

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №3-4, 2000 Химический журнал Армении

УДК 678.146.5+747.5

СИНТЕЗ N-ВИНИЛПИРАЗОЛОВ МЕТОДОМ ГЕТЕРОГЕННОГО
КАТАЛИЗА

Օ. Ս. ԱՏԱՐՅԱՆ, Ա. Ժ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ և Ս. Դ. ՄԱՇՅԱՆ

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 VIII 1999

Разработан гетерогенный метод перевинилирования NH-пиразолов винилацетатом в присутствии солей ртути, закрепленных на поливинилпиразолсодержащей матрице. Показано, что предлагаемые катализаторы не только экологически безопасны, значительно эффективны, но и экономны, поскольку сокращается расход солей ртути за счет их многократного использования.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 8.

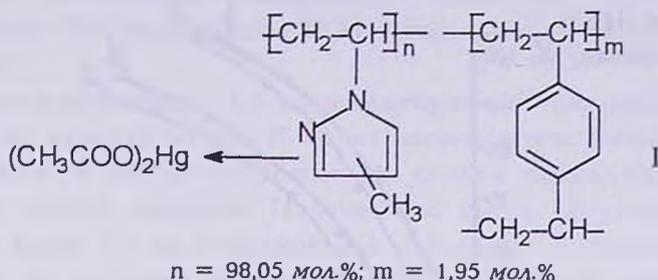
Как известно, синтез N-винилазолов реакцией винилового обмена — перевинилированием NH-азолов простыми и сложными виниловыми эфирами — осуществляется в гомогенной среде в присутствии солей ртути $[HgSO_4, Hg(OCOCH_3)]$ [1-6]. Несмотря на простоту синтеза гомогенный метод имеет ограниченное применение в связи с высокой токсичностью ртутных катализаторов, которые после обработки реакционной смеси необратимо теряются, загрязняя окружающую среду.

В этой связи нанесение и закрепление гомогенных катализаторов на органических полимерах привлекает все больший интерес исследователей. Наиболее исчерпывающие данные по катализу комплексами переходных металлов на полимерах опубликованы в монографии [7].

С целью разработки экологически безопасного способа синтеза N-винилазолов нами осуществлен гетерогенный метод закрепления ртутных солей на полимерном носителе (матрице). Как известно, пиразольное кольцо является хорошим лигандом при образовании координационных соединений с ионами многих металлов, при этом

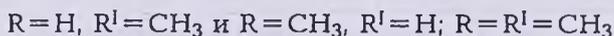
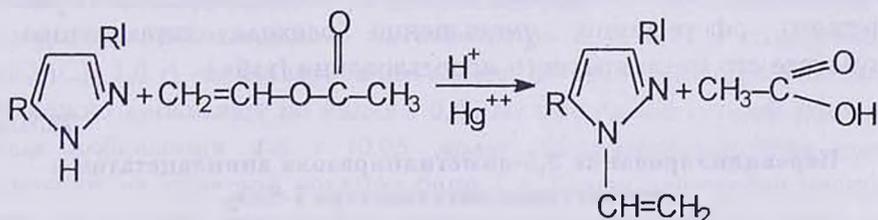
комплексообразование происходит по атому азота в положении 2 [8].

Учитывая комплексообразующую способность ионов Hg^{++} с пиразольным кольцом в качестве подложки был избран сетчатый сополимер 1-винил-3(5)-метилпиразола и *n*-дивинилбензола (содержание кросс-агента 2 масс.%). Структуру комплекса можно представить следующим образом (1):



Для сравнения нами впервые изготовлена также комбинированная подложка нанесением указанного сополимера, образующегося в процессе сополимеризации на поверхности неорганического носителя силикагеля ($I-SiO_2$). Закрепление ацетата ртути проводили нагреванием желтой окиси ртути и уксусной кислоты с гранулами обоих носителей в среде бензола. Как и следовало ожидать, наблюдающаяся в ИК спектре исходного макролиганда полоса поглощения, характеризующая пиразольное кольцо в области 1530 см^{-1} , после комплексообразования с ацетатом ртути сдвигается в высокочастотную область (1560 см^{-1}).

Полученные комплексы I и $I-SiO_2$ были использованы в качестве гетерогенных катализаторов N-винилирования 3(5)-метилпиразола(II) и 3,5-диметилпиразола(III) винилацетатом.



Исследования показали, что ацетат ртути, закрепленный на комбинированной силикагелем полимерной подложке, проявляет повышенную каталитическую активность. Если при переви-нировании в гомогенных условиях в присутствии ацетата ртути максимальная конверсия (90%) 3(5)-метилпиразола достигается за

4 ч, то в присутствии комплекса I-SiO₂ — за 2 ч. Роль силикагеля, по-видимому, в том, что хотя он не проявляет каталитических свойств, но активизирует ацетат ртути (эффект синергизма). Действительно, при механическом добавлении SiO₂ в процессе перевинилирования 3(5)-метилпиразола в гомогенной среде в присутствии ацетата ртути продолжительность реакции сокращается аналогично перевинилированию в присутствии I-SiO₂ (рис.).

