

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ЭТИЛЕНИМИНОВ

М. Г. АВЕЛЯН, Л. Л. НИКОГОСЯН, М. Г. АРУТЮНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 15 XI 1968

Изучено присоединение дихлоруретана к дивинилацетиленовым углеводородам. Установлено, что при эквимольном соотношении компонентов дихлоруретан присоединяется к двойной связи диенина без затрагивания тройной связи. Исследована радикальная полимеризация полученных винилацетиленовых этилениминов и показано, что реакция полимеризации протекает по цепному циклическому механизму.

Рис. 2 табл. 1, библиограф. ссылок 5

Несмотря на значительный успех в области химии этиленимина, этиленимины винилацетиленового ряда оставались до сих пор неизвестными.

В связи с нашими исследованиями по синтезу и полимеризации винилацетиленовых соединений, содержащих трехчленные циклы, представляло интерес изучение также винилацетиленовых этилениминов.

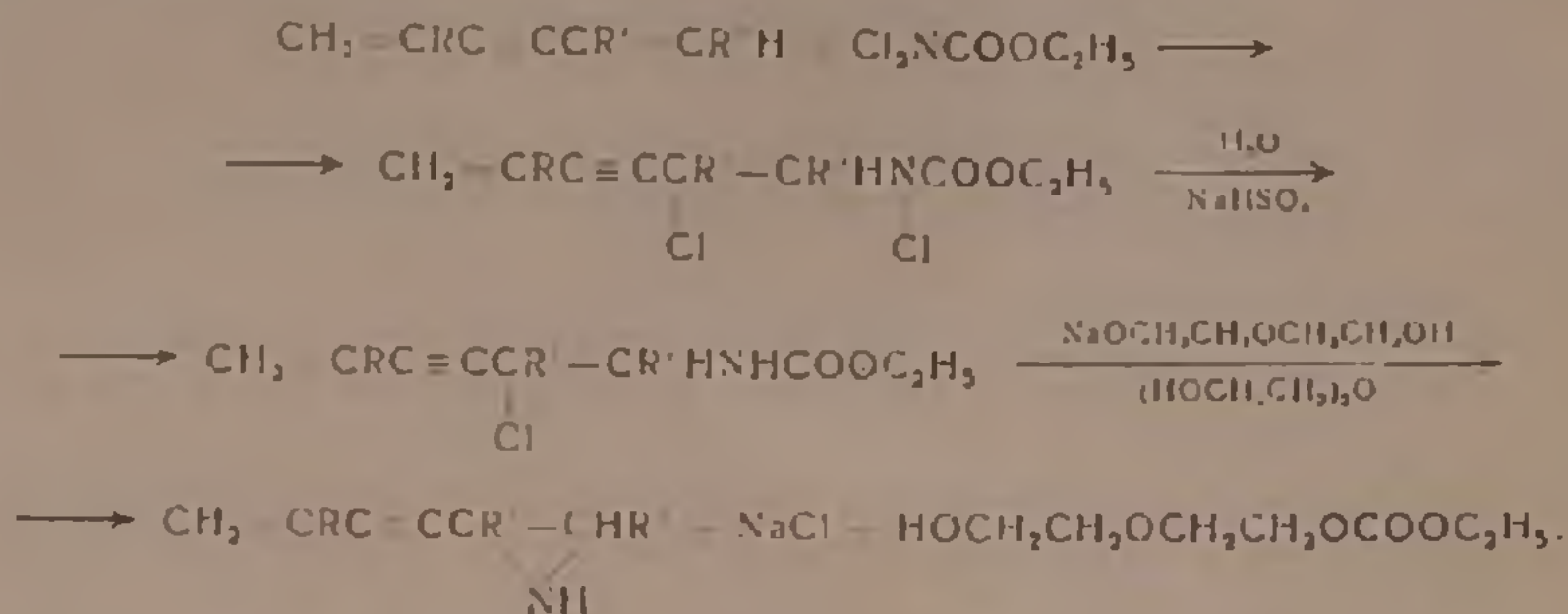
Недавно был найден [1] новый синтез алкилзамещенных этилениминов путем присоединения N,N-дихлоркарбамата к олефинам с последующим восстановлением с помощью бисульфата натрия и щелочным расщеплением полученных β-хлоркарбаматов.

