

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 6

УДК 66.095.26;678.744

СИНТЕЗ ГЛИКОЛЕЙ И КАРБИНОЛОВ ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА И СТРОЕНИЕ ИХ ГОМОПОЛИМЕРОВ

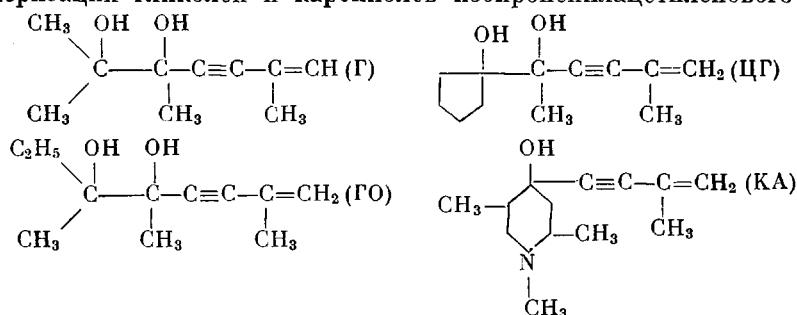
*E. M. Глазунова, M. A. Нарницкая, I. H. Григина,
L. C. Ясенкова, B. И. Никитин*

Гидроксилсодержащие каучуки, полученные нами на основе дивинила и гликолей изопропенилацетиленового ряда [1], обладают высокой прочностью, а их латексы — повышенной адгезией к капроновому и вискозному кордам. На основе ИК-спектров поглощения сделано предположение, что гидроксилсодержащие мономеры изопропенилацетиленового ряда вступают в сополимеризацию с дивинилом по двойной связи.

В литературе данные относительно структуры мономеров изопропенилацетиленового ряда в полимерах почти отсутствуют.

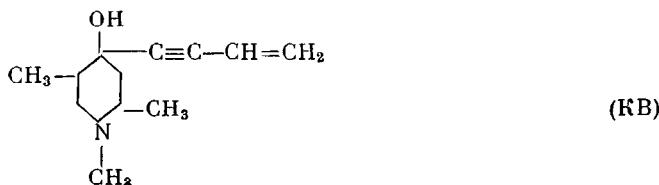
Прайс и МакКеон [2], исследуя полимеризацию винилацетиленовых и изопропенилацетиленовых углеводородов, показали, что винилацетиленовые производные полимеризуются по двойной связи, изопропенилацетиленовые — частично по тройной связи. Дэвис и Хантер [3] считают, что полимеризация винилацетиленовых производных идет по двойной связи. Назаровым [4] было показано, что карбиноны винилацетиленового ряда в массе полимеризуются с образованием циклобутеновых колец. Мацоян с сотр. [5], проводя тщательные и широкие исследования по радикальной полимеризации карбинонов и эфиров ацетиленового ряда, пришли к выводу, что полимеризация начинается с образования димера с цикlopентеновым кольцом, который затем полимеризуется.

Данное исследование предпринято для более широкого исследования полимеризации гликолей и карбинолов изопропенилацетиленового ряда:

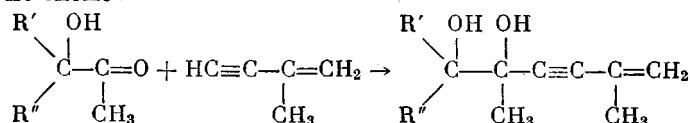


с целью получения некоторых сведений относительно структуры мономерных единиц в полимере.

Для сравнения получен гомополимер винилацетиленилтриметилоксипиридиния (KB):



Гликоли получены конденсацией изопропенилацетилена с ацетилкарбонолами по схеме:



Индивидуальность мономеров показана хроматографией на силикагеле, закрепленном гипсом, в системах для Г, ГО — хлороформ: спирт (9 : 1), проявитель H_2SO_4 ; для КА — бензол : эфир (70 : 30), проявитель тот же.

Строение мономеров подтверждено ИК-спектрами поглощения (табл. 1). Для всех спектров характерны полосы поглощения: 1610 cm^{-1} , отвечающая сопряженной двойной связи; 2225 cm^{-1} , отвечающая $-\text{C} \equiv \text{C}-$; 3095 и 900 cm^{-1} , соответствующие $=\text{CH}_2$; 3400 cm^{-1} , соответствующая гидроксильным группам.

