

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXV СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ 2-ВИНИЛ-4'-АЛКОКСИДИФЕНИЛМЕТАНОВ

Г. М. ПОГОСЯН, Л. М. АКОПЯН, В. С. АСЛАМАЗЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 18 XII 1970

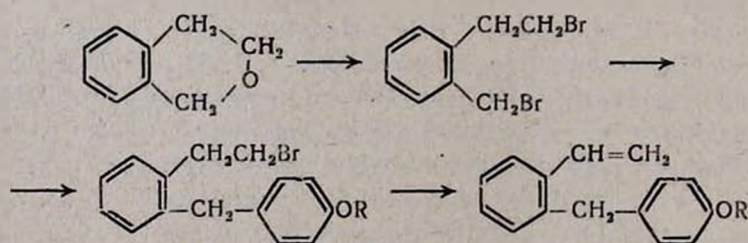
Синтезирован и охарактеризован ряд 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов. Изучена их радикальная полимеризация и показано, что с удлинением углеводородного остатка алкоксигруппы уменьшается скорость полимеризации мономеров. Определены характеристическая вязкость, температура размягчения и термическая устойчивость полученных полимеров.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Ранее нами были изучены синтез и полимеризация некоторых 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов. Было показано, что по реакционной способности наблюдается аномальный порядок—с удлинением углеводородного остатка алкоксигруппы мономеров повышается способность к полимеризации [1].

Представляло интерес осуществить перемещение алкоксибензильного остатка из *п*- в *о*-положение стирола и проследить его влияние на способность к полимеризации мономеров и свойства получаемых при этом полимеров.

В настоящей работе нами исследованы синтез и полимеризация некоторых 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов. Для синтеза последних был выбран следующий путь:



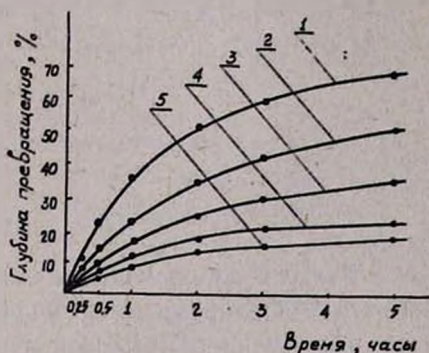
где $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}$.

Изохроман получали хлорметилированием β -фенилэтанола с последующей циклизацией образующегося при этом хрометил- β -фенилэтилового эфира [2]; с помощью 40%-ного раствора бромистого водорода

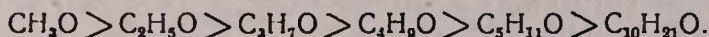
в уксусной кислоте изохроман превращали в 2-β-бромэтилбензилбромид [3]. Было найдено, что при взаимодействии последнего с алкоксибензолами в присутствии каталитических количеств треххлористого железа образуются соответствующие 2-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифенилметаны. Указанные промежуточные соединения синтеза нам не удалось выделить в чистом виде, так как при перегонке в вакууме имело место частичное выделение бромистого водорода. Дегидробромирование 2-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифенилметанов с помощью спиртового раствора едкого кали гладко приводит к образованию 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов, свойства которых приведены в таблице 1.

Полимеризацию синтезированных мономеров проводили в одинаковых условиях—в массе при 80° и в присутствии 0,5 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Результаты полимеризации 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов представлены в таблице, 2 и на рисунке 1.

Рис. 1. Зависимость глубины превращения 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов от продолжительности реакции в присутствии 0,5 мол. % ДАК (от мономера) при 80°. 1 — 2-Винил-4'-метоксидифенилметан; 2 — 2-винил-4'-этоксидифенилметан; 3 — 2-винил-4'-пропоксидифенилметан; 4 — 2-винил-4'-бугоксидифенилметан; 5 — 2-винил-4'-амилоксидифенилметан.



