

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1964

УДК 541.64+66.095.26+678.745

О ПОЛИМЕРИЗУЕМОСТИ НЕКОТОРЫХ N-ДИАЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Г. Островерхов, Л. А. Бруновская, А. А. Корниченко

Сравнительно недавно была установлена способность несопряженных диенов полимеризоваться по межнутримолекулярному механизму. Результатом такой полимеризации является образование растворимых полимеров, содержащих циклы в цепи и лишь небольшое количество остаточных двойных связей [1]. Описаны циклополимеры таких N-диаллильных соединений, как четвертичные соли и хлоргидраты диаллиламинов [1], а также N,N-диаллилмеламин [2].

До последнего времени в литературе не было сведений о полимеризации диаллиламидов и третичных диаллиламинов (в виде оснований). Мы синтезировали ряд подобных соединений и изучили их способность к полимеризации в присутствии инициаторов разных типов, рассчитывая получить циклополимеры с элементарным звеном N-замещенных пиперидинов.

Оказалось, что диаллиламиды и третичные диаллиламины (свойства полученных соединений представлены в табл. 1) практически не полимеризуются ни в присутствии анионных катализаторов (C_4H_9Li в гептане

Таблица 1

Диаллиламиды кислот и третичные диаллиламины $RN(CH_2CH=CH_2)_2$

R	Т. кип., °C/mm	Т. пл., °C	n_D^{25}	d_4^{25}	MRD		Содержание N, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃ CO	71—72/1		1,4682	0,9187	42,19	42,07	10,16	10,07
ClCH ₂ CO *	94—96/1		1,4925	1,085	46,56	46,71	8,04	8,06
CCl ₃ CO **	90—91/0,4		1,5070	1,278	56,45	56,61	5,65	5,77
C ₆ H ₅ CO	122—124/0,4	27,5	1,5360 (30°)	1,014 (30°)	61,80	61,57	7,07	6,96
n-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ ***	153—154/0,4	22	1,5330	1,078	72,48	72,59	5,59	5,58
n-O ₂ NC ₆ H ₄ CO	—	34	1,5560 (35°)	1,169 (35°)	67,76	67,43	11,44	11,38
CH ₂ CH ₂ CN ****	85—87/2		1,4618	0,8930	46,25	46,58	17,20	18,65
CH ₂ CN	73—75/16		1,4532	0,8826	41,72	41,96	20,43	20,59
							20,50	

* Найдено %: Cl 20,10; 20,13; вычислено %: 20,46. ** Найдено %: Cl 43,70; 43,56; вычислено %: 43,92. *** Найдено %: S 12,75; 12,87; вычислено %: 12,75. **** Найдено %: Cl 71,55; 71,50; H 9,43; 9,50; вычислено %: C 71,96 H 9,39; определение азота по Дюма не дает воспроизводимых результатов, а по Кильдельду результаты сильно занижены.

Таблица 2

Радикальная полимеризация диаллиламидов $RN(CH_2CH=CH_2)_2$

Опыт, №	R	Взято мономера, г	Инициатор (% от мономера)	Взято толуола, мл	Температура, °С, и время нагревания, часы **	Выход полимера, %
1	CH_3CO	0,96	ПБ (0,98)	—	60 3,5 80 37	4,8
2	То же	1,0	ДАК (0,98)	—	60 4 80 37	11,7
3	»	3,62	ДАК (1,0)	—	80 17	13,1
4	»	3,0	ДАК (0,28)	3,4	60 7 80 12	0,8
5	$ClCH_2CO$	2,02	ПБ (1,0)	—	80 12,5+7	5,9
6	То же	2,46	ПБ (0,98)	4,4	80 5,5+10	3,9
7	»	1,7	ДАК (1,0)	—	80 12+7	12,9
8	»	2,34	ДАК (0,98)	4,0	80 4,5+10	4,2
9	CCl_3CO	2,22	ПБ (0,78)	—	80 5+25	23,1
10	То же	2,95	ДАК (1,0)	—	80 4,5+25	26,4
11	»	9,26	ДАК (1,0)	—	80 30,5	40,8
12	»	4,51	ДАК (1,0)	—	80 21,3	45,4
13	C_6H_5CO	1,04	ПБ (1,04)	—	80 7+30	1,4
14	То же	1,04	ДАК (1,05)	—	80 8+30	2,0
15	»	2,91	ДАК (0,33)	8,4	60 7 80 12	0,4
16	$n-O_2NC_6H_4CO$	2,0	ПБ (1,22)*	—	80 11+7	0,2
17	То же	2,0	ПБ * (1,06) *	—	80 12+7	0,8
18	»	2,0	ПБ (1,0)	4,0	80 11+7	1,0
19	»	2,12	ДАК (0,9)	—	80 12+7	0,1
20	»	2,0	ДАК (1,0)	4,0	80 10+7	0,75
21	$n-CH_3C_6H_4SO_2$	1,94	ПБ (1,0)	—	80 10+6	10,3
22	То же	1,94	ПБ (1,0)	3,5	80 12+7	3,7
23	»	2,26	ДАК (1,0)	—	80 11+6	25,4
24	»	2,75	ДАК (1,0)	—	80 15	25,7
25	»	1,94	ДАК (1,0)	3,6	80 12+7	9,5

* Ампула запаяна с воздухом. ** Первая цифра относится к периоду непрерывного нагревания.

