

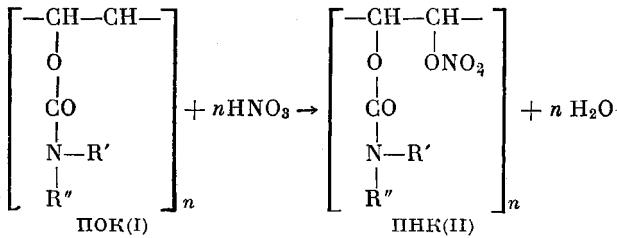
УДК 541.64 : 678.674

**СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
ПОЛИ- β -ОКСИВИНИЛ-Н-АЛКИЛКАРБАМАТОВ ***

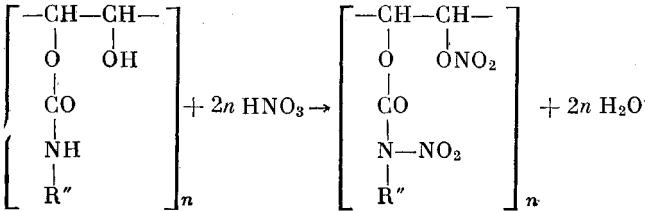
B. Д. Немировский, С. С. Скорогодов, К. К. Калнины

В первом сообщении данной серии, [1] нами были описаны новые высокомолекулярные 1,2-замещенные полимеры — поли- β -оксивинил-Н-алкилкарбаматы (ПОК). Целью настоящей работы явилось изучение возможностей синтеза новых полимеров реакцией этерификации в цепях ПОК. Были проведены реакции ацилирования ПОК хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот и реакции нитрования азотной кислотой. Такие реакции для низкомолекулярных моделей этих полимеров (β -оксиэтил-N-алкилкарбаматов) описаны в [2—4].

Нитрование ПОК проводили растворением их в 90%-ной HNO_3 при 10—20° с последующим выдерживанием раствора в течение нескольких часов при 5°. В этих условиях отсутствовала существенная деструкция полимеров. Полученный раствор выливали на лед и получали полинитрокарбамат (ПНК) с выходом 60—80%. Нами установлено, что реакция нитрования протекает как по OH -, так и по NH -группам (если таковые имеются) с образованием O-нитро-N-нитропроизводных ПОК по схеме:



или:



R' и R'' могут быть β -оксиэтильными или алкильными группами от C_1 до C_4 (при большой длине N-алкильной группы ПОК не растворяются в HNO_3 и происходит их окисление).

* 4-е сообщение из серии «1,2-Замещенные карбоцепные полимеры», 3-е сообщение см. Труды Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Прага, 1965, Preprint № Р147, 1965.

Строение ПНК доказано ИК-спектроскопией (рис. 1, *a* и *b*). Для каждого случая синтезированы модельные β -нитратоэтил-N-нитро-N-алкилкарбаматы или β -нитратоэтил-N,N-диалкилкарбаматы по способу, описанному нами ранее [4]; отнесение полос проводили на основании наших

