

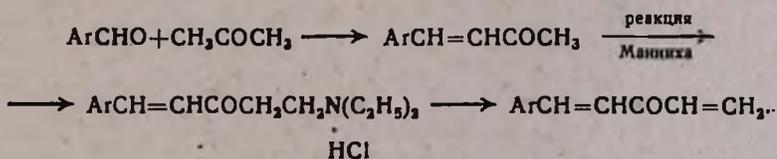
Синтез и полимеризация β -арилзамещенных дивинилкетонов

Э. Г. Дарбинян, М. Г. Аветян и С. Г. Мацюян

Изучена полимеризация β -арилзамещенных диенонов в массе и в бензольном растворе в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты. По скорости полимеризации изученные мономеры образуют ряд: β -*п*-метилфенилдивинилкетон > β -*о*-метоксифенилдивинилкетон > β -фенилдивинилкетон > β -*п*-метоксифенилдивинилкетон > β -метил- β -фенилдивинилкетон. На основании полученных данных найдено, что радикальная полимеризация β -арилзамещенных дивинилкетонов протекает циклизацией двух молекул мономера с образованием циклопентановых колец в полимерной цепи.

В предыдущих работах [1, 2] было показано, что полимеризация замещенных дивинилкетонов, в зависимости от характера заместителей, может протекать по двум направлениям с образованием циклопентановых или циклогексановых колец в главной цепи полимера.

С целью выяснения влияния ароматических заместителей на направленность реакции полимеризации и на свойства полимера в настоящей работе предприняты синтезы и изучение полимеризации ряда арилзамещенных дивинилкетонов. Синтез ароматических дивинилкетонов, содержащих одну свободную винильную группу, осуществляли по следующей схеме:



Таким путем были синтезированы β -фенилдивинилкетон, β -*п*-метилфенилдивинилкетон, β -*п*-метоксифенилдивинилкетон, β -*о*-метоксифенилдивинилкетон, а также β -(α -фурил)дивинилкетон. Получен также β -метил- β -фенилдивинилкетон, по способу, разработанному Назаровым и Котляревским [3].

Изучение полимеризации проводили в блоке и в растворах в присутствии свободнорадикальных инициаторов — перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК).

Для выяснения влияния природы инициатора на выход полимера поставлено несколько опытов, данные о которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Полимеризация β -арилзамещенных дивинилкетонов в блоке в присутствии 0,5 мол. % ПБ и ДАК, температура 80°

$\begin{array}{l} R \\ \diagup \\ C=CHCOCH=CH_2 \\ \diagdown \\ Ar \end{array}$		Время полимеризации в минутах	Выход полимера в %	
Ar	R		ПБ	ДАК
C ₆ H ₅	H	25	18,5	20,5
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	14	сшитый полимер	сшитый полимер
<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	70	—	24,9
<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	14	13,9	сшитый полимер
C ₆ H ₅	CH ₃	720	10,9	26,6
	H	720	44,9	47,2

Как видно из таблицы 2, степень превращения мономеров в присутствии ДАК, как и в случае алкилзамещенных дивинилкетонов [1, 2], больше, чем в присутствии ПБ.

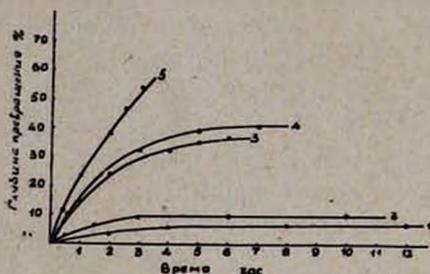


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации β -арилзамещенных дивинилкетонов в растворе бензола при 80°С, в присутствии 1 мол. % ПБ, концентрации мономеров 33,3 об. %. 1 — β -метил- β -фенилдивинилкетон; 2 — β -*p*-метоксифенилдивинилкетон; 3 — β -фенилдивинилкетон, 4 — β -*o*-метоксифенилдивинилкетон, 5 — β -*p*-метилфенилдивинилкетон.

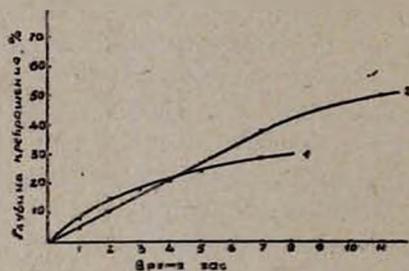


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации 1 — β -метил- β -фенилдивинилкетона, 2 — β -(α -фурил)дивинилкетона в блоке при 80°, в присутствии 1 мол. % ДАК.

Было интересно проследить как влияют заместители в бензольном ядре на скорость полимеризации ароматических дивинилкетонов. Кинетика полимеризации некоторых замещенных дивинилкетонов в блоке и в растворе, иницированной ПБ и ДАК при 80°, показана на рисунках 1 и 2.