Полученные данные показывают, что по мере увеличения длины цепи алкоксильной группы, в противоположность 4-винил-4'-алкоксидифенилметанам, способность 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов к полимеризации понижается и по реакционной способности:



Следовательно, пространственные препятствия, создаваемые увеличением 4-алкоксибензильных группировок, в отличие от *n*-положения, не благоприятны для полимеризации. Нужно отметить также, что при выбранных стандартных условиях скорость полимеризации 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов значительно ниже, по сравнению с мономерами *n*-изомерного ряда. Это также, по-видимому, связано с экранирующим влиянием алкоксибензильного остатка 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов.

С целью определения теплостойкости образцы полимеров 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов были нагреты на воздухе при 300° в течение 1 часа. Оказалось, что потери веса при этом составляли от 34 до 39% (табл. 2). Для двух образцов полимеров 2-винил-4'-метокси- и 2-винил-

4'-амилоксидифенилметанов были сняты кривые изменения веса при 250° на воздухе в зависимости от времени (рис. 2).

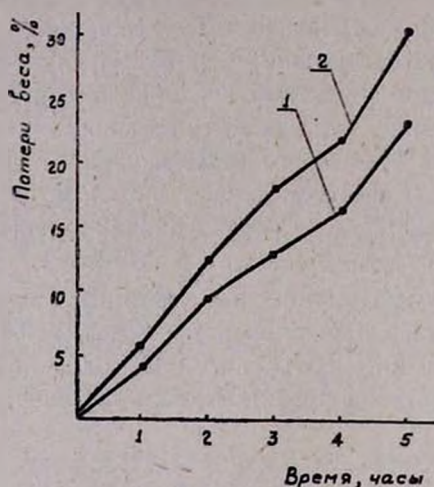


Рис. 2. Потеря веса 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов при 250°. 1 — 2-винил-4'-метоксидифенилметан; 2 — 2-винил-4'-амилоксидифенилметан.

Экспериментальная часть

2-Винил-4'-алкоксидифенилметаны. Смесь 27,8 г (0,1 моля) 2-β-бромэтилбензилбромида, 0,5 моля алкоксибензола и 0,06 г хлорного железа, растворенного в 0,6 мл сухого нитробензола, перемешивали на масляной бане при 150—160° в течение 3—4 часов; при этом наблюдалось бурное выделение бромистого водорода. Затем содержимое колбы охлаждали и экстрагировали петролейным эфиром. Экстракт промывали 12,5%-ной соляной кислотой, насыщенным раствором бикарбоната натрия и водой, сушили сульфатом магния. После удаления растворителя и перегонки остатка в вакууме получены соответствующие 2-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифенилметаны. Следует отметить, что последние не были идентифицированы в чистом виде, так как реакция сопровождается частичным выделением бромистого водорода.

К смеси раствора 0,1 моля 2-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифенилметана в 100 мл метанола и 0,05 г 4-трет-бутилпирокатехина в качестве ингибитора по каплям добавляли раствор 11,2 г (0,2 моля) едкого кали в 50 мл метанола. Смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 3 часов, удаляли метанол, выпавшую соль растворяли в небольшом количестве воды, продукт экстрагировали эфиром и сушили сульфатом магния.

После удаления эфира и перегонки остатка в вакууме получены соответствующие 2-винил-4'-алкоксидифенилметаны, выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

2-Винил-4'-алкоксидифенилметаны

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	67,9	152—154,3/5	C ₁₆ H ₁₆ O	1,5913	1,0663	71,09	70,06	85,59	85,67	7,51	7,23
C ₂ H ₅	71,8	167—168/2,5	C ₁₇ H ₁₈ O	1,5795	1,0608	75,68	74,79	85,57	85,64	7,85	7,74
C ₃ H ₇	68,7	149—150/1	C ₁₈ H ₂₀ O	1,5810	1,0432	80,60	79,30	85,44	85,67	7,86	7,98
изо-C ₃ H ₇	33,3	178—180/5	C ₁₈ H ₂₀ O	1,5911	1,0945	77,93	79,93	85,97	85,67	7,97	7,98
C ₄ H ₉	79,0	167—169/1,5	C ₁₉ H ₂₂ O	1,5593	1,0092	85,24	83,92	85,31	85,63	8,30	8,32
изо-C ₄ H ₉	80,0	147—149/1,5	C ₁₉ H ₂₂ O	1,5690	1,0271	84,99	83,92	85,38	85,63	8,41	8,32
C ₅ H ₁₁	61,7	166—168/1	C ₂₀ H ₂₄ O	1,5652	1,0171	89,82	88,53	85,31	85,66	8,91	8,62
изо-C ₅ H ₁₁	73,5	160—163/1	C ₂₀ H ₂₄ O	1,5624	1,0129	89,83	88,53	85,52	85,66	8,34	8,62
C ₁₀ H ₂₁	82,3	214—216/1	C ₂₅ H ₃₄ O	1,5405	0,9886	111,63	111,31	85,72	85,63	9,87	9,77