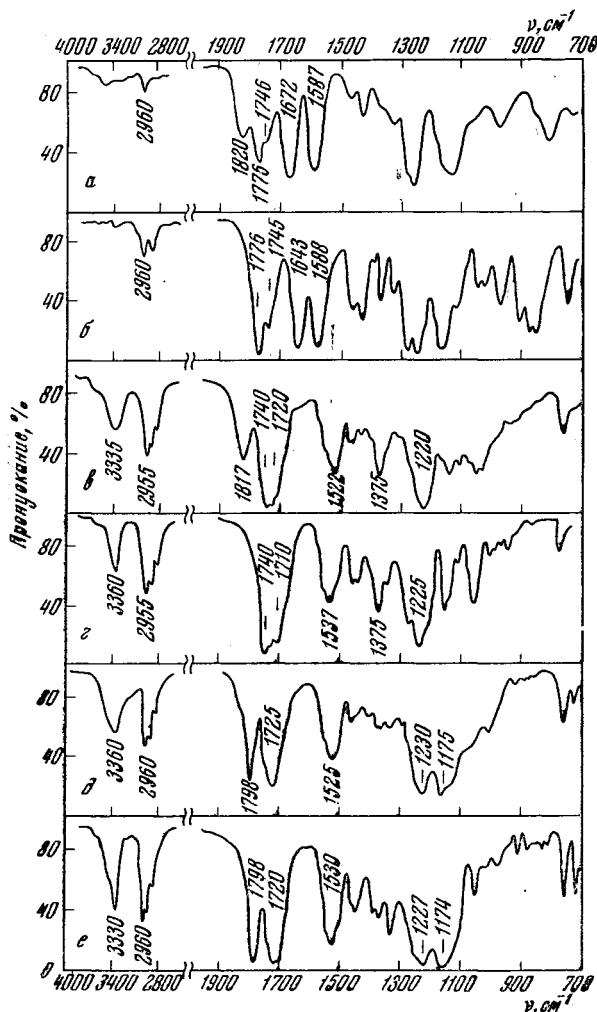


Рис. 1. ИК-спектры: *a* — поли- β -нитратовинил-N-нитро-N-метилкарбамата, *b* — β -нитратоэтил-N-нитро-N-метилкарбамата, *c* — поли- β -ацетоксивинил-N-бутилкарбамата, *d* — β -ацетоксизтил-N-бутилкарбамата, *e* — поли- β -трифторацетоксивинил-N-бутилкарбамата, *f* — β -трифторацетоксизтил-N-бутилкарбамата

данных об ИК-спектрах модельных соединений. Нитрогруппы характеризуются полосами асимметричных валентных колебаний в области 1680—1640 cm^{-1} ($\text{O} - \text{NO}_2$) и 1600—1580 cm^{-1} ($\text{N} - \text{NO}_2$), а в далекой ИК-области полосой 850—830 cm^{-1} . Полосы валентных колебаний OH - и NH -групп в области 3300 cm^{-1} отсутствуют или весьма ослаблены. Полоса валентных колебаний карбонильной группы в случае поли- β -нитратовинил-N-нитро-N-алкилкарбаматов расщеплена на две: 1780—1770 и 1750—1740 cm^{-1} ; в случае поли- β -нитратовинил-N,N-диметилкарбамата полоса одна — около 1720 cm^{-1} . Мы исследовали температурную зависимость интенсивностей двух полос, отвечающих карбонильной группе, в ИК-спектре поли- β -нитратовинил-N-нитро-N-метилкарбамата, растворенного в нитрометане. Как видно из рис. 2, с повышением температуры относительная интенсивность

рассматриваемых полос изменяется в пользу низкочастотной. Аналогичные явления мы наблюдали на модельных соединениях, причем было показано, что расщепление полосы карбонильной группы связано с затруднением свободного вращения относительно связи $\text{RN}(\text{NO}_2) - \text{CO}$, вследствие чего возникают поворотные изомеры. При этом низкочастотная полоса отвечает *транс*-, а высокочастотная *цис*-изомеру, как следует из зависимости их интенсивности от температуры, полярности среды и влияния стерических факторов [4, 5]. Полученные данные позволяют, по нашему мнению, считать, что в боковых цепях ПНК имеются заторможенные *цис*- и *транс*-конформации относительно связи $\text{C}-\text{N}$.

Обычно в ИК-спектрах ПНК появляется полоса средней интенсивности около 1820 см^{-1} (рис. 1, а), которую мы приписываем циклической карбонатной группе, образующейся под влиянием кислой среды (подробнее см. ниже). Степень превращения по этому побочному направлению невелика (10—15%). Таким образом, точнее строение ПНК можно выразить так:

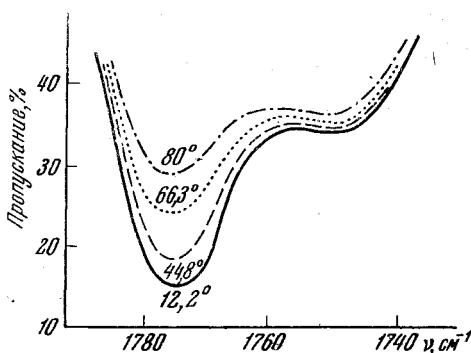
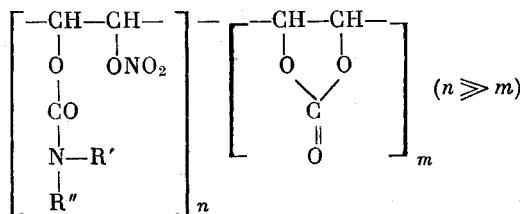
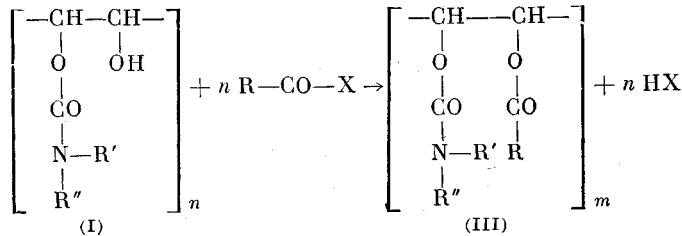


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности полос карбонильной группы в ИК-спектре поли- β -нитратоэтил-N-нитро-N-метилкарбамата (10%-ный раствор в нитрометане)



Свойства ПНК зависят от длины и характера N-заместителей. Все полученные нами ПНК растворимы в ацетоне и нитрометане и обладают высоким молекулярным весом. Из растворов формуются прозрачные пленки. Подобно другим полимерным нитроэфирам, ПНК легко воспламеняются и быстро сгорают без остатка, но не детонируют.

