

Ա. Ս. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ, Ն. Ն. ԴՈԴՈՎԻԿՈՎ Լ Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Սինթեզված են մի շարք β,γ -չհագեցած խմբով թիոլոֆոսֆատներ: Յույց է տրված, որ ի տարբերություն ամինների, 0,0-դիէթիլ-S-(4-քլոր-2-բուտենիլ)-թիոֆոսֆատի փոխազդեցությունը տրիբուտիլֆոսֆինի հետ ուղեկցվում է պրոտոտրոպ ալին իզոմերիզացիայով:

SYNTHESIS AND CERTAIN TRANSFORMATIONS OF UNSATURATED THIOLOPHOSPHATES

A. S. POGHOSSIAN, A. M. TORGOMIAN, N. N. GODOVIKOV
and M. G. INJIKIAN

The synthesis of certain β,γ -unsaturated thiolophosphates has been realized. It has been shown that unlike amines, the interaction of 0,0-dieethyl-S-(4-chloro-2-butenyl) thiolophosphates with tributylphosphine is accompanied by prototropic isomerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Погосян А. С., Абрамян Т. Д., Лулукян Р. К., Торгомлян А. М., Годовиков Н. Н., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 647.
2. Арбузов Б. А., Ярмухаметова Д. Х. — Изв. АН СССР, 1960, № 2, с. 1881.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, 369—373 (1986 г.)

УДК 541.127

ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОМЕРНЫХ 1-ВИНИЛ-3-МЕТИЛ- И 1-ВИНИЛ-5-МЕТИЛПИРАЗОЛОВ

А. Г. ГЗЫРЯН, Р. В. ЕГОЯН, О. С. АТТАРЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН
и Э. Г. ДАРБИНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1985

Показано, что радикальная полимеризация смеси изомерных 3-метил- и 5-метил-1-винилпирозолов является процессом сополимеризации. Определены константы сополимеризации для изомеров. Изучена кинетика гомополимеризации изомеров.

Рис. 3, библиограф. ссылок 4.

В работах [1, 2] изучалась кинетика гомогенной радикальной полимеризации 1-винил-3(5)-метилпирозола в ацетоне и водно-ацетоновых средах. Особенностью полученных результатов явились ускорение полимеризации мономера в присутствии воды (что логично объяснялось конформационными факторами), а также неоднозначность и зависимость порядков по мономеру и инициатору от концентрации мономера. Следует указать, что использованный мономер является смесью двух

изомеров—1-винил-3-метилпиразола (I) и 1-винил-5-метилпиразола (II) в соотношении 60 : 40. В поисках более убедительных, чем приведенные в работах [1, 2], причин вышеуказанного необычного кинетического поведения в настоящей работе процесс рассматривался как сополимеризация двух изомеров.

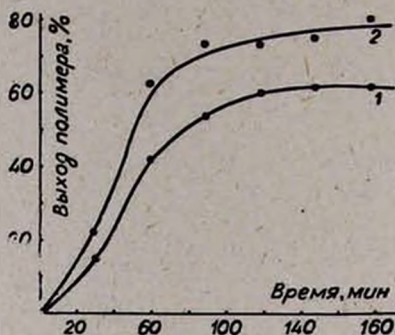


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации изомеров при их сополимеризации: 1 — 1-винил-3-метилпиразол, 2 — 1-винил-5-метилпиразол.

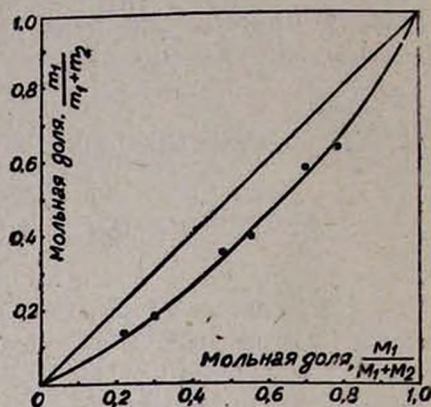


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси.

С этой целью исходная смесь тонкой ректификацией была разделена на составляющие изомеры I и II, результаты гомополимеризации и сополимеризации которых приведены ниже. На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации отдельных изомеров при сополимеризации их эквимольной смеси (50 : 50 вес.%) в толуоле, при концентрации смеси 1 моль/л (инициатор [ДАК] = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 70°). Содержание изомеров в сополимере определялось косвенно по убыли их концентраций в смеси полимеризующихся изомеров методом ГЖХ, согласно методике, приведенной в работе [3]. Приведенные кривые свидетельствуют о большей активности 1-винил-5-метилпиразола (II) по сравнению с изомером I при сополимеризации. С использованием указанного метода определения состава сополимера и метода пересечения прямых Майо-Льюиса были определены константы сополимеризации изомеров I и II, составляющие соответственно $r_1=0,42$ и $r_2=1,35$. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси приведена на рис. 2.

