД, колонка 1,5 м × 3 мм, заполненная инертном AW-HMDS (0,20—0,25 мм), пропитанным 10% карбовакса 20 М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин. Характеристические вязкости определены в ацетоне при $20 \pm 0,05^\circ$ в вискозиметре Уббелоде. Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдей. Инициатор ДАК дважды перекристаллизован из этанола.

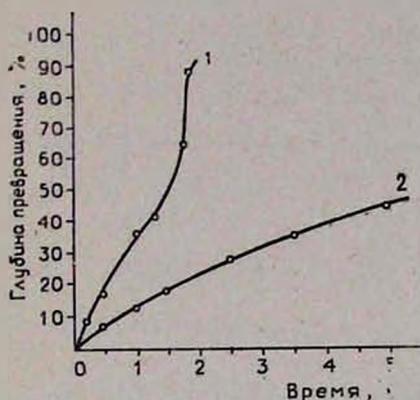


Рис. 2. Кинетические кривые сополимеризации при 70° . 1 — в блоке, концентрация ДАК 0,04 моль/л, 2 — в растворе (бензол), концентрация мономеров 2 моль/л, ДАК 0,01 моль/л.

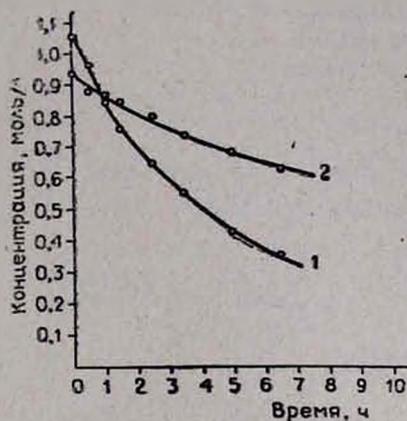


Рис. 3. Изменение концентрации мономеров во времени при сополимеризации 1,3-диметил-5-винил-(1) с 1,5-диметил-3-винилпиразолом (2). Исходная концентрация мономеров 2 моль/л, ДАК 0,01 моль/л, соотношение мономеров 53,6 : 46,4.

Дегидратация смеси пиразолов I и II. К раствору 3,8г (0,027 моля) смеси пиразолов I и II в 35 мл ДМСО, содержащего каталитическое количество пирогаллола, при комнатной температуре добавляют раствор 6,1 г (0,032 моля) *n*-толуолсульфохлорида (ПТСХ) в 15 мл ДМСО. Наблюдается экзотермия ($44-48^\circ$), после окончания которой порциями добавляют 6,7 г (0,12 моля) порошкообразного едкого кали. Смесь нагревают 1,5 ч при $60-65^\circ$, охлаждают, выливают в 300 мл воды и тщательно экстрагируют эфиром. Экстракт высушивают над $MgSO_4$ и перепоняют. Получено 1,6 г (48,5%) смеси пиразолов III и IV (64 : 36 по ГЖХ и ПМР), т. кип. $46-48^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,5238. Найдено %: С 68,99; Н 8,09; N 22,37. $C_7H_{10}N_2$. Вычислено %: С 68,85; Н 8,19; N 22,85. $t_{уд}$ держ 8,32 и 14,8 мин для III и IV, соответственно (135°). ИК спектр, cm^{-1} : 1380, 1460, 1580 (пиразол, кольцо), 1620 ($CH=CH_2$), 3120, 3200 (NH). Спектр ПМР смеси III и IV представлен на рис. 1.

Полимеризация III и IV. Полимеризацию в блоке и растворе (бензол) проводят при 70° в ампулах, после дегазации реакционных смесей многократным замораживанием и размораживанием в вакууме 1 мм рт. ст. Точность термостатирования при полимеризации $\pm 0,1^\circ$. После определенных промежутков времени ампулы вскрывают и пробы (10 мкл) анализируют на содержание остаточных мономеров методом ГЖХ. Концен-

трации непрореагировавших мономеров определяют взвешиванием пиков. Полимеры выделяют из растворов (бензол) 2-кратным осаждением в 10-кратном объеме петролейного эфира, фильтруют и сушат при 65°/10 мм.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Дарбинян, Г. А. Элазян, Т. Г. Абрамян, Р. Я. Мушиц, Арм. хим. ж., 27, 790 (1974).
2. G. Manecke, H. Schenck, Tetrah. Lett., 1969, 617.
3. G. Manecke, H. Schenck, Tetrah. Lett., 1968, 2061.
4. I. S. Particello, J. Polim Sci. Polim. Chem. Ed., 13, 415 (1975).
5. А. П. Хримян, А. В. Карапетян, Ш. О. Бадиян, ХГС, 1984, 230.
6. Brandsma, Preparative Acetylenic chemistry, Elsevier publishing company, Amsterdam, 1971, p. 132.
7. К. А. Макаров, Л. Н. Воробьев, А. Ф. Николаев, Е. Сюда, ВМС, Б10, 758 (1968).
8. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, Изд. «Мир», М., 1974, стр. 361.

Армянский химический журнал. т. 37, № 5, стр. 334—336 (1984 г.)

УДК 547.491.8+547.732+620.193.94

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТНЫХ И ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТ-АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

М. Л. ЕРИЦЯН, Э. П. САФАРЯН и С. Н. АВАКЯН

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

Поступило 27 XII 1982

Ранее нами были получены диаллилизациануратные (ДАИЦ) и смешанные диаллилизацианурат-аммиачные комплексы металлов [1, 2], оказавшиеся хорошими отвердителями эпоксидных смол и композиций на их основе.

В работах [3—5] рассматривается раскрытие симм-триазиновых циклов при нагревании в присутствии источников свободных радикалов и в их отсутствие.

Представляло интерес исследовать разложение ранее нами синтезированных диаллилизациануратных и диаллилизацианурат-аммиачных комплексов металлов.

В таблице приведены результаты термического разложения комплексов при разных температурных режимах.

Как видно из представленной таблицы, практически все аммиакаты диаллилизациануратных комплексов металлов начинают разлагаться с ~140°. Для всех комплексов в интервале 140—240° полностью отщепляется координированный аммиак. Диаллилизациануратные лиганды претерпевают превращения в интервале 240—480°. В начальной стадии (начиная с 240° и выше) отщепляются аллильные группы (по изменению интенсивности поглощения ИК спектров в области 935 см⁻¹, характер-