

ВЛИЯНИЕ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП ПИРАЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА НА ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ 1-ВИНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛОВ

О. С. АТТАРЯН, Г. А. АКОПЯН, К. С. БАДАЛЯН и Г. В. АСРАТЯН

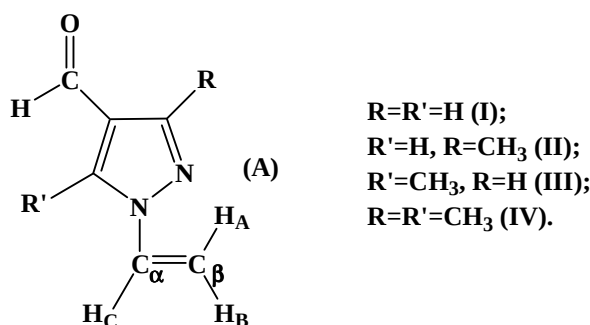
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 31 III 2008

Рассмотрены закономерности радикальной полимеризации 1-винил-4-формил-, 1-винил-3-метил-, 1-винил-5-метил-4-формил- и 1-винил-3,5-диметил-4-формилпиразолов в растворах диметилформамида в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты при 70°C. Установлено, что введение в кольцо метильных групп приводит к увеличению активности мономеров в процессе полимеризации. Наименьшую активность проявляет мономер с метильной группой в положении 3. Полученные данные объяснены с точки зрения нарушения копланарности в изучаемых соединениях.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 11.

В задачу исследования входило изучение реакционной способности 1-винил-4-формилпиразолов общей формулы (A) в радикальной полимеризации и, в частности, установление влияния метильных групп пиразольного кольца на процесс гомополимеризации мономеров этого ряда.



Гомополимеризация изучена методом ГЖХ [1] в среде ДМФА при 70°C. Концентрация мономера [M] – 1, концентрация (ДАК) [I] – 0,01 моль/л.

Как видно в процессе радикальной полимеризации в одинаковых условиях мономеры проявляют различную реакционную способность: $I \approx II < III \approx IV$.

Если на электрофильность двойной связи, а также электрофильность радикала действуют электронодонорные силы +М и +I метильной группы, то наибольшую пассивность должен проявлять винилформилпиразол (IV), а наибольшую активность – винилформилпиразол (I), чего не наблюдается.

Для объяснения этого явления нами были исследованы спектры ЯМР ^{13}C вышеуказанных мономеров (табл.).

Как видно из таблицы, в 1-винилпиразолах II–IV по сравнению с 1-винилпиразолом (I) суммарная электронная плотность на углеродных атомах кольца заметно понижена, химические сдвиги (ХС) в спектрах ЯМР ^1H вырастают в сумме на 25,3 (II), 25,41 (III) и 31,93 м.д. для (IV). Согласно [2,3], изменение ХС ЯМР ^{13}C на 160–200 м.д. отвечает полному переносу одного π -электрона.

С другой стороны, двойная связь пиразола IV менее поляризована, чем пиразола I. Разность $C_{\alpha}-C_{\beta}$, характеризующая степень поляризации винильной группы, уменьшается при этом на 4,38 м.д. (приблизительно 0,027 заряда электрона) [4]. Уже на примере этих соединений видно, что экранирование β -углерода ($\Delta\alpha=0,23$ м.д.) гораздо меньше по сравнению с α -углеродом ($\Delta\alpha=4,15$ м.д.). Это означает, что из кольца электронная плотность поступает на двойную связь лишь на $[\Delta(\Delta\alpha-\Delta\beta)=3,92$ м.д.]. Аналогично для пиразола III это значение составляет $[\Delta(\Delta\alpha-\Delta\beta)=2,15$ м.д.], для II – 0,06 м.д.

Как видно, углеродный остов пиразола IV ($R=R'=\text{CH}_3$) действительно обеднен электронами (суммарное дезэкранирование 31,93 м.д.) по сравнению с пиразолом I. Поскольку из этой величины только часть (3,92 м.д.) электронной плотности перешла на двойную связь, остаток ($31,93$ м.д. – $3,92$ м.д. = $28,01$ м.д.) повышает электронную плотность на атомах азота. Это согласуется с повышением относительной основности N-винилпирролов при введении в кольцо алкильных заместителей [5]. Экранирование атомов азота соединений II и III аналогично составляет 23,26 и 25,84 м.д., соответственно.

