

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №1–2, 2001 Химический журнал Армении

УДК 543.422.25:547.776

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭФИРОВ N-ВИНИЛ-3-
И N-ВИНИЛ-5-ПИРАЗОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

О. С. АТТАРЯН, А. Дж. ГРИГОРЯН, Г. А. ПАНОСЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 22 XI 1999

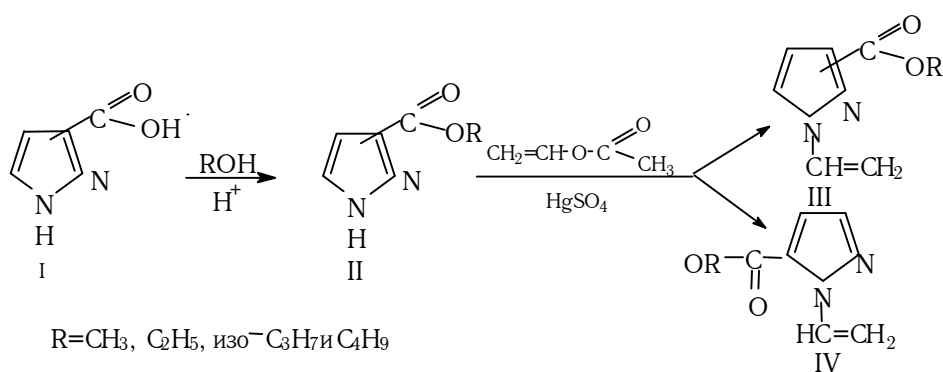
Этерификацией 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты алифатическими спиртами ($R=CH_3$, C_2H_5 , изо- C_3H_7 , C_4H_9) получен ряд эфиров, на основе которых реакцией перевинилирования с помощью винилацетата в присутствии $HgSO_4$ осуществлен синтез мономерных эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот. На примере метилового эфира изучена способность к радикальной полимеризации обоих мономерных изомеров.

Показано, что эфир N-винил-5-пиразолкарбоновой кислоты проявляет повышенную активность к полимеризации. Изучена также совместная полимеризация метиловых эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот и определены константы сополимеризации $r_1=0,71$ и $r_2=2,7$.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылок 6.

Как известно [1], окисление 3(5)-метилпиразола перманганатом калия в водной среде приводит к образованию 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты (I), что открывает широкие синтетические возможности для получения новых производных пиразола. Особый интерес представляет синтез карбоксилсодержащих виниловых мономеров пиразольного ряда и полимеров на их основе.

В настоящей работе на основе 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты I осуществлен целенаправленный синтез ряда эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот III и IV по схеме:



В процессах этерификации были использованы различные кислотные катализаторы (H₂SO₄, HCl, POCl₃ и др.), при этом с первичными спиртами выходы эфиров 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты II достигают 75-94%. Особые трудности возникают при этерификации изопропиловым спиртом, при которой максимальный выход эфира (II R=изо-C₃H₇) составляет 36,0%.

Выходы, физико-химические свойства и данные ИК-спектроскопии полученных эфиров 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты приведены в табл. 1.

Таблица 1

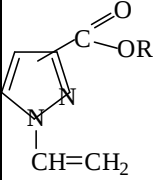
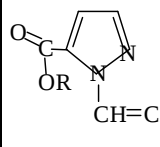
Соединение	R	Выход, %	Т.плав., °C	N, %		ИК спектр, γ, см ⁻¹
				найдено	вычислено	
	CH ₃	75,6	142 – 144	22,45	22,22	1510 (кольцо), 1740(C=O), 3450 (NH)
	C ₂ H ₅	94,0		20,14	20,00	1530 (кольцо), 1710(C=O), 3290 (NH)
	изо – C ₃ H ₇	36,0	162 – 164	18,08	18,18	1540 (кольцо), 1730(C=O), 3250 (NH)
	C ₄ H ₉	90,0	102 – 103	16,82	16,66	1530 (кольцо), 1750(C=O), 3300 (NH)
			69 – 70			

N-Винилирование эфиров 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты проводили винилацетатом в присутствии катализатора сульфата ртути (Hg⁺⁺). Как и следовало ожидать, при этом образуются смеси изомерных эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот III и IV с общим выходом 88-95%, которые были разделены обычной ректификацией.

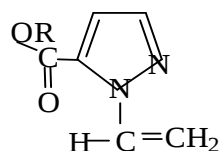
Физико-химические свойства полученных индивидуальных эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот и данные элементного анализа на азот приведены в табл.2.

