

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

LXXVII. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛОВОГО ЭФИРА ВИНИБОРНОЙ
КИСЛОТЫ

Б. М. Михайлов, П. М. Аронович

Бутиловый эфир винилборной кислоты был синтезирован в 1959 г. одновременно Михайловым и Титорской [1] и Норманом и Брауном [2]. Последние авторы отметили, что производные винилборной кислоты способны к самопроизвольной полимеризации, но условия образования и свойства полимеров не были ими изучены.

В литературе имеются указания о полимеризации и некоторых других неопределенных борорганических соединений. Так, Михайлов и Титорская [3] отмечают, что ангидрид аллилборной кислоты полимеризуется при медленной перегонке. В другой работе [4] те же авторы изучали получение и свойства полимера, образующегося при нагревании триаллилбора с триизобутилбором.

Получение полимеров и сополимеров из *n*-винилфенилборной кислоты и ее эфиров описали Летсингер и Гамильтон [5] и совсем недавно Леннарц и Снайдер [6].

При изучении некоторых реакций бутилового эфира винилборной кислоты, результаты которого будут опубликованы позже, нам приходилось в отдельных случаях наблюдать самопроизвольную полимеризацию эфира. Для исследования свойств образующихся высокомолекулярных соединений мы осуществили полимеризацию бутилового эфира винилборной кислоты под действием сухого воздуха при комнатной температуре и в блоке в присутствии динитрила α, α' -азоизомасляной кислоты.

Полимеризация эфира под влиянием кислорода протекает очень быстро и сопровождается выделением тепла.

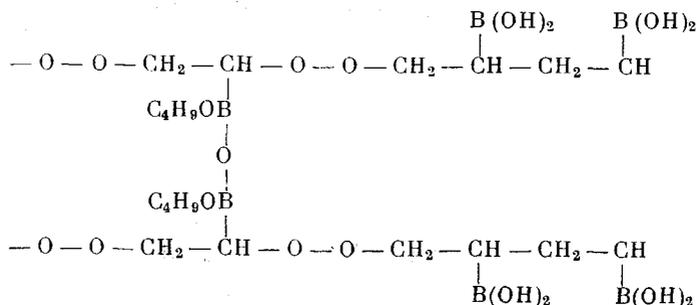
Интересно, что присутствие кислорода, по данным Леннарца и Снайдера [6], препятствует полимеризации *n*-винилфенилборной кислоты в водном растворе в присутствии перекисных катализаторов и при УФ-облучении.

В результате действия сухого воздуха на эфир винилборной кислоты образуется гель, который не растворяется в органических растворителях и изменяется под действием атмосферного воздуха, превращаясь в твердое вещество. По-видимому, эти изменения обусловлены гидролизом эфирных групп под влиянием влаги воздуха. Анализ геля сделать не удалось, так как его консистенция сильно затрудняла взятие навесок в атмосфере азота. Состав полимера, подвергнутого действию атмосферного воздуха, по данным элементарного анализа, выражается эмпирической формулой $(C_{12}H_{31}O_{13}B_4)_n$.

Вещество является, вероятно, трехмерным сополимером частично гидролизованного эфира винилборной кислоты и кислорода. Строение полимера может быть предположительно изображено следующим

¹ Сообщения LXXIV—LXXVI см. Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1961, 916, 918, 927.

образом:



В приведенной формуле основные цепи имеют строение, сходное со строением, предположенным для сополимера стирола и кислорода [7, 8], а их «сшивание», вероятно, осуществляется ангидридными группировками $>\text{B—O—B}<$.

При обработке вещества кипящей водой происходит образование борной кислоты и нового полимера, содержащего $\sim 4\%$ бора. Вероятно, при гидролизе разрываются связи С—В, расположенные вдоль основных цепей и не участвующие в построении перекрестных цепей. Термическая устойчивость полимера после обработки водой значительно повышается.

Полимеризация бутилового эфира винилборной кислоты в блоке в атмосфере азота приводит к получению более подвижной массы, чем при полимеризации под влиянием кислорода. Полученный гель медленно растворяется в бензоле и при разбавлении раствора изопентаном удается выделить твердый полимер. При действии атмосферного воздуха вещество разогревается и темнеет. Элементарный анализ показывает, что вещество, подвергнутое действию воздуха, содержит на $\sim 10\%$ больше кислорода, чем полимер, выделенный в атмосфере азота.

