

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛ-
БРОМИДА И ПРОПАРГИЛАЦЕТАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
МОЛИБДЕНИЛАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА.

Н. А. ДУРГАРЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

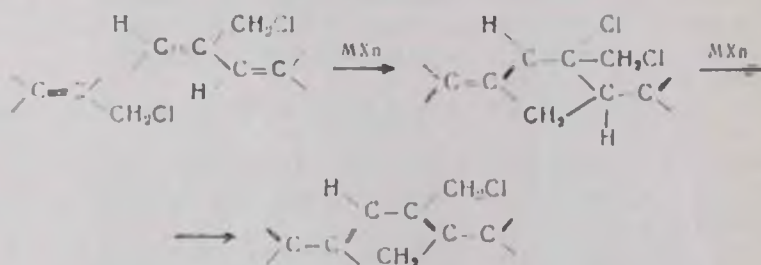
Поступило 3 IX 1995

При исследовании полимеризации пропаргильного спирта в присутствии ацетилацетонатов различных металлов наибольшая активность была обнаружена в случае ацетилацетоната молибдена (ААМ) [1].

В настоящей работе исследованы полимеризация и сополимеризация пропаргилбромид (ПБ) и пропаргилацетата (ПА) над этим катализатором. Полимеризации ПБ посвящен ряд работ [2—14]. Установлено, что в присутствии хлоридов переходных металлов и EtAlCl_2 образуются полимеры с пропаргилбромидными единицами [3]. В отличие от этого в результате полимеризации ПБ над PdCl_2 [2—4], MoCl_5 [5, 6] и $\text{W}(\text{CO})_6$ [7] были выделены только нерастворимые полимеры с более низким содержанием брома, чем в предыдущем случае. По данным работ [8—10], в присутствии $\text{NiHal}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ и $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, соответственно, ПБ полимеризуется с низким процентом превращения, образуя полимеры с низкими молекулярными массами.

Исследована также полимеризация ПБ в плазме [11], его термическая полимеризация [12] и полимеризация под действием УФ излучения [13].

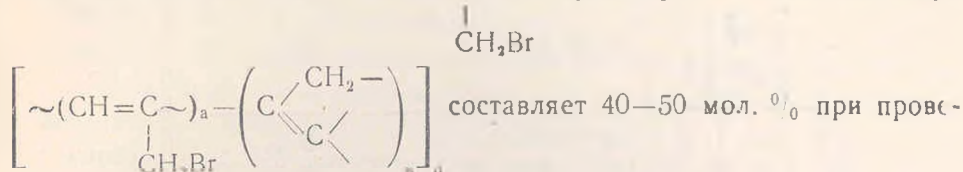
Канзлер и Персес [14] на основании данных ПМР и ЯМР C^{13} пришли к выводу о том, что полимеризация пропаргилхлорида сопровождается циклизацией по схеме:



При изучении полимеризации ПБ под действием ААМ впервые нами было замечено экзотермическое выделение бромистого водорода.

начинающееся при проведении реакции при 55° через 3—6 ч, а при комнатной температуре—через 126 ч, от начала проведения реакции. При остановке реакции до начала экзотермического процесса были получены почти исключительно растворимые полимеры (табл. 1).

По расчетам на основании данных элементного анализа, где содержание углерода больше, а брома меньше, чем в полипропаргилбромиде, количество единиц $\sim\text{CH}=\text{C}\sim$ в нерастворимой части полимера



составляет 40—50 мол. % при проведении реакции в массе.

При проведении реакции в хлороформе определено и количество выделившегося бромистого водорода. Согласно элементному анализу, пропаргилбромидные единицы в полимере составляют 28 мол. %, согласно количеству выделившегося бромистого водорода—26 мол. %.

Таким образом, нами впервые экспериментально установлено, что при полимеризации ПБ происходит выделение HBr и что эта реакция сильно экзотермична.