Кинетические кривые до максимального значения глубины превращения, при полимеризации как в растворе, так и в массе имеют

плавный ход, следовательно, ускорения полимеризации (гельэффект) по мере образования полимера в принятых нами условиях не наблюдается. Из рисунка 1 видно, что наибольшая скорость полимеризации наблюдается у β -*п*-метилфенилдивинилкетона. По скорости полимеризации изученные мономеры можно расположить в ряд: β -*п*-метилфенилдивинилкетон $>$ β -*о*-метоксифенилдивинилкетон $>$ β -фенилдивинилкетон $>$ β -*п*-метоксифенилдивинилкетон $>$ β -метил- β -фенилдивинилкетон. Интересно отметить, что наши наблюдения согласуются с данными о порядке полимеризации ядернозамещенных стиролов; так, метоксистирола полимеризуются значительно медленнее соответствующих метилстиролов [4].

Все полученные нами полидивинилкетоны представляют собой порошкообразные вещества, растворимые в бензоле, хлороформе, толуоле, но нерастворимые в петролейном эфире и метаноле. Характеристическая вязкость температуры плавления и данные ИК-спектроскопии полимеров приведены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристическая вязкость (η) температуры плавления и частоты (ν ИК-спектров) полимеров β -арилзамещенных дивинилкетонов

Полимер	[η] в бензоле при 20°		Т. пл. °С	ν в см ⁻¹			Ненасыщенность на ед. мономера, %
	1 мол. % ПБ при 70*	0,5 мол. % ДАК при 80°		(C=O) в цикле	(C=O)**	(C=C)***	
Поли- β -фенилдивинилкетон	0,12	0,23	155—160	1742	1682	1600	25,6
Поли- β - <i>п</i> -метилфенилдивинилкетон	0,26	—	—	1740	1666	1610	25,7
Поли- β - <i>п</i> -метоксифенилдивинилкетон	—	—	210—220	1738	1671	1608	—
Поли- β - <i>о</i> -метоксифенилдивинилкетон	0,08	0,27	200—210	1736	1675	1611	—
Поли- β -метил- β -фенилдивинилкетон	0,06	0,10	180—190	1739	1681	1602	24,6
Поли- β (α -фурил)дивинилкетон	—	0,03	60—70	—	1683	1610	—

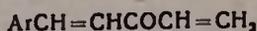
* Полимер получен в растворе, концентрация мономера 33,3 объем. %.

** Сопряжена с двойной связью

*** Сопряжена с карбонильной группой.

Как видно из таблицы 3, в очищенных образцах полученных полимеров остаточная ненасыщенность*, определенная бромид-бромат-

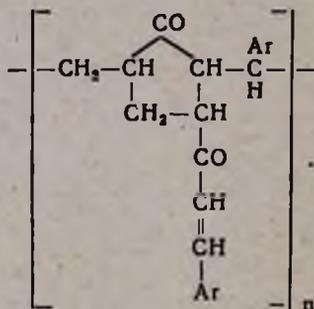
* Анализы полимеров β -*о*-метоксифенилдивинилкетона и β -*п*-метоксифенилдивинилкетона давали завышенные результаты вследствие металеписи в ароматическом ядре.



Ar	Выход* в %	Т. кип. в °С (мм)	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		% С		% Н	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₆ H ₅	40,2	100—101 (1)	C ₁₁ H ₁₀ O	1,0416	1,6040	52,23	48,47	83,61	83,61	6,88	6,37
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	43,2	115—116 (1) т. пл. 20	C ₁₃ H ₁₂ O	1,0389	1,6100	57,47	53,09	83,62	83,68	7,06	7,02
<i>n</i> -C ₁₀ H ₁₉	37,2	145—146 (2)	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	т. пл. 54—55°	—	—	—	75,95	76,57	6,37	6,42
<i>o</i> -C ₈ H ₁₇	33,3	129 (2)	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	1,1109	1,6138	59,03	54,73	76,41	76,57	6,72	6,42
C ₄ H ₉ O	49,2	95—96 (4)	C ₉ H ₈ O ₂	1,1004	1,6000	46,06	41,34	72,43	72,93	5,61	5,44

* При расчете на сырую соль основания Манниха.

ным методом, составляет 25% при расчете на единицу мономера (100%); в полимерах по данным ИК-спектроскопии, наряду с полосами поглощения сопряженной двойной связи (1600—1610 см⁻¹) и карбонильной группы (1671—1683 см⁻¹), имеется также полоса карбонильной группы цикlopentanонового кольца (1736—1742 см⁻¹). Эти данные дают основание предполагать, что полимеризация ароматических дивинилкетонов протекает по механизму, ранее предложенному для алифатических диенов [1, 2] — циклизацией двух молекул мономера в цикlopentanоновые кольца; следовательно, элементарным звеньям полученных полимеров можно придать строение:



Следует отметить, что для полимера β-(α-фурил)дивинилкетона не обнаружены полосы поглощения карбонильной группы цикlopentanонового или циклогексанонового кольца. В этом случае, по-видимому, имеет место обычная винильная полимеризация по незамещенной двойной связи диенона.