В отсутствие инициатора полимеризация бутилового эфира винилборной кислоты протекает, как правило, значительно медленнее, чем при добавлении динитрила α, α' -азоизомасляной кислоты. Но в отдельных случаях нам приходилось наблюдать полимеризацию эфира в отсутствие инициаторов при комнатной температуре. В то же время, при нагревании некоторых образцов бутилового эфира винилборной кислоты в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в атмосфере азота, полимеризация наступала лишь через 20—50 час. При пропускании воздуха через эти же образцы эфира в течение 15 мин. жидкость не изменяла своего внешнего вида, но при дальнейшем хранении в течение 2 суток при комнатной температуре (в закрытом сосуде) превращалась в гель. По-видимому, на процесс полимеризации существенное влияние оказывает наличие даже незначительных примесей в исходном эфире.

n-Бутиловый эфир винилборной кислоты может вступать в реакции сополимеризации со стиролом и с винилэтиловым эфиром. Соответствующие сополимеры были получены с небольшим выходом при нагревании эквимолекулярных количеств исходных веществ в присутствии инициатора. Состав сополимера с винилэтиловым эфиром выражается формулой $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{B})_n$, а состав сополимера со стиролом — формулой $(\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{B}_2)_n$.

Экспериментальная часть

Полимеризация *n*-бутилового эфира винилборной кислоты под влиянием кислорода. В 5 г свежеперегнанного бутилового эфира винилборной кислоты пропускали сухой воздух. Через 7 мин. жидкость с разогреванием превратилась в густой прозрачный гель. К полученному гелю добавили 20 мл абсолютного бензола. После двухнедельного стояния смеси при комнатной температуре произошло заметное набухание геля. Прозрачную жидкость слили.

а полимер оставили стоять в открытом сосуде в течение 100 час. при комнатной температуре. Образовались твердые комки, растиранием которых был получен бесцветный порошок в количестве 3,9 г, что составляет 78% веса исходного эфира.

Найдено, %: С 33,56; 34,12; Н 7,19; 7,36; В 10,68; 9,99.
 $(C_{12}H_{21}O_{13}V_4)_n$. Вычислено, %: С 33,78; Н 7,32; В 10,14.

Полимер не растворяется в бензоле, ацетоне, спирте, диоксане и хлороформе при кипячении. При нагревании в открытом капилляре желтеет выше 120° и размягчается при $\sim 200^\circ$.

0,0662 г полимера в 5 мл дистиллированной воды кипятили 30 мин., осадок отфильтровали, промыли водой и высушили в вакууме при комнатной температуре. Вес полученного желтоватого порошка составлял 0,03 г.

Найдено, %: С 60,55; Н 7,83; В 4,15.
 $(C_{26}H_{40}O_9V_2)_n$. Вычислено, %: С 60,25; Н 7,78; В 4,17.

Фильтрат и промывные воды выпарили на водяной бане и остаток высушили в эксикаторе над хлористым кальцием. Вес сухого остатка 0,0212 г. Остаток представляет борную кислоту — он не горит, растворяется в воде. Полимер, выделенный после обработки водой не растворяется в органических растворителях. При нагревании в открытом капилляре слегка окрашивается при температуре $\sim 210^\circ$ и темнеет при 300° .

Полимеризация *n*-бутилового эфира винилборной кислоты в блоке. В двурогую ампулу, наполненную азотом, поместили 2,2 г *n*-бутилового эфира винилборной кислоты и 0,02 г динитрила α, α' -азоизомасляной кислоты. Запаянную ампулу оставили на двое суток при комнатной температуре, затем нагревали в течение 25 час. при 40° , 25 час. при 60° и 50 час. на кипящей водяной бане. К полученному прозрачному гелю прибавили 10 мл абсолютного бензола, оставили на трое суток при комнатной температуре и образовавшийся однородный раствор разбавили 100 мл изопентана. Раствор помутнел и постепенно выделил хлопьевидный осадок. Через сутки осадок отфильтровали, промыли изопентаном и высушили в вакууме. Полученный полимер представлял бесцветный порошок; выход полимера составил 0,48 г, или 21,8%. Все операции, связанные с выделением полимера, проведены в атмосфере азота.

Найдено, %: С 43,31; 41,83; Н 7,58; 7,53; В 9,23; 9,42.
 $(C_{17}H_{36}O_{13}V_4)_n$. Вычислено, %: С 42,91; Н 7,63; В 9,09.

При взятии навесок для анализа не удалось полностью исключить доступ воздуха.