Как показывают термогравиметрические исследования полимера, при 250—350° протекает экзотермический процесс с уменьшением веса. Наличие в ИК спектре полимера интенсивных поглощений при 1360—1370 см⁻¹ свидетельствует в пользу образования циклопентадиеновых колец. Рассмотрение возможных структур пропаргилбромидных единиц показывает, что цис-трансoidные и транс-цисoidные структуры мало отличаются друг от друга по стабильности, они при полном сопряжении идентичны. От них отличаются транс-трансoidные и цис-цисoidные структуры. Цепь, состоящая только из цис-цисoidных структур, очень нестабильна, но они могут чередоваться с транс-цисoidными и цис-трансoidными или транс-трансoidными структурами. Вследствие взаимного отталкивания бромметильных групп в транс-трансoidных, бромметильных групп и водородов в цис-трансoidных и транс-цисoidных структурах, в основной макроцепи возникают напряжения, являющиеся, по-видимому, причиной экзотермичности отщепления HBr с образованием пентадиенового цикла. В результате образования цикла энергия системы уменьшается. Сильное отталкивание цис-трансoidных и транс-цисoidных структур при компланарности двойных связей (83,6—125,4 кДж/моль) показана для 2,2'-дибром-4,4'-дикарбоксибифенила [15]. Исследована также сополимеризация эквимольной смеси ПБ с ПА. Как показывают экспериментальные данные, в этом случае также имеет место отщепление бромистого водорода. Исходя из соотношения нерастворимого и растворимого полимеров (7,5:1) и из приведенных в экспериментальной части данных анализа и количества выделившегося HBr, можно заключить, что в сополимере ПА составляет 32 мол. %. По количеству брома в сополимере и количественному определению

Таблица

Полимеризация ПБ в присутствии ацетилацетоната молибдена в массе при 55°

Количество ПБ, г, моль	Время нагрева экзотер- мического выделе- ния, ч	Продол- житель- ность реак- ции, ч	Выход, г (%)		Анализ, %						Средняя мол. масса ПБ еди- ниц в по- лимере	Электро- провод- ность, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
			растворимый	нераство- римый	растворимая часть			нерастворимая часть				
					С	Н	Br	С	Н	Br		
2,4 (0,02)	18	18	0,34 (14)	0,58 (41,1)	27,2	4,7		46,8	4,2	36,8	40	0,8 · 10 ⁻⁶
2,4 (0,02) ^{а)}	186	200	0,10 (4,2)	0,60 (41,3)	30,3	5,0		48,3			44	2,6 · 10 ⁻⁶
2,4 (0,02)	6,3	19	0,65 (28,5)	0,50 (21,8)	26,2	5,6	68,0	42,6	3,4	52,9	55	
4,8 (0,04) ^{б)}	6,0	19	1,28 (29,0)	1,0 (29,0)	25,5	5,6	66,8	42,7	3,4	52,9	55	0,1 · 10 ⁻⁶
1,19 (0,01)	5,4	18	0,20 (17,0)	0,3 (35,0)	29,6	3,0	58,4	41,6	4,1	38,4	37	
2,73 (0,025)	—	5,3	0,63 (23,2)	0,183								
2,3 (0,02) ^{в)}	—	34,3	—	—								
1,6 (0,01) ^{г)}	—	39,5	—	0,1								
1,45 (0,012) ^{д)}	—	33,5	0	0								
1,72 (0,015)	7,5	18	0,05	0,35			53,9	53,6	5,0	31,06	28	
1,2 (0,01) ^{е)}	—	18	0,6	—	61,52	5,8		56,5	5,6	31,8		
1,2 (0,01) ^{ж)}	—	18	0,8 (50)	0	61,52	6,08*						

а) температура реакции 25°; б) температура реакции 65°; в) растворитель — бензол, 10 мл; г) растворитель — CHCl_3 , 5 мл; д) растворитель — ДМФА, 2 мл; е) растворитель — CHCl_3 , 2 мл; ж) инициатор — пропаргилацетат.

* $[\eta] = 0,4$, растворитель — ДМФА, 25°.

