

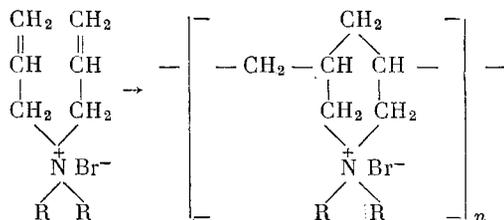
541.64+678.795

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

XIII. ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
N-ЗАМЕЩЕННЫХ ДИАЛЛИЛАМИНОВ

С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалян,
А. В. Мушегян

Работами Батлера было показано, что полимеризация четвертичных диаллиламмониевых солей в водном растворе в присутствии гидроперекиси третичного бутила или азоинициатора приводит к образованию линейно-циклических полимеров по следующей схеме [1, 2].

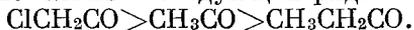


Наши попытки полимеризовать свободное основание диаллиламина или третичных диаллилалкиламинов (диаллилметиламин и диаллилбензиламин) с помощью радикальных инициаторов оказались безуспешными. Этот факт является наглядным примером влияния полярности молекулы на реакционную способность мономеров [3]. Способность диаллильных производных четвертичных аммониевых солей к радикальной полимеризации связана, по-видимому, с поляризуемостью аллильных групп, вызванной смещением электронной плотности (π -электронов) двойной связи под влиянием электроноакцепторного аммониевого азота. Основываясь на этом, можно было ожидать, что при введении в диаллиламин полярных групп, придающих азоту электроно-оттягивающее свойство, замещенные диаллиламины проявят склонность к радикальной полимеризации. Следует указать, что влияние полярных заместителей на полимеризацию замещенных 1,6-гептадиенов нами было отмечено ранее [4, 5].

В настоящей работе мы задались целью изучить способность N-замещенных диаллиламинов к циклической полимеризации в зависимости от природы заместителя. Как и следовало ожидать, при введении к азоту диаллиламина полярных заместителей, содержащих отрицательные группы, N-замещенные диаллиламины проявляют способность к реакции полимеризации в присутствии свободнорадикальных инициаторов. В таблице даны условия полимеризации и свойства образующихся полимеров синтезированного нами ряда N-замещенных диаллиламинов: N,N-диаллил-ацетамида, N,N-диаллилхлорацетамида, N,N-диаллилпропионамида, N,N-диаллилбензамида, N,N-диаллилбензолсульфамида, N,N-диаллил-*n*-то-

луолсульфида, метилового эфира диаллилкарбаминовой кислоты и диаллилцианамида.

Интересно отметить, что способны полимеризоваться лишь те замещенные диаллиламины, у которых электроно-акцепторные группы (CO, CN, SO₂) заместителей непосредственно связаны с азотом. При удалении этих групп от азота на один или два углеродных атома N-замещенные диаллиламины не полимеризуются. Так, например, синтезированные нами этиловый эфир диаллиламиноуксусной кислоты и N-(β-цианэтил)диаллиламин в аналогичных условиях полимеризации полимеров не образуют. Увеличение электроно-оттягивающего действия заместителя способствует полимеризации; например для N,N-диаллиламидов влияние заместителей можно расположить в следующий ряд:



Из таблицы видно, что степень конверсии мономеров в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) значительно выше, чем в присутствии перекиси бензоила (ПБ). Увеличение концентрации инициатора также повышает скорость полимеризации. Повышение температуры процесса полимеризации выше 80° приводит к понижению выхода полимеров. Максимальная степень превращения N-замещенных диаллиламинов при изученных условиях полимеризации достигает ~ 35%. Для N,N-диаллилацетамида и диаллилцианамида на рис. 1 показано влияние продолжительности полимеризации (до 16 час.) на выход полимера при 80° в присутствии 2 мол. % ДАК (от мономеров).

