

2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-5-(3',4'-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԲԵՆԶԻԼԻԴԵՆ)
ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՒՄ-4-ՊԻՐԱՆՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՆ ՈՒ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Գ. Ի. ՄԱՆՈՒՋԱՐՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Հ. Հ. ԹՈՍԱՏՆՅԱՆ Լ Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Վանիլինի, 4-օքսի-, 4-մեթօքսի-, 4-իզոպրոպօքսի-, 3,4-դիմեթօքսի-
բենզալդեհիդների և 2,2-դիմեթիլտետրահիդրո-4-պիրանոնի փոխազդմամբ
ստացված են 2,2-դիմեթիլ-5-(3,4-տեղակալված բենզիլիդեն) տետրահիդրո-
4-պիրանոններ: Վերջինների վերականգնումով ստացված հազեցած կետոն-
ները փոխազդելով զանազան առաջնային ամինների հետ պատրաստված են
համապատասխան Շիֆի հիմքերը, որոնց վերականգնումով սինթեզված են
համապատասխան ամիններ: 2,2-Դիմեթիլ-4-N(անիլիդիլ)-5-(4'-իզոպրոպ-
օքսիբենզիլ)տետրահիդրոպիրանը դեմեթիլացված է դեպի համապատաս-
խան ամինոֆենոլը:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF 2,2-DIMETHYL-5-
(3',4'-SUBSTITUTEDBENZYLIDENE)TETRAHYDRO-4-PYRANONES

G. I. MANUCHARIAN, A. S. ASSATRIAN, H. H. TOSSUNIAN
and S. H. VARTANIAN

By the reaction of the corresponding benzaldehyde derivatives and 2,2-dimethyltetrahydro-4-pyranone, 2,2-dimethyl-5-(3',4'-substitutedbenzylidene)tetrahydro-4-pyranones have been prepared.

The latter compounds have been converted into saturated, ketones then to Schiff bases and finally by the reduction with sodium borohydride to aminophenols and their alkoxyderivatives. Demethylation of 2,2-dimethyl-4-N-(anisidyl)-5-(4'-isopropoxybenzyl)tetrahydropyran gives the corresponding aminophenol.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Vorländer D. — Ber., 1925, v. 58, № 1, p. 118.

Армянский химический журнал, т. 41, № 8, стр. 491—495 (1988 г.)

УДК 541.64 : 547.79 : 661.723.7

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1- и 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ
С ХЛОРОПРЕНОМ

В. Г. ХАРАТЯН, В. Б. ГАВАЛЯН, Г. В. АСРАТЯН, Л. Х. СИМОНЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

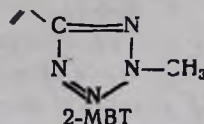
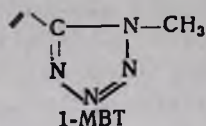
Поступило 30 VII 1986

Впервые получены сополимеры 1-метил-5-винилтетразола (1-МВТ) и 2-метил-5-винилтетразола (2-МВТ) с хлоропреном (ХП). Рассчитаны константы сополимеризации r_1 и r_2 и параметры Аллри-Пра-са (Q и e).

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 11.

В последнее время заметно возрос интерес к полимерам и сополимерам С-винилтетразолов [1—6].

В настоящей работе исследована радикальная сополимеризация 1-МВТ и его структурного изомера 2-МВТ с промышленным мономером—хлоропреном.



Экспериментальная часть

1-МВТ и 2-МВТ получены по методике [7] и очищены многократной фракционной перегонкой в вакууме. Очищенные мономеры имели следующие константы: 1-МВТ— n_D^{20} 1,5060, d_4^{20} 1,1262, т. кип. 95—98°/1 мм; 2-МВТ— n_D^{20} 1,4838, d_4^{20} 1,0768, т. кип. 68—69°/12 мм. Чистоту мономеров контролировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД, колонка 1,5 м×0,03 м, заполненная инертном AW-НМДС (0,20—0,25 мм), пропитанным 10% карбовакса 20М. Скорость газ-носителя (гелий) 50 мл/мин, ток детектора 90 мА, температура 250°, температура испарителя 200°. Использовали соединение XII, двукратно перегнанное непосредственно перед опытами. В качестве растворителей применяли хлороформ (ХЛФ) и диметилформамид (ДМФА) марки «ч.». ХЛФ предварительно обезвоживали над хлоридом кальция и перегоняли. Сополимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах при 60° в среде ХЛФ в присутствии ДАК (0,5 вес. % от суммы мономеров), суммарная концентрация мономеров 10 моль/л. Реакционную смесь в ампулах многократно замораживали жидким азотом, вакуумировали и под давлением азота размораживали. Давление азота в ампулах перед запаиванием составляло 200 мм рт. ст.

