

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.

ЛИТЕРАТУРА

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 З. 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 диоксана 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

ведет к образованию, главным образом, олигомерных продуктов нерегулярной структуры [1]. Кроме того, для достижения заметных глубин превращения мономера требуется значительный избыток кислот Льюиса, являющихся инициаторами катионной полимеризации и, в силу своих электроно-акцепторных свойств, образующих донорно-акцепторные комплексы с ПСС.

Целью настоящей работы является исследование полимеризации ФА в условиях комплексно-катионной полимеризации.

Ранее нами было показано, что применение соединений Hg^{2+} в качестве сокатализаторов к минеральным и льюисовым кислотам позволяет осуществить синтез полимеров ацетиленовых соединений в присутствии каталитических количеств кислот [2]. В присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ФА образует олигомерные продукты с выходом, не превышающим 20% [3], однако каталитическая система $\text{HgO} - \text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ увеличивает не только скорость катионной полимеризации ФА и выход полимера, но и приводит к формированию регулярных структур.

Ряд растворителей является подходящим лигандом для образования гомогенных комплексов HgO с $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, причем природа лиганда оказывает существенное влияние на структурную направленность процесса. Так, в среде нуклеофилов (спирты, вода) образуются, главным образом, продукты обрыва цепного катионного процесса [4] и линейные олигомеры, в среде диоксана наряду с линейными олигомерами образуется значительное количество 1,3,5-трифенилбензола [4], в то время как применение ароматических растворителей (бензол, толуол) приводит исключительно к линейным полимерам. Зависимость выхода полимера ФА от концентрации эфирата BF_3 имеет экстремальный характер (рис. 1), что, вероятно, связано с демеркурированием активного комплекса в присутствии больших количеств кислоты. Увеличение концентрации ртути приводит к повышению выхода полимера (рис. 2), однако при этом обнаруживается значительное количество остатков катализатора, присутствующих в полимере в виде ацетиленидных групп, что подтверждается наличием полосы поглощения $-\text{C}\equiv\text{CHg}-$ в области 2160 см^{-1} [5]. Как было показано ранее [4], иницирующей стадией реакции является образование бисфенилацетиленид ртуты, однако не исключается возможность образования и π -комплексов. Вероятно, в комплексе ацетиленового субстрата с ртутью облегчается атака прото-на и карбокатиона на тройную связь.

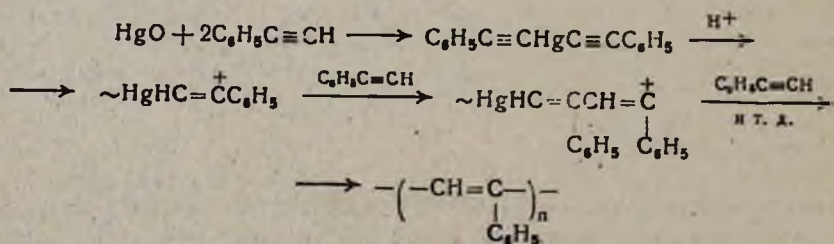


Схема подтверждается тем, что в идентичных условиях специально полученный бисфенилацетиленид ртути в присутствии эфирата BF_3 образует почти с количественным выходом полимер близкой структуры, но

содержащий 50% ртути. С увеличением концентрации эфирата содержание ртути в полимере из-за протодимеркурирования снижается на 10%.

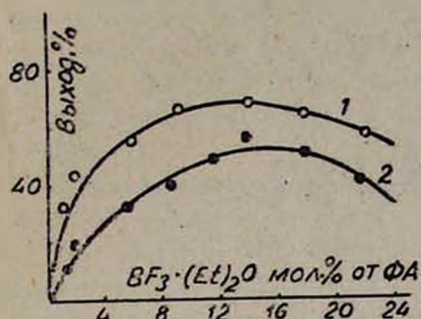


Рис. 1. Зависимость выхода полимера фенилацетилена от количества $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: 1 — $\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ — 0,7 г (3,47 мол. % от ФА), 2 — $\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ — 0,1 г (0,5 мол. % от ФА).