Все полученные полимеры N-замещенных диаллиламинов представляют собой плавкие порошкообразные вещества, растворимые в органических растворителях (бензол, хлороформ и др.). Для пяти синтезированных полимеров эбулиоскопическим методом определены молекулярные веса, величины которых колеблются от 7200 до 24 000 (см. таблицу).

В очищенных образцах продуктов полимеризации N-замещенных диаллиламинов практически не содержится остаточной ненасыщенности, что подтверждается данными спектрального анализа в области двойной связи, например полимера N,N-диаллил-*n*-толуолсульфида (рис. 2, е). Ввиду того, что полосы поглощения карбонильной группы (C=O) для N,N-дизамещенных амидов [6] и двойной углерод-углеродной связи (C=C) расположены в близкой области (1630—1660 см⁻¹), о ненасыщенности полимеров мы судили по неплоским деформационным колебаниям, а также по валентным колебаниям C—H-связей винильных групп (=CH₂) мономеров. Так, в ИК-спектрах поглощения мономеров N,N-диаллилацетамида и диаллилцианамида наблюдаются интенсивные полосы, характерные для неплоского деформационного и валентного колебаний C—H-связи винильной группы с частотой 920, 985 и 3075 см⁻¹ (рис. 2, а, г), тогда как в полученных полимерах эти частоты, характеризующие ненасыщенность, отсутствуют (рис. 2, б, д, е).

Растворимость и плавкость полученных полимеров, а также отсутствие остаточной ненасыщенности в них свидетельствуют о полимеризации, протекающей по двум двойным связям N-замещенных диаллиламинов с образованием линейных полимеров с циклами в цепи. Циклические звенья в цепи полимеров были показаны также исследованием ИК-спектров. В спектрах (рис. 2, б, д, е) полимеров N,N-диаллилацетамида, метилового эфира диаллилкарбаминовой кислоты и N,N-диаллил-*n*-толуол-

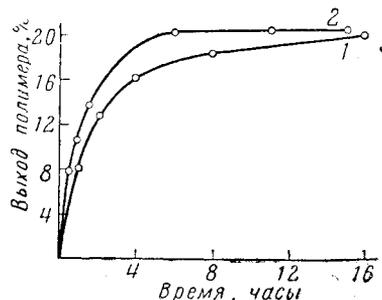
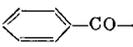
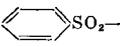
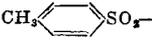


Рис. 1. Зависимость глубины превращения от продолжительности полимеризации в присутствии 2 мол. % ДАК при 80°:

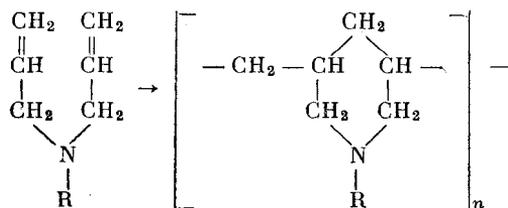
1 — диаллилцианамид; 2 — N,N-диаллилацетамид

Полимеризация N-замещенных диаллиламинов

$\begin{matrix} \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \end{matrix} \text{N}-\text{R}$ где R:	Концентрация инициатора, мол. %		Температура полимеризации, °C	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, %	Т. пл. полимера, °C	Мол. вес полимера
	ПВ	ДАК					
CH ₃ CO-	—	2	80	32	25,5	85—95	22650
	—	3	80	32	32,3		
	—	2	100	32	21,0		
CH ₃ CH ₂ CO-	—	2	80	39	22,5	66—78	—
ClCH ₂ CO-	—	2	80	11	21,2	70—107	—
	—	2	80	32	30,2		
	2	—	80	46	11,4	98—116	24000
	—	2	80	46	13,3		
	—	3	80	46	18,9		
	—	2	100	46	12,8		
CH ₃ OCO-	2	—	80	60	11,9	76—98	13680
	—	2	80	20	18,0		
	—	3	80	20	24,2		
	—	2	100	60	14,3		
	2	—	80	30	12,0	103—125	13750
	—	2	80	39	21,5		
	—	3	80	35	31,6		
	—	2	100	35	26,7		
CH ₃ 	2	—	80	35	14,8	105—120	7260
	—	2	80	39	32,1		
	—	3	80	35	36,0		
	—	2	100	35	29,5		
N≡C-	1	—	70	6	6,1	400—450	—
	—	1	70	6	11,0		
	2	—	70	30	12,5		
	—	2	70	30	26,3		
	—	1	80	42	24,4		
	—	2	80	32	23,6		
	—	3	80	32	31,2		
	2	—	130	30	7,1		
	—	2	130	30	18,0		

