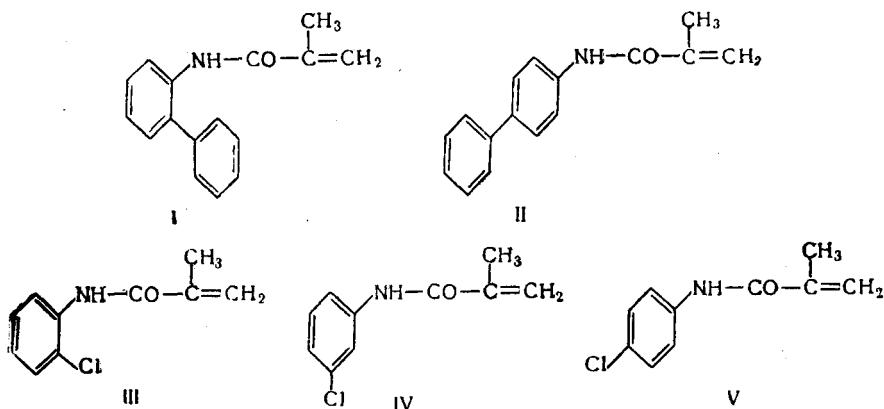


ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *o*-, *m*- И *n*-ЗАМЕШЕННЫХ Н-ФЕНИЛМЕТАКРИЛАТОВ. IV.

Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, В. Н. Никитин

В наших работах [1–3] было показано, что скорость полимеризации некоторых замещенных N-фенилметакриламидов связана с наличием или отсутствием в них межмолекулярной водородной связи. Так, было констатировано, что орто-замещенные этих соединений полимеризуются значительно быстрее, чем их мета- и пара-изомеры. Анализом инфракрасных спектров поглощения было установлено, что в орто-изомерах межмолекулярная водородная связь отсутствует. В мета- и пара-изомерах обнаружено существование водородной связи между молекулами.

В настоящем исследовании была изучена новая группа веществ этого же ряда: *o*- и *n*-бифенилметакриламиды (*o*-, *n*-БФМА; I и II) и *o*-, *m*- и *n*-хлорфенилметакриламиды (*o*-, *m*- и *n*-ХФМА; III, IV и V).



Как и в предыдущих наших работах, были изучены скорости полимеризации этих мономеров в массе. В табл. 1 и на рис. 1 приведены полученные результаты; было найдено, что *ортого*-изомеры полимеризуются быстрее, чем *пара*- и *мета*-изомеры.

В табл. 2 и на рис. 2 приведены результаты ИК-спектрометрии этих соединений в кристаллическом, расплавленном и растворенном состояниях (методику см. [1]). Эти данные позволяют считать, что в кристаллическом состоянии молекулы всех изомеров ассоциированы силами межмолекулярной водородной связи, поскольку при растворении этих веществ в CCl_4 появляются острые полосы $\sim 2,92 \mu$, характеризующие колебания свободных NH-групп.

В отличие от исследованных ранее [1, 2] орто-изомеров, в которых межмолекулярная водородная связь отсутствовала и в кристаллическом и в расплавленном состояниях, в *o*-БФМА и *o*-ХФМА эта связь нарушается только в расплаве, что характеризуется интенсивной полосой $\sim 2,93 \mu$ (табл. 2 и рис. 2, кривая 4). Появление этой интенсивной полосы показы-

вает, что в расплаве молекулы *o*-БФМА и *o*-ХФМА, в основном, не включены в водородную связь, что и объясняет большую скорость полимеризации этих изомеров. Другие изомеры этих соединений (*n*-БФМА, *m*-*n*-ХФМА)

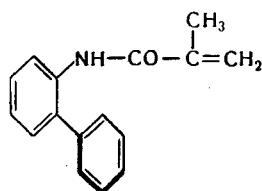
Таблица 1
Полимеризация БФМА

Продолжительность, мин.	Конверсия, %	
	<i>o</i> -БФМА	<i>n</i> -БФМА
10	54,95	—
30	61,70	6,2
150	65,98	20,08

водородных связей в кристаллах этого соединения. Это, по-видимому, следует объяснить тем, что, как известно, в *ортоположении* к NH-группе, будет экранировать эту группу и препятствовать образованию водородной связи между молекулами этого мономера. Однако ИК-спектрами обнаружено наличие межмолекулярных

в расплаве или не имеют неассоциированных молекул (*n*-БФМА), или содержат их в малом количестве (табл. 2 и рис. 2).

