

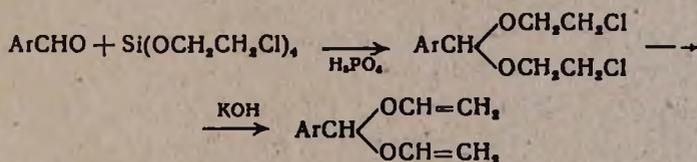
С. Г. Мацюян и Л. М. Акопян

## Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

Сообщение XX. Синтез и изучение циклической полимеризации дивинилацеталей *о*-, *м*-, *п*-хлорбензальдегидов,  $\alpha$ -нафтольного альдегида и дивинилкетала бензофенона

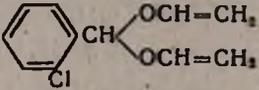
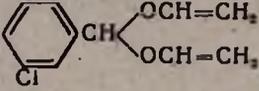
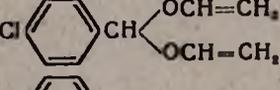
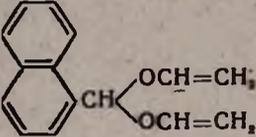
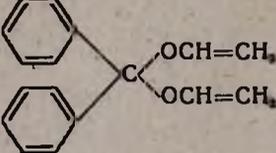
В предыдущих сообщениях был описан новый способ получения разнообразных поливинилацеталей непосредственно из мономеров путем циклической полимеризации алифатических, ароматических и гетероциклических дивинилацеталей [1—3]. Нами ведется систематическое исследование влияния химического строения мономеров на способность к циклической полимеризации и на свойства получаемых полимеров.

В продолжение этих исследований в настоящей работе мы задались целью синтезировать и изучить циклическую полимеризацию некоторых ароматических дивинилацеталей: дивинил-*о*-, *м*- и *п*-хлорбензала, дивинил- $\alpha$ -нафталя и дивинилкетала бензофенона. Синтез указанных мономеров осуществляли по ранее описанной методике [3]—дегидрохлорированием соответствующих  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилацеталей (и кетала). Последние в свою очередь были получены взаимодействием *о*-, *м*-, *п*-хлорбензальдегидов,  $\alpha$ -нафтольного альдегида и бензофенона со смесью тетра- $\beta$ -хлорэтоксисилана и этиленхлоргидрина в присутствии фосфорной кислоты. Процесс дегидрохлорирования проводили при нагревании в вакууме при помощи гранулированного едкого кали:



Изучение полимеризации полученных мономеров проводили в блоке при нагревании (80—150°C) в присутствии радикальных инициаторов—перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК). Продукты полимеризации очищали двукратным растворением в бензоле и осаждением последовательно в петролейном эфире и метиловом спирте. Все полученные полимеры представляют собой порошкообразные вещества, хорошо растворимые в бензоле, хлороформе, диоксане, но не растворимые в петролейном эфире и низших спиртах. В таблице 1 приведены условия и результаты опытов по полимеризации синтезированных мономеров, а также температуры размягчения и величины молекулярных весов полученных полимеров.

## Полимеризация полученных мономеров

Мономер	Концентрация инициатора, %		Т. полимеризации в °С	Продолжит. полимеризации в часах	Выход полимера в %	Т. размягчения полимера в °С	Молекулярный вес полимера
	ПБ	ДАК					
	—	2	80	40	34,13	100	17300
	2	—	80	40	19,70		
	2	—	130	40	21,88		
	—	2	80	40	33,25	100	10500
	2	—	80	40	17,60		
	2	—	130	45	22,02		
	—	2	80	40	36,04	95	13000
	2	—	80	40	17,83		
	2	—	130	40	21,28		
	—	3	105	4	11,17	115	23500
	—	3	105	16	16,70		
	2	—	150	50	12,81		
	—	2	80	40	7,36	105	—
	—	3	80	25	5,12		
	3	—	130	30	6,50		

Как видно из таблицы 1, глубина полимеризации мономерных дивинилацеталей в присутствии ДАК значительно выше, чем в присутствии ПБ, как это наблюдалось нами и раньше [2, 3]. Дивинилацеталь *n*-хлорбензальдегида способен полимеризоваться также термически в отсутствие инициатора; при этом выход полимера при 130° за 40 часов составляет лишь 10%.

