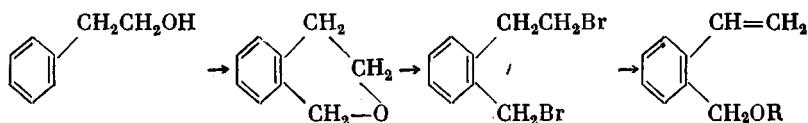


СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-АЛКОКСИМЕТИЛСТИРОЛОВ

*Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, Э. В. Ванян,
С. Г. Мацоян*

Ранее нами были изучены синтез и полимеризация некоторых 4-алкоксиметилстиролов, и, в частности, было показано, что по мере увеличения длины цепи алкохильной группы их способность к полимеризации понижается [1].

Продолжая исследования по изучению влияния различных заместителей на способность к полимеризации ядернозамещенных стиролов и свойств полученных при этом полимеров, в настоящей работе нами исследованы синтез и полимеризация некоторых 2-алкоксиметилстиролов, для синтеза которых был выбран следующий путь:



Изохроман получали хлорметилированием β -фенилэтанола с последующей циклизацией образующегося при этом хлорметил- β -фенилэтилового эфира [2]; с помощью 40%-ного раствора бромистого водорода в уксусной кислоте изохроман превращали в 2- β -бромэтилбензилбромид [3]. Найдено, что при взаимодействии последнего со спиртовыми растворами едкого кали одновременно происходит дегидробромирование и алкоксиметилирование с образованием соответствующих 2-алкоксиметилстиролов.

Таким путем нами был синтезирован ряд 2-алкоксиметилстиролов, некоторые физико-химические свойства которых приведены в табл. 1.

Изучение полимеризации полученных 2-алкоксиметилстиролов проводили в массе нагреванием мономеров при 80° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Результаты блочной полимеризации 2-алкоксиметилстиролов приведены в табл. 2. 2-Метоксиметилстирол в принятых условиях был полимеризован также в присутствии перекиси бензоила (ПБ), однако особых различий в выходах образующихся полимеров по сравнению с ДАК не наблюдалось.

Таблица 1

2-алкоксиметилстиролы

$\text{CH}=\text{CH}_2$ CH_2OR , где R	Вы- ход %	Т. кип., °C/mm	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекуляр- ная рефрак- ция		С, %		Н, %	
					вычис- лено	найдено	вы- чис- лено	найдено	вы- чис- лено	найдено
CH ₃	62,0	59—60/1	1,0404	1,5434	45,96	44,93	81,04	80,89	8,16	8,13
C ₂ H ₅	65,0	57—59/0,5	1,0334	1,5399	50,57	49,24	81,44	81,12	8,70	8,81
C ₈ H ₇	54,7	71—72/2	0,9719	1,5272	55,19	55,77	81,77	81,27	9,15	8,99
изо-C ₈ H ₇	50,8	75—76/3	1,0076	1,5365	55,19	54,57	81,77	81,51	9,15	8,92
C ₄ H ₉	66,0	83—84/0,5	0,9648	1,5230	59,81	59,97	81,05	81,00	9,54	9,59
изо-C ₄ H ₉	63,2	70—71/2	0,9908	1,5372	59,81	60,50	81,05	80,70	9,54	9,80
C ₈ H ₁₁	58,1	101—102/0,5	0,9399	1,5130	64,43	65,33	82,30	82,21	9,86	9,80
изо-C ₆ H ₁₁	51,4	83—95/2	0,9398	1,5112	64,43	65,14	82,30	82,26	9,86	10,00
C ₈ H ₁₃	47,0	107—108/1,5	0,9333	1,5100	69,05	69,95	82,51	82,30	10,15	10,01
C ₇ H ₁₅	45,7	118—119/0,5	0,9249	1,5082	73,67	74,91	82,70	82,35	10,32	10,10
C ₉ H ₁₇	50,3	129—130/0,5	0,9235	1,5049	78,29	79,07	82,99	83,00	10,63	10,20
C ₉ H ₁₉	54,6	146—147/0,5	0,9189	1,5022	82,90	83,65	83,01	83,22	10,83	11,11
C ₁₀ H ₂₁	53,4	155—156/0,5	0,9169	1,5020	87,52	88,32	83,14	83,39	11,02	10,91
C ₆ H ₅ CH ₂	45,2	120—121/0,5	1,0512	1,5819	70,10	71,20	85,66	85,70	7,18	7,08
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	44,5	135—136/0,5	1,0439	1,5691	74,68	73,42	85,05	84,70	7,19	7,12

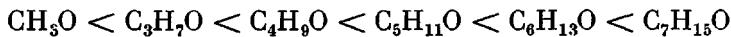
Таблица 2

Полимеризация 2-алкоксиметилстиролов в массе в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 80° в течение 15 час.

Мономер	Выход полимера, %	$[\eta]$ полимера, dl/g	T_c полимера, °С
2-Метоксиметилстирол	34,7 *	0,09	89
	35,0		
2-Этоксиметилстирол	31,4	0,03	74
2-Пропоксиметилстирол	50,2	0,01	97
2-Изопропоксиметилстирол	28,2	0,05	88
2-Бутооксиметилстирол	58,3	1,00	67
2-Амилоксиметилстирол	65,3	0,28	47
2-Изоамилоксиметилстирол	71,6	0,24	78
2-Гексилоксиметилстирол	70,3	0,28	—
2-Гептилоксиметилстирол	73,3	0,33	—
2-Октилоксиметилстирол	75,1	0,27	—
2-Нонилоксиметилстирол	76,3	—	—
2-Децилоксиметилстирол	80,2	—	—
2-Бензилоксиметилстирол	90,0	0,24	72
2-Фенилэтилоксиметилстирол	59,9	0,16	63

* Инициатор — перекись бензоила.

