

С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян

Циклическая полимеризация и сополимеризация

XXVIII. Синтез и изучение циклической полимеризации некоторых N-замещенных производных диаллил- и диметаллиламина

Ранее нами было показано, что N-замещенные производные диаллиламина, содержащие у азота электроноакцепторные группы (CO_2 , SO_2 , CN и др.), в отличие от третичных N-алкилдиаллиламинов способны полимеризоваться в присутствии радикальных инициаторов с образованием линейно-циклических полимеров [1].

С целью дальнейшего изучения этой реакции и определения свойств полимеров нами исследованы синтез и полимеризация ряда новых азотсодержащих 1,6-диенов: диаллилформамида, этилового эфира диаллилкарбаминовой кислоты, N,N-диаллил-l-нитробензамида, N,N-диаллил-N'-фенилтиомочевины, диметаллилцианамида, N,N-диметаллилацетамида, этилового эфира диметаллилкарбаминовой кислоты, а также хлоргидратов диметаллиламина и триметаллиламина.

Опыты по полимеризации проводили в массе или в растворах (в случае хлоргидратов) в присутствии перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). В таблице 1 приведены результаты блочной полимеризации синтезированных нами N-замещенных производных диаллиламина и диметаллиламина. Выходы полимеров в зависимости от строения изученных мономеров составляют от 1,2 до 36,4%; при этом оказалось, что вследствие сильного аллильного обрыва цепи степень конверсии мономера сравнительно мало зависит от условий полимеризации: продолжительности полимеризации, природы и концентрации инициатора. Как видно из таблицы 1 и данных, приведенных ранее [1], способность N-замещенных диаллиламинов к радикальной полимеризации значительно больше, чем соответствующих диметаллилпроизводных. По-видимому, метильная группа, находящаяся в β -положении к азоту, пространственно препятствует полимеризации N-производных диметаллиламина.

Полученные полимеры N-производных диаллил- и диметаллиламина представляют собой порошкообразные плавкие вещества, растворимые в бензоле, хлороформе, но не растворимые в петролейном эфире и воде. Молекулярный вес полидиметаллилцианамида, найденный эбулиоскопическим методом, равен 14500. Анализ очищенных образцов нескольких полученных полимеров (бромид-броматным методом) показал незначительное содержание (0,2—3%) остаточной ненасыщенности, что подтверждается данными ИК-спектроскопии в области двойной связи. Из данных следует, что в реакции полимеризации уча-

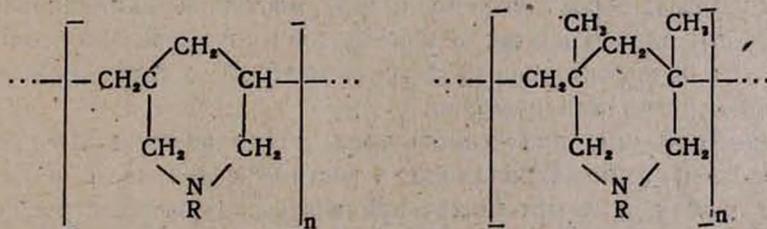
Таблица 1

Полимеризация N-замещенных производных диаллиламина и диметаллиламина

Мономер	Концентрация инициатора в мол. %		Т. полимеризации в °С	Продолжит. полимеризации в часах	Выход полимера в %	Т. размягчения полимера в °С
	ПБ	ДАК				
$(CH_2=CHCH_2)_2NCHO$	—	2	80	22	20,6	60—80
	—	2	80	34	24,7	
	—	2	80	40	24,8	
$(CH_2=CHCH_2)_2NCOOC_2H_5$	—	2	80	19	16,7	65—75
	—	2	80	37	17,2	
$(CH_2=CHCH_2)_2NCOC_2H_5NO_2$	2	—	105	142	20,8	—
	—	2	105	133	36,4	
$(CH_2=CHCH_2)_2NCSNHC_2H_5$	2	—	130	88	7,1	130—145
	—	2	105	88	13,1	
	—	2	80	88	13,9	
$(CH_2=C(CH_3)CH_2)_2NCN$	—	2	80	6	7,4	85—90
	—	2	80	9	8,5	
	—	2	80	12	9,6	
	—	2	80	24	9,9	
	—	3	80	9	10,9	
	2	—	80	30	9,3	
$(CH_2=C(CH_3)CH_2)_2NCOOCH_3$	—	2	80	37	3,5	70—80
	—	2	80	43	6,6	
	—	3	80	43	7,4	
$(CH_2=C(CH_3)CH_2)_2NCOOC_2H_5$	—	2	80	33	1,2	—
	—	2	80	55	1,3	

ствуют обе двойные связи диенового мономера с образованием линейно-циклических полимеров. Действительно, при исследовании ИК-спектров этих полимеров найдены полосы поглощения в области 2870, 2880, 2930, 2950 $см^{-1}$ *, что, по литературным данным [2], свидетельствует о наличии пиперидиновых колец в продуктах полимеризации.