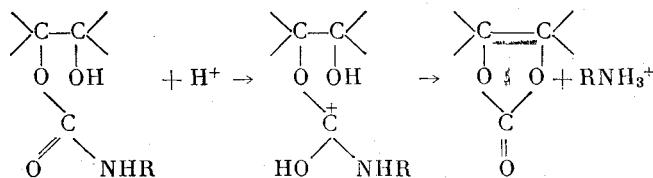
Нами осуществлены также реакции ацилирования ПОК хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот. Эти реакции проводили действием хлорангидридов или ангидридов карбоновых кислот на раствор полимера в уксусной или трифтормуксусной кислоте:



Свойства продуктов зависят от природы кислотного остатка; как правило, что растворимые в ацетоне и хлороформе порошкообразные полимеры, образующие при формировании из раствора непрочные полупрозрачные пленки. Ароматические эфиры ПОК получаются обычно с низкой степенью замещения. Строение сложных эфиров ПОК, как и в случае нитро-

производных, доказывали путем сравнения их ИК-спектров со спектрами модельных веществ — соответствующих эфиров β -оксиэтил-N-алкилкарбаматов. Примеры приведены на рис. 1, в — е. В отличие от продуктов нитрования, в этих полимерах сохраняются NH-группы (полосы в области 1520 и 3300 cm^{-1}).

Необходимо отметить, что помимо ожидаемых полос, в спектрах полимерных эфиров содержится довольно интенсивная полоса в области 1820 cm^{-1} (рис. 1, в) и другие полосы, характерные для поливинилиденкарбоната. С этим мы уже встречались в ИК-спектрах ПНК (рис. 1, а) и во всех случаях действия на ПОК кислыми агентами. Возникло предположение, что в кислой среде возможно расщепление карбаматной группировки и замыкание карбонатного цикла, например, по аналогии с [6]:



Действительно, при действии сухого HCl на раствор β -оксиэтил-N-бутилкарбамата в CH_2Cl_2 нами был получен, помимо летучих продуктов и солянокислого бутиламина, этиленкарбонат (выход 45%), идентичный соответствующему известному полимеру по физическим константам и ИК-спектру.

Экспериментальная часть *

Синтез поли- β -оксивинил-N-алкилкарбаматов описан в работе [1]. Синтез и ацилирование β -оксиэтил-N-алкилкарбаматов проводили по известной методике [2], а получение их нитроизоизводных описано в работе [4].

Нитрование ПОК** (типовой синтез). В колбе с магнитной мешалкой растворяют 0,3 г поли- β -оксивинил-N,N-диметилкарбамата (I, $R' = R'' = \text{CH}_3$) в 10 мл 90%-ной HNO_3 (уд. веса 1,50) при 10—20°. Полученный вязкий раствор оставляют на 2 часа при 5°, после чего выливают на лед. Осажденный полимер многократно промывают водой, сушат и переосаждают водой из раствора в ацетоне. Получают 0,31 г поли- β -нитротивинил-N,N-диметилкарбамата (II, $R' = R'' = \text{CH}_3$). Полимер растворим в ацетоне и нитрометане и образует из раствора прозрачные пленки. Характеристическая вязкость 1,24 (20°, ацетон).

Найдено, %: N 16,08; 16,20.
 $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5)_n$. Вычислено, %: N 15,90.

Аналогично из 0,5 г I ($R' = \text{H}$, $R'' = \text{CH}_3$) получено 0,68 г II ($R' = \text{NO}_2$, $R'' = \text{CH}_3$). Из 0,5 г I ($R' = \text{H}$, $R'' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) получено 0,5 г II ($R' = \text{NO}_2$, $R'' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$). Из 0,3 г I ($R' = \text{H}$, $R'' = n\text{-C}_4\text{H}_9$) получено 0,31 г II ($R' = \text{NO}_2$, $R'' = n\text{-C}_4\text{H}_9$); для этого полимера найдено, %: N 16,03; 16,04; $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7)_n$, вычислено, %: N 16,86, откуда содержание винилиденкарбонатных звеньев составляет ~13%.

