

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

---

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541.64+541.49

КОМПЛЕКСЫ АЦЕТАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ  
С СЕТЧАТЫМ СОПОЛИМЕРОМ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА  
С ТРИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТОМ В КАЧЕСТВЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В  
РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ  
3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛА К ВИНИЛАЦЕТАТУ

Г. В. АСРАТЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

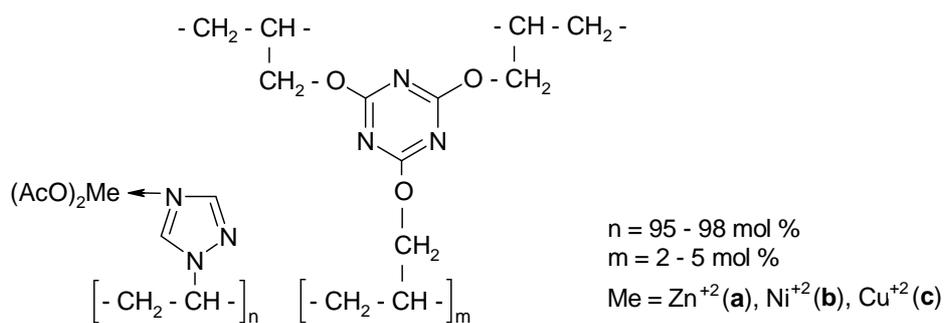
Поступило 26 IV 2005

Установлено, что сетчатый сополимер 1-винил-1,2,4-триазола с триаллилизо-циануратом является хорошим комплексообразователем для ацетатов  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  и  $\text{Ni}^{+2}$ . Синтезированные комплексы успешно катализируют реакцию присоединения 3(5)-метилпиразола к винилацетату.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Установлено, что сетчатый сополимер 1-винил-1,2,4-триазола с триаллилизоциануратом является хорошим комплексообразователем для ацетатов двухвалентных металлов ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ). Комплексы легко получаются при нагревании (60-70°C) сополимера с ацетатами металлов (массовое соотношение 1:1) в смеси уксусной кислоты и метанола.

Строение полученных комплексов **Ia-c** установлено методом ИК спектроскопии. В ИК спектре исходного макролиганда наблюдается полоса поглощения в области  $1510 \text{ см}^{-1}$ , характерная для триазольного кольца, которая в комплексах сдвигается в высокочастотную область ( $1525 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о комплексообразовании между атомами  $\text{N}^4$  триазольного кольца и металла [1,2].



**I a-c**

Физико-химические константы полимерных комплексов приведены в табл. 1.

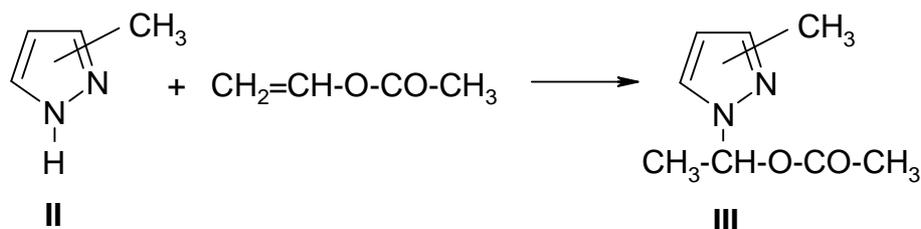
Таблица 1

**Иммобилизация ацетатов двухвалентных металлов на шитые сополимеры  
1-винил-1,2,4-триазола с триаллизиоциануратом  
(количества сополимера и металла – 1 г)**

Содержание кросс-агента, мол. %	Выход комплекса, г	Содержание $\text{Me}(\text{OAc})_2$ в пересчете на комплекс, %
2 <sup>a</sup>	1,70	41,1
5 <sup>a</sup>	1,68	40,04
2 <sup>b</sup>	1,75	42,8
5 <sup>b</sup>	1,70	41,1
2 <sup>c</sup>	1,78	43,8
5 <sup>c</sup>	1,76	43,1

$\text{Me} = \text{Zn}^{+2} \text{ (a)}, \text{Ni}^{+2} \text{ (b)}, \text{Cu}^{+2} \text{ (c)}$

Полученные полимерные комплексы оказались эффективными гетерогенными катализаторами присоединения 3(5)-метилпиразола (II) к винилацетату. Установлено, что оптимальная температура процесса составляет 20-25°C, выход аддукта III за 24 ч – 69-86%.