При распространении этой реакции на дивинилацетиленовые углеводороды оказалось, что при эквимольном соотношении компонентов дихлоруретан предпочтительно присоединяется к замещенной двойной связи диенина без затрагивания тройной связи. Однако в условиях методики [1] нам не удалось выделить в чистом виде как первичные продукты присоединения, так и продукты их дальнейшего превращения из-за осмоления при перегонке или в процессе реакции. Было найдено, что осмолению целевого продукта значительно способствует также наличие воды в реакционной среде.

Поэтому пришлось несколько видоизменить условия синтеза: промежуточные продукты были использованы в сыром виде без очищения (перегонки): расщепление проводили с помощью диэтиленгликоля натрия, исключая образование воды, с одновременной отгонкой продукта реакции в вакууме.

Таким путем из дивинилацетилена, винилизопропенилацетилена, 1,2-диметилдивинилацетилена, 1-метил-2-этилдивинилацетилена и ди-

изопропенилацетилена были получены соответствующие винилацетиленовые этиленимины с выходами 40—50% (в пересчете на исходный диенин) по схеме:



Синтезированные этиленимины (см. табл.) с эфирным раствором безводной щавелевой кислоты образуют кристаллические оксалаты, а с реактивом Неслера дают желто-белый осадок, характерный для производных этилениминов. В ИК спектрах полученных продуктов имеются сильные полосы поглощения валентных колебаний сопряженных двойной (1600 см^{-1}) и тройной (2215 см^{-1}) связей, а также N—H связи (3250 см^{-1}). О селективном присоединении дихлоруретана к несимметричным диенинам с образованием этилениминовых циклов у замещенной двойной связи свидетельствуют также ИК спектры. В спектрах винилацетиленовых этилениминов наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характерные для неплоского деформационного и валентного колебаний C—H-связей свободной винильной группы с частотами 920 , 980 и 3098 см^{-1} .

Отсутствие заместителей в винилацетиленовой группировке полученных этилениминов подтверждается также данными исследования полимеризации.

Изучение радикальной полимеризации винилацетиленовых производных этилениминов проводили в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК) в массе и в растворе при 70 — 80° . Результаты полимеризации и некоторые свойства полученных при этом полимеров приведены на рисунке 1 и в таблице. Сравнение кинетических кривых полимеризации винилацетиленовых этилениминов показало, что увеличение алкильных заместителей мономеров приводит к понижению скорости реакции, очевидно, из-за пространственных затруднений; особенно резкое понижение скорости наблюдается для 2-метил-2-изопропенилэтинилэтилениминов, т. е. при наличии метильного заместителя в винилацетиленовой группировке мономера. Такое поведение мономеров хорошо согласуется с результатами, полученными ранее [2, 3] при исследовании полимеризации винилацетиленовых соединений.

На примере 2-метил-2-винилэтилэтиленмина определен порядок реакции полимеризации изучаемых соединений относительно мономера и инициатора. Как видно из рисунков 2а, б, общая скорость полимеризации моль/л. сек. аналогично винильным мономерам, пропорциональна концентрации мономера моль/л. в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора моль/л. В соответствии с этим, из начальных скоростей (рис. 1б) были вычислены суммарные константы скорости полимеризации при 70, 75 и 80°, равные

