

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 СЕТЧАТЫХ СОПОЛИМЕРОВ 1-ВИНИЛ-3(5)-
МЕТИЛПИРАЗОЛА С ПОВЫШЕННОЙ СОРБЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТЬЮ

Օ. Տ. ԱՏԱՐՅԱՆ, Ա. Ժ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Դ. Գ. ՍԵՏՐՅԱՆ և Տ. Գ. ՄԱՇՅԱՆ

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 8 IX 1999

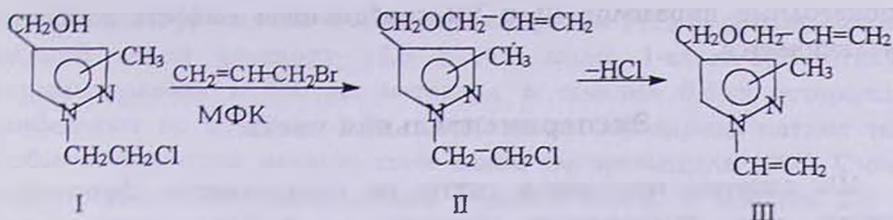
Синтезированы новые сшивающие агенты пиразольного ряда, изучена их сополимеризация с 1-винил-3(5)-метилпиразолом. Полученные сополимеры испытаны в качестве сорбентов для извлечения ионов драгоценных металлов из кислых растворов. Установлено, что применение пиразолсодержащих кросс-агентов вместо обычных сшивающих (*n*-дивинилбензол) приводит к увеличению сорбционной емкости.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

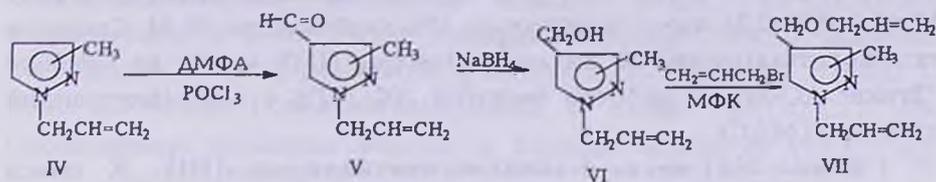
Как известно, трехмерные сополимеры N-винилпиразолов с дивиниловыми сшивающими агентами обладают селективными сорбционными свойствами и могут использоваться для извлечения ионов драгоценных металлов из кислых сред [1-4]. Можно было ожидать, что при замене традиционных сшивающих агентов — кросс-агентов (*n*-дивинилбензол и др.) дивинильными производными пиразолов, сорбционная емкость сополимеров должна была увеличиваться.

С этой целью нами синтезированы пиразолсодержащие новые кросс-агенты III и VII, осуществлена их сополимеризация с 1-винил-3(5)-метилпиразолом и изучены сорбционные свойства полученных трехмерных сополимеров.

Синтез кросс-агента 1-винил-3(5)-метил-4-аллилоксиметилпиразола(III) осуществлен нами в условиях межфазного катализа алкилированием 1-(β -хлорэтил)-3(5)-метил-4-оксиметилпиразола(I) бромистым аллилом с одновременным дегидрохлорированием образующегося промежуточного 1-(β -хлорэтил)-3(5)-метил-4-аллилоксиметилпиразола(II).



Второй кросс-агент — 1-аллил-3(5)-метил-4-аллилоксиметилпиразол(VII) получен по схеме:



Формилирование 1-аллил-3(5)-метилпиразола(IV) проводили с помощью ДМФА-хлорокиси фосфора при 90-120⁰С. Восстановление полученного формилпиразола V в оксиметилпиразол IV осуществляли боргидридом натрия в спирте, алкирование которого бромистым аллилом привело к соединению VII.

Полученные новые кросс-агенты III и VII с содержанием 2-10 масс% были использованы для получения сшитых сополимеров с 1-винил-3(5)-метилпиразолом. Сополимеризацию осуществляли суспензионным методом в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 70-90⁰С. Выходы трехмерных сополимеров С-III С-VII и их сорбционные свойства по отношению к драгоценным металлам приведены в таблице.

