

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

ХИ. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ

Г. М. ПОГОСЯН, Г. А. ЖАМКОЧЯН, Р. А. СТЕПАНЯН и С. Г. МАЦОЯН

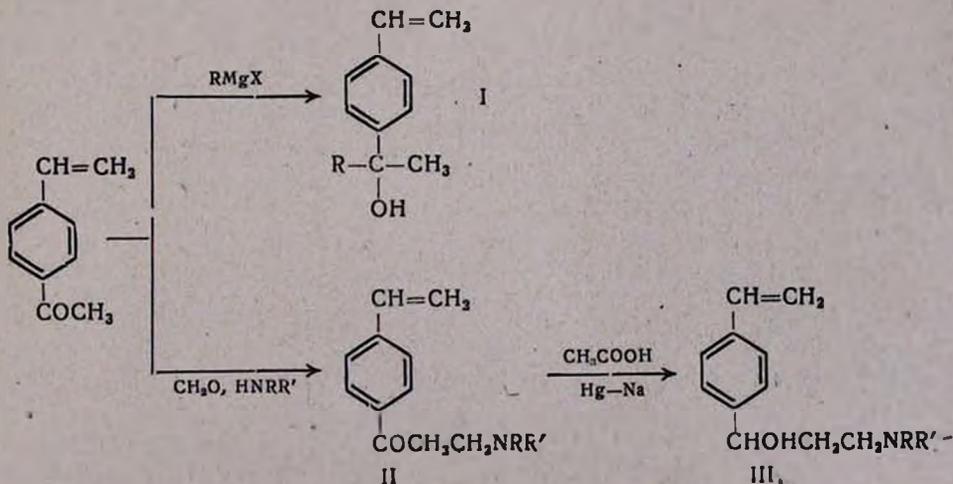
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 26 VII 1968

С целью изучения способности к полимеризации, а также для получения водорастворимых и физиологически активных мономеров и полимеров синтезирован ряд 4-замещенных стиролов: 4-винилфенилметилалкилкарбинолы, 4-винил-β-аминопропиофеноны и 4-винилфенил-β-аминоэтилкарбинолы. Изучена радикальная полимеризация полученных мономеров в присутствии перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азонмасляной кислоты (ДАК) в массе и в растворе. Определены удельные и характеристические вязкости, а также температуры стеклования полученных полимеров.

Табл. 4, библиографические ссылки 2.

Ранее нами были описаны синтез и полимеризация ряда ядерно-замещенных стиролов [1]. В продолжение этих исследований в настоящей работе изучены синтез и способность к полимеризации некоторых 4-замещенных стиролов, содержащих гидроксильные, β-аминокетонные и аминокислотные группировки. Наличие таких функциональных групп в мономере дает возможность получить водорастворимые полимеры и их эфирные производные, представляющие интерес как физиологически активные вещества. С этой целью нами принят синтез некоторых 4-винилфенилалкилкарбинолов (I) 4-винил-β-аминопропиофенонов (II) и 4-винилфенил-β-аминоэтилкарбинолов (III) по схеме:

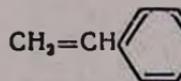


Мономерные карбинолы (I) синтезировали по реакции Гриньяра—взаимодействием 4-винилацетофенона с соответствующими алкилмагнигалогенидами. Синтез аминокетонов (II) осуществляли по реакции Манниха—взаимодействием 4-винилацетофенона с параформом и гидрхлоридами соответствующих аминов в спиртовом растворе. Восстановление аминокетонов до аминоспиртов осуществляли с помощью 2%-ной амальгамы натрия в среде 50%-ной уксусной кислоты. Физико-химические свойства, выходы и данные элементарного анализа синтезированных 4-замещенных стиролов приведены в таблицах 1 и 2.

Изучение способности к полимеризации полученных мономеров проводили в массе и в бензольном растворе в присутствии перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в интервале температур 60—100°. В таблице 3 приведены результаты полимеризации 4-винилфенилметилалкилкарбинолов в массе в присутствии 1 мол. % ПБ. Как видно из полученных данных, введение в *para*-положение стирола алканольных группировок резко снижает скорость полимеризации и выход полимеров. Повышение температуры полимеризации до 120—140° приводит к образованию некоторого количества нерастворимых полимеров, что связано, по-видимому, с дегидратацией самих алканолзамещенных стиролов или их полимеров.

В таблице 4 приведены результаты полимеризации аминокетонов (II) и аминоспиртов (III) в бензоле в присутствии 0,5 мол. % (от мономера) ДАК. Из этой таблицы видно, что аминокетоны полимеризуются со значительно большей скоростью, по сравнению с аминоспиртами. Однако, в случае аминокетонов в изученных условиях удается выделить растворимый полимер только до 30—50%-ного превращения мономеров, после чего происходит структурирование с образованием нерастворимых полимеров. Такое явление, очевидно, связано с дезаминированием мономерных аминокетонов или их полимеров, приводящим к образованию ненасыщенных связей, которые способствуют трехмерной полимеризации и структурированию. Так, специальными опытами показано, что при нагревании полимеров аминокетонов (II) или их растворов в бензоле при 70—100° имеет место отщепление амина и образование нерастворимого полимера. Структурирование наблюдается также при исследовании термомеханических свойств полимеров аминокетонов (II). В этом отношении они напоминают терморезактивные смолы и могут быть использованы для ряда технических целей.