Карбинол (КА) получен конденсацией 1,2,5- trimетилпиперидона с изопропенилацетиленом. Карбинол КВ — по методу, описанному Назаровым [6]. Характеристика мономеров приведена в табл. 2.

Зависимость деформации от температуры (т. размягч.; т. текучести, $^{\circ}\text{C}$):

1 — полимер Г (35; 105); 2 — полимер ЦГ (62; 115); 3 — полимер ГО (65; 100); 4 — полимер КА (51; 115); 5 — полимер КВ (30; 150). Температуру размягчения определяли по началу изгиба кривой, температуру текучести — по пересечению касательной к восходящей ветви кривой с осью абсцисс

Гомополимеры получены в эмульсии с инициатором динитрилом азотизомасляной кислоты при 60° и представляли собой после очистки светло-желтые порошки, растворимые в спирте.

Молекулярные веса полимеров, определенные на ультрацентрифуге марки Г-120 в растворе в метиловом спирте, следующие: гомополимера Г — 57 000, гомополимера ЦГ — 61 000, гомополимера ГО — 160 000, гомополимера КА — 101 000, гомополимера КВ — 144 000.

Термомеханические кривые полимеров сняты на весах Каргина при нагрузке $3,18 \text{ kG/cm}^2$ и скорости повышения температуры 2 град/мин, приведены на рисунке.

Строение гомополимеров доказывали разложением поташом, ИК-спектрами поглощения, окислением надуксусной кислотой, на основании чего

Таблица 1
Основные полосы поглощения ИК-спектров мономеров и гомополимеров (cm^{-1})

ЦГ		Г		ГО		КА		КВ	
мономер	поли- мер	мономер	поли- мер	мономер	поли- мер	мономер	поли- мер	мономер	полимер
—	—	—	—	—	—	891	—	—	—
897	—	900	—	900	—	900	—	908	—
1612	—	1609	—	1610	—	1609	—	1596	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1642
—	—	—	—	—	—	—	—	1825	—
2220	2225	2223	2237	2225	2234	2225	2230	2017	2240
3095	—	3097	—	3090	—	3092	—	3105	—
3420	3400	3400	3450	3430	3450	—	—	—	—

Таблица 2

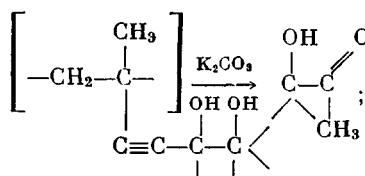
 α -Гликоли и карбинолы изопропенилацетиленового ряда

Исходные ацетилкарбинолы и кетон	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Изопропенилацетиленовые α -гликоли и карбинолы	Выход %	Т. кип., (°С/мм) и т. пл. (°С)	n_D^{20}
2-Метилбутанон-3-ол-2	135—137/690	1,4160	2,3,6-Триметилгептен-6-ин-4-диол-2,3 (Г)	60	74—75/1,5	1,4888
3-Метилпентанон-4-ол-3	148—149/690	1,4220	3,4,7-Триметилоктен-7-ин-5-диол-3,4 (ГО)	80	85—86/1,5; 51—52	—
Ацетилцикло-пентанол	70—71/8	1,4626	2-Метил-5-(1'-оксицикло-пентил)гексен-1-ин-3-ол-5 (ЦГ)	59	119—120/3	1,5152
2-Фенилбутанон-3-ол-2	103—104/3	1,5250	2,5-Диметил-6-фенилгексен-1-ин-3-диол-5,6 (ГФ)	30	110—115/0,27	1,5525
1,2,5-Триметил-пиперидон-4	70—72/13	1,4578	2-Метил-4-(1', 2', 5'-три-метил-4-оксипиридинил)бутен-1-ин-3-(КА)	70	123/3	—

