

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-ВИНИЛ-2,5-ДИФЕНИЛФУРАНА

Н. А. Адррова, М. М. Котон

Винильные производные ряда фурана остаются до настоящего времени мало изученными. Вместе с тем, как ранее было показано одним из авторов [1], многие производные этого ряда обладают высокими температурами размягчения и хорошими диэлектрическими свойствами. Мы поставили своей задачей продолжить изучение влияния накопления числа циклических групп в молекуле винилфурана на способность к полимеризации и на некоторые свойства полимеров. С этой целью был впервые синтезирован 3-ванил-2,5-дифенилфуран и изучена его способность к полимеризации.

Экспериментальная часть

Исходным продуктом для синтеза 3-ванил-2,5-дифенилфурана является 2,5-дифенилфуран, который получается восстановлением *транс*-дибензоилэтилена хлористым оловом в смеси соляной и уксусной кислот с одновременной циклизацией [2]. 2,5-Дифенилфуран имел т. пл. 85—86°. Далее 2,5-дифенилфуран, растворенный в бензоле, ацетилировали уксусным ангидридом в присутствии хлорного олова как катализатора и получали 3-ацетил-2,5-дифенилфуран с выходом в 70% в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 60—62° (по лит. данным т. пл. 62—64° [2]). При последующем восстановлении 3-ацетил-2,5-дифенилфурана LiAlH_4 в эфире получали метил-(2,5-дифенилфурил)карбинол в виде кристаллов с т. пл. 104—106° после перекристаллизации из смеси петролейного эфира и акетона (4 : 1); выход 90—95% от теоретического.

Активный водород по Церевитинову

Найдено %: 0,40.
Вычислено %: 0,39.

После дегидратации метил-(2,5-дифенилфурил)карбинола в диоксане над окисью алюминия при 300—320° при остаточном давлении 10—15 мм был получен 3-ванил-2,5-дифенилфуран в виде кристаллического вещества с т. пл. 31—33° (из спирта). Бензольный раствор 3-ванил-2,5-дифенилфурана имеет фиолетовую флуоресценцию.

Найдено %: С 87,38; 87,65; Н 5,69; 5,83
 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: С 87,75; Н 5,65

Полимеризацию и сополимеризацию 3-ванил-2,5-дифенилфурана изучали в массе в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты в интервале температур от 60 до 120°. Полученные полимеры переосаждали из бензольного раствора гексаном. Полимеры 3-ванил-2,5-дифенилфурана имели значение характеристической вязкости $[\eta]$ 0,91, теплостойкость по ИФП 175—182°.

Сополимер 3-ванил-2,5-дифенилфурана со стиролом (в соотношении 1 : 1) имел $[\eta]$ 0,9 и теплостойкость по ИФП 126°. Найденные значения

теплостойкости поли-3-винил-2,5-дифенилфурана близки к значениям теплостойкости поли-2-винилбензофурана (171 — 178°) и значительно превосходят теплостойкость 2-винилфурана (60 — 80°). Для изучения способности к полимеризации 3-винил-2,5-дифенилфурана и сопоставления с другими винильными производными ряда фурана проведено исследование кинетики полимеризации дилатометрическим методом в одномолярном растворе в толуоле в присутствии $0,5$ мол. % перекиси бензоила в качестве

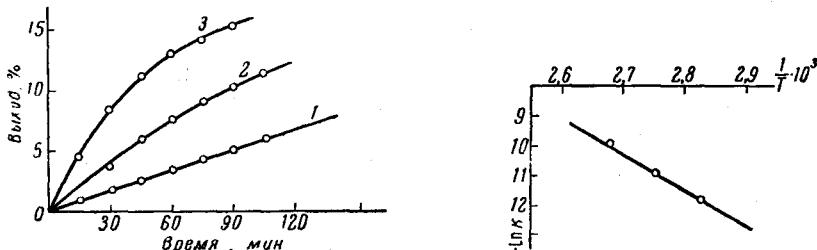


Рис. 1

Рис.1. Кинетика процесса полимеризации 3-винил-2,5-дифенилфурана (1 моль/л раствора в толуоле) в присутствии 0,5 мол.% перекиси бензоила

Рис. 2. Зависимость $-\ln k$ от $1/T$ для 3-винил-2,5-дифенилфурана

инициатора, при 80, 90 и 100° (рис. 1). Значение энергии активации полимеризации 3-винил-2,5-дифенилфурана в растворе найдено из значений тангенса угла наклона прямой (рис.2), построенной в координатах $\ln k - 1/T$, и оно равно 23,56 ккал/моль, предэкспоненциальный множитель равен $2,52 \cdot 10^9$ сек⁻¹.