При изучении гомополимеризации изомеров I и II, в противоположность активности этих мономеров при сополимеризации, оказалось, что изомер I полимеризуется с большей скоростью, чем изомер II. Как и в предыдущих работах [1, 2], полимеризация проводилась в ацетоне, при иницировании ДАК, 50°. Кинетические измерения проводились dilatометрически при глубине превращения до 10%. Порядки полимеризации по мономеру при вариации его концентрации в интервале 0,75—7,58 моль/л ([ДАК] = $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) оказались однозначными во всем указанном интервале [M] и составили: для изомера I—0,9, для изомера II—1,05. Порядки по инициатору также оказались однозначными и близкими к «идеальным» значениям: для изомера I—0,47, для изомера

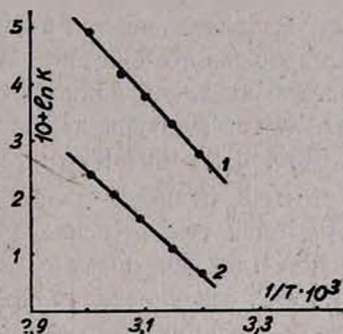
II—0,5 при $[M]=4,55$ моль/л и вариации [ДАК] в интервале $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Исследовалась также энергетика полимеризации двух изомеров. По данным зависимостей $\ln K_{эфф} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 3) были получены следующие значения $K_{эфф}$:

для 1-винил-3-метилпиразола $K_{эфф} = 4,42 \cdot 10^{10} \exp(-19700/RT)$

для 1-винил-5-метилпиразола $K_{эфф} = 6,49 \cdot 10^8 \exp(-18400/RT)$.

Влиянием энтропийного фактора можно, по-видимому, объяснить тот факт, что скорость гомополимеризации 1-винил-5-метилпиразола, несмотря на меньшую энергию активации, ниже скорости гомополимеризации 1-винил-3-метилпиразола.

Рис. 3. Зависимость логарифма эффективной константы ($K_{эфф}$) от $\frac{1}{T}$, $[M] = 4,55$ моль/л, [ДАК] = $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л: 1 — 1-винил-3-метилпиразол, 2 — 1-винил-5-метилпиразол.



С использованием зависимости $\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_0}{k_p^2} \cdot \frac{W_{пол}}{[M]^2}$ определялись значения k_0/k_p^2 , по которым были получены значения $k_p/k_0^{1/2}$: 0,416 для изомера I и 0,21 для изомера II (оба значения при 50°). Среднечисловые степени полимеризации гомополимеров $\bar{P}_n$ определялись вискозиметрически с использованием выведенной нами [2] зависимости $[\eta] = 0,75 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,695}$ (метанол, 25°).

Таким образом, по совокупности приведенных в настоящей работе данных можно сделать следующие заключения:

а) Исходя из заметного различия реакционных способностей изомерных I и II, радикальную полимеризацию их смесей следует рассматривать как процесс ссополимеризации.

б) Большая скорость гомополимеризации изомера I по сравнению с изомером II в равных условиях процесса предполагает для констант скоростей роста цепей $k_{11} > k_{22}$. В то же время $r_1 = k_{11}/k_{12} = 0,42$ меньше $r_2 = k_{22}/k_{21} = 1,35$. Очевидно, что $k_{12} > k_{11}$, $k_{22} > k_{21}$, а также $k_{12} \gg k_{21}$, т. к. только при правомерности последнего неравенства возможно неравенство $r_1 < r_2$ в условиях, когда $k_{11} > k_{22}$. Это позволяет заключить, что радикалы изомера I активнее радикалов изомера II, тогда как мономер II активнее мономера I.

в) Рассмотрение полимеризации 1-винил-3(5)-метилпиразола как процесса сополимеризации позволяет также более адекватно объяснить вышеуказанный факт зависимости порядков по мономеру и инициатору от концентрации мономера, чем это было сделано в работах [1, 2]. Известно [4], что скорость сополимеризации $W_{соп}$ довольно сложно зави-

сят от концентраций сомономеров M_1 и M_2 и скорости иницирования $W_{ин}$.

$$w_{\text{соп}} = f([M_1]^2, [M_2]^2, [M_1][M_2], r_1, r_2, \delta_1, \delta_2, \varphi, W_{ин}^{1/2}),$$

где $\delta_1 = (2k_{0(11)}/k_{11}^2)^{1/2}$, $\delta_2 = (2k_{0(22)}/k_{22}^2)^{1/2}$, $\varphi = k_{0(1,2)}/2k_{0(11)}k_{0(22)}^{1/2}$.

Такая зависимость $W_{\text{соп}}$ от концентраций мономеров приводит к утрате линейной зависимости логарифма скорости процесса от логарифма суммарной концентрации мономеров и, следовательно, к зависимости кажущихся порядков по мономеру от его концентрации.