Без катализатора реакция не идет. Исследования показали, что сокращение времени реакции за счет повышения температуры процесса нежелательно, т. к. при этом ускоряются побочные реакции, в частности, имеет место ацилирование 3(5)-метилпиразола (табл.2).

По окончании реакции катализатор отфильтровывается, промывается и сушится, после чего может использоваться снова.

Таблица 2

**Присоединение 3(5)-метилпиразола к винилацетату в присутствии  
ацетатов двухвалентных металлов ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ),  
закрепленных на поливинилтриазольной матрице**

Катализатор	Температура реакции, °С	Время, ч	Выходы продуктов реакции, %	
			N-( $\alpha$ -Ацетокси-этил)-3(5)-метилпиразол	N-Ацетил-3(5)-метилпиразол
Pyr-Zn(OAc) <sub>2</sub>	20-25	24	70,0	12,0
	75	4	26,0	52,0
Pyr-Ni(OAc) <sub>2</sub>	20-25	24	77,0	8,0
	75	4	48,0	24,0
Pyr-Cu(OAc) <sub>2</sub>	20-25	24	86,6	5,4
	75	4	69,0	12,0

Таким образом, синтезированные комплексы успешно катализируют процесс присоединения 3(5)-метилпиразола к винилацетату при комнатной температуре (20-25°C). Полученный аддукт III, как уже было показано в [3], является ценным продуктом для синтеза 1-винил-3(5)-метилпиразола.

### Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе “Specord 75-JR” в тонком слое и в таблетках с KBr (полимерные образцы). Хроматографический анализ проведен на приборе “ЛХМ-8МД”, колонка длиной 1,5 м, заполненная инертном “AW-HMDS” (0,20-0,25 мм), пропитанным 10 % “Carboxax - 20M”, скорость газа-носителя (гелий) – 50 мл/мин. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H сняты на спектрометре “Bruker-300” с рабочей частотой 300 МГц в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO. Сополимер 1-винил-1,2,4-триазола с триаллилизотиоциануратом получен по методике [4].

**Комплексы ацетатов двухвалентных металлов с сополимером 1-винил-1,2,4-триазола с триаллилизотиоциануратом.** В колбу с обратным холодильником помещают 1,0 г сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с триаллилизотиоциануратом (содержание кросс-агента 2-5 %), 1,0 г ацетата соответствующего двухвалентного металла ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ), 10 мл уксусной кислоты и 20 мл метанола. Смесь нагревают в кипящем метаноле (60°C) в течение 1 ч. После охлаждения реакционной смеси осадок отфильтровывают, сушат при 60°C/10 мм рт ст до постоянной массы. Получено 1,68-1,78 г комплексов **Ia-c**, содержащих 40-49% Me(OAc)<sub>2</sub> (табл.1).

**Присоединение 3(5)-метилпиразола к винилацетату.** К 1,75 г катализатора **Ia** (содержащего 0,75 г ацетата меди) прибавляют 4,1 г (0,05 моля)