Таблица

Выходы и сорбционные емкости синтезированных сорбентов

Сорбент	Содержание кросс-агента, масс. %	Выход сорбента, %	Сорбционная емкость, мг/г			
			Ag	Au	Pt	Pd
С-III	2,0	90,0	600	800	420	620
	5,0	92,0	595	820	400	600
	10,0	95,0	593	800	400	600
С-VII	2,0	92,0	650	850	450	657
	5,0	90,0	620	900	460	660
	10,0	88,0	630	920	480	670
Известный сорбент [4]-сополимер 1-винил-3(5)-метилпиразола с дивинилбензолом (2-10 масс.%)			450-270	780-470	230-100	400-170

Как и следовало ожидать, при замене *n*-дивинилбензольного кросс-агента в аналогичных сополимерах [4] на дивинильные

производные пиразолов III и VII сорбционная емкость сорбентов увеличивается.

Экспериментальная часть

ИК спектры мономеров сняты на спектрометре "Specord" в тонком слое, полимерных образцов — в виде прессованных таблеток с бромистым калием. ГЖХ анализ проводили на приборе "ЛХМ-8МД", колонка 1,5 м × 3 мм, заполненная инертном АW-НМДС (0,20-0,25 мм), пропитанным 10% карбоваксом 20 М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин. Спектры ПМР сняты на приборе "Bruker AC-300" с рабочей частотой 300 МГц, в ССl₄ (внутренний стандарт ГМДС).

1-Винил-3(5)-метил-4-аллилоксиметилпиразол(III). К смеси 17,4 г (0,1 моля) 1-(β-хлорэтил)-3(5)-метил-4-оксиметилпиразола [5], 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ, 20 мл бензола и 11,2 г (0,2 моля) едкого кали при 70°C по каплям прибавляют раствор 18,1 г (0,15 моля) аллилбромида в 50 мл бензола. Перемешивание продолжают в течение 3 ч (конец реакции определяется по ГЖХ контролю), фильтруют, отгоняют бензол и перегоняют остаток в вакууме. Получено 11,0 г (60%) N-винил-3(5)-метил-4-аллилоксиметилпиразола с т.кип 95°C/1 мм, (соотношение изомеров 3-метил и 5-метил 60:40% по ГЖХ), n_D^{20} 1,5180, d_4^{20} 1,0934. Найдено, %: N 15,62. C₉H₁₄N₂O. Вычислено, %: N 15,70. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1580 (кольцо), 1650 (СН=СН₂), 1060, 1110 (С-О). ПМР спектр, δ , м.д.: 1,93 с (3H, 3-СН₃), 1,95 с (3H, 5-СН₃), 4,19 с (2H, СН₂), 4,7 м (2H, О-СН₂), 5,15 м (2H=СН₂), 6,0 м (1H, СН=), 4,42 м.д. (1H=СН₂) 6,85 м (1H, =СН-N), 7,42 с (1H, 5H), 7,30 (1H, 3-H)

1-Аллил-3(5)-метил-4-формилпиразол(V). К нагретой до 90°C смеси 12,2 г (0,1 моля) 1-аллил-3(5)-метилпиразола [6] и 38,0 г ДМФА при перемешивании в течение 1 ч прибавляют 26,5 г хлорокиси фосфора так, чтобы температура реакции не превышала 120°C. Охлажденную ледяной водой реакционную смесь нейтрализуют водным раствором ацетата натрия, экстрагируют хлороформом, сушат MgSO₄. После отгонки хлороформа и ДМФА остаток перегоняют в вакууме. Получено 13,0 г (86,6%) N-аллил-3(5)-метил-4-формилпиразола с т.кип. 93-95°C/1 мм, (соотношение изомеров 3-метил и 5-метил 70:30% по ГЖХ), n_D^{20} 1,5130, d_4^{20} 1,0934. Найдено, %: N 18,48. C₈H₁₀N₂O. Вычислено, %: N 18,66. ИК спектр ν , см⁻¹: 1570 (кольцо), 1690 (С=О), 1650, (СН=СН₂). ПМР спектр, δ , м.д.: 2,5 с (3H, 3-СН₃), 2,15 с (3H, 5-СН₃), 4,75 м (2H, N-СН₂), 5,10 м (2H, =СН₂), 6 м (1H, СН=), 7,8 с (1H, 3-H), 8,2 с (1H, 5-H), 9,8 с (1H, НС=О).