сульфида имеются сильные полосы поглощения вблизи 2870, 2880, 2930 и 2950 см⁻¹, которые, как следует из литературных данных [7], принадлежат валентным колебаниям C—H-связей CH₂-групп пиперидинового кольца. Кроме того, при сравнении ИК-спектра поли-N,N-диаллилацетамида со спектром N-ацетилпиперидина, являющегося структурной моделью его звеньев, найдено сходство полос поглощения валентных и деформационных колебаний C—H-связей кольца (рис. 2, б, в).

Таким образом, полимеризация N-замещенных диаллиламинов, содержащих у атома азота полярные группы, протекает по циклическому механизму с образованием пиперидиновых циклов в главной цепи полимера, аналогично полимеризации четвертичных диаллиламмониевых солей



Из полученных продуктов циклической полимеризации N-замещенных диаллиламинов особый интерес представляет полидиаллилцианамид, который резко отличается плохой растворимостью и высокоплавкостью.

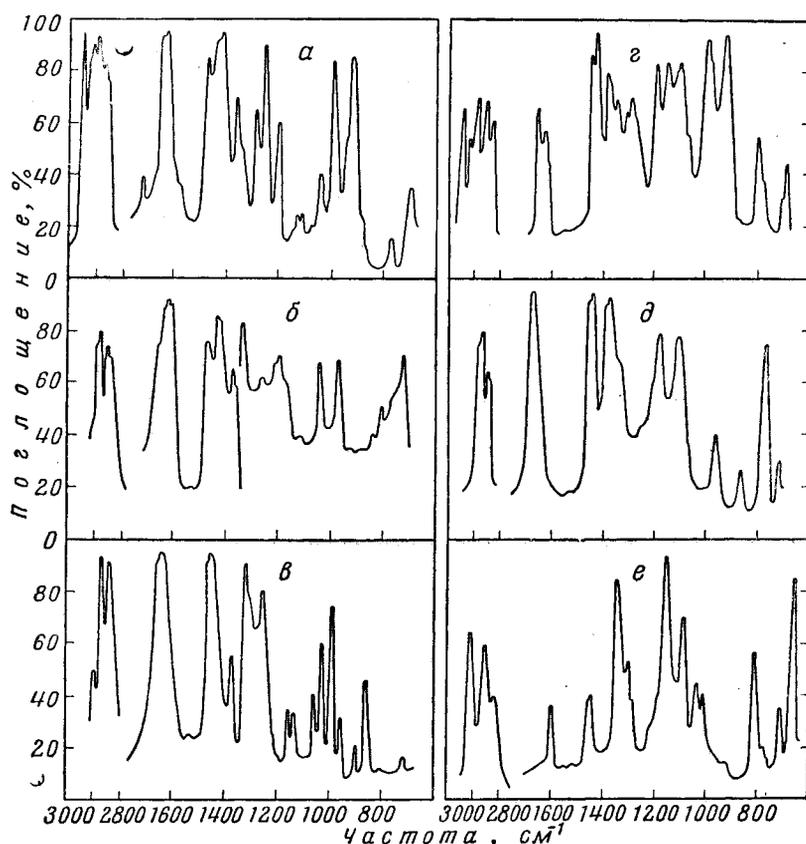


Рис. 2. ИК-спектры поглощения:

а — N,N-диаллилацетамид; б — полимер N,N-диаллилацетамида, е — N-ацетилпиперидин; г — диаллилцианамид; д — полимер метилового эфира диаллилкарбаминной кислоты; е — полимер N,N-диаллил-*n*-толуолсульфамида