Таблица 2

Физико-химические свойства эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот

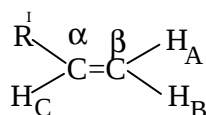
Соединение	R	Содержание изомеров в смеси, %	Т.кип., °C/ при 1 мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	N, %	
						най- дено	вычис- лено
	CH ₃	60,0	84 – 86	1,5325	1,1533	18,21	18,42
	C ₂ H ₅	70,0	100	1,5220	1,1427	16,22	16,86
	изо –	50,0	85 – 86	1,5113	1,1163	15,52	15,55
	C ₃ H ₇ C ₄ H ₉	70,0	124 – 125	1,5090	1,1126	14,50	14,43
	CH ₃	40,4	54 – 55	1,5142	1,0512	18,45	18,42
	C ₂ H ₅	30,0	75	1,5112	1,0620	16,70	16,86
	изо –	50,0	69				
	C ₃ H ₇ C ₄ H ₉	30,0	85 – 86	1,4968 1,4928	1,0276 1,0241	15,50 14,41	15,55 14,43

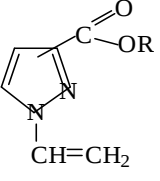
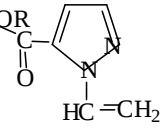
Как следует из табл.3, по данным ПМР спектроскопии (Cl₄, (внутренний стандарт ГМДС) в эфирах N-винил-5-пиразолкарбоновой кислоты имеется внутримолекулярная водородная связь между α-протоном винильной группы и р-электронами кислорода карбонила (CH... O=C) [2,3], вследствие чего сигнал (-протона смещен в слабое поле и равен 7,98; 8,03; 7,97 и 8,03 м.д., соответственно (для указанных значений R).



В изомерных эфирах N-винил-3-пиразолкарбоновой кислоты значение химического сдвига проявляется в более сильном поле в узком интервале (7,10... 7,2 м.д.).

Параметры спектров ЯМР ^1H изомерных N-винилпиразолов



R'	Химические сдвиги, б, м.д						
	R	H _A	H _B	H _C	3-H*	4-H*	5-H*
	CH ₃	5,68	4,88	7,10	—	6,72	7,74
	C ₂ H ₅	5,95	4,95	7,01	—	6,78	7,95
	изо —	5,90	4,90	7,10	—	6,76	7,90
	C ₃ H ₇	5,95	4,85	7,20	—	6,71	7,85
	C ₄ H ₉						
	CH ₃	5,85	4,90	7,98	7,45	6,78	—
	C ₂ H ₅	5,85	4,95	8,03	7,50	6,80	—
	изо —	5,95	4,95	7,97	7,45	6,84	—
	C ₃ H ₇	5,85	4,94	7,03	7,50	6,81	—
	C ₄ H ₉						

* — водороды цикла

На примере метиловых эфиров обоих изомеров изучена способность к радикальной полимеризации эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот. Найдено, что эфиры III и IV, (R=CH₃) активно полимеризуются в растворе ДМФА в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) с образованием линейно-растворимых высокомолекулярных полимеров. Радикальная полимеризация этих изомеров в массе без растворителя протекает бурно и приводит к образованию трехмерных нерастворимых полимеров.

Спектральные исследования показали, что полимеризация N-винилпиразолов III и IV протекает по кратной связи без затрагивания пиразольного кольца.

В ПМР спектрах полимеров отсутствуют характерные для мономеров сигналы протонов винильной группы. В них имеются сигналы при: 7,10(квадрублет), 5,68 (дублет) и 4,88 м.д. (дублет) для полимера III (R=CH₃) и 7,98(квадрублет), 5,85 (дублет) и 4,90 м.д. (дублет) для полимера IV (R=CH₃). Из данных по кинетике полимеризации (рис.) видно, что IV (R=CH₃) проявляет повышенную активность в процессе радикальной полимеризации. По-видимому, это связано с сильной поляризацией двойной связи винильной группы за счет внутримолекулярной водородной связи между протоном винильной группы и p-электронами кислорода карбонила. А s-образный характер кинетических кривых указывает на наличие ингибирующей примеси, каковой может быть, в частности, остаточный кислород воздуха [4,5].