Ацилирование ПОК (типовой синтез). К раствору 0,32 г поли- β -оксивинил-N-бутилкарбамата (I, $R' = \text{H}$, $R'' = n\text{-C}_4\text{H}_9$) в 25 мл ледяной уксусной кислоты приливают при охлаждении 6 мл хлористого ацетила и оставляют раствор на 2 суток при комнатной температуре. Полимер осаждают водой, быстро фильтруют, отжимают от влаги, немедленно растворяют в 20 мл ацетона и осаждают водой. Получают 0,3 г поли- β -ацетоксизтил-N-бутилкарбамата (III, $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{H}$, $R'' = n\text{-C}_4\text{H}_9$) с характеристической вязкостью 1,8 (20°, ацетон).

Трифторацетилирование ПОК. К раствору 1 г I ($R' = \text{H}$, $R'' = n\text{-C}_4\text{H}_9$) в 30 мл трифторуксусной кислоты приливают при охлаждении 10 мл трифторуксусного ангидрида, раствор нагревают 12 час. при 50° с обратным холодильником, полимер осаждают петролейным эфиром, промывают осадителем, сушат, переосаждают водой из раствора в ацетоне и получают 1,1 г поли- β -трифторацетокси-

* С участием А. А. Попова и Л. Н. Морозовой.

** Исходные ПОК имели характеристическую вязкость 3,5—4,5 (30°, диметилформамид).

этил-N-буталкарбамата (III, R = CF₃, R' = H, R'' = n-C₄H₉). растворимого в ацетоне и метаноле.

Найдено, %: F 13,50; N 5,25.
(C₉H₁₂O₄NF₃)_n. Вычислено, %: F 22,30; N 4,72.

По этим данным, степень замещения составляет ~ 60%. Полимер образует из раствора прозрачные пленки. В ИК-спектре (рис. 1, δ), который подобен спектру модельного соединения (рис. 1, e), имеются полосы группировок NH—CO—R (1725, 3360 и 1525 cm^{-1}) и CF₃—CO (1798 cm^{-1}).

ИК-спектры снимали на приборе DS-301 (Япония) с призмой из NaCl. Полимерные образцы применяли в виде пленок толщиной 5–10 μ, жидкости применяли в чистом виде в слое 2–3 μ. Температурный ход интенсивности полос 1775 и 1746 cm^{-1} в ИК-спектре поли-β-нитратовинил-N-нитро-N-метилкарбамата снимали в нитрометановом растворе в термостатируемой кювете из LiF при толщине 34 μ.

Выводы

1. Нитрованием поли-β-оксивинил-N-алкил- и -N,N-диалкилкарбаматов получены новые полимеры — поли-β-нитратовинил-N-нитро-N-алкилкарбаматы и поли-β-нитратовинил-N,N-диалкилкарбаматы.
2. Исследованием ИК-спектров показано, что в боковых цепях поли-β-нитратовинил-N-нитро-N-алкилкарбаматов существуют поворотно-изомерные *цикло*- и *транс*-конформации относительно C—N-связи.
3. Ацилированием поли-β-оксивинил-N-алкил- и -N,N-диалкилкарбаматов хлорангидридами или ангидридами карбоновых кислот получены соответствующие новые полимеры — сложные эфиры полиоксикарбаматов.
4. Показано, что поли-β-оксивинилкарбаматы в кислой среде претерпевают расщепление карбаматной группировки с замыканием карбонатного цикла.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 X 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Немировский, М. А. Павловская, В. В. Степанов, С. С. Скородходов, Высокомолек. соед., 7, 1580, 1965.
2. R. Delaby, A. Sekera, P. Pigagnol, P. Chabrier, Bull. Soc. Chim., 1951, 392.
3. Франц. пат. 1094959, 1955; Chem. Abstrs., 53, 1159, 1959.
4. В. Д. Немировский, Г. А. Гладковский, А. И. Кольцов, К. К. Калниш, С. С. Скородходов, Ж. органич. химии, 2, 19, 1966.
5. В. Д. Немировский, Г. А. Гладковский, С. С. Скородходов, Ж. структ. химии, 6, 913, 1965.
6. A. Da Settim o, M. F. Saettone, J. Organ. Chem., 29, 3350, 1964.

SYNTHESIS OF ESTERS OF POLY-β-HYDOXYVINYL-N-ALKYLCARBAMATES

V. D. Nemirovskii, S. S. Skorokhodov, K. K. Kalninsht

Summary

It have been studied synthesis of new polymers by nitration and acylation of poly-β-hydroxyvinyl-N-alkyl- and -N,N-dialkylcarbamates. The rotational isomers in side chains of poly-β-nitratovinyl N-nitro-alkylcarbamates are shown. In acid medium the partial conversion of poly-β-hydroxyvinyl-N-alkylcarbamates into polyvinylene carbonate is observed.