Можно было предполагать, что в *o*-БФМА фенильный остаток, находящийся в *ортоположении* к NH-группе, будет экранировать эту группу и препятствовать образованию водородной связи между молекулами этого мономера. Однако ИК-спектрами обнаружено наличие межмолекулярных



В ХФМА заместитель (атом хлора) по своему объему мал и равен метильной группе в

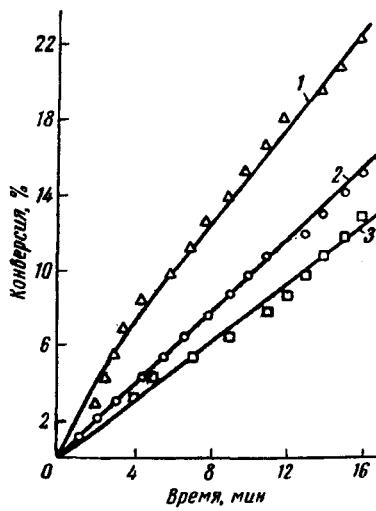


Рис. 1

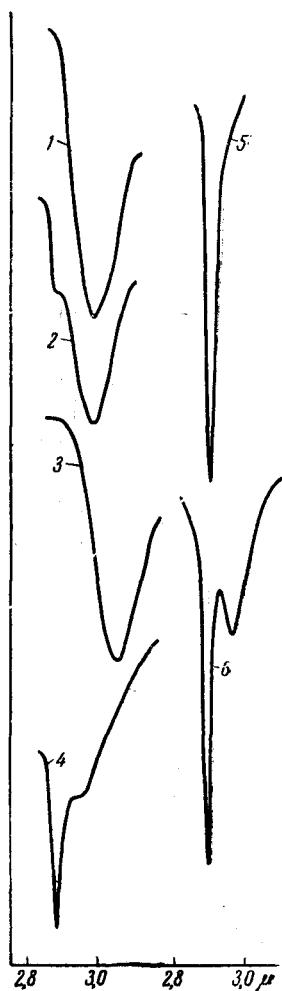


Рис. 2

Рис. 1. Скорость полимеризации *o*-(1), *m*-(2) и *n*-ХФМА (3) в массе при 115°.
Рис. 2. ИК-спектры мономеров 1 и 2 — *n*-ХФМА при 20 и 120°, соответственно; 3 и 4 — *o*-ХФМА при 20 и 80°, 5 и 6 — *o*-ХФМА и *n*-ХФМА в CCl_4 .

Таблица 2

Характеристика мономеров

Мономеры	Темпера- тура опыта, °C	Кристаллическое состояние, расплав		Раствор в CCl_4		T. пл., °C	
		$d = 0,02 \text{ мм}; c = 1 \text{ моль/л}$		$d = 5,5 \text{ мм}; c = 0,025 \text{ моль/л}$			
		NH (связан- ный)	NH (свобод- ный)	NH (связан- ный)	NH (свобод- ный)		
		λ в μ	λ в μ	λ в μ	λ в μ		
<i>n</i> -БФМА	20	3,02	—	2,99	2,92	161,5—162	
	170	3,02	—	—	—	—	
<i>o</i> -БФМА	20	3,09	—	—	2,93	61—61,5	
	80	3,02	2,93	—	—	—	
<i>n</i> -ХФМА	20	3,02	—	2,99	2,91	112—112,5	
	120	3,02	2,93 ¹	—	—	—	
<i>m</i> -ХФМА	20	3,02	—	2,99	2,92	105—105,5	
	120	3,02	2,93 ¹	—	—	—	
<i>o</i> -ХФМА	20	3,09	—	—	2,93	57,5—58	
	80	3,02	2,93	—	—	—	

¹ Слабая полоса, не целиком разрешенная спектрометром.

толилметакриламидах (ТМА) (ср. [3]). Благодаря этому, находясь близко к NH-группе в *o*-ХФМА, он, так же как метильный радикал в *o*-ТМА, не способен экранировать атом водорода, и вследствие этого молекулы *o*-ХФМА в кристаллическом состоянии ассоциированы.

Экспериментальная часть

Получение *n*-БФМА¹. В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещали 16,9 г (0,1 моля) *n*-аминобифенила (*n*-АБ), 13,9 г (0,1 моля) триэтиламина (т. кип. 88—89°) и 75 мл ацетона. К полученному раствору в течение часа по каплям прибавляли 9,5 мл (0,1 моля) хлорангидрида метакриловой кислоты (ХМК). Содержимое колбы в течение реакции охлаждали до 12°; по окончании приливания перемешивание продолжали еще в течение полчаса при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали, отжимали на воронке Бюхнера и затем взмучивали в подкисленной солянокислой воде для удаления солянокислого триэтиламина. Нерастворившийся осадок снова отфильтровывали и промывали на фильтре водой до нейтральной реакции. Из ацетонового фильtrата от первого осадка при прибавлении разбавленной солянокислой кислоты выделено еще некоторое количество *n*-БФМА. Суммарный выход достигает 97,8% от теоретического; т. пл. 159—161°. После двукратной перекристаллизации из ацетона *n*-БФМА имел т. пл. 161,5—162,0° (испр.).

Вместо свободного основания мы употребляли также солянокислую соль *n*-АБ. В этом случае необходимо брать соответственно больше триэтиламина и прибавлять его к ацетоновому раствору *n*-АБ медленно, при охлаждении. Общий выход *n*-БФМА при этом не снижается.

n-БФМА кристаллизуется из ацетона или спирта в виде мелких бесцветных кристаллов. Плохо растворим в бензоле, эфире и CCl_4 .