Нами изучена также радикальная совместная полимеризация полученных изомеров III и IV, $R=CH_3$. Содержание мономеров в сополимере определяли косвенно по убыванию концентрации каждого изомера в реакционной смеси методом ГЖХ согласно методике, приведенной в работе [6]. С использованием указанной методики (определение состава сополимера) и известного метода “пересечения прямых” Майо-Льюиса были определены константы сополимеризации изомеров III и IV, $R=CH_3$ (табл.3).

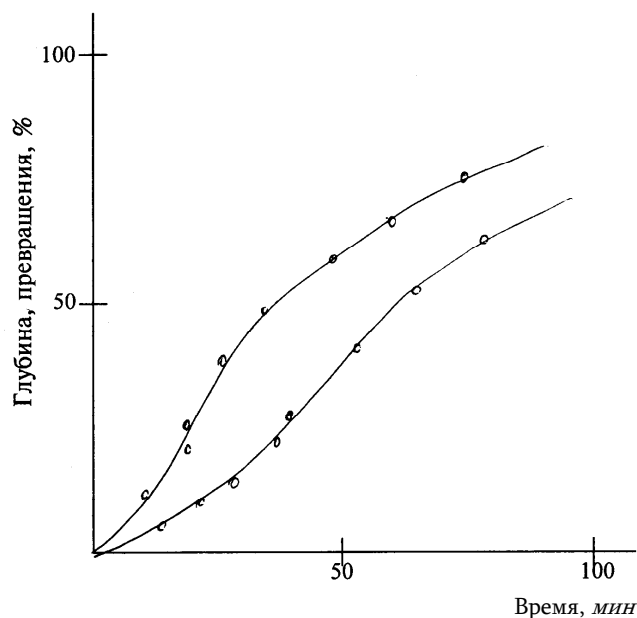


Рис. Кинетические кривые радикальной полимеризации N-винилпиразолов III и IV, $R=CH_3$ в ДМФА при $70^{\circ}C$, $[M]=1$ моль/л, $[I]=0,01$ моль/л. 1 – метиловый эфир N-винил-3-пиразолкарбоновой кислоты (III); 2 – метиловый эфир N-винил-5-пиразолкарбоновой кислоты (IV).

Полученные значения констант относительных активностей, ($r_1=0,71$, $r_2=2,7$) показывают, что в данной паре исследуемых сомономеров метиловый эфир N-винил-3-пиразолкарбоновой кислоты проявляет меньшую активность, как и при гомополимеризации.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе “Perkin-Elmer 12B” (60 МГц) в CCl_4 , внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры получены на спектрометре “UR-20” (тонкий слой). ГЖХ анализ проводили на приборе “ЛХМ-8МД”, колонка $1,5 \times 3$ мм, заполненная инертном AW-HMDS (0,20-0,25 мм), пропитанным 10% карбоваксом 20 М. Скорость газа-носителя гелия 50 мл/мин.

Характеристические вязкости определены в ДМФА при 20(0,05°С в вискозиметре Уббелюде. Инициатор ДАК дважды перекристаллизован из этанола.

Таблица 4

Расчет константы сополимеризации метиловых эфиров N-винил-3- (M₁) и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот (M₂) по дифференциальному уравнению Майо-Льюиса. Температура сополимеризации 70(0,1°С, растворитель-ДМФА, концентрация ДАК 0,3 масс.%, концентрация мономеров 30 масс.%)

Соотношение мономеров, мол. %		Соотношение мономеров, <i>моль/л</i>				Выход сополимера через 10 <i>мин</i> , %.	Метод “пересечения прямых” в координатах	
		в исходной смеси		в сополимере				
		M ₁	M ₂	M ₁	M ₂		M ₁	M ₂
80	20	1,808	0,452	0,0813	0,023	9,1	0,3 0,5 0,7 1,0	1,19 1,99 2,70 3,99
50	50	1,130	1,130	0,0305	0,0565	7,7	0,3 0,5 0,7 1,0	1,40 1,77 2,14 2,70
40	60	0,904	1,356	0,0235	0,094	9,6	0,3 0,5 0,7 1,0	2,1 2,5 2,8 3,3
20	80	0,452	1,808	0,009	0,099	7,7	0,3 0,5 0,7 1,0	1,96 2,10 2,20 2,40

Общая методика получения эфиров пиразолкарбоновой кислоты (II, R=CH₃, C₂H₅, изо- C₃H₇, C₄H₉). Смесь 11,2 г (0,1 моля) 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты (I), 50 мл соответствующего спирта и 0,5 мл POCl₃ нагревают до кипения 12 ч. После охлаждения реакционной смеси удаляют избыток спирта, образовавшиеся кристаллы промывают 20% раствором соды, сушат при 55°С/1 мм и перекристаллизовывают из бензола. Выходы и физико-химические константы полученных эфиров пиразолокарбоновой кислоты приведены в табл. 1.