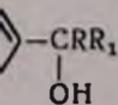
Все полученные растворимые полимеры изученных мономеров представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорированных углеводородах, диоксане, диметилформамиде и не растворимые в низших спиртах и петролейном эфире. Полимеры 4-винил- $\beta$ -аминопропиофенонов и 4-винилфенил- $\beta$ -аминоэтилкарбинолов растворимы также в разбавленной соляной кислоте.



R	R <sub>1</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	69,3	103—105/5	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O	1,5579
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65,9	109—110/7	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O	1,5575
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70,4	98—99/1,5	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O	1,5453
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71,4	114—116/1,5	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O	1,5395
CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	82,9	123—125/1,5	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	1,5370
H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	49,5	140/2 т. пл. 82°	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO	—
H	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	49,6	142/5	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO	1,5306
H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	86,7	т. пл. 60°	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	—
H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	78,6	156/2 т. пл. 45°	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO	—
H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> HCl	76,0	т. пл. 126—127°	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> NOCl	—

\* Анализ на хлор.

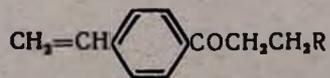
Таблица 1



$d_4^{20}$	$MR_D$		А н а л и з, %					
	найдено	вычислено	найдено			вычислено		
			С	Н	N	С	Н	N
0,9914	52,74	50,45	81,68	8,75	—	81,43	8,69	—
0,9715	58,44	55,08	82,00	9,25	—	81,77	9,15	—
0,9753	61,70	59,70	82,10	9,55	—	82,05	9,53	—
0,9583	66,82	64,32	82,55	9,90	—	82,30	9,86	—
0,9471	71,98	68,93	82,95	10,25	—	82,52	10,15	—
—	—	—	75,91	9,58	6,46	76,05	9,33	6,82
0,0792	73,66	72,87	77,29	9,89	5,84	77,20	9,93	5,99
—	—	—	72,71	8,75	5,13	72,84	8,56	5,66
—	—	—	78,46	9,55	5,84	78,32	9,45	5,76
—	—	—	68,55	8,55	12,34	68,19	8,58	12,58*

Производные стирола

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %						Гидрохлорид			Йодметилат		
				най д е н о			в ы ч и с л е н о			т. пл., °С	% Cl		т. пл., °С	% J	
				С	Н	N	С	Н	N		най д е н о	в ы ч и с л е н о		най д е н о	в ы ч и с л е н о
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	85,3	51—53	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO	76,82	8,59	7,22	76,80	8,43	6,88	139—141	15,14	14,82	—	—	—
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	85,5*	—	—	—	—	—	—	—	—	112—114	13,57	13,25	—	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	98,3	49—50	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO	78,45	9,07	5,67	78,97	8,69	5,76	190	12,34	12,67	172	32,72	32,94
O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N	98,5	42—43	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	73,21	7,77	5,61	73,44	7,80	5,71	200	12,40	12,41	122—123	32,31	32,77

\* Выход рассчитан на гидрохлорид.

Таблица 3

Полимеризация стирола и 4-винилфенилметилалкилкарбинолов в массе в присутствии 1 мол. % ПБ (от мономера)

Мономер	Время полимеризации, часы	Т. полимеризации, °С	Выход полимера, %	Т. размягчения полимера, °С	$\eta_{уд.}$
Стирол	1	80	26,5	—	—
То же	6	80	90,3	—	—
4-Винилфенилдиметилкарбинол	20	60	10,1	160—170	—
4-Винилфенилметилэтилкарбинол	8	100	21,2	182—190	0,22
4-Винилфенилметилпропилкарбинол	20	60	12,6	125—135	1,15
	40	80			
	30	100			
4-Винилфенилметилбутилкарбинол	20	60	14,1	75—90	1,0
	40	80			
	30	100			
4-Винилфенилметиламилкарбинол	20	60	16,7	85—100	1,96
	40	80			
	30	100			

\* Концентрация бензольного раствора 1 г/100 мл.

Таблица 4

Полимеризация 4-винил- $\beta$ -аминопропиофенонов и 4-винилфенил- $\beta$ -аминоэтилкарбинолов в бензоле (концентрация мономера 33%) в присутствии 0,5 мол. % (от мономера) ДАК при 80°

Мономер	Время полимеризации, часы	Выход полимера, %	Т. стеклов., °С	$[\eta]$
4-Винил- $\beta$ -диметиламинопропиофенон	1,5	40,6	—	—
4-Винил- $\beta$ -пиперидилпропиофенон	1,5	47,3	38	—
4-Винил- $\beta$ -морфолилпропиофенон	0,75	32,5	41	—
4-Винилфенил- $\beta$ -пиперидилэтилкарбинол	6	31,0	54	0,08
То же	6	в массе 37,0	—	—
4-Винилфенил- $\beta$ -морфолилэтилкарбинол	6	45,0	50	0,025
4-Винилфенил- $\beta$ -диметиламиноэтилкарбинол	6	45,0	43	0,05