Из таблицы 1 видно также, что многоядерные ароматические дивинилацетали—дивинил- $\alpha$ -нафтаь и дивинилкеталь бензофенона по сравнению с одноядерными хлорзамещенными дивинилацеталами имеют заниженную глубину полимеризации. Это объясняется, по-видимому, наличием в мономере двух больших по объему бензольных колец, стерически затрудняющих процесс циклической полимеризации; причем два неконденсированных бензольных ядра создают более значительное пространственное затруднение, чем нафтильный остаток.

С целью выяснения влияния атома хлора в ароматическом ядре дивинилбензалей на способность к циклической полимеризации проведена серия опытов в строго одинаковых условиях зависимости степени превращения хлорзамещенных дивинилбензалей от продолжительности реакции (табл. 2). В этой же таблице для сравнения даны результаты

Таблица 2

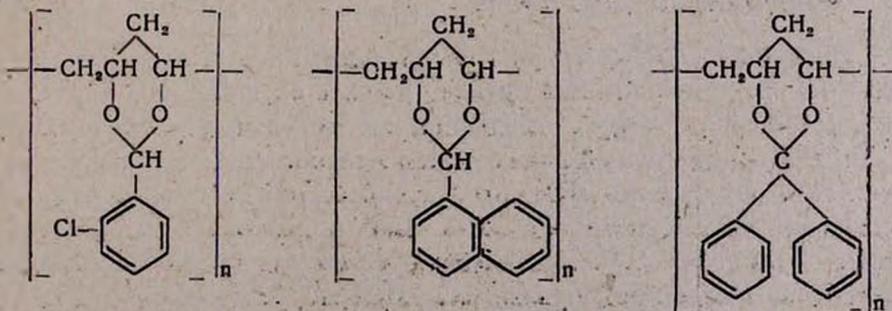
Полимеризация дивинилбензала и хлорзамещенных дивинилбензалей в присутствии 2 мол. % ДАК при 80°

Мономер	Выход полимера в %					
	1 час	4 часа	8 часов	16 часов	26 часов	40 часов
дивинилбензаль	26,22	40,66	41,05	42,30	42,65	—
дивинил- <i>o</i> -хлорбензаль	12,55	25,37	27,75	28,36	28,81	34,13
дивинил- <i>m</i> -хлорбензаль	12,20	23,42	24,43	26,47	27,35	33,25
дивинил- <i>p</i> -хлорбензаль	15,63	26,35	28,08	32,45	33,15	36,04

полимеризации дивинилбензала в присутствии 2 мол. % ДАК при 80°, описанной ранее [3]. Как видно из таблицы 2, введение атома хлора в бензольное кольцо дивинилбензала, независимо от его положения в ядре, значительно снижает выход полимера. По скорости полимеризации три изомерных дивинилхлорбензала мало отличаются между собой, однако *p*-изомер все же имеет чуть повышенную скорость реакции.

Величина молекулярных весов полученных полимеров (табл. 1) колеблется в пределах 10500 и 23500; наибольшего значения достигает молекулярный вес поливинил  $\alpha$ -нафталя, очевидно вследствие медленной скорости обрыва цепи. Температуры размягчения этих полимеров сравнительно невелики (около 100—110°) и практически не зависят от природы альдегидных остатков для изученных нами мономеров. В ИК спектрах очищенных образцов полимеров заметного количества остаточной ненасыщенности не обнаруживается. При нагревании синтезированных полимеров, например полидивинил-*p*-хлорбензала и полидивинил- $\alpha$ -нафталя, с водно-спиртовым раствором солянокислого гидроксилamina, как и следовало ожидать, образуется поливиниловый спирт.