И, наконец, при переходе I $\rightarrow$ IV происходит прогрессирующее ослабление p - π сопряжения, приводящее к повышению электрофильности двойной связи и к облегчению образования первичных радикалов. Ослабление p - π сопряжения вызвано нарушением копланарности молекулы при наличии заместителей в цикле [4, 6–9].

Таким образом, присутствие метильной группы в цикле 1-винил-4-формилпиразолов в основном приводит к увеличению электронной плотности на атомах азота, а в зависимости от ее положения изменяются значения p - π сопряжения. Это, в свою очередь, приводит к

Таблица

Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{13}C 1-винил-4-формилпиразолов I-IV

R/R'	Хим. сдвиги ^1H , ν , м.д.			Хим. сдвиги ^{13}C , δ , м.д.										
	H_A	H_B	H_C	C_α	C_β	$\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$	ΔC_α	ΔC_β	Δ ($\Delta\text{C}_\alpha - \Delta\text{C}_\beta$)	C_3^*	C_4^*	C_5^*	ΣC^*	$\Delta \Sigma\text{C}^*$
H / H (I)														
CH_3 $/ \text{H}$ (II)	5,77	4,98	7,19	132,27	102,61	29,66	—	—	—	140,24	124,52	115,36	380,12	—
$\text{H} /$ CH_3 (III)	5,68	4,90	7,08	131,96	102,36	29,60	0,31	0,25	0,06	150,31	122,10	132,91	406,02	25,90
$\text{H} /$ CH_3 (III)	5,82	5,04	7,16	128,21	109,52	23,69	4,06	1,91	2,15	141,80	121,81	141,92	405,53	25,41
CH_3 $/$ CH_3 (IV)	5,74	4,95	7,06	128,12	102,28	25,28	4,15	0,23	3,92	143,24	118,25	150,56	412,05	31,93

* углеродные атомы цикла

тому, что мономеры проявляют различные активности при радикальной гомополимеризации.

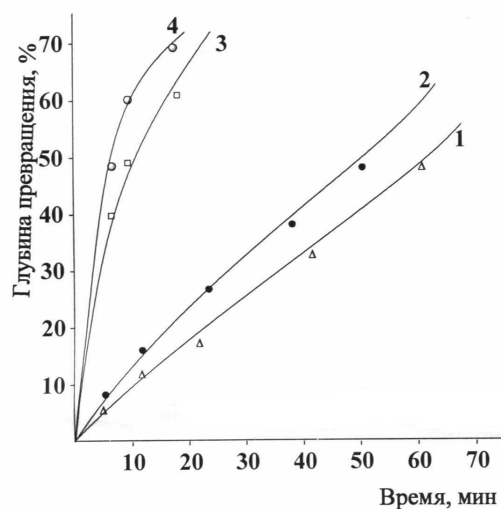


Рис. Кинетические кривые гомополимеризации 1-винил-4-формилпиразолов в ДМФА при 70°C, концентрация мономера [М] – 1 моль/л, концентрация инициатора [I] – 0,01 моль/л, 1 – 1-винил-4-формилпиразол; 2 – 1-винил-3-метил-4-формилпиразол; 3 – 1-винил-5-метил-4-формилпиразол; 4 – 1-винил-3,5-диметил-4-формилпиразол.

Экспериментальная часть

Синтезы мономеров осуществлены по известным методикам [10-11].

Соединение **I** – т.кип. 90-95 °C/ 3 мм рт ст, n_D^{20} 1,5640; **II** – т.кип. 79-81 °C/ 1 мм рт ст, n_D^{20} 1,5620; **III** – т.кип. 80-84 °C/ 1 мм рт ст, n_D^{20} 1,5680; **IV** – т. кип. 105 °C/ 2 мм рт ст, n_D^{20} 1,5600.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на приборе “Varian-Mercury-300” с резонансной частотой 300,076 МГц в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ внутренний стандарт – ГМДС. ГЖХ анализ проведен на приборе “ЛХМ-80”, колонка длиной 1,5 м, заполненная инертном AW-NMDC, пропитанным 10% carbox-20M, скорость газа-носителя (гелий) – 40 мм/мин, температура детектора 250, испарения – 200°C.

