

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3- и 1,5-ДИМЕТИЛ-4-ПИРАЗОЛИЛМЕТИЛАКРИЛАТОВ

А. С. ПОГОСЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Г. В. АСРАТЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

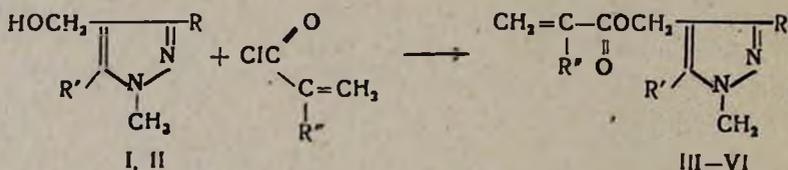
Поступило 24 V 1985

Ацилированием 1,3- и 1,5-диметил-4-оксиметилпиразолов хлорангидридами акриловой и метакриловой кислот получены новые 4-пиразолилметилакрилаты. Изучена их реакционная способность в условиях радикальной полимеризации и найдено, что 1,5-замещенные изомеры активнее 1,3-диметил-4-пиразолилметилакрилатов.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Производные ненасыщенных кислот, содержащие группы основного характера, представляют определенный интерес как сомомеры, повышающие средство волокон к кислотным красителям [1].

Продолжая исследования по синтезу и полимеризации производных акриловой и метакриловой кислот, содержащих пиразольные звенья [2, 3], мы разработали метод получения новых мономеров, в которых акрилатные группы находятся в положении 4 пиразольного кольца, и изучили их реакционную способность в условиях радикальной полимеризации.



I, R=CH₃, R'=H; II, R=H, R'=CH₃; III, R=CH₃, R''=H;
IV, R''=R=CH₃, R'=H; V, R=R''=H, R'=CH₃; VI, R=H, R''=CH₃.

Исходными соединениями в синтезе служили 1,3- и 1,5-диметил-4-оксиметилпиразолы (I, II), получаемые с хорошими выходами (85—90%) с восстановлением соответствующих 4-формилпиразолов боргидридом натрия в водной среде при комнатной температуре. Ацилированием спиртов I и II хлорангидридами акриловой и метакриловой кислот в присутствии акцептора HCl триэтиламина (ТЭА) синтезированы 1,3- и 1,5-диметил-4-пиразолилметилакрилаты III—VI. Последние представляют собой бесцветные, легко полимеризующиеся жидкости, свойства и анализы которых приведены в таблице.

Данные ИК спектров соединений III—VI подтверждают их строение. В спектрах имеются поглощения в областях 1620—1630 (C=C), 1720 (C=O) и 1560—1570 см⁻¹ (пиразольное кольцо).

Для оценки относительной реакционной способности была изучена радикальная полимеризация соединений III—VI в растворе диметилформамида (ДМФА). В качестве инициатора полимеризации был выбран динитрил азонизомасляной кислоты (ДАК).

Из сопоставления кинетических кривых (рис.) следует, что изомеры с метильной группой в положении 5 пиразольного кольца (V, VI) намного активнее изомеров с метильной группой в положении 3 (III, IV). Может быть составлен ряд $V > III > VI > IV$.

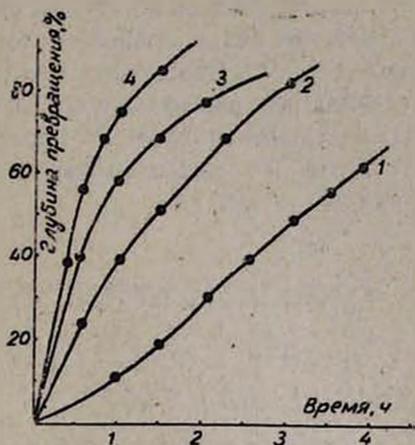


Рис. Кинетические кривые зависимости глубины превращения от продолжительности полимеризации при 70° в ДМФА, концентрация мономеров 1 моль/л, ДАК 0,01 моль/л. 1—IV, 2—VI, 3—III, 4—V.

Полиакрилаты, полученные в растворе при 70° , представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в ДМФА и ацетоне, но не растворимые в петролейном эфире и воде. Температуры размягчения ($100-140^\circ$) и значения характеристических вязкостей ($[\eta]=0,08-0,15$) говорят о низких молекулярных массах полимеров, полученных в разбавленных растворах (1 моль/л).

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрометре UR-20 (тонкий слой). ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД, колонка $1,5 \times 3$ мм, заполненная инертном AW-НМДС, пропитанным 10% карбовакса 20 М. Скорость газа-носителя (гелий)—50 мл/мин. Температура колонки 180° . Характеристические вязкости определены в ДМФА при $20 \pm 0,05^\circ$ в вискозиметре Уббелюде. Инициатор ДАК дважды перекристаллизован из этанола.

4-Формил-1,3- и 4-формил-1,5-диметилпиразолы получены по [4].

1,3-Диметил-4-оксиметилпиразол (I). К раствору 12,4 г (0,1 моля) 1,3-диметил-4-формилпиразола в 60 мл воды, охлажденному до 10° по каплям добавляют раствор 1,8 г (0,05 моля) боргидрида натрия в 10 мл воды. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2,5 ч. Прибавляют 6 мл 10 н раствора хлористого водорода, подщелачивают водным раствором поташа до pH 8—9 (универсальная индикаторная бумага). Полученный раствор экстрагируют хлористым метиленом и сушат безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 10,7 г (85%) I, с т. кип. $107-109^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,5135, d_4^{20} 1,0695. Найдено %: N 22,70. M_{RD} 35,47. $C_8H_{10}N_2O$. Вычислено %: N 22,19. M_{RD} 35,23. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1570 (пиразольное кольцо), 3200—3450 (ОН).