Исходные ацетилкарбинолы и кетон	MR _D			Найдено, %			Формула	Вычислено, %			Содержание OH-группы, %	
	d_4^{20}	найдено	вычислено	C	H	N		C	H	N	найдено	вычислено
2-Метилбутанон-3-ол-2	0,9696	49,99	48,96	71,25	9,52	—	$C_{10}H_{16}O_2$	71,42	9,52	—	20,83	20,24
3-Метилпентанон-4-ол-3	—	—	—	72,04	9,78	—	$C_{11}H_{18}O_2$	72,04	9,89	—	18,73	18,68
Ацетилцикло-пентанол	1,0260	57,05	56,00	74,39	9,27	—	$C_{12}H_{18}O_2$	74,22	9,27	—	16,98	17,53
2-Фенилбутанон-3-ол-2	1,0451	70,37	68,45	78,47	8,07	—	$C_{15}H_{18}O_2$	78,26	7,82	—	13,50	13,91
1,2,5-Триметил-пиперидон-4	—	—	—	73,34	10,35	6,77	$C_{13}H_{21}NO$	76,32	10,19	6,73	7,67	8,20
				76,26	10,39						7,91	

можно считать, что полимеризация изопропенилацетиленовых спиртов идет по двойной связи без циклизации.

При нагревании гомополимеров (Г, ГО, ЦГ, КА, КВ) с поташом идет разложение с образованием ацетилкарбинолов или кетонов по схеме:



при этом выход ацетилкарбинолов из гомополимеров Г, ГО и ЦГ и кетона из гомополимера КА больше 70%.

В случае разложения гомополимера винилацетиленового ряда КВ выход кетона около 30%, что вполне согласуется с тем, что винилацетиленовые производные, полимеризуясь, образуют сначала димер за счет тройной связи одного из каждого двух мономеров, в результате чего гомополимер имеет всего 50% тройных связей от присутствующих в исходном мономере.

Образование ацетилкарбинолов при разложении изопропенилацетиленовых гомополимеров с выходом более 70% говорит о преимущественной полимеризации гидроксилсодержащих производных изопропенилацетиленового ряда по двойной связи.

Строение продуктов разложения подтверждало получением ИК-спектров поглощения и наложением их на спектры поглощения известных ацетилкарбинолов, а также получением семикарбазонов и смешанной пробой с семикарбазонами известных ацетилкарбинолов.

ИК-спектры поглощения гомополимеров Г, ГО, ЦГ, КА и КВ снимали на приборах ИКС-14 и UR-10 в таблетках с KBr или в пленке. Описание характерных частот приведено в табл. 1.

У всех гомополимеров сохраняется тройная связь, что показывают полосы поглощения в области $2237 - 2240 \text{ см}^{-1}$, которые смещены в более длинноволновую часть по сравнению с исходным мономером (исчезновение сопряжения). Слабость полосы поглощения характерна для всех диакрилацетиленов.

Полосы поглощения в области $3400 - 3450 \text{ см}^{-1}$ отвечают гидроксильным группам. Отсутствуют полосы поглощения для двойной связи и полосы поглощения, характерные для алленовой структуры.

ИК-спектры поглощения гомополимера карбинола винилацетиленового ряда (КВ), кроме полосы при 2017 см^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), имеют отчетливую полосу поглощения в области 1642 см^{-1} , отвечающую несопряженной двойной связи, что согласуется с выводами Мацояна [5] о циклополимеризации производных винилацетиленов. ИК-спектры мономеров и гомополимеров карбинолов КА, КВ не имеют полос поглощения OH-групп, это является спецификой спектров подобных соединений.

Гомополимеры КА и КВ окисляли 15%-ной надуксусной кислотой. Окисление вели в темноте, за расходом надуксусной кислоты следили титрованием через 24 часа 0,1 н. гипосульфитом натрия. Рассчитанное количество кислоты израсходовалось через 15 дней; параллельно вели титрование контрольной реакции (без гомополимера). Такое медленное окисление гомополимера, по-видимому, является следствием слабой концентрации надуксусной кислоты.

Продукт окисления выделяли и очищали переосаждением водой из спиртового раствора.

В спектре поглощения окисленного гомополимера КВ исчезла полоса поглощения 1642 см^{-1} , отвечающая двойной связи.

Гомополимер карбинола изопропенилацетиленового ряда КА в тех же условиях надуксусной кислотой не окислялся, что может служить подтверждением отсутствия двойных связей.