Общая методика винилирования эфиров пиразолкарбоновой кислоты. К 100 мл винилацетата добавляют 1,0 г сульфата ртути и затем осторожно по каплям прибавляют 0,12 мл безводной серной кислоты. К полученной смеси добавляют 0,1 моля соответствующего эфира пиразолкарбоновой кислоты (II, R=CH₃, C₂H₅, изо- C₃H₇, C₄H₉) и нагревают с обратным холодильником 1 ч. После охлаждения реакционную смесь фильтруют, избыток винилацетата отгоняют в вакууме, остаток промывают 2 н раствором соды, экстрагируют хлороформом и экстракт сушат сульфатом магния. После удаления хлороформа остаток перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические

константы полученных эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот (III,IV) приведены в табл.2.

Общая методика полимеризации. Перед полимеризацией мономеры дважды перегоняют в вакууме. Полимеризацию проводят в растворе, как описано в методике [6]. Глубину превращения мономера определяют методом ГЖХ. Полимеры очищают переосаждением из раствора ДМФА эфиром, сушат при 55 °С и в вакууме 10 мм до постоянного веса. Характеристические вязкости [121] определены в ДМФА при 20±0,05 °С в вискозиметре Уббелюде и получены следующие значения: $[\eta]=0,95$, для III $R=CH_3$, и 0,59 *дл/г* для IV $R=CH_3$.

N-ՎԻՆԻԼ-3- ԵՎ N-ՎԻՆԻԼ-5-ՊԻՐԱԶՈԼԿԱՐԲՈՆԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Ս. ԱԹԱՐՅԱՆ, Ա. Ջ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ալիֆատիկ սպիրտերով ($R=CH_3$, C_2H_5 , իզո- C_3H_7 , C_4H_9) 3(5)-պիրազոլկարբոնաթթվի էթերացումը բերում է վերջինիս համապատասխան էթերների առաջացմանը, որոնց վերավինիլացումը $HgSO$ ներկայությամբ հանգեցնում է մոնոմերային N-վինիլ-3- և N-վինիլ-5-պիրազոլկարբոնաթթուների առաջացմանը: Ուսումնասիրվել է ստացված մոնոմերների պոլիմերումը և հոմոպոլիմերումը ռադիկալային հարուցիչի ներկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ երկու դեպքում էլ N-վինիլ-5-պիրազոլկարբոնաթթուն ցուցաբերում է առավել ակտիվություն: Հաշվարկվել են համապատասխան հաստատունները ($r_1=0,71$ և $r_2=2,7$):

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF N-VINYL-3- AND N-VINYL-5-PYRAZOLECARBOXYLIC ESTERS

H. S. ATTARYAN, A. J. GRIGORYAN, G. A. PANOSSYAN and S. G. MATSOYAN

Esterification of pyrazolecarboxylic acid by aliphatic alcohols $ROH(R=CH_3$, C_2H_5 , $izo-C_3H_7$, C_4H_9) leads to corresponding esters, by revinylation of which in the presence of mercury sulphate the monomere N-vinyl-3- and N-vinyl-5-pyrazolecarboxylic acids are obtained.

Polymerization and homopolymerization of obtained monomers in the presence of radical initiator has been studied. It has been shown that in both cases N-vinyl-5-pyrazolecarboxylic acid is more active. The corresponding constants have been calculated ($r_1=0,71$ and $r_2=2,7$).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Knozz L. Makdonald J. // Ann., 1984, 279, 217
- [2] Афонин А.Б., Байкалова Л.В., Домнина Е.С. // Журнал общей химии, 1999, т. 69, вып. 5, с. 851.
- [3] Афонин А.Б., Воронов В.К., Адрияков М.А. // Журнал общей химии, 1986, т. 56, с. 2806.
- [4] Дарбинян Э.Г., Митарджян Ю.Б., Мацоян С.Г. // Пром. Армении, 1972, №5, с.16.
- [5] Атнарян О.С., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Паносян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г. // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №8, с. 511.
- [6] Макаров К.А., Воробьев Л.Н., Николаев А.Н., Сюда Е. // ВМС, 1968, Б 10, с. 757.