Сополимеры выделяли и очищали переосаждением из раствора ХЛФ в метанол дважды. Выходы сополимеров не превышали 12%. Состав сополимеров определяли элементным анализом на азот.

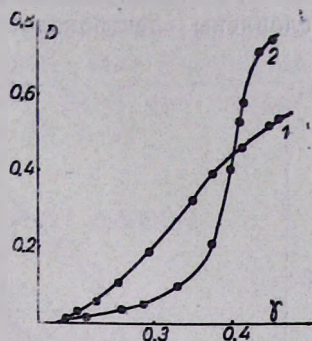
Константы сополимеризации γ_1 и γ_2 определены методом Файнемана-Росса [8]. Образование сополимеров подтверждено методами турбидиметрического титрования и ИК спектроскопии, элементным анализом и растворимостью сополимеров. Турбидиметрическое титрование осуществляли на приборе ФЭТ-1 с применением растворителя ДМФ и осадителя—80% метанола в воде. ИК спектры сополимеров сняты в виде пленок на КВг на приборе UR-20 и сопоставлены со спектрами полихлоропрена [9] и синтезированных нами гомополимеров на основе 1-МВТ и 2-МВТ.

Обсуждение результатов

По данным турбидиметрического титрования (рис. 1), кривая титрования для образца сополимера 1-МВТ-ХП сдвинута влево и имеет более плавный вид, чем кривая для образца 2-МВТ-ХП. По всей ве-

роятности, заметное различие кривых титрования для образцов сополимеров является следствием разной активности 1-МВТ и 2-МВТ. Об этом свидетельствуют данные сополимеризации (табл. 1), на основании которых построены кривые состава (рис. 2).

Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования образцов сополимеров 1—МВТ-ХП (1) и 2—МВТ-ХП (2), содержащих 87 и 92% ХП, соответственно: О — оптическая плотность, γ — объемная доля осадителя.



Вид кривых состава сополимеров указывает на то, что, независимо от молярного соотношения сомономеров в исходной смеси, макромолекулярные цепи обоих сополимеров обогащены звеньями ХП.

Данные сополимеризации 1-МВТ и 2-МВТ с ХП

Таблица 1

1-МВТ				2-МВТ			
M_1	выход, %	% N	m_1	M_1	выход, %	% N	m_1
0,10	8,14	4,24	0,07	0,10	9,53	0,90	0,01
0,20	8,97	4,82	0,08	0,20	7,13	1,82	0,03
0,30	8,42	9,80	0,16	—	—	—	—
0,40	8,43	10,45	0,17	0,40	2,97	3,41	0,05
0,50	8,38	13,17	0,22	—	—	—	—
0,60	7,40	16,30	0,27	0,60	4,72	7,55	0,12
0,70	7,10	22,10	0,38	—	—	—	—
0,80	12,0	30,38	0,54	0,80	4,13	16,33	0,28
0,90	6,88	36,01	0,66	0,90	3,28	25,00	0,44

* M_1 и m_1 — молярные доли 1-МВТ и 2-МВТ в мономерной смеси и сополимере, соответственно.

В табл. 2 приведены значения констант сополимеризации γ_1 и γ_2 (рис. 3), а также параметры Q — e Алфрей-Прайса (значения Q и e для XII взяты из [10] и равны 7,26 и $-0,02$, соответственно). Малые значения констант сополимеризации свидетельствуют о низкой реакционной способности 1-МВТ и 2-МВТ в реакции с соединением XII. Сравнение значений констант показывает, что присоединение растущего центра с радикалом XII к 1-МВТ по сравнению с 2-МВТ протекает примерно в четыре раза активнее ($1/\gamma_2=0,34$ и $1/\gamma_2=0,09$). Вид кривых состава сополимеров, а также значения произведений констант сопо-

лимеризации ($r_1 \cdot r_2 < 1$) указывают на статистический характер распределения мономерных звеньев в макромолекулярной цепи, но склонность к чередованию сомономеров больше для сополимера 1-МВТ-ХП. Высокое значение Q для 1-МВТ (2,51) свидетельствует о большей резонансной стабильности его радикала по сравнению с радикалом 2-МВТ ($Q=0,68$). Отрицательные величины e для обоих мономеров обусловлены электронодонорностью тетразольного кольца.

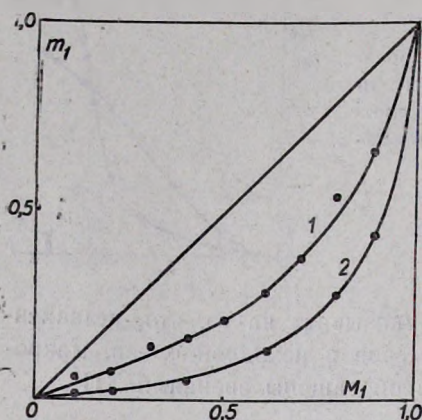


Рис. 2. Зависимость состава сополимера 1-МВТ-ХП (1) и 2-МВТ-ХП (2) от исходного соотношения мономеров. M_1 и m_1 — мольные доли 1-МВТ в исходной смеси и сополимере, соответственно.