Полученное вещество не растворяется в бензоле. При нагревании в запаянном капилляре в атмосфере азота темнеет выше 120° и размягчается $\sim 200^\circ$. При действии атмосферного воздуха разогревается и несколько темнеет. После хранения в течение трех суток в атмосфере воздуха вещество имеет следующий состав:

Найдено, %: С 32,67; 32,40; Н 7,63; 7,57; В 8,15; 8,06.
 $(C_{11}H_{20}O_{13}V_{30})_n$. Вычислено, %: С 32,79; Н 7,50; В 8,05.

При нагревании в открытом капилляре вещество ведет себя так же, как образец, не подвергавшийся действию воздуха.

Сополимеризация *n*-бутилового эфира винилборной кислоты и винилэтилового эфира. Смесь 3,76 г (0,02 моля) бутилового эфира винилборной кислоты, 1,5 г (0,02 моля) винилэтилового эфира и 0,05 г динитрила α, α' -азоизомасляной кислоты внесли в ампулу, последнюю запаяли, оставили на двое суток при комнатной температуре, затем нагревали в течение 50 час. при 40° , 25 час. при 60° и 25 час. на кипящей водяной бане. Вязкость жидкости увеличивалась в течение первых 50 час. нагревания, а затем заметных изменений не происходило. Смесь растворили в 3 мл абсолютного бензола и к раствору прибавили 60 мл изопентана. Образовавшийся мутный раствор при стоянии в течение двух недель выделил осадок. Осадок отфильтровали, промыли изопентаном и высушили в вакууме при комнатной температуре. Выход сополимера составил 0,73 г, или 13,8% (от веса исходных веществ). Получение и выделение полимера проводили в атмосфере азота.

Найдено, %: С 53,92; 53,21; Н 8,62; 8,32; В 7,00; 6,52.
 $(C_7H_{13}O_3V)_n$. Вычислено, %: С 53,89; Н 8,40; В 6,96.

Полимер не растворяется в бензоле. При нагревании в запаянном капилляре в атмосфере азота темнеет выше 120° и размягчается $\sim 180^\circ$.

Сополимеризация *n*-бутилового эфира винилборной кислоты и стирола. 1,84 г *n*-бутилового эфира винилборной кислоты, 1,04 г стирола и 0,04 г динитрила α, α' -азоизомасляной кислоты нагревали в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 100 час. Образовавшуюся вязкую жидкость растворили в 5 мл абсолютного бензола, раствор перелили в колбу и (после отгонки бензола) удаляли исходные вещества нагреванием на кипящей водяной бане при 8 мм

в течение 2 час., затем растворили остаток в 5 мл бензола, добавили 20 мл *n*-гептана и отогнали 15 мл смеси растворителей. Выпавший по охлаждению осадок отфильтровали, промыли гептаном и высушили в вакууме. Получили бесцветный порошок в количестве 0,58 г, что составляет 20% веса исходных веществ.

При нагревании в запаянном капилляре полимер желтеет $\sim 140^\circ$ и становится темным при $\sim 200^\circ$. Не растворяется в спирте, ацетоне, бензоле, диоксане и хлороформе при кипячении.

Все описанные выше операции проведены в атмосфере сухого азота.

После хранения в течение нескольких суток в атмосфере воздуха внешний вид и поведение полимера при нагревании не изменяются.

Найдено, %: С 59,00; 58,92; Н 7,81; 8,23; В 5,48; 5,61.
 $(C_{20}H_{32}O_7B_2)_n$. Вычислено, %: С 59,14; Н 7,94; В 5,32.

Выводы

1. *n*-Бутиловый эфир винилборной кислоты полимеризуется под действием кислорода или при нагревании.

2. *n*-Бутиловый эфир винилборной кислоты вступает в реакции сополимеризации с винилэтиловым эфиром и со стиролом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
28 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Титорская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1865.
2. H. Normant, J. Braun, Compt. rend., 248, 828, 1959.
3. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Титорская, Докл. АН СССР, 123, 479, 1958.
4. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Титорская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1127.
5. R. L. Letsinger, S. B. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3009, 1959.
6. W. J. Lennarz, H. R. Snyder, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2169, 1960.
7. F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2143, 1947.
8. A. A. Miller, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1023, 1956.

ORGANOBORON COMPOUNDS. LXIII. POLYMERIZATION OF DIBUTYL VINYLBORONATE

B. M. Mikhailov, P. M. Aronovich

Summary

Di-*n*-butyl vinylboronate polymerizes under the action of oxygen or heat. It copolymerizes with vinyl ethyl ether and with styrene.