1-Аллил-3(5)-метил-4-оксиметилпиразол (VI). К охлажденному ледяной водой раствору 12,6 г (0,1 моля) 1-аллил-3(5)-метил-4-формилпиразола в 100 мл метанола в течение 0,5 ч осторожно прибавляют по порциям 1,89 г (0,05 моля) боргидрида натрия так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 10°C. Смесь перемешивают при охлаждении ледяной водой в течение 0,5 ч, затем при комнатной температуре 4 ч. После отгонки метанола под вакуумом при 45°C образовавшийся комплекс разрушают концентрированным раствором едкого натра, экстрагируют хлороформом 2 раза, сушат сульфатом магния. После удаления хлороформа остаток разгоняют в вакууме. Получено 9,7 г (64%) 1-аллил-3(5)-метил-4-окси-метилпиразола с т.кип. 118-120°C/1 мм, (соотношение изомеров 3-метил и 5-метил 70:30% по ГЖХ), n_D^{20} 1,5210, d_4^{20} 1,0839. Найдено, %: N 18,28. $C_8H_{10}N_2O$. Вычислено, %: N 18,42. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1570 (кольцо), 1640 ($CH=CH_2$), 3150-3500 (ОН). ПМР спектр, δ , м.д.: 2,35 с (3H, 3- CH_3), 2,15 с (3H, 5- CH_3), 7,8 с (1H, 3-H), 8,2 с (1H, 5-H), 4,50 с (1H, ОН), 4,19 с (2H, CH_2).

1-Аллил-3(5)-метил-4-аллилоксиметилпиразол (VII). Опыт проводят аналогично первому. Из 15,2 г (0,1 моля) 1-аллил-3(5)-метил-4-оксиметилпиразола, 8,45 г (0,15 моля) едкого кали, 1,2 г (0,52 моля) ТЭБАХ в 25 мл бензола, 18,1 г (0,15 моля) аллилбромид в 25 мл бензола получено 9,8 г (51%) 1-аллил-3(5)-метил-4-аллилоксиметилпиразола с т.кип. 110°C/1 мм, (соотношение изомеров 3-метил и 5-метил 80:20% по ГЖХ), n_D^{20} 1,5020, d_4^{20} 1,0642. Найдено, %: N 14,28. $C_{11}H_{16}N_2O$. Вычислено, %: N 14,58. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1570 (кольцо), 1640 ($CH=CH_2$).

Общая методика получения сополимеров. В цилиндрическую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и трубкой для подачи инертного газа (азот), загружают дисперсионную фазу, состоящую из раствора 0,3 г поливинилового спирта, 4 г хлорида натрия и 40 мл воды. Под током азота при перемешивании диспергируют (9,0-9,8 г) смесь соответствующего N-винил-3(5)-метилпиразола, (0,2-1,0 г) 1-аллил-3(5)-метил-4-аллилоксиметилпиразола или N-винил-3(5)-метил-4-аллилоксиметилпиразола и 0,1 г (1.0% от массы мономеров) инициатора (ДАК). Сополимеризацию проводят в следующем режиме: при 60°C нагревают 1 ч, 70°C — 2 ч, 80°C — 1 ч и 90°C — 1 ч. После охлаждения смесь фильтруют, сополимер тщательно промывают водой для полного удаления поливинилового спирта и сушат при 55°C/10 мм до постоянной массы. Получают 8,5-9,5 г (85-95%) сополимера. Все синтезированные сополимеры, в отличие от гомополимеров, не растворимы в органических растворителях и гидрофобны. Отсутствие набухаемо-

сти сорбентов в воде связано с очень низкой основностью азота в сополимере ($pK = 0,27$), что значительно ниже pK незамещенного 3(5)-метилпиразола $-3,58$. Степень набухаемости для сополимеров на основе 1-винил-3(5)-метилпиразола при увеличении кислотности раствора от 0 до 1,5 N HCl возрастает от 127 до 959%.