Он нерастворим как в обычных органических растворителях (бензол, хлороформ и др.), так и в собственном мономере и выпадает в процессе блочной полимеризации в виде слегка желтоватого твердого порошка. Полимер диаллилцианамида, однако, растворим в *m*-крезоле и в горячем пиридине. Характеристическая вязкость его в *m*-крезоле при 20° равна 0,06. Полидиаллилцианамид размягчается и плавится в запаянном капилляре при температуре порядка 400—450°. С целью изучения температурной стойкости была снята кривая изменения веса образца полимера при нагревании на воздухе (рис. 3). Измерения проводили путем взвешивания образца в открытом тигле после выдерживания при данной температуре в течение 20 мин.; потемнение полимера происходило при 300—350°. Из рис. 3 следует, что интенсивная окислительная деструкция полидиаллилцианамида начинается лишь при температуре порядка 350°.

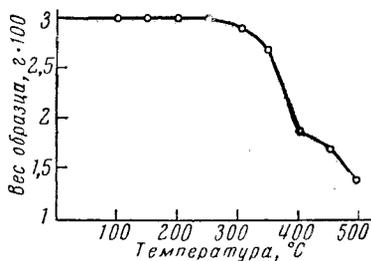
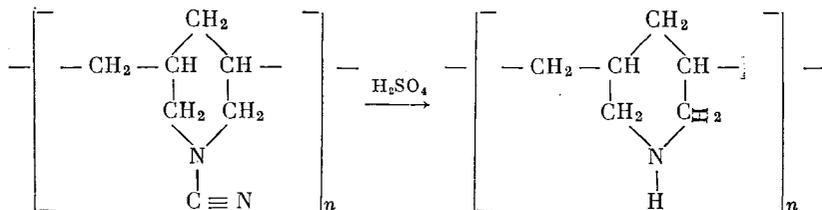


Рис. 3. Изменение веса полидиаллилцианамида при нагревании

При нагревании полидиаллилцианамид с 30%-ной серной кислотой, как и следовало ожидать, происходит гидролиз нитрильной группы с последующим декарбоксилированием; таким путем был получен продукт циклической полимеризации диаллиламина



Полученный полидиаллиламин, в отличие от исходного полимера, имеет температуру плавления порядка 120—150°, растворим в низших спиртах и набухает в воде. В ИК-спектре полимера имеется полоса поглощения 3340 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям N—H-связи. При действии на этот полимер йодистым метилом образуется четвертичная аммониевая соль полидиаллиламина в виде растворимого порошка, размягчающегося при высокой температуре.

Экспериментальная часть

Диаллилцианамид получали реакцией цианамид кальция с бромистым аллилом [8].

N,N-Диаллилбензолсульфамид и N,N-диаллил-*n*-толуолсульфамид получали взаимодействием соответствующих сульфохлоридов с диаллиламином [9, 10].

N,N-Диаллилхлорцетамид синтезировали реакцией хлорангидрида монохлоруксусной кислоты с диаллиламином [11]. Константы полученных соединений совпали с литературными данными.

N,N-Диаллилцетамид. Смесь 3 г диаллиламина и 5 г уксусного ангидрида нагревали с обратным холодильником при 100—115° в течение 4 час. После разгонки реакционной смеси в вакууме получено 3,9 г (выход 90% от теоретич.) N,N-диаллилцетамид с т. кип. 92—93°/11 мм, n_D^{20} 1,4691, d_4^{20} 0,9310.

Найдено, %: N 10,02; MR_D 41,63.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$. Вычислено, %: N 10,07; MR_D 42,03.

N,N-Диаллилпропионамид. В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, поместили 3,1 г диаллиламина и раствор 1,35 г едкого натра в 3,1 мл воды, после чего по каплям приливали 2,95 г хлористого пропионила. Затем реакционную смесь при перемешивании нагревали на водяной бане при 50—60° в течение 3 час. Реакционную массу обработали водным раствором поташа, экстрагировали эфиром и сушили сернокислым магнием. Получено 2,1 г (выход 42,6% от теоретич.) N,N-диаллилпропионамида с т. кип. 96—97°/10 мм, n_D^{20} 1,4664, d_4^{20} 0,9238.