Полимеризация. Полимеризацию свежеперегнанных мономеров проводили аналогично полимеризации 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов [1]. Характеристические вязкости полученных полимеров определяли вискозиметром Оствальда при 20° для растворов полимеров в толуоле (табл. 2). Определение температуры размягчения проводили в капиллярах, а термической устойчивости некоторых образцов полимеров—на воздухе при выбранной температуре (табл. 2 и рис. 2).

Таблица 2

Полимеризация 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 80°, продолжительность полимеризации 15 часов

R	Выход полимера, %	$[\eta]$ полимера, дл/г	Т. разм. полимера, °С	Потеря веса при 300° в течение 1 часа, %
CH ₃	70,3	0,18	130—135	34,0
C ₂ H ₅	54,1	0,13	120—130	38,1
C ₃ H ₇	37,5	0,15	116—125	37,5
C ₄ H ₉	24,3	0,05	89—98	37,5
изо-C ₄ H ₉	40,2	0,15	125—135	—
C ₅ H ₁₁	20,6	0,05	75—87	39,0
изо-C ₅ H ₁₁	32,5	0,15	100—118	—
C ₁₀ H ₂₁	20,2	0,19	каучукоподобный	35,0

ՍՏԻՐՈՒԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

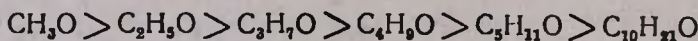
XXV. 2-վինիլ-4'-ալկոքսիդիֆենիլմեթիլմեթանների սինթեզ և վ. ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Դ. Մ. ՊՈԼՈՍՅԱՆ, Լ. Մ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Վ. Ս. ԱՍԼԱՄԱԶՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Պոլիմերանալու ընդունակության վրա ստիրոլի 2-դիրքում 4-ալկոքսի-
բենզիլի ռադիկալների ազդեցությունը հետազոտելու նպատակով սինթեզել ենք
2-վինիլ-4'-ալկոքսիդիֆենիլմեթաններ, ռսումնասիրել պոլիմերացման ռե-
ակցիայի որոշ օրինաչափություններ և ստացված պոլիմերների մի քանի
հատկությունները: 2-վինիլ-4'-ալկոքսիդիֆենիլմեթանների սինթեզը իրա-
կանացի է հեռավար հաջորդական փոխարկումներով: Իզոքսոման → 2-թ-բրոմ-
էթիլբենզիլ բրոմիդ → 2-(թ-բրոմէթիլ)-4'-ալկոքսիդիֆենիլմեթան → 2-վինիլ-
4'-ալկոքսիդիֆենիլմեթան:

Ստացված մոնոմերների պոլիմերացումն ուսումնասիրել ենք զանգվա-
ծում ազոպրոպիլարադաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ և ցույց տվել, որ 2-վինիլ-
4'-ալկոքսիդիֆենիլմեթանների ալկոքսի խմբի մեծանալուն զուգընթաց
փոքրանում է պոլիմերիչելու արագությունը: Ըստ ռեակցիոնականության
նվազման նրանք կազմում են հետևյալ շարքը՝



Որոշված են ստացված պոլիմերների բնութագրական մածուցիկություն-
ները, փափկելու ջերմաստիճանները և ջերմակայունությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, А. Т. Мкртчян, Л. М. Акопян, С. Г. Мацолян, Арм. хим. ж., 23, 1032 (1970).
2. A. Rieche, E. Schmitz, Ber., 89, 1259 (1956).
3. J. Cologe, P. Bolsde, Bull. soc. chim. France, 1956, 1337.