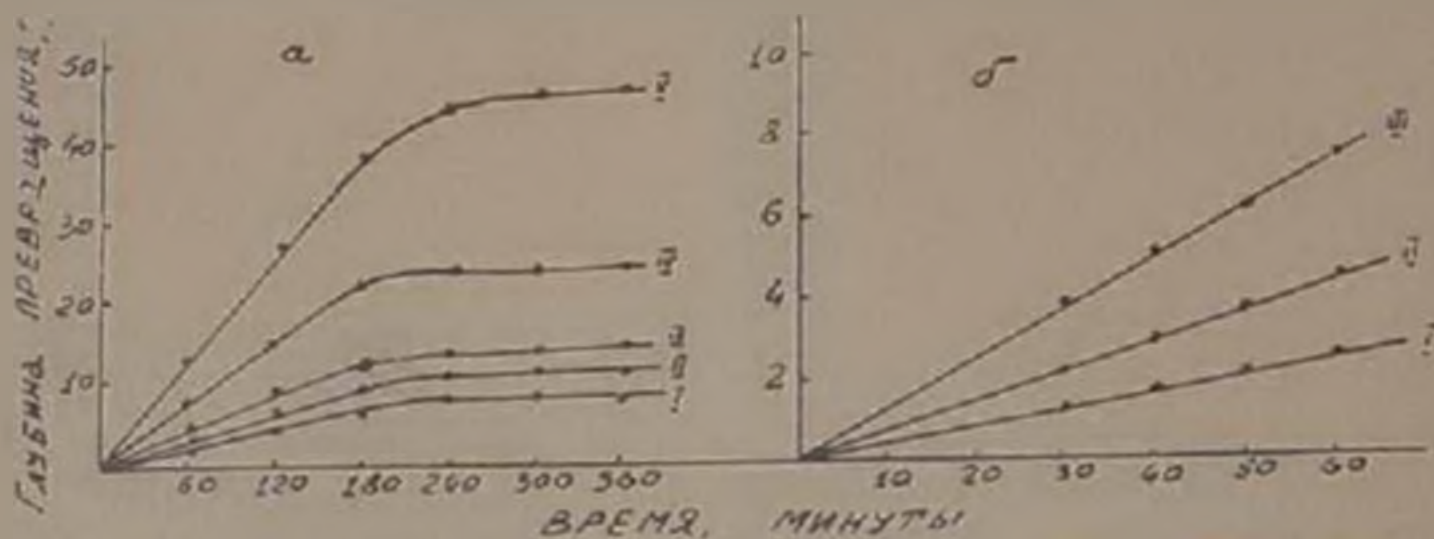


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в массе в присутствии 0,5 мол % ДАК: а — при 80°; I — 2-метил-2-изопропенилэтилэтиленмин; II — 3-метил-2-этил-2-винилэтилэтиленмин; III — 2,3-диметил-2-винилэтилэтиленмин; IV — 2-метил-2-винилэтилэтиленмин; V — 2-диинилэтилэтиленмин; б — 2-метил-2-винилэтилэтиленмин при: 1 — 70°, 2 — 75°, 3 — 80°.

$2,3 \cdot 10^{-4}$, $3,9 \cdot 10^{-4}$ и $6,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л. сек. соответственно. На основании этих величин вычисленная графическим способом общая энергия активации процесса полимеризации 2-метил-2-винилэтилэтиленмина составляет 25,19 ккал/моль (рис. 2б).

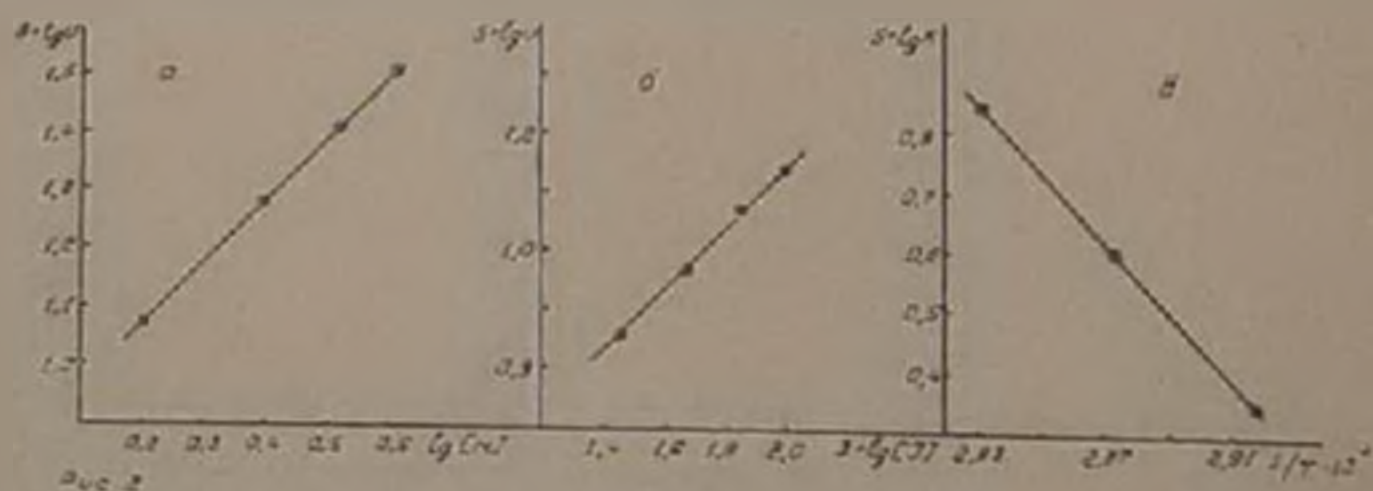


Рис. 2. 2-Метил-2-винилэтилэтиленмин: а — зависимость логарифма скорости полимеризации ($\lg V$) от логарифма концентрации мономера ($\lg M$ в бензоле при 80°); б — зависимость логарифма скорости полимеризации ($\lg V$) от логарифма концентрации ДАК ($\lg I$); в — зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg K$) от обратной абсолютной температуры ($1/T$)

Все полученные полимеры винилацетиленовых этиленминов представляют собой светло-желтые плавкие порошки с сравнительно небольшим молекулярным весом, растворимые в бензоле, толуоле, аце-

тоне, соляной кислоте, но не растворимые в воде, петролейном эфире. Значения температуры размягчения, характеристической вязкости ($[\eta]$) и данные валентных колебаний двойной $\nu_{C=C}$ и тройной $\nu_{C\equiv C}$ связей полимеров приведены в таблице.