НВг рассчитано, что в сополимере содержится 33 мол. % единиц $(-\text{CH}=\underset{\text{CH}_2\text{Br}}{\text{C}}-)$ и 67 мол. % единиц $(-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{CH}_2- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{smallmatrix}-)$. Следовательно,

молярная доля ПА равна 0,32, $(-\text{CH}=\text{CH}_2\text{Br}-0,22$ и $(-\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix}-0,46$. По этим данным определено среднее содержание углерода в сополимере 58%, экспериментально среднее значение С равно 58,8%.

Принимая, что в данном случае $r_1=1/r_2$, рассчитано приблизительное значение константы сополимеризации $r_1=2,5$ (мономер M_1 ПБ), следовательно, ПБ активнее ПА. Методом ГЖХ определены отношения концентраций мономеров в течение реакции, откуда видно, что ПБ расходуется быстрее, т. е. активнее ПА (табл. 2).

Таблица 2
Зависимость соотношений площадей
хроматографических пиков ПБ и ПА
(S_1/S_2) от времени в процессе
сополимеризации. 15% Агезон
на хроматоге NAW, газ-носитель
He, $T_{\text{кол}}=80^\circ$, $T_{\text{исп}}=T_{\text{дет}}=120^\circ$

Продолжи- тельность реакции, ч	S_1/S_2
0	3,1; 3,2
120	2,6
180	2,6; 2,7
250	2,4
360	2,1; 2,4
450	2,1
540	1,7
7,0	1,4
800	1,3

Установлено, что ПА полимеризуется под действием ААМ без отщепления ацетатных групп (табл. 1). Как показывают термогравиметрические данные, при 200—400° происходит экзотермический процесс с уменьшением веса, вероятно, с отщеплением уксусной кислоты.

Экспериментальная часть

ПБ [16], ПА [17] и ААМ [18] получали по известным методикам. Растворители использовали после соответственной очистки и перегонки.

Полимеризация ПБ. Смесь мономера, 4,3 мол. % катализатора и определенного количества растворителя (или без него) нагревали в ат-

мешере аргона, при температуре 55° в колбе, присоединенной через холодильник и трубку с силикагелем к сосуду Тищенко с 0,5 н раствором KOH. После завершения реакции продукт растворяли в ДМФА. Растворимую часть полимера отделяли от нерастворимой фильтрованием. Осаждение в фильтрате проводили эфиром. Нерастворимый полимер промывали эфиром. Полимеры сушили при 94° 2 Торр до постоянного веса. После завершения реакции раствор KOH оттитровывали раствором 0,5 н азотной кислоты.

Полимеризацию ПА проводили при 94° аналогично полимеризации ПБ.

Сополимеризация ПБ и ПА. Сополимеризацию 1,45 г (0,012 моля) ПБ и 1,8 г (0,012 моля) ПА в присутствии 0,359 г (0,0011 моля) ААМ при 55°, продолжительности реакции 33,5 ч, проводили аналогично полимеризации ПБ. В течение реакции выделилось $4,5 \cdot 10^{-3}$ моля HBr. В результате реакции получено 0,75 г нерастворимого и 0,1 г растворимого полимеров, имеющих следующие составы, соответственно (%): С 61,4; Н 5,5; Вг 18,7; от 3,74 мг полимера остается 0,22 мг MoO₃, %: С 40,4; Н 4,2; Вг 44,9; от 4,96 мг полимера остается 0,43 мг MoO₃.

ИК спектры снимали на спектрофотометре „Specord 75 IR“. Использовали ГЖХ хроматограф «ТХМ—80».