и динатрийбензофенон в тетрагидрофуране) в различных средах, ни в блоке в присутствии катионного катализатора — эфириата BF_3 .

Только при действии радикальных инициаторов — динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекиси бензоила (ПБ) — часть мономеров полимеризуется с невысокой степенью превращения.

По способности к полимеризации в присутствии радикальных инициаторов мономеры типа $RN(CH_2OH=CH_2)_2$ можно расположить в ряд (указан R): $CCl_3CO > n-CH_3C_6H_4SO_2 > ClCH_2O > CH_3CO \geqslant C_6H_5CO > n-O_2NC_6H_4CO > CH_2C_6H_5, CN, CH_2CN, CH_2CH_2CN$.

Условия и результаты полимеризации представлены в табл. 2 и 3.

Полученные полимеры имеют низкий молекулярный вес, низкую температуру начала размягчения ($\sim 100^\circ$), легко растворимы в ацетоне, хлороформе, спиртах, хуже в C_6H_6 , CCl_4 и $(C_2H_5)_2O$, не растворимы в петролейном эфире. Образования сплошных нерастворимых полимеров не наблюдалось, хотя полимеризацию в большинстве случаев мы проводили в отсутствие растворителей.

Малую склонность диаллиламидов к полимеризации и низкий молекулярный вес полимеров частично можно объяснить сильно развитой реакцией обрыва цепи с участием атома водорода аллильных групп, как это отмечалось при полимеризации некоторых аллильных соединений [4]. Подобное поведение характерно также для замещенных гептадиенов-1,6 — аналогов наших соединений, не содержащих азота [3].

Таблица 3

Радикальная полимеризация третичных диаллиламинов R N ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)₂

Наименование мономера	Взято мономера, г	Инициатор (% от мономера)	Взято толуола, мл	Температура, °С, и время нагревания, часы**	Выход полимера, %
C ₆ H ₅ CH ₂	0,94	ДАК (1,02)	—	80 7+26	2,4
То же	1,40	ДАК (0,98)*	—	80 6+31	0,3
»	2,44	ДАК (0,5)	3,6	80 6+32	0,16
»	1,38	ПБ (1,0)	—	80 6+25	0,8
CN	2,23	ПБ (1,0)	—	80 11+6	0,4+0,5 ***
То же	1,84	ПБ (1,0)	4,1	80 11+6	0,7+0,1 ***
»	2,08	ДАК (0,98)	—	80 11+6	2,5+5,4 ***
»	2,16	ДАК (1,0)	4,7	80 12+6	2,8+1,3 ***
CH ₂ CN	1,98	ПБ (1,0)	—	80 11+9	0,1
То же	2,48	ДАК (1,0)	—	80 10+7	1,1
CH ₂ CH ₂ CN	1,82	ПБ (1,1)	—	80 34	0,1
То же	1,82	ДАК (1,0)	—	80 36	1,2

* Ампула запаяна с воздухом. ** Первая цифра относится к периоду непрерывного нагревания. *** Первая цифра обозначает выход полимера, растворимого в мономере и бензоле, вторая относится к части полимера, растворимого только в HCON(CH₃)₂.

Строение полимеров диаллиламидов уксусной, трихлоруксусной и *n*-толуолсульфокислот определено сравнением их ИК-спектров со спектрами исходных мономеров и модельного соединения — бензоилпиперидина, спектр которого приведен в литературе [5].

В спектрах полимеров полностью исчезают полосы, имеющиеся в мономерах и характерные для аллильных групп (928 и 988 cm^{-1} — неплоские деформационные колебания =CH₂, 1195 и 1414 cm^{-1} — плоские деформационные колебания =CH₂, 3076 cm^{-1} — асимметричные валентные колебания =CH₂). В то же время появляются частоты валентных колебаний — CH₂-групп — 2928 и 2864 cm^{-1} (полимеры диаллиламидов уксусной и трихлоруксусной кислот) и 2923—2935 и 2860—2875 cm^{-1} (полимер диаллиламида *n*-толуолсульфокислоты), а также полоса асимметричных деформационных колебаний — CH₂-групп, характерная для ненапряженного кольца (от 1453 до 1458 cm^{-1}).