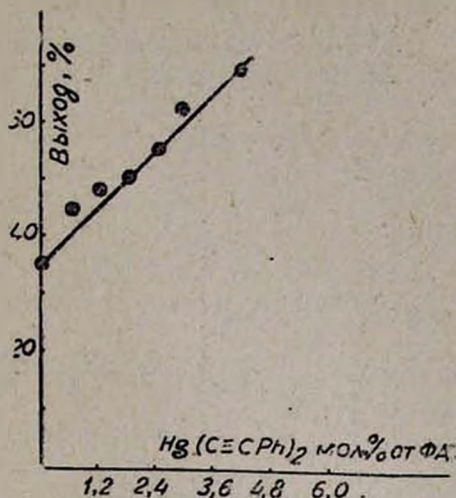


Рис. 2. Зависимость выхода полимера фенилацетилена от количества $\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ — 0,5 мл (4,7 мол. % от ФА).

Введение добавок этилового или метилового спиртов в объеме 15—20% от объема бензола приводит к образованию 1, 3, 5-трифенилбензола с выходом 11%. Вероятно, роль спирта заключается в том, что, присутствуя в координационной сфере катализатора в качестве лиганда, он облегчает обрыв цепи на стадии образования тримерного карбкатиона. Образование исключительно изомера 1,3,5-замещения бензола может свидетельствовать о росте цепи по типу присоединения «голова» к «хвосту» и подтверждает катионный механизм полимеризации, в отличие от радикального и координационного (на катализаторах Циглера-Натта), когда образуется смесь 1,3,5- и 1,2,4-трифенилбензолов [6].

В ИК спектре полимера (рис. 3) присутствуют полосы поглощения, характерные для полисопряженных $-\text{C}=\text{C}-$ связей в области 1600 см^{-1} , внеплоскостных деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$ связей монозамещенного бензольного кольца в области 755 и 695 см^{-1} , полосы поглощения, характерные для *транс*-конфигурации полифенилацетилена — 915 , 1270 , и слабая полоса поглощения *цис*-конфигурации в области 880 см^{-1} . В спектре ПМР полимера наблюдаются один широкий мультиплет в области $6,2-7,2 \text{ м. д.}$ и слабый размытый сигнал метиновых протонов в области $2,2-4,4 \text{ м. д.}$, свидетельствующие о присутствии в полимерных цепях в незначительных количествах циклогексадиеновых структур [7], образующихся при термовоздействии. Сигналы олефиновых протонов полисопряженной системы сдвинуты в слабое поле и проявляются в виде одного общего сигнала с ароматическими протонами в области $6,2-7,2 \text{ м. д.}$ Сравнение полученных спектральных данных с

литературными [7] свидетельствует о высоком содержании *транс*-структур.

На дифракционных картинах полимеров ФА наблюдаются два выраженных аморфных гало при $2\theta = 9,0^\circ$ ($d = 9,81 \text{ \AA}$) и $2\theta = 19,0^\circ$ ($d = 4,62 \text{ \AA}$), а также рефлексы при $2\theta = 30,0^\circ$ ($d = 2,96 \text{ \AA}$), $2\theta = 31,0^\circ$ ($d = 2,87 \text{ \AA}$), $2\theta = 32,4^\circ$ ($d = 2,76 \text{ \AA}$), $2\theta = 37,2^\circ$ ($d = 2,42 \text{ \AA}$).

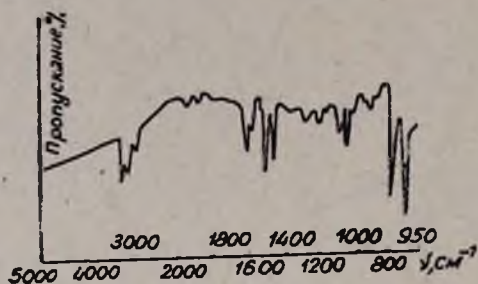


Рис. 3. ИК спектр полифенилацетилена.