Экспериментальная часть

Синтез а-гликолей изопренилацетиленового ряда (общий метод). Смесь 0,25 моля ацетилкарбинола и 0,25 моля изопренилацетиленена, полученного по Томпсону [6], в 100 мл абсолютного эфира прикашивали в течение 3 час. при сильном перемешивании в колбу, содержащую 0,75 моля порошкообразного едкого кали в 500 мл абсолютного эфира. Температуру реакционной смеси поддерживали равной $-2 - -4^\circ$. После окончания прикашивания перемешивание продолжали еще 5 час., и реакционную смесь оставляли на ночь. Щелочной комплекс разлагали водой, экстрагировали эфиром, нейтрализовали углекислотой и сушили MgSO_4 . После отгонки растворителя вещество перегоняли в вакууме. В табл. 2 приведены полученные гликоли и их характеристика.

2-Метил-4-(1,2,5- trimethyl-4-окси пиридин)бутен-1-ин-3 (КА) получен конденсацией 1,2,5- trimethylпиридана-4 (производство завода «Акрихин») с изопренилацетиленом [6] в условиях, описанных выше. Характеристика дана в табл. 2.

Мономер представляет смесь (1 : 1) двух стереоизомеров, что показано хроматографией на Al_2O_3 с гипсом в системе бензол : эфир (7; 3); проявитель — пары иода.

4-(1,2,5- Trimethyl-4-окси пиридин)бутен-1-ин-3 (КВ) получен по Назарову [7]; его константы отвечали литературным данным. Мономер охарактеризован ИК-спектром поглощения.

Гомополимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах с ру-
башкой. Эмульгатор — 5% олеата натрия, pH = 9,8; реакцию проводили при 60° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Мономеры брали свежеперегнанные. Соотношение олеат натрия : мономер было равно 2 : 1. Продолжительность полимеризации составляла 24 часа. Образующийся гомополимер выпадал в осадок.

После вскрытия ампул гомополимер отделяли, очищали трехкратным переосаждением из метанола водой и сушили в вакууме до постоянного веса. Гомополимеры имели вид светлых сыпучих порошков.

Разложение гомополимеров. Мелкорастертый гомополимер тщательно смешивали с 10% поташа и нагревали в колбе Фаворского. Гомополимер Г разлагали при нормальном давлении, KA, BA и ГГ — при остаточном давлении 20 мл. Гомополимер KA при нагревании с поташом сильно вспернивался, поэтому 10 г мелкорастертого порошка растворяли в 30 мл метанола с 1 г KOH и медленно нагревали в вакууме.

Выводы

1. Впервые конденсацией соответствующих α -оксикиетонов с изопропенилацетиленом получены α -гликоли изопропенилацетиленового ряда: 2,3,6-триметилгептен-6-ин-4-диол-2,3; 3,4,7-триметилоктэн-7-ин-5-диол-3,4; 2-метил-5-(1'-оксицикlopентил)гексен-1-ин-3-ол-5; 2,2-диметил-6-фенилгексен-1-ин-3-диол-5,6 и карбинол 2-метил-4-(1',2',5'-триметил-4'-оксиипиридил)бутен-1-ин-3 конденсацией 1,2,5-триметилпиперидона с изопропенилацетиленом.

2. α -Гликоли и карбинолы изопропенилацетиленового ряда в условиях радикальной эмульсионной полимеризации полимеризуются по двойной связи с образованием линейных полимеров.

Институт химии АН ТаджССР

Поступила в редакцию
12 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Никитин, Е. М. Глазунова, Т. Д. Нагибина, Л. С. Ясенкова, Г. И. Аликберова, И. Н. Григина, Каучук и резина, 1962, № 8, 1.
2. C. E. Price, T. F. McKeon, J. Polymer Sci., 41, 445, 1959.
3. D. C. Daves, R. F. Hunter, J. Appl. Chem., 3, 7, 137, 1959.
4. И. Н. Назаров, Избранные труды, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 147.
5. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян. Изв. АН АрмССР, 16, 347, 577, 1963; 17, 676, 1964.
6. A. F. Thompson, J. Amer. Chem. Soc., 63, 187, 754, 1941.
7. И. Н. Назаров, В. Я. Райгорская, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 504.

SYNTHESIS OF GLYCOLES AND CARBINOLES OF ISOPROPENYLACETYLENE SERIES AND STRUCTURE OF THEIR HOMOPOLYMERS

*E. M. Glazunova, M. A. Narnitskaya, I. N. Grigina,
L. S. Yasenkova, V. I. Nikitin*

Summary

Glycoles and carbinoles of isopropenylacetylene series have been synthesized. Their polymerization proceeds on double bonds to linear homopolymers.