Таким образом, изученные мономеры, аналогично ранее описанным N-замещенным диаллиламинам [1], полимеризуются по циклическому механизму, и следовательно, строение элементарных звеньев их полимеров может быть выражено в следующих структурных формулах:



где R = HCO, CH₃CO, C₂H₅OCO, CN и др.

* ИК-спектры сняты А. В. Мушегианом, которому авторы приносят глубокую благодарность.

В таблице 2 приведены результаты полимеризации хлоргидратов диметаллил- и триметаллиламина в растворах воды, диметилформаида и спирта при 80°. В изученных условиях образуются плавкие, растворимые полимеры, из водных растворов которых действием водного

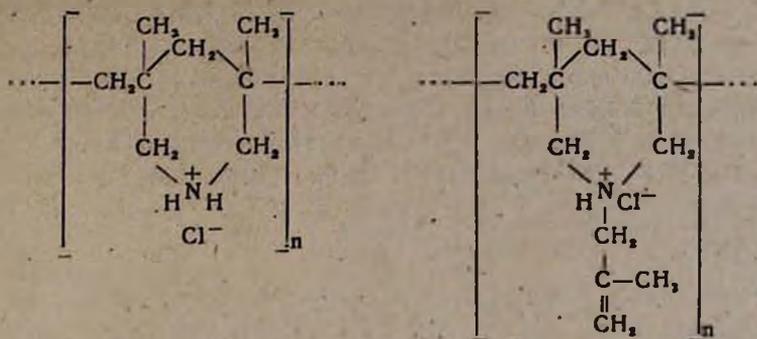
Таблица 2

Полимеризация хлоргидратов диметаллил- и триметаллиламина в растворах при 80°

Мономер	Растворитель	Весовое соотношение мономер: растворитель	К-во инициатора ДАК в мол. % (от мономера)	Продолжительность полимеризации в часах	Выход полимера в %	Т. размягчения полимера в °С		Остаточная ненасыщенность в %
						хлоргидрата	основания	
$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$	диметилформамид	1:2	2	74	17,4	—	—	3—5,0
	вода	1:1	2	36	10,6	285—300	135—145	
	вода	1:1	3	36	11			
$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot\text{HCl}$	вода	1:2	2	41	3,5			37,6
	вода	1:1	3	48	8,3			
	спирт	1:2	2	42	2,2	120—130	55—65	
	диметилформамид	1:2	2	74	2,5			

аммиака были получены твердые, свободные основания продуктов полимеризации этих мономеров (табл. 2). Реакция образования насыщенного полимера хлористого диметаллиламмония (содержание непредельности не более 5%) протекает по циклическому механизму, аналогично полимеризации четвертичных аммониевых солей, описанной Батлером, Крошоу и Миллером [3]. Полимер хлоргидрата триметаллиламина содержал 37,6% двойных связей при возможности 66,6%, вычисленных для полимера обычной винильной полимеризации. Эти данные указывают, что циклополимеризация происходит в результате взаимодействия двух металлилных групп, без участия третьей двойной связи мономера. Следует отметить, что в этом случае можно было бы ожидать образования полимера с мостиковыми бициклическими звеньями [4], однако на таком направлении полимеризации, очевидно, сказывается пространственный эффект метильных групп мономерного хлористого триметаллиламмония.

Таким образом, при радикальной полимеризации хлоргидратов диметаллил- и триметаллиламина в растворах получены полимеры с циклами в цепи, которым можно приписать следующее строение:



Экспериментальная часть

Диаллилформамид. Смесь 5 г диаллиламина [5], 8 г этилового эфира муравьиной кислоты и 20 мл сухого бензола нагревали с обратным холодильником на масляной бане при 90—100° 9 часов. После удаления бензола остаток перегнали в вакууме. Получено 5,1 г (выход 79,9%) диаллилформамида с т. кип. 82—83° при 10,5 мм; n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 0,9386. MR_D найдено 37,12, вычислено 37,41.

Найдено %: N 12,01

$C_7H_{11}NO$. Вычислено %: N 11,87.