Найдено, %: N 9,40; MR_D 45,96.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$. Вычислено, %: N 9,13; MR_D 45,74.

N,N-Диаллилбензамид. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 3 г диаллиламина, 1,35 г едкого натра в 3,1 мл воды и 4,8 г хлористого бензоила получено 4,3 г (выход 68,2% от теоретич.) N,N-диаллилбензамида с т. кип. 108—109°/2 мм, n_D^{20} 1,5398, d_4^{20} 1,0364.

Найдено, %: N 7,46; MR_D 60,90.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$. Вычислено, %: N 6,96; MR_D 61,65.

Метилэфир диаллилкарбаминовой кислоты. Опыт проводили, как описано выше. К смеси 3,09 г диаллиламина и раствора 1,4 г едкого натра в 3,5 мл воды прибавили по каплям 3,2 г метилового эфира хлороугольной кислоты. После обычной обработки получено 3,62 г (выход 73,4% от теоретич.) метилового эфира диаллилкарбаминовой кислоты с т. кип. 72—73°/12 мм, n_D^{20} 1,4548, d_4^{20} 0,9583.

Найдено, %: N 9,08; MR_D 44,07.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Вычислено, %: N 9,03; MR_D 43,67.

Этиловый эфир диаллиламиноуксусной кислоты. Смесь 6 г диаллиллина в 60 мл абсолютного эфира и 3,78 г этилового эфира хлоруксусной кислоты кипятили на водяной бане в течение 5 час. Реакционный раствор отфильтровывали от образовавшегося хлоргидрата диаллиллина и после удаления эфира из фильтрата остаток перегоняли в вакууме. Получено 2,3 г (выход 40% от теоретич.) этилового эфира диаллиламиноуксусной кислоты с т. кип. $87-88/13$ мм, n_D^{20} 1,4472, d_4^{20} 0,9308.

Найдено, %: N 8,10; MR_D 52,60.
 $C_{10}H_{17}NO_2$. Вычислено, %: N 7,65; MR_D 53,04.

N-(3-Цианэтил)диаллиллин. Смесь 5 г диаллиллина и 4 г акрилонитрила нагревали в запаянной ампуле при $100-110^\circ$ в течение 4 час. Разгонкой реакционной смеси в вакууме получено 5,2 г (выход 66,4% от теоретич.) N-(3-цианэтил)диаллиллина с т. кип. $102^\circ/12$ мм, n_D^{20} 1,4637, d_4^{20} 0,9004.

Найдено, %: N 18,90; MR_D 45,99.
 $C_9H_{19}N_2$. Вычислено, %: N 18,66; MR_D 46,31.

Полимеризация N-замещенных диаллилминов. В ампулы помещали навески (0,5—2 г) мономеров и ПБ или ДАК (1—3 мол.% от мономера). После вытеснения воздуха азотом и вакуумирования ампулы запаявали и нагревали в термостате при определенной температуре. Во всех случаях, за исключением диаллилцианамида, образовавшийся полимер освобождали от неореагировавшего мономера и очищали переосаждением из хлороформного или бензольного раствора петролейным эфиром. Полимеры, содержащие у атома азота сульфамидные группы, растворимы в хлороформе, но нерастворимы в бензоле.

Полидиаллилцианамид в процессе полимеризации выпадал в осадок в виде порошка, который промывали бензолом или повторно осаждали из раствора в м-крезоле спиртом.

Полученные полимеры отфильтровывали на стеклянном фильтре и высушивали до постоянного веса при 56° . Температуры размягчения и плавления полимеров определяли нагреванием порошкообразных образцов в запаянном капилляре. Молекулярные веса определяли эбулиоскопическим методом в бензоле или хлороформе. Результаты полимеризации представлены в таблице.