### Экспериментальная часть

4-Винилфенилметилалкилкарбинолы (I). К 5,6 г (0,23 моля) магниевых стружек через капельную воронку приливали по каплям 0,25 моля соответствующего галоидного алкила в 150 мл сухого эфира; затем смесь перемешивали при 30—40° 1 час. Содержимое колбы охлаждали ледяной водой и при перемешивании медленно добавляли 21,9 г (0,15 моля) 4-ацетилстирола в 150 мл сухого эфира. Образовавшийся комплекс разлагали смесью колотого льда и 2 н сер-

ной кислоты. Эфирный слой отделяли, промывали разбавленным раствором поташа, затем водой, сушили сульфатом магния и после удаления эфира продукт перегоняли в вакууме в присутствии ингибитора полимеризации—гидрохинона (см табл. 1).

*4-Винил-β-аминопрописфеноны (II).* Смесь 27 г (0,18 моля) 4-ацетилстирола, 0,27 моля соответствующего солянокислого амина, 13,8 г (0,46 моля) параформа, 55 мл абсолютного этилового спирта, 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и 0,1 г гидрохинона при перемешивании кипятили 1 час; затем добавляли еще 5,5 г (0,18 моля) параформа и нагревание продолжали в течение 4 часов. Большую часть этилового спирта удаляли, остаток растворяли в воде, экстрагировали эфиром, водный слой насыщали раствором поташа, экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния и после удаления эфира остаток перекристаллизовывали из смеси этилацетат—петролейный эфир (см. табл. 2).

*4-Винилфенил-β-аминоэтилкарбинолы (III).* В толстостенную делительную воронку помещали 0,16 моля соответствующего аминокетона (II), растворенного в 213 мл 50%-ной уксусной кислоты. Маленькими порциями добавляли 1086 г 2%-ной амальгамы натрия. После каждого прибавления амальгамы встряхивали до полного поглощения выделившегося водорода. Ртуть отделяли, продукт обрабатывали 40%-ным раствором едкого кали. Выделившийся аминспирт отделяли, водный слой экстрагировали эфиром и присоединяли к основному продукту. Эфирный раствор промывали водой, сушили сульфатом магния и после удаления эфира остаток перегоняли в вакууме (см. табл. 1).

*Полимеризация.* Полимеризацию синтезированных мономеров проводили в массе или в растворе, в тщательно промытых стеклянных ампулах. После введения в ампулу соответствующего мономера, инициатора и растворителя ее перед запаиванием охлаждали смесью льда и соли, продували азотом, свободным от кислорода, и откачивали в вакууме. Продувание азотом и откачивание повторяли несколько раз с целью удаления воздуха. Запаивание ампулы нагревали в термостате при выбранной температуре.

Образовавшиеся полимеры осаждали из бензольных растворов петролейным эфиром. Осевшие полимеры отфильтровывали и после повторного осаждения сушили при 54° в вакууме (10—20 мм) до постоянного веса. Характеристические  $[\eta]$  и удельные ( $\eta_{уд.}$ ) вязкости полученных полимеров определяли вискозиметром Оствальда в бензоле при 20°. Определение температуры стеклования проводили в приборе, сконструированном Цетлиным [2]. Термомеханические кривые, показывающие деформацию образца полимера, находящегося под нагрузкой, в зависимости от температуры, сняты при нагрузке 0,34 кг/см<sup>2</sup>. Температуру стеклования определяли экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс (см. табл. 4).

ՍՏԻՐՈՂԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XII. ՄԻ ՔԱՆԻ 4-ՏԵՂԱԿԱԿԱՍ ՍՏԻՐՈՂՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ:

Գ. Մ. ՍՈՂՈՍՅԱՆ, Գ. Ա. ԺԱՄԿՈՉՅԱՆ, Ք. Ա. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կապույտ ունենալով ուսումնասիրել օղակում տեղակայված ստիրոլների պոլիմերացման ընդունակությունը, ինչպես նաև ստանալ ջրում լուծվող և ֆիզիոլոգիական ակտիվ մոնոմերներ և պոլիմերներ, սինթեզել ենք մի շարք 4-տեղակայված ստիրոլներ՝ 4-վինիլֆենիլմեթիլակիլկարբինոլներ, 4-վինիլ-β-ամինաէթիլպրոպիոֆենոններ և 4-վինիլֆենիլ-β-ամինաէթիլկարբինոլներ: Ուսումնասիրել ենք ստացված մոնոմերների ռադիկալային պոլիմերացումը բենզոլիլի պերօքսիդի և ազոբիզոկարբոնատի շղթայի դինիտրիլի ներկայությամբ զանգվածում և լուծույթում: Որոշել ենք ստացված պոլիմերների տեսակարար և բնութագրական մածուցիկությունները, ինչպես նաև նրանց ապակեցման ջերմաստիճանները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Մ. Սոգոսյան, Գ. Ա. Զամկոչյան, Տ. Գ. Մաթոսյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 418, 421 (1965); Высокотемп. соед., 7, 707, 825 (1965).
2. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).