Найдено %: C 81,41; H 6,22; N 5,99
 $C_{16}H_{15}ON$. Вычислено %: C 81,01; H 6,33; N 5,91

¹ При участии Добрецова.

Получение *o*-БФМА получали аналогичным путем, при взаимодействии *o*-аминобифенила с ХМК. Благодаря хорошей растворимости этого мономера в обычных растворителях, реакцию проводили в ацетоне, бензоле или эфире. После отфильтровывания осадка соляно-кислого триэтиламина из фильтрата, после испарения растворителя, выделяли неочищенный *o*-БФМА (выход 89% от теоретического). После перекристаллизации из спирта он имел т. пл. 61—61,5° [7].

Исходный *n*-БА (т. пл. 54°) получали восстановлением оловом с соляной кислотой *n*-нитробифенила, синтезированного нитрованием бифенила [8].

ХМК, полученный взаимодействием метакриловой кислоты с хлористым тионилом, перегонялся при 97—98° [9].

o-, *m*- и *n*-ХФМА синтезированы нами ранее [10, 11] и имели т. пл. 58°; 105—105,5° и 112—112,5°, соответственно.

Полимеризация *o*-, *m*- и *n*-ХФМА полимеризовали при 115°, в присутствии 0,1 мол. % перекиси третичного бутила по описанной методике [2, 3].

Полимеры *m*- и *n*-ХФМА осаждали из ацетонового раствора эфиром; полимер *o*-ХФМА — из бензольного раствора метанолом.

o- и *n*-БФМА полимеризовали при 170° в присутствии 0,1 мол. % 4,4'-бифенил-бис(фенилтриазена) [$C_6H_5NHN = NC_6H_4C_6H_4N = NNHC_6H_5$; т. пл. 180° разл.]) в качестве инициатора¹.

В ампулы диаметром 4—5 мм помещали навески инициатора (0,0010 г) и мономера (0,6 г). Запаянные ампулы нагревали в бане при 170°. Первую пару ампул вынимали и быстро охлаждали через 10 мин., следующую — через полчаса и последнюю пару — через 2,5 часа (табл. 1).

Поли-*n*-БФМА высаживали из ацетонового раствора, поли-*o*-БФМА — из бензольного раствора метанолом. Переосажденные полимеры отфильтровывали на взвешенных фильтрах и высушивали до постоянного веса.

Выводы

Наблюдающиеся в кристаллах *o*-ХФМА и *o*-БФМА межмолекулярные водородные связи легко рвутся при расплавлении мономеров, чем обуславливается их большая скорость полимеризации по сравнению с их *m*- и *n*-изомерами, которые в расплаве сохраняют ассоциацию молекул,

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соколова, В. Н. Никитин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 511.
2. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1822.
3. Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., 1, 506, 1959.
4. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, Госхимиздат, М., 1957, стр. 416.
5. H. Gilman, Organic Chemistry, 1, 259, 1938.
6. M. S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, N. Y. 1956, стр. 543.
7. P. Bieberg, Bull. Soc. chim. France., 1954, 56.
8. G. T. Morgan, L. P. Walls, J. Soc. Chem. Ind., 49, 15, 1930.
9. М. М. Котон, Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, Ж. общ. химии, 27, 185, 1957.
10. Т. А. Соколова, Ж. общ. химии, 27, 2205, 1957.
11. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Ж. общ. химии, 28, 779, 1958.

¹ Инициирующая способность этого соединения исследована в лаборатории проф. Долгоплоска (ИВС АН СССР).

THE HYDROGEN BOND AND THE POLYMERIZATION CAPACITY
OF *o*-, *m*-, AND *p*-SUBSTITUTED N-PHENYLMETHACRYLAMIDES. IV

T. A. Sokolova, G. M. Chetyrkina, V. N. Nikitin

S u m m a r y

It was established earlier by the authors that owing to molecular association *m*- and *p*-substituted N-phenylmethacrylamides polymerize more slowly than their *o*-isomers in which intermolecular hydrogen bonds are absent.

In the present work a new group of compounds of this series, namely *o*- and *p*-diphenylmethacrylamides (*o*-, and *p*-DPMA) and *o*-, *m*-, and *p*-chlorophenylmethacrylamides, (*o*,*m*,*n*-CPMA) have been investigated. The monomers were synthesized by reaction of the corresponding amines with methacryl chloride in the presence of triethylamine. *p*-DPMA has been prepared and described for the first time. The presence of intermolecular hydrogen bonds has been revealed in all these compounds with the aid of infrared absorption spectra; however in the case of *o*-DPMA and *o*-CPMA they are easily ruptured, whereas with the *m*- and *p*-isomers they are preserved in the melt. Hence on bulk polymerization at temperatures above the monomer melting temperature the rate is higher for *o*-DPMA and *o*-CPMA than for their isomers. The absence of hydrogen screening of the NH group in ortho compounds (in the crystalline state) may be explained by the small atomic volume of chlorine in *o*-CPMA and by deviation from coplanarity of the second benzene nucleus in *o*-DPMA.