Таблица

Некоторые свойства полимеров винилацетиленовых этилениминов
(в массе, в присутствии 0,5 мол.-% ЛАК при 80°)

М о н о м е р	Т. разм. полимера, °С	$[\eta]$ поли- мера в бен- золе при 20°	Валентные колебания (в полимере), cm^{-1}	
			$\nu_{C=C}$	$\nu_{C\equiv C}$
$CH_2=CHC \begin{array}{c} \diagup \\ NH \\ \diagdown \end{array} CCH-CH_2$	85–95	0,115	1647	2233
$CH_2=CHC \begin{array}{c} \diagup \\ NH \\ \diagdown \end{array} CC(CH_3)-CH_2$	90–100	0,095	1645	2228
$CH_2=CHC \begin{array}{c} \diagup \\ NH \\ \diagdown \end{array} CC(CH_3)-CHCH_3$	120–130	0,092	1648	2228
$CH_2=CHC \begin{array}{c} \diagup \\ NH \\ \diagdown \end{array} CC(C_2H_5)-CHCH_3$	124–134	0,090	—	—
$CH_2=C(CH_3)C \begin{array}{c} \diagup \\ NH \\ \diagdown \end{array} CC(CH_3)-CH_2$	115–125	0,140	—	—

В ИК спектрах очищенных образцов полученных полимеров, наряду с полосой поглощения двузамещенной (несопряженной) тройной связи (2228—2233 cm^{-1}), имеются частоты однозамещенной двойной связи циклопентанового кольца (1645—1648 cm^{-1}), что дает основание предположить о протекании полимеризации изученных мономеров по цепному циклическому механизму, предложенному для полимеризации винилэтинилкарбинолов [4].

Экспериментальная часть

2-Винилэтинилэтиленимин. К раствору 46 г дивинилацетилена в 250 мл сухого бензола в атмосфере азота (при перемешивании) по каплям добавляют 95 г дихлоруретана [5] с такой скоростью, чтобы температура реакционной среды не превышала 35—40°. На следующий день продукт реакции обрабатывают 600 мл 20%-ного раствора бисульфата натрия при охлаждении водой (10°). Органический слой отделяют, а водный тщательно экстрагируют эфиром, который добавляют к основному продукту и промывают 20%-ным раствором поваренной соли. После сушки сульфатом магния и полной отгонки

растворителей (частично в вакууме) вес сырого хлоркарбамата составлял 120 г; расщепление проводят по порциям (во избежание сильного осмоления).

В колбу, снабженную капилляром, помещают 12,0 г едкого натра и 100 г диэтиленгликоля. Колбу присоединяют к системе, состоящей из елочного дефлегматора с термометром и прямого холодильника, присоединенного через вакуумный алонж к приемнику. Смесь нагревают при 120–130° в вакууме (10 мм) и удаляют образовавшуюся воду (около 4 мл).

К полученному диэтиленгликолю натрия добавляют 30 г сырого хлоркарбамата. Реакционную смесь встряхивают и быстро присоединяют к указанной системе. Реакцию расщепления проводят при 135–145° в вакууме (10–15 мм). При повторной перегонке отгона в вакууме получают 6,8 г (5,1%) в пересчете на диенин) 2-винилэтилэтиленимина с т. кип. 15 мм; n_D^{20} 1,5230; d_4^{20} 0,9419. MR_D найдено 30,20, вычислено 28,84. Найдено %: N 14,97. C_6H_7N . Вычислено %: N 15,00.

Оксалат плавится при 89°. Найдено %: N 7,51. $C_6H_7NO_4$. Вычислено %: N 7,64.

