

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXIII. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-БРОМ-4-АЛКОКСИСТИРОЛОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

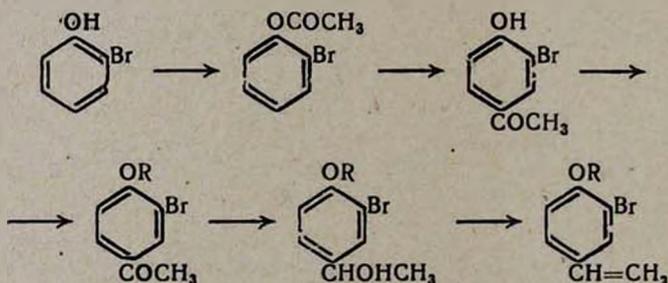
Поступило 24 IX 1970

Синтезирован и охарактеризован ряд 4-алкокси-3-бромстиролов и изучена их радикальная полимеризация в присутствии динитрила азисомаляной кислоты в массе при 100°. Определены характеристические вязкости и температура стеклования полученных полимеров.

Рис. 2, табл. библиографических ссылок 7.

Ранее нами были описаны синтез [1] и полимеризация [2] 2-алкокси-5-бромстиролов. Показано, что с усложнением цепи алкоксигруппы происходит уменьшение скорости полимеризации мономеров и понижение температуры стеклования образующихся полимеров. В продолжение этих работ представляли интерес синтез и полимеризация изомерных им алкоксибромстиролов.

В настоящей работе приведены результаты синтеза и радикальной полимеризации 3-бром-4-алкоксистирола. Синтез указанных мономеров осуществляли, исходя из 2-бромфенола, по схеме



Ацелированием 2-бромфенола [3] хлористым ацетилем получили соответствующий ацетат, который подвергли перегруппировке по Фрису [4] при 100° с помощью безводного хлористого алюминия; выход 3-бром-4-оксиацетофенона 85%. Алкилированием с помощью алкилгалогенидов 3-бром-4-оксиацетофенон превращен в соответствующие 3-бром-4-алкоксиацетофеноны (табл. 1), восстановлением которых по методу Меервейна-Пондорфа получены 3-бром-4-алкоксифенилметилкарбинолы. Последние нам не удалось выделить и охарактеризовать, так как при перегонке в вакууме они с большой легкостью подвергаются дегидратации и по-

лимеризации. Синтез 3-бром-4-алкоксистировлов осуществлен нагреванием в вакууме неочищенных карбинолов со свежеплавленным бисульфатом калия в присутствии ингибиторов—*n*-трет-бутилширокатехина и порошкообразной меди—с одновременной отгонкой образующихся мономеров (табл. 2).

Полимеризацию мономеров проводили в массе при 100° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). В таблице 3 приведены результаты блочной полимеризации 3-бром-4-алкоксистировлов и некоторые свойства полученных полимеров. Все полимеры представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и не растворимые в низших спиртах и петролейном эфире.

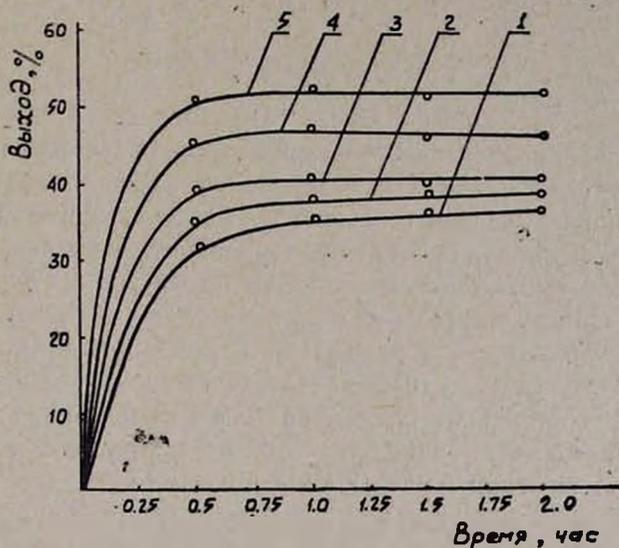
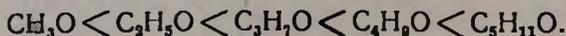


Рис. 1. Зависимость глубины превращения от продолжительности блочной полимеризации 3-бром-4-алкоксистировлов в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 100°: 1—3-бром-4-метоксистирил; 2—3-бром-4-этоксистирил; 3—3-бром-4-пропоксистирил; 4—3-бром-4-бутоксистирил; 5—3-бром-4-амилоксистирил.