Обсуждение результатов

Ранее было показано [1], что усложнение молекулы винилового соединения при переходе от винилфурана к 2-винилдигензофурану, за счет увеличения числа конденсированных бензольных колец в молекуле изомера, приводит к значительному увеличению скорости полимеризации, что было объяснено наличием эффекта сопряжения. Представлялось интересным продолжить это исследование и сопоставить скорости полиме-

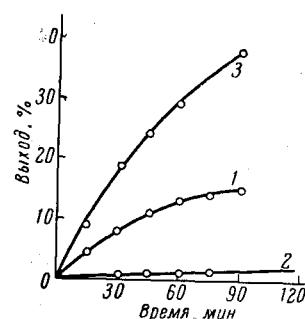
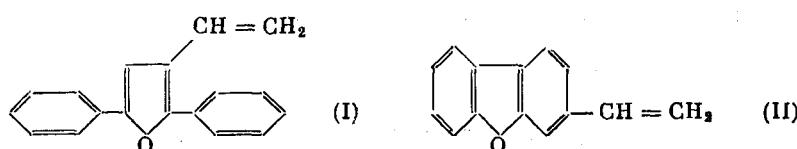


Рис. 3. Сравнение скоростей полимеризации винильных производных ряда фурана (1 M раствор в толуоле) в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила при 100° :

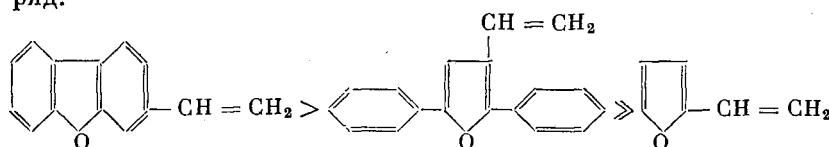
1 — 2-винилдифенилфуран; 2 — 3-винил-2,5-дифенилфуран; 3 — 2-винилфуран

ризации (в одинаковых условиях) близких по строению винильных производных фурана: 3-винил-2,5-лифенилфурана (I) и 2-виниллибензофурана (II).



В первом из этих двух мономеров винильная группа связана непосредственно с кольцом фурана, у второго мономера винильная группа связана с бензольным кольцом, что позволяет рассматривать это соединение как производное стирола. Кроме того, соединения I и II различаются характером связи фуранового ядра с бензольными кольцами. Следовало ожидать, что 2-винилдibenзофуран будет легче полимеризоваться, чем 3-винил-2,5-дифенилфуран благодаря большему перераспределению электронной плотности π -связей, обусловленной жесткой структурой конденсированных колец. Изучение кинетики полимеризации при 100° (рис. 3) показывает, что, действительно, 2-винилдibenзофуран полимеризуется значительно легче, чем 3-винил-2,5-дифенилфуран, но скорость полимеризации этих соединений превосходит во много раз скорость полимеризации незамещенного винилфурана.

Таким образом, изученные мономеры по скорости полимеризации образуют ряд:



Следует отметить, что введение бензольных колец в положение 2 и 5 в молекулу винилфурана вызывает большое повышение температуры размягчения полимера, порядка 90—100° (по сравнению с винилфураном). Очевидно, наличие бензольных колец в положении 2,5 вызывает значительные стерические препятствия свободному вращению C—C-связей, приводит к увеличению жесткости полимера и соответственно вызывает повышение температуры размягчения.

Выводы

1. Впервые синтезирован 3-винил-2,5-дифенилфуран и изучена его способность к полимеризации.
2. Накопление бензольных колец в молекуле мономера приводит к значительному возрастанию скорости полимеризации.
3. Наличие бензольных колец в положении 2,5 в молекуле поливинилфурана приводит к значительному повышению температуры размягчения полимера.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. А н д р е е в а, М. М. К отон, Ж. физ. химии, 32, 991, 1958.
2. R. Lutz, R. Rowlett, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1359, 1948.

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 3-VINYL-2,5-DIPHENYLFURAN

N. A. Adrova, M. M. Koton

S u m m a r y

3-Vinyl-2,5-diphenylfuran has been obtained for the first time and its block and solution polymerization has been investigated. Complication of the vinylfuran molecule by the addition of two phenyl groups in the 2,5 position leads to an increase in the polymerization rate and to an elevated softening temperature of the polymer.