3(5)-метилпиразола (II) и 9,3 г (0,11 моль) винилацетата при комнатной температуре. Через сутки катализатор отфильтровывают и промывают эфиром. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получено 7,3 г (86,6 %) 1-( $\alpha$ -ацетоксиэтил)-3(5)-метилпиразола (III) (соотношение изомеров по ГЖХ 3:1) с т.кип. 65-72°C/1 мм рт ст,  $n_D^{20}$  1,4770,  $d_4^{20}$  1,0718. ИК спектр  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1530 (кольцо), 1740 (C=O). Найдено, %: N 16,80.  $C_8H_{12}N_2O_2$ . Вычислено, %: N 16,60. ЯМР  $^1H$  спектр,  $\delta$ , м.д.,  $J$  (Гц): 1,80 д (3H,  $J=6,2$ , C-CH<sub>3</sub>), 2,12 с (1,8H, 3-CH<sub>3</sub>), 2,32 с (1,2H, 5-CH<sub>3</sub>), 2,25 с (3H, COCH<sub>3</sub>), 5,92 д (0,4H,  $J=2,0$ , 4-H), 5,92 д (0,6H,  $J=2,3$ , 4-H), 6,52 кв (1H,  $J=6,2$ , N-CH), 7,24 д (0,4H,  $J=2,0$ , 3-H), 7,40 д (0,6H,  $J=2,3$ , 5-H).

Выход N-ацетил-3(5)-метилпиразола 0,32 г (5,4%), т.кип. 75°C/10 мм рт ст,  $n_D^{20}$  1,4930,  $d_4^{20}$  1,0701. ИК спектр  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1530 (кольцо), 1720 (C=O). Найдено, %: N 22,49.  $C_6H_8N_2O$ . Вычислено, %: N 22,58. ЯМР  $^1H$  спектр  $\delta$ , м.д.,  $J$  (Гц): 2,37 с (3H, 3(5)-CH<sub>3</sub>), 2,62 с (3H, COCH<sub>3</sub>), 5,93 д (1H,  $J=2,3$ , 4-H), 8,1 д (1H,  $J=2,3$ , 3(5)-H).

Опыты с остальными катализаторами проведены аналогично (табл.2).

### ԵՐԿՎԱԼԵՆՏ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԱՑԵՏԱՆԵՐԻ ԿՈՍՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԸ՝ ՏՐԻԱԼԻԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ ԵՎ 1-ՎԻՆԻԼ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼԻ ՑԱՆՑԱՎՈՐ ՀԱՍՏԱՊՈԼԻՄԵՐԻ ՀԵՏ ՈՐՊԵՍ 3(5)-ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼԻՆ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐ

#### Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ

Պարզվել է, որ տրիպլիլիզոցիանուրատի հետ 1-վինիլ-1,2,4-տրիազոլի ցանցավոր համապոլիմերը լավ կոմպլեքսագոյացուցիչ է հանդիսանում  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  և  $Ni^{+2}$ -իոնների ագեցատների համար: Մինթեզված կոմպլեքսները մեծ հաջողությամբ կատալիզում են 3(5)-մեթիլպիրազոլին վինիլացետատի միացման ռեակցիան:

### COMPLEXES OF BIVALENT METALS' ACETATES WITH NET CO-POLYMER OF TRIALLILIZOCIANURATE AND 1-VINYL-1,2,4-TRIAZOLE AS UNIFICATIVE HETEROGEN CATALYZERS OF 3(5)-METHYLPYRAZOLE AND VINYLACETAT

#### G. V. HASRATYAN

It was established, that net co-polymer of triallilizocianurate and 1-vinyl-1,2,4-triazole is a fine complexor for bivalent metals' ( $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  and  $Ni^{+2}$ ) acetates, and these complexes are good catalyzers for unification reaction of 3(5)-methylpyrazole and vinylacetat.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Аттарян О.С., Асратян Г.В., Гавалян В.Б., Киноян Ф.С., Дарбинян Э.Г. // Коорд. химия, 1989, т. 15, вып. 5, с. 707.
- [2] Садименко А.П., Гарневский А.Д., Шейнкер В.Н., Осипов О.А. // ХГС, 1983, №10, с. 1299.
- [3] Аттарян О.С., Григорян А.Дж., Мацоян М.С., Киноян Ф.С., Мацоян С.Г. // Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, №1-2, с. 92.
- [4] Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Кедрина Н.Ф., Разводовский Е.Ф., Берлин Ал.Ал., Ениколопан Н.С., Воронков М.Т. // А.с. 823386 (СССР) // Б.И. 1981, №15.