Для оценки способности 3-бром-4-алкоксистировлов к полимеризации исследована зависимость выхода полимера от продолжительности процесса при 100° в присутствии 0,5 мол. % ДАК. На рисунке 1 представлены кинетические кривые мономеров, содержащих при алкоксильной группе нормальный углеводородный остаток. Как видно из этого рисунка, глубина превращения всех мономеров вначале возрастает и примерно через 0,5 часа становится практически постоянной. Максимальная глубина полимеризации в массе 3-бром-4-алкоксистировлов, в зависимости от величины алкоксигруппы, составляет 35—52%; при этом продукты их полимеризации затвердевают в блок. Очевидно, при принятых условиях в первые полчаса концентрация свободных радикалов в

системе падает до нуля и рост цепи в твердой фазе прекращается. При сопоставлении кинетических кривых видно, что по скорости полимеризации синтезированные мономеры заметно отличаются между собой и, в зависимости от величины алкоксильной группы, образуют следующий ряд:



Для сопоставления термомеханических свойств были приготовлены очищенные образцы полимеров, полученных в одинаковых условиях. Как видно из рисунка 2 и таблицы 3, с увеличением углеводородного остатка алкоксигруппы температуры стеклования полимеров, как и в случае 2-алкокси-5-бромстиролов, понижаются.

Экспериментальная часть

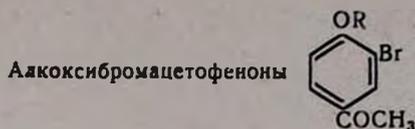
3-Бром-4-оксиацетофенон. Смесь 151 г безводного хлористого алюминия и 165 г 2-бромфенилового эфира уксусной кислоты нагревали при 100° в течение 6 часов. Теплую реакцию массу обрабатывали смесью соляной кислоты и льда, экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки промыли водой и высушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток перекристаллизовали из бензола. Получено 140 г (85%) 3-бром-4-оксиацетофенона с т. пл. 112° [5].

3-Бром-4-алкоксиацетофеноны. Смесь 87,45 г (0,36 моля) 3-бром-4-оксиацетофенона, 21,3 г (0,38 моля) едкого кали и 50 мл спирта при перемешивании нагревали на водяной бане до образования гомогенной массы. Затем по каплям прибавляли 0,38 моля алкилгалогенида и реакцию смесь кипятили 6 час. Большую часть спирта отгоняли, остаток обрабатывали водой и тщательно экстрагировали эфиром. Эфирный раствор после промывания 10%-ным водным раствором едкого натра высушивали сульфатом магния. Продукты реакции после полной отгонки эфира перекристаллизовывали из метанола. Выходы, некоторые физико-химические константы и данные анализов полученных 3-бром-4-алкоксиацетофенонов приведены в таблице 1.

3-Бром-4-алкоксистирола. Смесь 0,1 моля 3-бром-4-алкоксиацетофенона и 98 мл мольного раствора изопропилата алюминия в изопропиловом спирте нагревали на водяной бане так, чтобы образовавшийся ацетон и изопропиловый спирт медленно отгонялись из реакционной среды. Время от времени проверяли присутствие ацетона в отгоне раствором 2,4-динитрофенилгидразина. По окончании реакции изопропиловый спирт отгоняли в небольшом вакууме, остаток охлаждали, обрабатывали разбавленной соляной кислотой (5%), экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки промывали водой и сушили сульфатом магния. После отгонки эфира остаток без очистки подвергали дегидратации.