Этиловый эфир диаллилкарбаминовой кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, поместили 5 г диаллиламина, 25 мл 1%-ного раствора едкого натра и при работающей мешалке и охлаждении по каплям прилили 5,6 г этилового эфира хлормуравьиной кислоты. Смесь нагревали на водяной бане (50—60°) 3 часа. Реакционную смесь промыли раствором поташа, дважды экстрагировали эфиром и высушенный продукт реакции перегнали в вакууме. Получено 7,1 г (выход 82,0%) этилового эфира диаллилкарбаминовой кислоты с т. кип. 80° при 11 мм; n_D^{20} 1,4430, d_4^{20} 0,9527. MR_D найдено 47,53, вычислено 48,29.

Найдено %: N 8,45

$C_8H_{13}NO$. Вычислено %: N 8,28.

N,N-Диаллил-*p*-нитробензамид. Смесь 3 г диаллиламина, 12 мл 10%-ного водного раствора едкого натра и 5,7 г хлорангидрида *p*-нитробензойной кислоты при перемешивании нагревали на кипящей водяной бане 3 часа. Продукт реакции после охлаждения обработали 30 мл 15%-ного водного раствора едкого натра и 50 мл эфира. Эфирный слой отделили, промыли водой и высушили сульфатом магния. Получено 4,9 г (выход 64,3%) N,N-диаллил-*p*-нитробензамида (т. кип. 163—164° при 1 мм), который очистили переосаждением из раствора в бензоле петролевым эфиром; т. пл. 32,5—34°.

Найдено %: N 11,37

$C_{13}H_{14}N_2O_2$. Вычислено %: N 11,38.

N,N-Диаллил-*N'*-фенилтиомочевина. К 1,5 г диаллиламина по каплям прилили 2,1 г фенилизотиоцианата и смесь нагревали с обратным холодильником на кипящей водяной бане 1,5 часа. При охлаждении содержимое колбы полностью закристаллизовывается. Продукт растворили в бензоле и осадили петролевым эфиром. Получено 2,8 г (выход 77,7%) *N,N*-диаллил-*N'*-фенилтиомочевина с т. пл. 51—53°.

Найдено %: S 13,67

$C_{13}H_{16}NS$. Вычислено %: S 13,78.

Диметаллил- и триметаллиламины получили способом, указанным в американском патенте [6]. Смесь 120 г хлористого металлила и 1200 г водного аммиака (25%) поместили в стальной автоклав и нагревали на кипящей водяной бане 20—25 часов. Продукт реакции нейтрализовали соляной кислотой и экстрагировали эфиром для извлечения нейтральных продуктов. Водный раствор солей аминов насытили едким натром, выделившийся маслянистый слой экстрагировали эфиром, высушили едким кали и разогнали в вакууме. После двухкратного фракционирования продукта реакции получено:

I. 20,7 г диметаллиламина (выход 25%) с т. кип. 39—40°/11 мм, n_D^{20} 1,4452, d_4^{20} 0,8042. MR_D найдено 41,44, вычислено 41,81.

Найдено %: N 11,50; 11,30

$C_8H_{15}N$. Вычислено %: N 11,10.

Хлоргидрат плавился при 142,5—143,5° (из спирта).

Найдено %: Cl 22,46

$C_8H_{16}NCl$. Вычислено %: Cl 22,23.

II. 8,1 г триметаллиламина (выход 10,2%) с т. кип. 73—74°/11 мм, n_D^{20} 1,4560, d_4^{20} 0,8032. MR_D найдено 60,67, вычислено 60,16.

Найдено %: N 7,62

$C_{13}H_{21}N$. Вычислено %: N 7,81.

Хлоргидрат плавился при 175—176° (из спирта).

Найдено %: Cl 16,24; 16,44

$C_{12}H_{22}NCl$. Вычислено %: Cl 16,45.

Диметаллилцианамид. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, поместили 49,3 г цианамида кальция и 180 мл воды и при интенсивном перемешивании в течение часа внесли раствор 27,1 г едкого натра в 50 мл воды. К приготовленному натрийцианамиду постепенно добавили 70 г хлористого металлила и 163 мл спирта (95%). Реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане 3 часа. После отгонки спирта продукт реакции отфильтровали от осадка и затем фильтрат экстрагировали эфиром. Эфирный раствор высушили сульфатом магния и разогнали в вакууме. Получено 32 г диметаллилцианамида (выход 61%) с т. кип. 108—109° при 11 мм, n_D^{20} 1,4672, d_4^{20} 0,8986. MR_D найдено 46,33, вычислено 46,45.

Найдено %: N 18,31; 18,53
 $C_9H_{14}N_2$. Вычислено %: N 18,66.