Степень кристалличности полимера 25—30%, что также указывает на присутствие *цис*-структур, поскольку полимеры ФА *транс*-конфигурации полностью аморфны [8]. Однако при термообработке выше 120° полимер ФА становится полностью аморфным, причем появление в спектре ПМР после термообработки или длительного стояния сигнала при 7,6 м. д. [7] свидетельствует о частичной деструкции полимера с образованием 1,3,5-трифенилбензола. В ИК спектре термообработанного и пересажённого в петролейном эфире полимера появляется новая полоса в области 1120 см^{-1} , изменяется характер спектра в области $850\text{—}900 \text{ см}^{-1}$, имеет место повышение интенсивности полос поглощения, наблюдаемых в областях $1270, 2860\text{—}2970 \text{ см}^{-1}$, спектр становится идентичным ИК спектру термообработанного *цис*-транс-ионного полимера ФА, имеющего *транс*-конфигурацию [8].

По данным динамического ТГА, заметная потеря массы полимеров начинается выше 200° , при 500° составляет 30%. Данные элементного анализа и электронных спектров полученных полимеров указывают на образование комплексов с BF_3 состава $(\text{C}_6\text{H}_5)_{0,7-0,9}(\text{BF}_3)_{0,3-0,1}$, $\lambda_{\text{макс1}} = 130 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{макс2}} = 630 \text{ нм}$, причем сильные электронодонорные растворители способны частично связывать BF_3 , конкурируя тем самым с ПСС. Полностью удалить BF_3 (допант) удалось промывкой полимера водной щелочью. При нанесении растворов полимера на различные подложки образуются прозрачные пленки с удельной электропроводностью, достигающей $10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, для недопированного полимера $\sigma_{30} = 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Экспериментальная часть

Использовали двукратно перегнанный ФА марки «ч.», $n_D^{20} 1,5455$. Бензол марки «ч. д. а.» очищали перегонкой. Окись ртути (красная) марки «ч.» и эфират BF_3 марки «ч.» использовали без предварительной

очистки. Бисфенилацетиленид ртути получали по методике, описанной в [4].

ИК спектры полимеров снимали на спектрометре UR-20 в пленках, ПМР спектры записывали на приборе «Varian T-60» (рабочая частота—60 Мгц) в CCl_4 с ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Дифрактограммы снимали на приборе «Дрон—2,0», излучение CuK_α . Электронные спектры полимеров записывали на спектрометре «Specord UV Video» в дихлорэтаноле, концентрация 10^{-3} моль/л. Электропроводность полимерных пленок, полученных нанесением бензольного раствора полимера состава $(\text{C}_6\text{H}_5)_{0,9} - (\text{BF}_3)_{0,1}$ на стеклянную подложку с электропроводящим слоем, определяли с помощью омметра Ш-34. Кривые динамического ТГА получены на дериватографе Паулик-Паулик при скорости нагревания 5 град/мин для полимерного образца состава $(\text{C}_6\text{H}_5)_{0,9} \cdot (\text{BF}_3)_{0,1}$.

Полимеризация фенилацетилена. 5 г (0,049 моля) ФА, 0,05—0,5 г (0,47—4,7 мол. % от ФА) HgO или 0,1—0,7 г (0,5—3,47 мол. % от ФА) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$, 0,03—1,1 мл (0,37—13,7 мол. %) $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в 5 мл бензола выдерживали при 25 или 60° в атмосфере азота в течение 5 ч. Полимер выделяли и очищали осаждением и переосаждением спиртом или петролевым эфиром. Выход 30—70% (рис. 1). $\bar{M}_n$ полимера, выделенного осаждением в спирте, $7 \cdot 10^3$, $\bar{M}_n$ полимера, выделенного осаждением в петролевом эфире, 10^4 (криоскопически в бензоле).