Экспериментальная часть

β-Метил-β-фенилдивинилкетон был синтезирован отщеплением метанола от 1-метокси-5-фенил-4-гексен-3-она [3].

Получение β -арилзамещенных дивинилкетонов. В двухгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 0,24 моля соответствующего бензальацетона, полученного конденсацией ароматического альдегида с ацетоном, 27,3 г хлоргидрата диэтиламина (0,24 моля), 7,5 г параформа (0,25 моля) и 30 мл этилового спирта. Реакционную смесь перемешивали при 100—110° в течение 2—3 часов, затем к концу реакции прибавляли 2 капли концентрированной соляной кислоты и перемешивание продолжали до образования гомогенной массы (около получаса). После отгонки этанола в вакууме кристаллический остаток тщательно промывали эфиром и сушили до постоянного веса. Из полученных солей оснований Манниха хлоргидрат 1-диэтиламино-5-*п*-метилфенил-4-пентен-3-она с т. пл. 137—138° (найдено 5,39% N вместо 4,97% N, вычисленных для $C_{16}H_{24}ONCl$), и хлоргидрат 1-диэтиламино-5-*о*-метоксифенил-4-пентен-3-она с т. пл. 134—135° (найдено 4,23% N вместо 4,69% N, вычисленных для $C_{16}H_{24}O_2NCl$) синтезированы нами впервые. Хлористоводородные соли полученных оснований подвергались расщеплению без очищения.

В колбу Кляйзена, присоединенную к воздушному холодильнику, помещали 20 г хлоргидрата основания Манниха и нагревали при 190—220° в вакууме 1—3 мм. Продукты расщепления экстрагировали эфиром и после высушивания разгоняли в вакууме. Выходы и некоторые свойства полученных β -арилзамещенных дивинилкетонов приведены в таблице 3.

Полимеризация замещенных дивинилкетонов. Полимеризацию проводили в ампулах, в которые помещали свежеперегранный мономер, очищенный бензол (в случае полимеризации в растворе) и инициатор. Ампулы охлаждали, продували чистым азотом и после вакуумирования запаивали и нагревали в термостате до определенного времени. Полимер освобождали от мономера переосаждением из бензольного раствора петролейным эфиром, а в случае β -*п*-метоксифенилдивинилкетона — из бензольного раствора метанолом. Глубину полимеризации устанавливали по весу полученного полимера.

Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для растворов в бензоле. ИК-спектры полученных полимеров сняты на приборе ИКС-14 в пасте с вазелиновым маслом. Остаточную ненасыщенность полимеров определяли бромированием бромом в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой [1, 2].

β-ԱՐԻԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԴԻՎԻՆԻԼԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆՅԵԶԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Է. Գ. Դարբինյան, Մ. Գ. Ավետյան և Ս. Գ. Մաջոյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ տեղակալված դիվինիլկետոնների պոլիմերացումը կախված տեղակալիչների բնույթից, կարող է ընթանալ երկու ուղղությամբ, առաջացնելով պոլիմերի գլխավոր շղթայում ցիկլոպենտանոնային կամ ցիկլոհեքսանոնային օղակներ:

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է β-արիլ տեղակալված դիվինոնների պոլիմերացումը մասսայում և բենզոլային լուծույթում 80°-ում, բենզոլի պերօքսիդի և ազոբոկարազաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ:

Ստացված տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ արիլ տեղակալված դիվինիլկետոնների ռադիկալային պոլիմերացումն ընթանում է մոնոմերի երկու մոլեկուլի ցիկլիզացումով, առաջացնելով պոլիմերային շղթայում ցիկլոպենտանոնային օղակներ:

Գտնված է, որ ըստ պոլիմերացման արագության, ուսումնասիրված մոնոմերները կազմում են հետևյալ շարքը. β-պ-մեթիլֆենիլդիվինիլկետոն > β-օ-մեթօքսիֆենիլդիվինիլկետոն > β-ֆենիլդիվինիլկետոն > β-պ-մեթօքսիֆենիլդիվինիլկետոն > β-մեթիլ-β-ֆենիլդիվինիլկետոն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Գ. Ավետյան, Յ. Գ. Դարբինյան, Ալբ. Ա. Տաակյան, Փ. Ս. Կինոյան, Ս. Գ. Մաջոյան, Высокотемп. соед., 6, 3 (1964).
2. Ս. Գ. Մաջոյան, Մ. Գ. Ավետյան, Յ. Գ. Դարբինյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 412 (1964).
3. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, ЖОХ, 18, 907 (1948).
4. Н. П. Запелова, М. М. Котон, ЖОХ, 27, 2138 (1957).