2-Метил-2-винилэтилэтиленимин. Аналогично предыдущему, из 23 г винилизопронилacetлена в 125 мл бензола и 42 г дихлоруретана получают соответствующий хлоркарбамат (50 г). При расщеплении 30 г сырого хлоркарбамата, как описано выше, получают 7,3 г (48,3%) 2-метил-2-винилэтилэтиленимина с т. кип. 64–65°/15 мм; n_D^{20} 1,5080; d_4^{20} 0,9157; MR_D найдено 34,87, вычислено 33,45. Найдено %: N 12,97. C_7H_9N . Вычислено %: N 13,07.

Оксалат плавится при 80°. Найдено %: N 6,99. $C_7H_9NO_4$. Вычислено %: N 7,19.

2,3-Диметил-2-винилэтилэтиленимин. Из 30 г 5-метилгептадиен-1,5-ина-3 в 165 мл бензола и 45,5 г дихлоруретана получают соответствующий хлоркарбамат (66 г). При расщеплении 30 г сырого хлоркарбамата получают 7,0 г (44,08%) 2,3-диметил-2-винилэтилэтиленимина с т. кип. 57–59°/9 мм; n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 0,8984; MR_D найдено 39,78, вычислено 38,08. Найдено %: N 11,45. $C_9H_{13}N$. Вычислено %: N 11,55.

Оксалат плавится при 83°. Найдено %: N 6,50. $C_9H_{13}NO_4$. Вычислено %: N 6,62.

3-Метил-2-этил-2-винилэтилэтиленимин. Из 30 г 5-этилгептадиен-1,5-ина-3 в растворе 170 мл бензола и 39,5 г дихлоруретана получают соответствующий хлоркарбамат (61 г). При расщеплении 30 г сырого хлоркарбамата получают 8,2 г (48,2%) 3-метил-2-этил-2-винилэтилэтиленимина с т. кип. 70–72°/10 мм; n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 0,8977; MR_D найдено 44,29, вычислено 42,69. Найдено %: N 10,27. $C_9H_{13}N$. Вычислено %: N 10,35.

Оксалат плавится при 86°. Найдено %: N 6.10. $C_{11}H_{13}NO_4$. Вычислено %: N 6.21.

2-Метил-2-изопропенилэтинилэтиленимин. Из 20 г диизопропенилацетилена в растворе 110 мл бензола и 30,5 г дихлоруретана получают соответствующий хлоркарбамат (44 г). При расщеплении 30 г сырого хлоркарбамата получают 6,3 г (40,5%) 2-метил-2-изопропенилэтинилэтиленимина с т. кип. 65—67°/13 мм; n_D^{20} 1.4990; d_4^{20} 0,9014; M_{R_D} найдено 39.46, вычислено 38.08. Найдено %: N 11.40. $C_8H_{11}N$. Вычислено %: N 11.55.

Оксалат плавится при 83°. Найдено %: N 6.57. $C_{10}H_{13}NO_4$. Вычислено %: N 6.62.

Полимеризация. Полимеризацию винилацетиленовых этилениминов в массе или растворе бензола проводили в ампулах в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты. После введения компонентов ампулу перед запаиванием продували азотом и вакуумировали при охлаждении. Запаянные ампулы термостатировали при данной температуре в течение определенного времени. Образовавшиеся полимеры переосаждали из растворов бензола петролевым эфиром и сушили в вакууме (10—20 мм) до постоянного веса.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԷԹԻԼԵՆԻՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ԵՎ ԻՔՍԻԴԱԿԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱԽԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Խ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ, Լ. Լ. ՆԻՍԻՂՈՍՅԱՆ, Խ. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ Ե. Ո. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է դիքլորոլեթանի միացումը դիվինիլացետիլենային ածխաջրածիններին: Ցույց է տրված, որ բաղադրիչների էկզիմոլային հարաբերության դեպքում դիքլորոլեթանը միանում է դիենինի կրկնակի կապին. անձեռնամխելի թողնելով եռակի կապը:

Ուսումնասիրված է ստացված վինիլացետիլենային էթիլենիմինների ռադիկալային պոլիմերացումը և ենթադրված է, որ պոլիմերացման ռեակցիան ընթանում է ցիկլիկ շղթայական մեխանիզմով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. A. Foglia, D. Swern, J. Org. Chem., 31, 3625 (1966), 32, 75 (1967).
2. С. Г. Мацюк, И. М. Морляк, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 319 (1964).
3. С. Г. Мацюк, И. М. Морляк, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 68 (1965).
4. С. Г. Мацюк, И. М. Морляк, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 347-371 (1963), 17, 329 (1964).
5. „Синтезы органических препаратов“, Сб. 3, Изд. ИЛ, Москва, 1952, стр. 129.