ՊԻՐԱԶՈԼԱՅԻՆ ՕՂԱԿԻ ՄԵԹԻԼ ԽՄԲԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 1-ՎԻՆԻԼ-4-ՖՈՐՄԻԼՊԻՐԱԶՈԼԵՐԻ ՀՈՍՈՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Գ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Կ. Ս. ԲԱԴԱԼՅԱՆ և Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 1-վինիլ-4-ֆորմիլ-, 1-վինիլ-3-մեթիլ-, 1-վինիլ-5-մեթիլ-4-ֆորմիլ- և 1-վինիլ-3,5-դիմեթիլ-4-ֆորմիլպիրազոլների ռադիկալային պոլիմերման օրինաչափությունները դիմեթիլֆորմամիդի լուծույթում ազո-բիս-իզոկարապաթթվի դինիտրիլի առկայությամբ, 70°C-ում:

Որոշված է, որ մեթիլ խմբերի ներմուծումը օղակ առաջ է բերում մոնոմերների պասսիվացում: Ամենափոքր ակտիվությունն ցուցաբերում է 3-րդ դիրքում մեթիլ խումբ պարունակող մոնոմերը:

Ստացված արդյունքները բացատրվում են ուսումնասիրված միացությունների կոպլանարության խախտման տեսանկյունից:

INFLUENCE OF METHYL GROUPS OF PYRAZOLE RING ON COPOLYMERIZATION OF 1-VINYL-4-FORMYLPYRAZOLES

H. S. ATTARYAN, G. A. HAKOBYAN, K. S. BADALYAN and G. V. HASRATYAN

Polymerization regularities of 1-vinyl-4-formyl-, 1-vinyl-3-methyl-, 1-vinyl-5-methyl-4-formyl- and 1-vinyl-3,5-dimethyl-4-formylpyrazoles in dimethylformamide solutions in the presence of azo-bis-isobutyric acid at 70°C are revealed.

It is established that inserting of methyl groups into ring leads to dimension of monomers activities by polymerization. Monomer with methyl group in 3-position has smallest activity. The resulting data are explained by infringement of coplanarity of these compounds.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Макаров К.А., Воробьев Л.М., Николаев А.Ф., Сюда Е. // ВМС, 1968, т. Б 10, №10, с. 758.
- [2] Lauterbur P.S. // J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 1838.
- [3] Spiesscke H., Shneider W.G. // Tetrah. Lett., 1961, №5, p. 468.
- [4] Трофимов Б.А., Сигалов М.В., Бжезовский В.М., Калабин Г.А., Михалева А.И., Васильев А.Н. // ХГС, 1978, №3, с. 350.
- [5] Трофимов Б.А., Михалева А.И., Васильева А.Н., Сигалов М.В. // ХГС, 1978, №1, с. 54.
- [6] Трофимов Б.А., Калабин Г.А., Бжезовский В.М., Гусаров Н.К., Кушнарв Д.Ф., Амосова С.В. Реакционная способность органических соединений. Изд. Тартуского университета, 1974, т. 9, с. 365.
- [7] Калабин Г.А., Трофимов Б.А., Бжезовский В.М., Кушнарв Д.Ф., Амосова С.В., Гусаров Н.К., Альперт М.Л. // Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, №3, с. 576.
- [8] Бжезовский В.М., Калабин Г.А., Алиев И.А., Трофимов Б.А., Шахгельдиев М.А., Кулиев А.М. // Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, №10, с. 1999.
- [9] Аттарян О.С., Мартиросян С.С., Мацоян С.Г. // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №4, с. 104.
- [10] Аттарян О.С., Гавалян В.Б., Элиазарян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г. // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, №8, с. 456.
- [11] Мартиросян С.С., Аттарян О.С., Григорян Р.Т., Паносян Г.А., Киноян Ф.С., Асратян Г.В., Мацоян С.Г. // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №3, с. 95.