Изучение химической стойкости сорбентов с помощью ИК спектроскопии показало, что разрушения структуры сорбентов не происходит вплоть до 5N кислотности. Потеря веса не превышает 6%. Термостойкость сорбентов достаточно высока — деструкция сорбентов начинается с 570 K.

Сорбцию ионов золота, палладия и платины определяли по методике [7], а ионов серебра — по методике [8].

ԲԱՐՉՐ ՍՈՐԲԵՅԻՆՆ ԿՍԱԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ ՕԺՏՎԱԾ 1-ՎԻՆԻԼ-3(5)-ՄԵԹԻԼ ՊԻՐԱԶՈՆՆԵՐԻ ԿԱՐՎԱԾ ՀԱՄԱՊՈՒԼԻՍԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Հ. Ա. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Ա. Ջ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ջ. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Ստացվել են պիրազոլային շարքի նոր ազենտներ, ուսումնասիրվել են նրանց Համապոլիմերացումը 1-վինիլ-3(5)-մեթիլպիրազոլի հետ: Ստացված Համապոլիմերները փորձարկվել են որպես սորբենտներ թանկարժեք մետաղների իոնները թթվային լուծույթներից կորզելու համար: Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ պիրազոլային շարքի կարող ազենտների օգտագործումը Հայտնի կարող ազենտների փոխարեն (պղիվինիլբենզոլ) բերում է սորբենտների սորբցիոն տարողության մեծացման:

SYNTHESIS OF NET COPOLYMERS OF 1-VINYL-3(5)- METHYLPYRAZOLE OF INCREASED SORPTION ABILITY

H. S. ATTARYAN, A. J. GRIGORYAN, D. G. PETROSSYAN and S. G. MATSOYAN

1-Vinyl-3(5)-methyl-4-allyloxymethylpyrazole has been synthesized as pyrazole containing devinyl sewing crossagent to have net copolymers of azole series with increased sorption ability by obtained.

The copolymerization process of 1-vinyl-3(5)-methylpyrazole with above named crossagents (2-10 weight %) was implemented by suspension method in the presence of dinitrile of azoisobutyric acid at 70-90°. The obtained net copolymers were examined as sorbents for the extraction of p-divinyl benzene traditional crossagent by divinyl derivatives of pyrazoles in the analogous copolymers leads to the increase of sorbent sorption capacity.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Солдатов В.С., Макарова С.Б., Брацлавская А.Л., Новицкая Л.В., Авилина В.Н. // Журнал химической промышленности, 1978, №8, с. 24.
- [2] Брацлавская А.Л., Татраковский В.А., Бесарабова А.И., Макарова С.Б. // Журнал физической химии, 1985, т. 52, №7, с. 1751.
- [3] Брацлавская А.Л., Макарова С.Б., Филимонов Л.А., Григорьев Г.А., Рыков С.В. // Труды ИРЕА, М., 1985, №47, с. 107.
- [4] Патент N2631913(1982) ФРГ// С.А. 1983, v. 79, №226625.
- [5] Аттарян О.С., Элиазян Г.А., Петросян Д.Г., Киноян Ф.С., Мацоян С.Г. // Арм. хим. ж., 1997, т. 50, №3-4, с. 183.
- [6] Дарбинян Э.Г., Элиазян Г.А., Церунян В.В., Киноян Ф.С., Мацоян С.Г. А. с. (СССР) №996414 (1981). Б.И. №6(1983).
- [7] Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. М., Мир, 1969, с.41.
- [8] Бабко А.К., Постницкая И.В. Количественный анализ. М., Высшая школа, 1962, с. 420.