Влияние добавок спиртов. Смесь 8 г (0,078 моля) ФА, 1 г (4,96 мол. % от ФА) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$, 2 мл (24,9 мол. % от ФА) эфира BF_3 , 20 мл бензола и 4 мл метилового спирта нагревали при 55—60° 5 ч. Затем реакционную смесь нейтрализовали сухим поташом, отогнали половину объема растворителя в вакууме. Выпавшие после охлаждения при 5—10° кристаллы 1,3,5-трифенилбензола имели т. пл. 171,5—172° (из CH_3COOH [9]). Выход 0,9 г (11%). Вакуум перегонкой при 60—70°/1 мм отгоняли фракцию, содержащую ацетофенон (5%) и 1,1-диметокси-1-фенилэтан (10%) [4]. Кубовой остаток растворяли в бензоле полимер ФА выделяли осаждением спиртом, выход 3,3 г (41%).

ՖԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՍԻՍՏԵՄ $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Ի ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Գ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Հ. Ա. ՄԱՆԻՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ֆենիլացետիլենի փոխազդեցության օրինաչափությունները $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -ի ներկայությամբ. համոզվել կատալիզի պայմաններում, ծուլց է տրված, որ արոմատիկ լուծիչների ներկայությամբ գերադասելի են գծային պոլիմերների առաջացումը, իսկ սպիրտի ավելացումը նշված սխեմայում, և բացի դրանից զուտ դիօքսանի օգտագործումը հիմք են հանդիսանում նաև զգալի քանակությամբ 1,3,5-տրիֆենոլիլբենզոլի առաջացմանը:

Իկ և ՄՄՈ սպեկտրների հիման վրա ապացուցվել է գլխավորապես տրանս-կոնֆիգուրացիայի գոյությունը նշված գծային պոլիմերներում:

Ցույց է տրված նաև, որ պոլիմերները հանդես են գալիս BF_3 -ի հետ միացված կոմպլեքսի ձևով և կարող են առաջացնել գոմավոր, բայց թափանցիկ թաղանթներ:

SYNTHESIS OF PHENYLACETYLENE POLYMERS IN THE PRESENCE OF $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ CATALYTIC SYSTEMS

S. G. GRIGORIAN, K. G. AVETISSIAN and H. A. MATNISHIAN

The regularities in phenylacetylene conversions in the presence of a homogeneous catalytic system of $\text{HgO} + \text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ have been elucidated. It has been shown that linear polymers are formed predominantly in aromatic solvents, whereas a considerable amount of 1,3,5-triphenylbenzene is formed besides the linear polymers when alcohol is added to the system in question or merely dioxane is used. On the basis of IR and $\text{H}'\text{-NMR}$ spectral studies the existence of *trans*-configuration mainly has been proved in the noted linear polymers. It has been demonstrated also that the polymers appear in the form of complexes with BF_3 and may form coloured but transparent films

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Матнишян А. А., Кобрянский В. Н. — Усп. хим., 1983, т. 52, вып. 8, с. 1326.
2. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Давтян М. М. — Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата, Наука, 1983, ч. 2, с. 205.
3. Ваун С. Е. Н., Lee В. Е., North А. М. — J. Polym. Sci., В, 1964, vol. 2, p. 263.
4. Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Матнишян А. А. — ЖОрХ, 1984, т. 20, вып. 1, с. 48.
5. Темкин О. Н., Флид Р. М. — Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. М., Наука, 1968, с. 90.
6. Чаусер М. Г., Радионов Ю. М., Мисин В. Н., Черкашин М. И. — Усп. хим., 1976, т. 45, вып. 4, с. 715.
7. Simlonescu C. I., Percec V. — J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1980, vol. 67, p. 43.
8. Simlonescu C. I., Percec V. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, vol. 15, p. 2497.
9. Хейльброн И., Бэнбери Г. М. — Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1949, т. 3, с. 885.

Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 186—190 (1986 г.)

УДК 543.062+547.918

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КУКУРБИТАЦИНОВ И ИХ ГЛИКОЗИДОВ

А. Г. ПАНОСЯН, Г. М. АВЕТИСЯН и М. Н. НИКИЩЕНКО

НИИ медицинской радиологии МЗ Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 IV 1985

Разработан метод определения количественного содержания кукурбитацинов, который состоит в измерении поглощения диосфенольной группировки при 270 нм. С-2-гликозиды и α -кетол-1,2-дигидрокукурбитацины, не поглощающие в этой области, пере-