Таким образом, все приведенные данные указывают, что радикальная полимеризация изученных мономеров, аналогично другим дивинилацеталам [1—3], протекает по циклическому механизму и, следовательно, полученные три изомерные полидивинилхлорбензала, полидивинил- $\alpha$ -нафталя и полидивинилкеталь бензофенона имеют следующее строение:



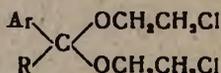
## Экспериментальная часть

*m*-Хлорбензальдегид получали по прописи [4]. *o*-Хлорбензальдегид и *p*-хлорбензальдегид синтезировали с выходами 35 и 40% по реакции Соммле [5] из *o*-хлорбензилхлорида и *p*-хлорбензилхлорида соответственно. Последние получали хлорметилированием хлорбензола с последующим разделением изомеров многократным вымораживанием [6].  $\alpha$ -Нафтойный альдегид [7] также получали по реакции Соммле из  $\alpha$ -хлорметилнафталина [8].

*Получение  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилацеталей *o*-, *m*-, *p*-хлорбензальдегидов,  $\alpha$ -нафтойного альдегида и  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилкетала бензофенона.* В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 0,2 моля соответствующего альдегида или бензофенона, 79,2 г (0,2 моля) тетра- $\beta$ -хлорэтоксисилана, 32,2 г (0,4 моля) безводного этиленхлоргидрина и 0,5 мл 85%-ной фосфорной кислоты. Реакционную смесь нагревали на масляной бане при 100—110° в течение 20—25 часов. Продукт реакции обрабатывали 30%-ным раствором едкого натра, экстрагировали эфиром, сушили хлористым кальцием и после удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме.

Физико-химические константы, выходы и результаты анализов полученных соединений приведены в таблице 3.

Таблица 3



Ar	k	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MRD		Содержание Cl в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> *	H	85,2	133—134/2	1,5320	1,3066	67,28	67,28	37,40	37,53
<i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	93,2	143—144/2	1,5285	1,2997	67,27	67,28	37,36	37,53
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	86,1	131—132/2	1,5305	1,3040	67,26	67,28	37,72	37,53
$\alpha$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	H	87,7	175—176/1	1,5793	1,2484	79,70	77,76	24,13	23,72
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	19,5	159—160/1	—	—	—	—	21,64	21,82

т. пл. 51—52\*

\* Перекристаллизован из гептана.

*Дивинил-*o*-хлорбензаль.* В трехгорлый медный реактор (емкость 100—150 мл), снабженный медной мешалкой, капельной воронкой и насадкой Вюрца, которая соединена с прямым холодильником, поместили 23,6 г гранулированного едкого кали. Реактор нагревали на металлической бане до 200—210°, после чего при энергичном перемешивании по каплям в течение 3 часов прибавили 30 г  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтил-*o*-хлорбензала таким образом, чтобы при остаточном давлении 25—35 мм в парах поддерживалась температура в интервале 80—140°.

Отогнавшиеся продукты экстрагировали эфиром, высушили сульфатом магния и перегнали в вакууме. Получено 10,1 г (выход 45,3%) дивинил-*о*-хлорбензоля с т. кип. 119—121° при 12 мм,  $n_D^{20}$  1,5275;  $d_4^{20}$  1,1348.  $MR_D$  найдено 57,13, вычислено 56,62.

Найдено %: Cl 16,83; 17,13

$C_{11}H_{11}O_2Cl$ . Вычислено %: Cl 16,84.

*Дивинил-м-хлорбензаль*. Опыт проводили аналогично синтезу дивинил-*о*-хлорбензоля. Из 30 г  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтил-*м*-хлорбензоля получено 9,7 г (выход 43,5%) дивинил-*м*-хлорбензоля с т. кип. 118—120° при 12 мм,  $n_D^{20}$  1,5260;  $d_4^{20}$  1,1336.  $MR_D$  найдено 57,08, вычислено 56,62.

Найдено %: Cl 17,21; 17,02

$C_{11}H_{11}O_2Cl$ . Вычислено %: Cl 16,84.