ЛИТЕРАТУРА

1. Дургарян Н. А., Варян Е. В., Тулукин Р. К., Иноземцев М. Г., Мацков С. Г. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 9, с. 587.
2. Аконян Л. А., Григорян С. Г., Жамкоян Г. А., Мацков С. Г. — ВМС, 1975, т. А 17, № 11, с. 2517.
3. Lee Won Chul, Solen Jin Eon, Gal Yeong, Sgon Choi, Sam Kwon — Polimo, 1988, v. 12, № 8, p. 720; С. А., 1989, 110, 213473k.
4. Diets W., Cukor P., Rukner M., Jopson H. — Ind. Eng. Chem. Prog. Res. Rev., 1981, v. 20, p. 696.
5. Voronkov M., Pukhnarevich V. B., Sushchinskaya S. P., Annenkova V. Z., Annenkova V. M., Andreev N. J. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1980, v. 18, p. 53.
6. Klagashkina S. Zh., Pomogailo A. D., Kuzaev A. I., Lagodzinskaya G. V., Dyachkovskii M. — J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1980, v. 68, p. 13.
7. Gibson H. W., Poehan J. M. — Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 1985, v. 1, 2nd ed., Wiley, New York, p. 87.
8. Daniels W. E. — J. Org. Chem., 1963, v. 29, p. 2936.
9. Furlani A., Russo M., Carusi P., Moreira S., Leonti E., Valenti G. — Gazz. Chim. Ital., 1981, v. 112, p. 671.
10. Пат. 3405110 (1968), США/Hecht O. F., Castaldi A. P. — С. А., 1969, 4806.
11. Пат. 5121011 (1985). Яном. Takahashi Akio, Matsumura Teruhiro, Tsukumoto Jan — С. А., 1987, 206237.
12. Пат. 59217706 (1984), Яном. Agency of Industrial Sciences and Technology — С. А., 1985, 204846.
13. Закиров К. К., Телеев А. Д., Дегелев А. Т. — ВМС, 1989, т. В31, № 5, с. 384.
14. Kunzler J., Percec V. — J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed., 1990, v. 28, № 5, p. 1043.

15. Усткеймер—Пространственные эффекты в орг. химии/под ред. Ньюмена М. С. Л.-М., 1960, с. 548.
16. Schulte K. E., Eves M. — Archd. Pharm., 1957, v. 290/62, p. 124.
17. Ахрем А. А.—Изв. АН СССР, ОХН, 1960, № 4, с. 693.
18. Bellstein, Bd. 1, S. 783.

Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 179—180 (1996 г.)

УДК 547.466:675.024.462

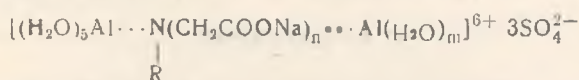
КОМПЛЕКСЫ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ С НАТРИЕВЫМИ СОЛЯМИ ИМИНОДИ- И НИТРИЛОТРИУКСУСНЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ ДУБЛЕНИЯ НАТУРАЛЬНЫХ КОЖ

С. М. МАРКАРЯН

Армянская сельскохозяйственная академия МСХ Республики Армения, Ереван

Поступило 12 III 1996

Получены комплексы сульфата алюминия с натриевыми солями имиди- и нитрилотриуксусных кислот общей формулы:



где $\text{R}=\text{O}$, $n=3$, $m=3$ (I) $\text{R}=\text{H}$, $n=2$, $m=4$ (II)

Новые комплексы I, II охарактеризованы с помощью ИК, ПМР спектроскопии.

В ИК спектрах исследуемых комплексов обнаруживаются деформационные колебания >NH ; >N^+ группы при 1500, 1505 см^{-1} , вызывающие на координацию между ионом алюминия и атомом азота. Обнаруживаются валентные колебания в области 2700—3600 см^{-1} , характерные для сильно ассоциированных $\text{H}-\text{N} <$ и $\text{N} <$ групп, что подтверждает образование хелатных комплексов алюминия.

Согласно данным ПМР спектров, в комплексах I и II имеют место сдвиги метиленовых групп в сторону слабого поля (для комплекса I—от 3,0—3,6 м. д., для комплекса II—от 3,1—3,5 м. д.). Известно, что хим. сдвиг $\alpha\text{-CH}_2$ —группы в сторону слабого поля для $\text{>N}^+-\text{CH}_2$ —составляет 3,33 [1] или 3,32 м. д. [2]. Эти данные также подтверждают наличие координационной связи между ионом алюминия и атомом азота.

Данные элементного анализа также подтверждают приведенные формулы выделенных комплексных солей (I, II).