Конверсия 3(5)-метилпиразола, %

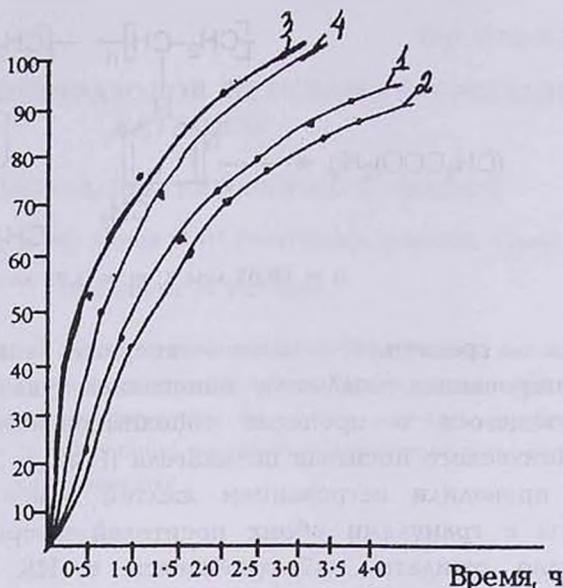


Рис. Перевинилирование 3(5)-метилпиразола винилацетатом; количество ацетата ртути 1,0 г на 0,1 моля пиразола, температура реакции 75°C. Конверсия 3(5)-метилпиразола, %: 1 — в присутствии Hg(OAc)₂, 2 — в присутствии I, 3 — в присутствии I-SiO₂, 4 — в присутствии Hg(OAc)₂+SiO₂.

Преимуществом проведения реакции с использованием закрепленных катализаторов является также простота технологического оформления, уменьшение расхода катализатора в результате его многократного использования (табл.)

Таблица

Перевинилирование 3,5-диметилпиразола винилацетатом в присутствии катализатора I-SiO₂

Продолжительность реакции, ч	Выход 1-винил-3,5-диметилпиразола, %
1,0	78,0
1,0	80,0
1,0	80,0
2,0	75,0
3,0	75,0
4,0	70,0

Как видно из таблицы, после 5-6-кратного использования катализатор практически не теряет активности.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрометре "UR-20" (тонкий слой в КВг). ГЖХ анализ проводили на приборе "ЛХМ-8МД", колонка $1,5 \times 3$ мм, заполненная инертном АУ-НМД (0,20-0,25 мм) пропитанным 10% карбоваксом 20 М. Скорость газа-носителя (гелия) 50 мл/мин.

Перевинилирование 3,5-диметилпиразола винилацетатом в присутствии ацетата ртути. К 56 мл винилацетата добавляют 1,0 г ацетата ртути и затем осторожно по каплям прибавляют 0,06 мл безводной серной кислоты. Полученную смесь после добавления 4,8 г (0,05 моля) 3,5-диметилпиразола нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане 4 ч. Избыток винилацетата отгоняют в вакууме, к остатку добавляют 100 мл абсолютного эфира и 2 г безводного ацетата натрия. Осадок отфильтровывают, фильтрат промывают 2Н раствором соды и сушат $MgSO_4$. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,1 г (75%) 1-винил-3,5-диметилпиразола с т. кип. $51-55^\circ/4$ мм, n_D^{20} 1,5151 [2].

Комплекс ацетата ртути с сетчатым сополимером 1-винил-3(5)-диметилпиразола с *n*-дивинилбензолом. Смесь 1,4 г сополимера 1-винил-3(5)-метилпиразола и *n*-дивинилбензола (содержание кросс-агента 2 масс.%), 2,8 г оксида ртути, 15 мл уксусной кислоты и 50 мл бензола нагревают до кипения 1 ч. После охлаждения осадок фильтруют, промывают горячей уксусной кислотой и сушат при $50^\circ C$ до постоянной массы. Получают 5,11 г комплекса I с содержанием 72,6 масс.% ацетата ртути.

Перевинилирование 3,5-диметилпиразола винилацетатом в присутствии комплексного катализатора I. К 1,37 г (содержание $Hg(OAC)_2$ 1,0 г) катализатора добавляют 56 мл винилацетата и затем осторожно добавляют по каплям 0,06 мл безводной серной кислоты. После добавления 4,8 г (0,05 моля) 3,5-диметилпиразола смесь нагревают на кипящей водяной бане 4 ч. После окончания реакции смесь охлаждают, катализатор отфильтровывают, избыток винилацетата отгоняют в слабом вакууме, остаток нейтрализуют 25 мл 20% раствора соды, экстрагируют 60 мл (2×30) эфира, сушат над $MgSO_4$ и после удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,7 г (78,3%) 1-винил-3,5-диметилпиразола с т. кип. $71^\circ C/10$ мм, n_D^{20} 1,5160 [2]. Катализатор после высушивания вновь используют для перевинилирования. Аналогично при перевинилировании 3(5)-метил-

пиразола винилацетатом в присутствии комплекса ацетата ртути I получают с выходом 75,0% смесь изомерных 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метилпиразолов (соотношение 70:30 по ГЖХ) с т. кип. 50-53°C/10 мм, n_D^{20} 1,5145 [6].