*Дивинил-п-хлорбензаль* получен как описано выше. К 27,2 г едкого кали при 200—210° и остаточном давлении 25—35 мм в течение 3,5 часов прибавили 34 г  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтил-*п*-хлорбензоля. Получено 11,1 г (выход 44,8%) дивинил-*п*-хлорбензоля с т. кип. 120—122° при 12 мм,  $n_D^{20}$  1,5275;  $d_4^{20}$  1,1325.  $MR_D$  найдено 57,22, вычислено 56,62.

Найдено %: Cl 16,55; 16,94

$C_{11}H_{11}O_2Cl$ . Вычислено %: Cl 16,84.

*Дивинилкеталь бензофенона*. Опыт проведен аналогично синтезу хлорзамещенных дивинилбензолей. К 90 г едкого кали при 220—240° в течение 2,5 часов добавили 30 г расплавленного  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилкетала бензофенона таким образом, чтобы при остаточном давлении 18—30 мм в парах поддерживалась температура, равная 80—110°. Получено 6,6 г (выход 28,3%) дивинилкетала бензофенона с т. кип. 113—115° при 2 мм,  $n_D^{20}$  1,5630;  $d_4^{20}$  1,0861.  $MR_D$  найдено 75,43, вычислено 75,86.

Найдено %: C 80,86; 80,87; H 6,63; 6,59

$C_{17}H_{16}O_2$ . Вычислено %: C 80,92; H 6,39.

*Дивинил- $\alpha$ -нафталя*. Дегидрохлорирование проводили как описано выше, в медном реакторе. Смесь 20 г  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтил- $\alpha$ -нафталя и 32 г порошкообразного едкого кали нагревали при 190—220° таким образом, чтобы при остаточном давлении 7 мм в парах поддерживалась температура 120—140°. Получено 3,7 г (выход 24,5%) дивинил- $\alpha$ -нафталя с т. кип. 117—118° при 1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5885;  $d_4^{20}$  1,0832.  $MR_D$  найдено 70,35, вычислено 67,09.

Найдено %: C 80,05; 79,73; H 6,26; 6,36

$C_{13}H_{14}O_2$ . Вычислено %: C 79,61; H 6,23.

*Полимеризацию* полученных мономеров проводили, как описано раньше [3]. По окончании полимеризации проводили осаждение поли-

мера петролевым эфиром. Полученный полимер очищали повторным осаждением из бензольных растворов в метиловом спирте.

Молекулярный вес полимеров определяли эбулиоскопическим методом в растворе бензола, а температуру размягчения—в запаянном капилляре.

Условия полимеризации и данные о свойствах полученных полимеров приведены в таблицах 1 и 2.

*Гидролиз полидивинил-п-хлорбензола.* К раствору 0,8 г полимера в 28 мл диоксана добавляли раствор 0,5 г солянокислого гидроксиламина в 1 мл воды. Реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 3 часов. Выпавший продукт растворяли в воде и вновь осаждали в ацетоне. Получено 0,15 г (выход 90%) поливинилового спирта в виде светло-желтоватого порошка, легко растворимого в воде. Полученный поливиниловый спирт при ацетилировании искусным ангидридом превращается в поливинилацетат: Аналогичный гидролиз полидивинил- $\alpha$ -нафталя также приводит к образованию поливинилового спирта (выход 93%).

## В ы в о д ы

1. Синтезированы и охарактеризованы дивинил-*о*-, *м*- и *п*-хлорбензола, дивинил- $\alpha$ -нафталя и дивинилкеталь бензофенона.

2. Изучена способность этих мономеров к циклической полимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты и перекиси бензоила.

3. Показано, что введение атома хлора в бензольное кольцо дивинилбензола независимо от его положения в ядре замедляет процесс радикальной полимеризации.

4. Найдено, что дивинил- $\alpha$ -нафталя и дивинилкеталь бензофенона по сравнению с одноядерными ароматическими дивинилацетальными имеют пониженную глубину полимеризации.