N,N-Диметаллилацетамид. Смесь 3 г диметаллиламина и 5 г уксусного ангидрида нагревали с обратным холодильником на масляной бане при 150° в течение 10 часов. После разгонки реакционной смеси в вакууме получено 3,8 г (выход 95%) *N,N*-диметаллилацетамид с т. кип. 70—72° при 1 мм, n_D^{20} 1,4688, d_4^{20} 0,9217. MR_D найдено 50,49, вычислено 51,27.

Найдено %: N 8,67; 8,69
 $C_{10}H_{17}NO$. Вычислено %: N 8,37.

Этиловый эфир диметаллилкарбаминовой кислоты получен аналогично синтезу этилового эфира диаллилкарбаминовой кислоты. Из 2,5 г диметаллиламина и 2,16 г этилового эфира хлормуравьиной кислоты в присутствии 15 мл 10%-ного водного раствора едкого натра получено 2,8 г (выход 89,1%) этилового эфира диметаллилкарбаминовой кислоты с т. кип. 93—94° при 10 мм, n_D^{20} 1,4512, d_4^{20} 0,9238. MR_D найдено 57,50, вычислено 57,53.

Найдено %: N 7,54; 7,27
 $C_{11}H_{19}NO_2$. Вычислено %: N 7,11.

Полимеризацию полученных мономеров и выделение полимеров проводили как описано раньше [1,4]. Температуру размягчения полимеров определяли нагреванием порошкообразных образцов в запаянном капилляре.

В ы в о д ы

1. Синтезированы и охарактеризованы диаллилформамид, этиловый эфир диаллилкарбаминовой кислоты, *N,N*-диаллил-*p*-нитробензамид, *N,N*-диаллил-*N'*-фенилтиомочевина, диметаллилцианамид, *N,N*-диметаллилацетамид, этиловый эфир диметаллилкарбаминовой кислоты, а также хлоргидраты диметаллиламина и триметаллиламина.

2. Изучена способность указанных мономеров к циклической полимеризации в присутствии радикальных инициаторов.

3. Установлено, что склонность *N*-замещенных производных диаллиламина к полимеризации значительно больше, чем соответствующих *N*-замещенных диметаллилпроизводных.

4. Найдено, что радикальная полимеризация изученных мономеров протекает, главным образом, по циклическому механизму с образованием линейно-циклических полимеров, содержащих пиперидиновые кольца в главной цепи макромолекулы.

Ս. Գ. Մաջոյան, Գ. Մ. Պոզոսյան և Գ. Ա. Ժամկոյան

ՅԻԿԼԻԿ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՆ ԴՈՒՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

XXVIII: Դիալիլ- և դիմերալիլամինի մի քանի N-տեղակալված ածանցյալների սինթեզը և ցիկլիկ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Սինթեզված են դիալիլամինի և դիմեթալիլամինի մի քանի N-տեղակալված ածանցյալներ՝ դիալիլֆորմամիդ, դիալիլարբամինաթթվի էթիլէսթեր, N,N-դիալիլ-պ-նիտրոբենզամիդ, N,N-դիալիլ-N'-ֆենիլթիոմիդանյութ, դիմեթալիլցիտանամիդ, N,N-դիմեթալիլացետամիդ, դիմեթալիլարբամինաթթվի էթիլէսթեր, ինչպես նաև դիմեթալիլամինի և տրիմեթալիլամինի քլորջրածնական աղերը և ուսումնասիրված է նրանց ցիկլիկ պոլիմերացման ընդունակությունը ուղիկալիլին ինիցիատորների ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրված պայմաններում դիալիլամինի N-տեղակալված ածանցյալներն ավելի են ընդունակ ցիկլիկ պոլիմերացման, քան դիմեթալիլամինի համապատասխան ածանցյալները:

Պարզված է, որ սինթեզված մոնոմերների ուղիկալիլին պոլիմերացումն ընթանում է ցիկլիկ մեխանիզմով՝ առաջացնելով գծալին-ցիկլիկ պոլիմերներ, որոնց գլխավոր շղթան պարունակում է պիպերիդինալին օղակներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалян, А. В. Мушегян, Высокомол. соед. 5, 854 (1953).
2. W. H. Tallent, J. F. Stewers, Anal. Chem. 28, 953 (1956).
3. G. B. Butler, A. Grawshaw, W. Z. Miller, J. Am. Chem. Soc. 80, 3615 (1958).
4. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, М. А. Элизян, Высокомол. соед. 5, 777 (1963).
5. Синтезы орг. препаратов 1. ИЛ, Москва, 1949, 180.
6. M. W. Tamele, H. P. A. Groll, Патент США 2,172,822 [С. А. 34, 448 (1940)].