В прибор для перегонки в вакууме, содержащий 15—20% веса карбинола плавленного кислого сернокислого калия, 0,05 г *n*-трет-бутилпирокатехина и 0,1 г медного порошка при 230—240° и в вакууме 25—30 мм

Таблица 1



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %					
				найдено			вычислено		
				C	H	Br	C	H	Br
CH ₃	94,1	83—84	C ₈ H ₉ O ₂ Br	46,64	4,46	34,5	47,05	4,23	34,84
C ₂ H ₅	70,5	70—71	C ₁₀ H ₁₁ O ₂ Br	49,27	4,56	32,35	49,40	4,56	32,87
C ₃ H ₇	72,4	43	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ Br	52,9	5,12	30,6	51,38	5,10	31,02
C ₄ H ₉	68,5	39—40	C ₁₂ H ₁₅ O ₂ Br	53,17	5,44	29,6	53,15	5,58	29,47
C ₅ H ₁₁	91,2	36—37	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ Br	54,52	6,00	28,0	54,73	6,01	28,05

в токе сухого азота приливали по каплям 0,07 моля сырого 3-бром-4-фенилметилкарбинола. Отгон экстрагировали эфиром, промывали 5%-ным раствором едкого натра, затем водой и сушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме в присутствии ингибитора 4-трет-бутилширокатехина. Выходы, физико-химические константы и данные анализов синтезированных 3-бром-4-алкоксистириолов приведены в таблице 2.

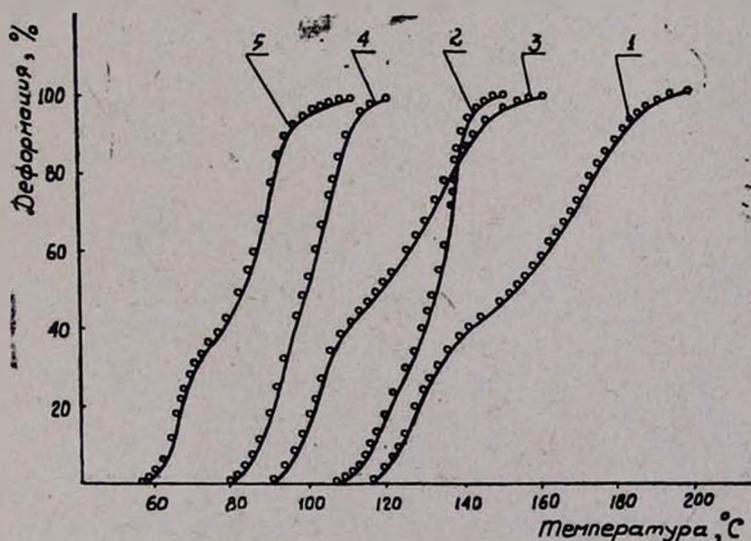
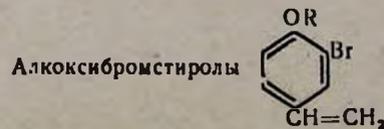


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров 3-бром-4-алкоксистириолов: 1 — 3-бром-4-метоксистириол; 2 — 3-бром-4-этоксистириол; 3 — 3-бром-4-пропоксистириол; 4 — 3-бром-4-бутоксистириол; 5 — 3-бром-4-амилоксистириол.

Полимеризация. Полимеризацию мономеров проводили в массе ампульным методом, как описано раньше [6]. Образовавшиеся полимеры

Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула	MR _D		А н а л и з, %					
						найде- но	вычис- лено	найде- но			вычис- лено		
								C	H	Br	C	H	Br
CH ₃	30,4	117—119,3,5	1,5795	1,4120	C ₉ H ₉ OBr	49,19	49,10	50,66	4,17	37,85	50,72	4,27	37,53
C ₂ H ₅	51,0	116—118/3	1,5853	1,3574	C ₁₀ H ₁₁ OBr	56,09	53,73	52,69	4,73	35,00	52,88	4,88	35,18
C ₃ H ₇	50,3	135—136/3	1,5680	1,3137	C ₁₁ H ₁₃ OBr	60,04	58,34	54,76	5,58	33,01	54,78	5,43	33,14
C ₄ H ₉	59,1	147—148/2	1,5533	1,2650	C ₁₂ H ₁₅ OBr	64,30	62,96	56,03	5,97	31,19	56,48	5,92	31,31
C ₅ H ₁₁	54,6	162—163/2,5	1,5493	1,2435	C ₁₃ H ₁₇ OBr	68,90	67,58	58,28	6,49	29,98	58,00	6,36	29,68

очисляли двукратным осаждением из бензольных растворов метиловым спиртом. Осевшие полимеры отфильтровывали и после повторного осаждения сушили при 54° в вакууме (10—20 мм) до постоянного веса.

Температуру стеклования (T_c) полимеров определяли на приборе, сконструированном Цетлиным и сотрудниками [7], экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс (табл. 3 и рис. 2). При определении T_c прилагаемая нагрузка была равна 0,34 кг/см². Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для растворов полимеров в толуоле.

Таблица 3

Полимеризация 3-бром-4-алкоксистирола в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 100° в течение 2 часов

Мономер	Выход полимера, %	Характеристическая вязкость полимера [η], дл/г	Температура стеклования полимера, °С
3-Бром-4-метоксистирил	36,7	0,06	121
3-Бром-4-этоксистирил	38,5	0,53	113
3-Бром-4-пропоксистирил	41,3	0,17	94
3-Бром-4-бутоксистирил	46,3	0,07	82
3-Бром-4-амилоксистирил	51,7	0,03	61

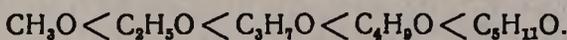
ՍՏԻՐՈԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXIII. 3-ԲՐՈՄ-4-ԱԿՕՔՍԻՍՏԻՐՈԼՆԵՐԻ ՍԵՔԵՆԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Լ. Մ. ՉԱԿՈՔՅԱՆ, Վ. Ա. ԱՍԼԱՄԱԶՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ու մ

Նպատակ ունենալով ուսումնասիրել պոլիմերացման որոշ օրինաչափություններ, սինթեզված և բնութագրված են 4-մեթօքսի-, 4-էթօքսի-, 4-պրոպօքսի-, 4-բուտօքսի- և 4-ամիլօքսի-3-բրոմատիրոլները՝ Նշված մոնոմերների սինթեզը իրականացվել է ելնելով 2-բրոմֆենոլից՝ 2-բրոմֆենոլ → 2-բրոմֆենիլացետատ → 3-բրոմ-4-օքսիացետոֆենոն → 3-բրոմ-4-ալկօքսիացետոֆենոն → 3-բրոմ-4-ալկօքսիֆենիլմեթիլկարբինոլ → 3-բրոմ-4-ալկօքսիատիրոլ: Ուսումնասիրված է սինթեզված մոնոմերների ռազդիկալային պոլիմերացումը ազդիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկալությամբ, զանգվածում, 100°-ում և ցուլց է տրված, որ ըստ պոլիմերացման արագության, նախած ալկօքսի խմբի մեծությանը, նրանք կազմում են հետևյալ շարքը.



Որոշված են ստացված պոլիմերների բնութագրական մածուցիկությունները և ապակեցման ջերմաստիճանները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 3, 1605 (1967).
2. Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, Э. В. Ванян, С. Г. Мацоян, Высокомол. соед., 12Б, 142 (1970).
3. W. J. Wohlleben, Ber., 42, 4374 (1909).
4. S. H. Dandegaonker, G. R. Revankar, Monatsh., 96 (2), 450 (1965).
5. R. P. Edkins, W. H. Linnel, Quart. J. Pharm. Pharmacol., 9, 75 (1936).
6. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, Р. А. Степанян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 22, 915 (1969).
7. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).