5. Изучены свойства полученных полимеров и показано, что радикальная полимеризация указанных мономеров, аналогично полимеризации ранее описанных ароматических дивинилацеталей, протекает по циклическому механизму с образованием ацетальных производных поливинилового спирта.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 18 VII 1962

Ս. Գ. Մացոյան, Լ. Մ. Հակոբյան

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XX: Գիվինիլացետալների,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -քլորբենզալդեհիդների,  $\sigma$ -նաֆթալինային ալդեհիդի և բենզոֆենոնի գիվինիլկետալի սինթեզն ու ցիկլիկ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը

### Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ հաղորդումների մեջ մենք նկարագրել ենք զանազան պոլիվինիլացետալների ստացման նոր եղանակ՝ ուղղակի մոնոմերներից ալիֆատիկ, արոմատիկ և հետերոցիկլիկ գիվինիլացետալների ցիկլիկ պոլիմերացմամբ:

Մեր կողմից սխառեմատիկ ուսումնասիրվում են գիվինիլացետալների ալդեհիդային մնացորդի բնույթի ազդեցությունը ցիկլիկ պոլիմերացման ընդունակության և ստացվող պոլիմերների հատկության վրա:

Ներկա հաղորդումը վերաբերում է արոմատիկ շարքի մի քանի գիվինիլացետալների՝ գիվինիլ- $\sigma$ -քլորբենզալի, գիվինիլ- $\alpha$ -քլորբենզալի, գիվինիլ- $\gamma$ -քլորբենզալի, գիվինիլ- $\alpha$ -նաֆթալի և բենզոֆենոնի գիվինիլկետալի սինթեզին և ցիկլիկ պոլիմերացմանը:

Նշված մոնոմերները սինթեզել ենք համապատասխան  $\beta$ ,  $\beta'$ -դիքլորդիէթիլացետալների գիդրոքլորամբ:

Ուսումնասիրել ենք ստացված մոնոմերների պոլիմերացումը բլոկում բենզոլի պերօքսիդի և ազոբյուրազաթթվի գինիտրիլի ներկայությամբ, 80—150 ջերմաստիճաններում:

Ստացված բոլոր պոլիմերները փոշենման հալվող նյութեր են, որոնք լուծվում են բենզոլի, քլորոֆորմի, դիօքսանի մեջ, չեն լուծվում նավթալին հեղուկում, սպիրտներում: Մինթեզված պոլիմերների մաքրված նմուշները գործնականորեն չեն պարունակում մնացորդային չհագեցվածություն:

Այսպիսով ցույց է տրված, որ հետազոտվող պոլիմերացում ընթանում է միջմոլեկուլային-ներմոլեկուլային մեխանիզմով, պոլիմերի գլխավոր շղթալում գոյացնելով ցիկլեր՝ 1, 3-դիօքսանալին օղակներ: Գտնված է, որ բազմակորիզ արոմատիկ գիվինիլացետալները միակորիզ գիվինիլացետալների նկատմամբ տարածական ղեկարություն պատճառով ցիկլիկ պոլիմերացման նվազ ընդունակություն ունեն:

Այդ պոլիմերների կառուցվածքն ապացուցված է հիդրոլիզի ռեակցիայով, որը քանակական ելքով բերում է պոլիվինիլային սպիրտի գոյացմանը:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, Авт. свид. СССР, 126264 (1959); С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, ЖОХ 30, 697 (1960); С. Г. Мацюян, Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Москва, 1960, секция 1, 101.
2. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомол. соед. 3, 562 (1961); С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, Л. М. Акопян, М. Г. Восканян, Н. М. Морьян, М. А. Элиазян, Высокомол. соед. 3, 1010 (1961).

3. С. Г. Мацюян, Л. А. Акопян, Высокомол. соед. 3, 1311 (1961); С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, Высокомол. соед. 3, 1317 (1961).
4. Синтезы орг. препаратов 2. ИЛ, Москва, 1949, 551.
5. Органические реакции 8. ИЛ, Москва, 1956, 263.
6. И. Н. Назаров, А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 100.
7. Синтезы орг. препаратов 4. ИЛ, Москва, 1953, 346.
8. Синтезы орг. препаратов 3. ИЛ, Москва, 1953, 481.