Сополимеризация N-винил-3(5)-метилпиразола с л-дивинилбензолом на поверхности силикагеля. Смесь 10,0 г силикагеля марки "Армосорб", 4,75 г N-винил-3(5)-метилпиразола, 0,25 г л-дивинилбензола и 0,05 г инициатора — динитрила азоизомасляной кислоты — заливают 60 мл ацетона, затем на роторном испарителе под вакуумом удаляют ацетон. Остаток переносят в ампулу и подвергают полимеризации при 70°C в течение 5 ч и еще 3 ч при 80°C. Содержание ампулы переносят в аппарат Сокслета и экстрагируют ацетоном до полного удаления неполимеризовавшегося винилазола (24 ч). Сополимер на носителе сушат при температуре 55°C/10 мм до постоянной массы. После высушивания получают 14,5 г модифицированного SiO₂ (содержание сополимера 31,0 масс.%).

Получение комплекса ацетата ртути на модифицированном силикагеле. Смесь 14,5 г модифицированного силикагеля, 15,0 г оксида ртути, 150 мл уксусной кислоты и 50 мл бензола нагревают до кипения 1 ч. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают горячей уксусной кислотой и сушат при 55°C/10 мм до постоянной массы. Получают 28,0 г катализатора, содержание ацетата ртути 48,2 масс.%.

Перевинилирование 3,5-диметилпиразола винилацетатом в присутствии катализатора I-SiO₂. К 2,2 г (содержание Hg(OAc)₂ 1,0 г) катализатора прибавляют 56 мл винилацетата и затем осторожно добавляют 0,06 мл безводной серной кислоты. Полученную смесь после добавления 4,8 г (0,05 моля) 3,5-диметилпиразола нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане 1,5 ч. После окончания реакции катализатор отфильтровывают, избыток винилацетата отгоняют в слабом вакууме, остаток нейтрализуют 25 мл 20% раствора соды, экстрагируют 60 мл (2 × 30) эфира, сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,8 г (79,9%) 1-винил-3,5-диметилпиразола с т. кип. 70-72°C/10 мм, n_D^{20} 1,5160 [2]. Катализатор после высушивания вновь используют для перевинилирования.

**N-ՎԻՆԻԼՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ
ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Ա. Զ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Մշակվել է NH-պիրազոլների վերավինիլացումը վինիլացետատով հետերոգեն կատալիզի եղանակով սնդիկի աղերի ներկայությամբ ամրացված պոլիվինիլպիրազոլների թաղանթին: Յուրջ է տվել, որ առաջարկված կատալիզատորները ոչ միայն էկոլոգիապես անվտանգ են և բավականաչափ արդյունավետ, այլ նաև խնայողական՝ չնորհիվ այն բանի, որ նույն կատալիզատորը օգտագործվում է մի քանի անգամ:

SYNTHESIS OF VINYLPIRAZOLE BY HETEROGENEOUS CATALYSIS

H. S. ATTARYAN, A. I. GRIGORYAN and S. G. MATSOYAN

For the purpose of elaborating of ecologically safe preparation method of N-vinylpyrazoles the heterogeneous way was used. The mercury salts were fastened on polymer matrix. Taking into account the ability of Hg⁺⁺ ions to form complexes with pyrazole ring the net copolymer of 1-vinyl-3(5)methylpyrazole and p-divinylbenzene were chosen as matrix. We made also the combination matrix by coating of the above mentioned copolymer on the surface of inorganic carrier. The obtained complexes were used as heterogeneous catalysts of N-vinylation for 3,5-methylpyrazole and 3,5-dimethylpyrazole by vinylacetate.

It is found that Hg acetate fastened on combination with silicagel polymer matrix has increased catalytic activity. Yields of N-vinylpyrazoles are more than 90%.

It is shown that the proposed catalysts are not only ecologically safe and considerably effective but also economical, as far as the expense of mercury salts is reduced because of multiple using.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Кижняев В.Н., Шафеев М.А.*, III Всесоюзн. сов. по хим. реактивам, Тезисы докладов, Ашхабад 1989, т. 3, с. 104.
- [2] *Колесников Г.С., Тевлина А.С., Грандберг И.И., Васюков С.Г., Шарова Г.И.* // Высокомолекулярные соединения, 1967, А-9, №11, с. 2492.
- [3] *Horff H., Lipraу M.* // Maromol chem., 1963, p. 157.
- [4] *Бузилова С.Р., Шульгина В.М., Саковня Г.В., Верещагин Л.И.* // ХГС, 1981, с. 1279.
- [5] *Филимонов П.Д., Сироткина Е.Е., Цехмовская Ц.А.* // ЖОрХ, 1979, т. 15, с. 174.
- [6] *Аттарян О.С., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г.* // Арм. хим. ж., 1983, т. 36, №6, с. 415.
- [7] *Ходж П., Шерригтон Д.* Реакция на полимерных подложках в органическом синтезе, М., Мир, 1983.
- [8] *Гарновский А.Д., Осипов О.А., Кузнецов Л.И., Богдашев И.Н.* // Успехи химии, 1973, т. 42, с. 177.