Экспериментальная часть

Разделение смеси изомеров проводили на ректификационной колонке прерывного действия. Использовали колонку, заполненную металлической насадкой длиной 30 см, диаметром 4 см, $R=4$, давление 11 мм рт ст, температура верха колонки 45—46°, температура куба 80°. n_D^{20} 1,5150; d_4^{20} — 0,9688 г/см³; n_D^{20} — 1,5200; d_4^{20} — 0,9900 г/см³.

ДАК очищали двойной перекристаллизацией из этилового спирта. Ацетон и толуол использовали марки «ч. д. а.», воду—дистиллированную. Для кинетических измерений использовали dilatометр объемом 4,4 см³, сечение капилляра 0,0096 см². Заполнение dilatометра проводили в вакууме с глубокой дегазацией при многократном замораживании жидким азотом с последующим размораживанием, эвакуация до $\sim 10^{-3}$ тор. Dilatометр термостатировали с точностью до $\pm 0,05^\circ$. Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелюде при 25°.

Газо-жидкостную хроматографию выполняли на хроматографе ЛХМ-8МД, колонка 1,5×3 мм, заполненная инертном AW-НМД (0,20—0,25 мм), пропитанным 10% карбовакса 20 М. Скорость газоносителя—гелия 50 мл/мин.

ԻԶՈՄԵՐԱՅԻՆ 1-ՎԻՆԻԼ-3-ՄԵԹԻԼ- ԵՎ 1-ՎԻՆԻԼ-5-ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՀՈՄՈ- ԵՎ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Ա. Գ. ԴԶԻՐՅԱՆ, Ռ. Վ. ԵԳԽՅԱՆ, Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Վ. Հ. ԴԱՆԵԼԻԱՆ և Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ իզոմերային 3-մեթիլ- և 5-մեթիլ-1-վինիլպիրազոլների խառնուրդի ռադիկալային պոլիմերացումն իրենից ներկայացնում է համապոլիմերացման պրոցես: Որոշված են համապոլիմերացման հաստատունները: Ուսումնասիրված է իզոմերների համապոլիմերացման կինետիկան:

HOMO- AND COPOLYMERIZATION OF IZOMERIC 1-VINYL-3-METHYL AND 1-VINYL-5-METHYLPYRAZOLES

A. G. GZIRIAN, R. V. YEGHOYAN, H. S. ATTARIAN, V. H. DANIELIAN
and E. G. DARBINIAN

It has been shown that the radical polymerization of a mixture of isomeric 3-methyl and 5-methyl-1-vinylpyrazoles represents by itself

a copolymerization process. The copolymerization constants have been determined and the homopolymerization kinetics of the isomers investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гзырян А. Г., Даниелян В. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 8, с. 543.
2. Гзырян А. Г., Даниелян В. А., Сардарян А. Е., Егоян Р. В., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 4, с. 234
3. Макаров К. А., Воробьев Л. Н., Николаев А. Н., Сюда Е. — ВМС, 1968, Б10, с. 757.
4. Оудиан Дж. — Основы химии полимеров. М., Мир, 1974, с. 377.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 373—378 (1986 г.)

УДК 598+78

О РЕАКЦИИ β -АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Р. Дж. ХАЧИКЯН, Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 V 1985

Изучена реакция β -аронлакриловых кислот с гетероциклическими аминами. Установлено, что в зависимости от строения амина и условий реакции происходит присоединение по двойной связи с образованием α -аддукта, соли аддукта, либо соли β -аронлакриловой кислоты с соответствующим амином.

Табл. 5, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами были изучены реакции β -аронлакриловых кислот с индолом и его производными, а также с производными пиррола [1, 2].

С целью синтеза биологически активных веществ продолжено изучение реакции β -аронлакриловых кислот с некоторыми гетероциклическими аминами—этиленимином, имидазолом, аминопиридинами, 4-аминотриазолом, уротропином и пиперидином.

Необходимо отметить, что реакция присоединения аминов алифатического и ароматического рядов изучена на ряде примеров. Установлено, что нуклеофильная атака направлена по α -углеродному атому этиленовой связи β -аронлакриловых кислот и приводит к образованию α -амино- β -аронпропионовых кислот [3]. Нашими работами было показано, что в ряде случаев могут быть получены соли аддуктов [4].

При взаимодействии с гетероциклическими аминами в ацетоне при комнатной температуре β -аронлакриловые кислоты образуют соли. Образование их подтверждено данными ИК спектров, в которых зафиксировано отсутствие полосы поглощения карбонила карбоксильной группы, имеются полосы поглощения, характерные для солей аминов, сохраняются полосы поглощения *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ связи и карбонила, сопряженного с ароматическим ядром.