1,5-Диметил-4-оксиметилпиразол (II). Аналогично из 12,4 г (0,1 моля) 1,5-диметил-4-формилпиразола получено 10,9 г (92%) II с т. кип.

122°/2 мм, которое при стоянии кристаллизуется, т. пл. 81—82°. Найдено %: N 22,09. C₆H₁₀N₂O. Вычислено %: N 22,19. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1560 (пиразольное кольцо), 3100—3400 (ОН).

Общее описание ацилирования I и II. К раствору 0,1 моля I или II, 0,15 моля ТЭА в 70 мл хлористого метилена при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавляют 0,15 моля хлорангидрида акриловой или метакриловой кислот так, чтобы температура смеси не превышала 5—10°. Перемешивание продолжают еще 4 ч при 20° и фильтруют. Фильтрат промывают водой, сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме в присутствии пирагаллола. Выходы и физико-химические свойства полученных III—VI приведены в таблице.

Таблица.

Выходы и физико-химические свойства соединений III—VI

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	N, %	
					найдено	вычислено
III	89	98—99	1,4950	1,0906	16,60	15,54
IV	75	102—103	1,4890	1,0590	14,67	14,41
V	87	108—109	1,5040	1,1079	16,00	15,54
VI	81	105—106	1,4990	1,0887	14,50	14,41

Полимеризация III—VI. Полимеризацию проводят в толстостенном цилиндрическом сосуде с герметичной резиновой пробкой. После дегазации реакционных смесей многократным замораживанием и размораживанием в вакууме (1 мм рт ст) реакционный сосуд выдерживают в термостате при 70±01°. Через определенные промежутки времени пробы смеси анализируют на содержание остаточных мономеров методом ГЖХ, согласно методике [5]. Концентрацию непрореагировавших мономеров определяют измерением площадей пиков на хроматограммах. Полимеры выделяют из растворов ДМФА 2-кратным осаждением в воде, сушат при 61°/10 мм рт ст.

**1,3- եվ 1,5-դիմեթիլ-4-մեթիլպիրազոլիլակրիլատները
ՍԻՆՏԵԶԸ եվ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ**

Ա. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Գ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Է. Գ. ԴԱՐԵՐԵԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ.

1,3- և 1,5-դիմեթիլ-4 (α-օքսիմեթիլ) պիրազոլինների ացիլացմամբ ակրիլատների և մեթակրիլատների ջրահանհիդրիդներով ստացված են նոր 4-մեթիլպիրազոլիլակրիլատներ: Հետազոտված է նրանց ռեակցիոնունակությունը ռադիկալային պոլիմերման մեջ և գտնված է, որ 1,5-տեղակալված իզոմերները ավելի ակտիվ են քան 1,3-դիմեթիլ-4-մեթիլպիրազոլիլակրիլատները:

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 1,3- AND 1,5-DIMETHYL-4-PYRAZOLYLMETHYL ACRYLATES

A. S. POGHOSSIAN, G. A. ELIASIAN, G. V. HASRATIAN,
E. G. DARBINIAN and S. G. MATSOYAN

New 4-methylpyrazolyl acrylates have been obtained by the acylation of 1,3 and 1,5-dimethyl-4-(α -oxymethyl)pyrazoles with acrylic and methacrylic acid chlorides. Their reactivity under radical polymerization has been studied and it has been found that 1,5-substituted isomers are more active than 1,3-dimethyl-4-methylpyrazolyl acrylates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Bahz U., Wieden H., Rinkler H.-A., Nisch G. — Makromol. Chem., 1972, Bd. 161, s. 1—47.
2. Дарбинян Э. Г., Погосян А. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 4, с. 230.
3. Погосян А. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 518.
4. Мальцева С. П., Бородулина Э. А., Степанов Б. И. — ЖОрРХ, 1973, т. 9, вып. 4, с. 815.
5. Макаров К. А., Воробьев П. Н., Николаев А. Ф., Сюда Е. — ВМС, 1968, т. Б10, № 10, с. 757.

Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 181—186 (1986 г.)

УДК 541.64 : 542/954

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

С. Г. ГРИГОРЯН, К. Г. АВЕТИСЯН и А. А. МАТНИШЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 15 III 1985

Исследованы закономерности превращения фенилацетилена в присутствии каталитической системы $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в условиях гомогенного катализа. Показано, что в среде ароматических углеводородов образуются линейные полимеры, в то время как в присутствии добавок спирта или в среде диоксиана наряду с линейными олигомерами образуется также значительное количество 1,3,5-трифенилбензола. На основании данных ПМР, ИК, электронных спектров установлено, что полимер имеет, главным образом, транс-конфигурацию, образуется в виде комплекса с BF_3 и способен образовывать окрашенные, но прозрачные пленки.

Рис. 3, библиографических ссылок 9.

В последние годы в связи с развитием перспективной области создания органических полупроводников разрабатываются новые подходы к синтезу регулярных полисопряженных систем (ПСС), в том числе полимеров одного из наиболее доступных мономеров ацетиленового ряда — фенилацетилена (ФА). Классическая катионная полимеризация ФА сопровождается побочными реакциями и из-за дезактивации центров роста