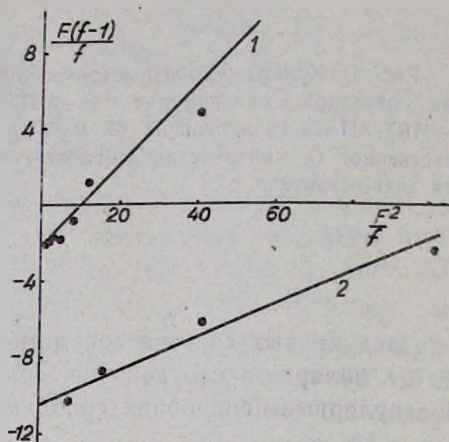


Рис. 3. Определение констант сополимеризации 1-МВТ с ХП (1) и 2-МВТ с ХП (2) методом Файнемана—Росса. F и f — соотношение мольных долей мономеров в исходной смеси и сополимере, соответственно.

Таким образом, исследование сополимеризации 1-МВТ и 2-МВТ с XII выявило существенное влияние положения заместителя (метильная группа) на реакционную способность винильной группы и системы в целом, что находится в согласии с результатами проведенных недавно [11] квантовохимических расчетов, где в частности показано, что ароматичность тетразольного кольца у 1-МВТ выше, чем у 2-МВТ.

Константы сополимеризации и параметры Алфрея-Прайса

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$	Q	e
1-МВТ	XII	$0,18 \pm 0,03$	$2,94 \pm 0,5$	0,53	2,51	-0,82
2-МВТ	XII	$0,08 \pm 0,02$	$10,76 \pm 0,78$	0,87	0,68	-0,39

1- եվ 2-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլների ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ
ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՀԵՏ

Վ. Հ. ԽԱՐԱՏՅԱՆ, Վ. Բ. ԴԱՎԱԼՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ,
Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Ստացված են 1-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի (1-ՄՎՏ) և 2-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի (2-ՄՎՏ) համապոլիմերները քլորոպրենի հետ: Որոշված են հապոլիմերման հաստատունները, իսկ վերջիններիս հիման վրա հաշված են Ալֆրեյ-Պրայսի բնութագրական մեծությունները (Q և e):

COPOLYMERIZATION OF 1- AND 2-METHYL-5-VINYL-
TETRAZOLES WITH CHLOROPRENE

V. H. KHARATIAN, V. B. GHAVALIAN, G. V. HASRATIAN,
L. Kh. SIMONIAN, R. G. DARBINIAN and S. G. MATSOYAN

The copolymerisation of 1-methyl-5-vinyltetrazole (1-MVT) and 2-methyl-5-vinyltetrazole (1-MVT) with chloroprene (CHP) has been carried out. The copolymerization constants r_1 and r_2 have been calculated by Fineman-Ross method. For the system 1-MVT-CHP $r_1=0,18$, $r_2=2,94$, for 2-MVT-CHP $r_1=0,08$, $r_2=10,76$. Alfrey-Price parameters (Q , e) have also been calculated on the basis of r_1 and r_2 constants.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Wouters G., Smets G. — Makromolek. Chem., 1982, v. 183, p. 1861.
2. Матвеева О. Н., Гальбрайт Л. С., Фрончек Э. В., Морозов В. А. — Химия древесины, 1982, № 1, с. 43.
3. Кригер А. Г., Грачев В. П., Смирнов Б. Р., Фрончек Э. В., Морозов В. А., Королев Г. В. — ВМС, Б, 1985, т. 27, № 3, с. 231.
4. Круглова В. А., Кижняев В. И. — ВМС, Б, 1985, т. 27, № 4, с. 243.
5. Кижняев В. И., Круглова В. А., Ратовский Г. В., Протасова Л. Е., Верещагин Л. И., Гареев Г. А. — ВМС, А, 1986, т. 28, № 4, с. 765.
6. Круглова В. А., Анненков В. В., Бузилова С. Р. — ВМС, Б, 1986, т. 28, № 4, с. 257.
7. Пат. 3351627 (1967), США/Генри Р. А. — РЖХим, 1969, 23Н231П.
8. Fineman M., Ross S. D. — J. Polym. Sci., 1950, v. 5, № 2, p. 259.
9. Ордукханын К. А., Тоноян В. Дж., Багдасарян Р. В. — ЖПС, 1975, т. 23, вып. 4, с. 663.
10. Хэм Д. — Сополимеризация. М., Химия, 1971, с. 601.
11. Харатян В. Г., Гавалян В. Б., Мацлян Н. Ш., Асратян Г. В., Бубель О. Н., Рахманьян Е. М., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 751.