Гидролиз полидиаллилцианамида. В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, поместили 0,56 г полимера и 4 мл 30%-ной серной кислоты. Смесь при энергичном перемешивании нагревали при $100-120^\circ$ до полного растворения полимера (~3 часа). Продукт гидролиза осаждали внесением реакционной смеси в 20%-ный раствор едкого натра. Выпавший осадок отфильтровывали, растворяли в спирте и осаждали ацетоном. Получено 0,4 г (выход 90% от теоретич.) полидиаллиллина в виде светло-коричневого порошка, хорошо растворимого в низших спиртах и в кислотах, с температурой плавления порядка $120-150^\circ$.

Найдено, %: N 15,30.
 $(C_6H_{11}N)_n$. Вычислено, %: N 14,43.

При кипячении безводного метанольного раствора полимера с йодистым метилом образуется йодметилат полидиаллиллина в виде коричневого порошка, растворимого в воде, который размягчается и чернеет при 260° , но не плавится.

Спектры сняты на приборе ИКС-14. Область $700-1800$ см⁻¹ снята с призмой из NaCl в пасте с вазелиновым маслом (для полимеров), а область валентных колебаний C—N-связей — в растворе в CCl₄ с помощью призмы из LiF.

Выводы

1. Синтезирован ряд N-замещенных диаллилминов и исследована их способность к циклической полимеризации в зависимости от природы заместителя.

2. Показано, что при введении в диаллиллин полярных заместителей, электроноакцепторная группа (CO, SO₂, CN) которых непосредственно связана с атомом азота, N-замещенные диаллилмины проявляют склонность к радикальной полимеризации.

3. Изучены свойства полученных полимеров и установлено, что в условиях радикальной полимеризации рост цепи происходит в результате чередующихся меж- и внутримолекулярных реакций с образованием пиперидиновых циклов в главной цепи полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. Butler, R. J. Angelo, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5128, 1957.
2. G. V. Butler, A. Crawshaw, W. L. Miller, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 3615, 1958.
3. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Изд. АН СССР, 1953, стр. 79—85.
4. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, А. В. Мушегян, Высокомолек. соед., **5**, 183, 1963.
5. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, Высокомолек. соед., **4**, 1142, 1962.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., 1957, стр. 255.
7. W. H. Tallet, I. J. Sievers, Analyt. Chem., **28**, 953, 1956.
8. Синтезы органических препаратов, Сб. I, Изд. ин. лит., 1949, стр. 180.
9. D. Aeleanu, Industr. and Engng. Chem., **46**, 587, 1954.
10. Y. Tashika, Y. Nitta, I. Yomoda, J. Pharmac. Soc. Japan, **74**, 1193, 1954.
11. W. F. Bruce, P. S. Hanslick, Пат. США 2844 629; Chem. Abstr., **52**, 19955, 1958.

STUDIES IN CYCLIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION. XIII. CYCLIC POLYMERIZATION OF N-SUBSTITUTED DIALLYLAMINES

S. G. Matsuyan, G. M. Pogosyan, A. O. Dzhagalyan, A. V. Mushegyan

Summary

The ability of N-substituted diallylamines to undergo polymerization has been investigated in relation to the nature of the substituents. It has been found that on introduction of polar groups at the nitrogen atom, which confer electron acceptor properties to the latter, N-substituted diallylamines manifest a tendency towards radical polymerization. Polymers of the following N-substituted diallylamines have been obtained: N,N-diallylacetamide, N,N-diallylchloroacetamide, N,N-diallylpropionamide, N,N-diallylbenzamide, N,N-diallylbenzenesulfamide, methyl diallylcarbamate and diallylcyanamide. Only those N,N-substituted diallylamines have been found to polymerize, the polar groups of whose substituents are directly bound to the nitrogen. The properties of the polymers have been investigated. It has been shown that polymerization of N-substituted diallylamines, similarly to polymerization of quaternary diallylammonium salts, proceeds according to a cyclic mechanism with the formation of piperidine rings in the polymer chain.