На основании этих данных можно считать, что радикальная полимеризация диаллиламидов кислот идет по межвнутримолекулярному механизму с образованием циклических структур N-ацилпиперидинов.

Уже после завершения данной работы в печати появилась статья, посвященная радикальной полимеризации N-замещенных диаллиламинов, в том числе диаллиламидов [6]. Полученные нами результаты в основном согласуются с результатами, опубликованными в этой статье.

Экспериментальная часть *

Мономеры получены обычными методами (константы, см. табл. 1). Диаллилбензиламин [7], т. кип. 76—78°/1 мм, n_D^{25} 1,5120; диаллилцианамид [8], т. кип. 79—81°/2 мм, n_D^{20} 1,4632, d_4^{20} 0,9074. Все мономеры очищали повторной перегонкой в вакууме в токе азота и хранили при 0°. Диаллиламид *n*-нитробензойной кислоты перекристаллизовывали из метанола (охлаждение до —30°).

Полимеризацию в присутствии радикальных инициаторов проводили по общепринятой методике. Выход полимера определяли по весу осадков (или пленок) после выпаривания содержимого ампул в десятикратный объем петролейного эфира, в котором все мономеры, за исключением $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ и $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, легко растворимы. Последние два мономера растворяются в смеси петролейный эфир — CCl₄ (3 : 1), которую и применяли для осаждения соответствующих полимеров.

* В проведении экспериментальной работы принимала участие Л. Н. Литвин.

Полимеры, для которых проводили определение вязкости, молекулярного веса и ИК-спектров (из опытов 3, 11, 12, 24, табл. 2), дополнительно дважды переосаждали из хлороформа в гексан и сушили при 64°/20—1 мм. Вязкость 0,5%-ных растворов указанных полимеров практически не отличается от вязкости чистых растворителей. Молекулярный вес полимеров диаллиламида трихлоруксусной кислоты, определенный эбуллиоскопически в ацетоне, был равен 1460 и 1450 (опыты 11 и 12).

Авторы выражают благодарность А. А. Киселенко и Г. Г. Кирею за съемку и расшифровку ИК-спектров мономеров и полимеров.

Выводы

1. Синтезированы N-диаллильные соединения $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, где $\text{R} = \text{CH}_3\text{CO}$, ClCH_2CO , Cl_2CCO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}$, $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$, CH_2CN , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$.

2. Исследована способность указанных мономеров, а также диаллилцианамида и диаллилбензиламина, к полимеризации в присутствии радикальных инициаторов (перекись бензоила, динитрил азомасляной кислоты), анионных (дисодиум бензофенон, литийбутил) и катионного (эфират BF_3) катализаторов.

3. Установлено, что диаллиламиды кислот полимеризуются только в присутствии радикальных инициаторов с невысокой степенью превращения, образуя растворимые полимеры низкого молекулярного веса (~ 1500), содержащие циклические структуры N-замещенных пиперидинов. Третичные диаллиламины практически не полимеризуются.

Институт химии
полимеров и мономеров
АН УССР

Поступила в редакцию
1 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Успехи химии, 29, 1474, 1960; G. Butler, R. Angelo, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3128, 1957; G. Butler, A. C rawshaw, L. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3615, 1958.
- W. Gibbs, R. van Deusen, J. Polymer Sci., 54, 51, 1961.
- С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, А. В. Мушегян, Высокомолек. соед., 5, 183, 1963.
- M. Martin, N. Jensen, J. Organ. Chem., 27, 1201, 1962.
- W. Schneider, Liebigs Ann. Chem., 590, 165, 1954.
- С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалян, А. В. Мушегян. Высокомолек. соед., 5, 854, 1963.
- G. Butler, R. Bunch, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3121, 1949.
- Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Изд. ин. лит., 1949, стр. 180.

THE SYNTHESIS AND POLYMERIZABILITY OF SOME N-DIALLYL COMPOUNDS

V. G. Ostroverkhov, L. A. Brunovskaya, A. A. Kornienko

Summary

Monomers of the type $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ have been synthesized where $\text{R} = \text{CH}_3\text{CO}$, ClCH_2CO , CCl_2CO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$, CH_2CN and $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, and the polymerizability of these compounds as well as of diallylcyanamide and diallylbenzylamine have been investigated. The diallylamides polymerize in the presence of 1% by weight of benzoyl peroxide or azobisisobutyronitrile at 80°, with a low extent of conversion and the formation of soluble polymers of molecular weight ca. 1500. The polymers contain N-acylpiperidine units. Polymerization does not take place in the presence of the catalysts, anionic (disodium benzophenone and butyllithium) or cationic (BF_3 -etherate). Tertiary diallylamines are not polymerized by any of the initiators and catalysts investigated.