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации мономеров. Следует отметить, что по скорости полимеризации 2-алкоксиметилстиролы (за исключением 2-этоксиметилстирола) образуют следующий ряд:



Способность к полимеризации 2-алкоксиметилстиролов в противоположность 4-алкоксиметилстиролам [1] тем больше, чем больше алкиль-

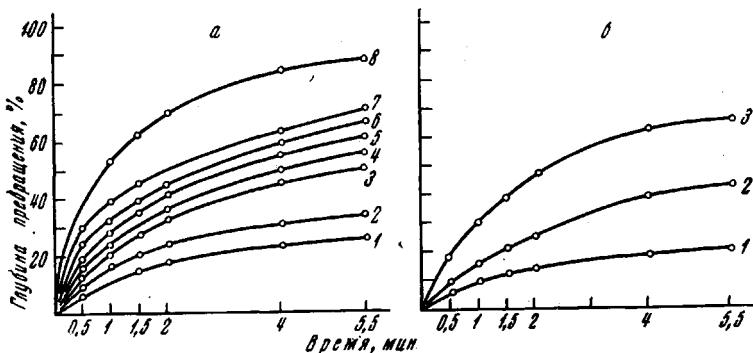


Рис. 1. Зависимость глубины превращения 2-алкоксиметилстиролов от продолжительности полимеризации в присутствии 0,5 мол.% ДАК (от мономера) при 80°:

a: 1 — 2-этоксиметилстирол, 2 — 2-метоксиметилстирол, 3 — 2-пропоксиметилстирол, 4 — 2-бутооксиметилстирол, 5 — 2-амилоксиметилстирол, 6 — 2-гексилоксиметилстирол, 7 — 2-гептилоксиметилстирол, 8 — 2-бензилоксиметилстирол;
b: 1 — 2-изопропоксиметилстирол, 2 — 2-изобутооксиметилстирол, 3 — 2-изоамилоксиметилстирол

ный остаток алкосильной группы, т. е. чем сильнее возможные стericкие препятствия.

Аналогичная закономерность наблюдается и в ряду 2-алкоксиметилстиролов, содержащих разветвленную алкосильную группу. Такое аномальное поведение в ряду 2-алкоксиметилстиролов, по-видимому, можно объяснить наличием *ортого*-эффекта, обусловливающего образование внутримолекулярного комплекса за счет π-связи винильной группы, и неподеленной электронной пары кислорода алкосигруппы (перекрывание

р-орбиталей). Вполне возможно, что при увеличении объема алкильных остатков уменьшается комплексообразование (*ортого*-эффект), и тем самым доступность винильной группы мономеров к атаке радикалов увеличивается. Следует отметить, что в литературе имеются многочисленные указания о влиянии *ортого*-эффекта на свойства и реакционноспособность в ряду ароматических соединений [4].

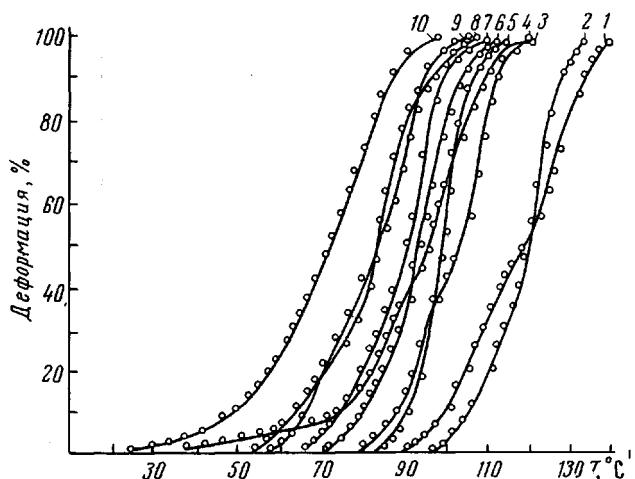


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров:

- 1 — 2-пропоксиметилстирол;
- 2 — 2-метоксиметилстирол;
- 3 — 2-бензилоксиметилстирол;
- 4 — 2-изопропоксиметилстирол;
- 5 — стирол,
- 6 — 2-изоамилоксиметилстирол,
- 7 — 2-этоксиметилстирол,
- 8 — 2- β -фенилэтоксиметилстирол,
- 9 — 2-бутоксиметилстирол,
- 10 — 2-амилоксиметилстирол

Все полученные полимеры 2-алкоксиметилстиролов в зависимости от величины алкоксигруппы представляют собой белые порошки или прозрачные каучукообразные вещества, характеристическая вязкость $[\eta]$ которых лежит в пределах 0,01—1,00 (табл. 2). Эти полимеры хорошо растворимы в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и нерастворимы в низших спиртах. Для определения температуры стеклования полимеров (T_c) изучены их термомеханические свойства.

Как следует из полученных данных (рис. 2 и табл. 2), в ряду синтезированных полимеров (за исключением поли-2-пропоксиметилстирола) с увеличением размера неразветвленного углеводородного остатка алкоксигруппы понижается T_c .

Экспериментальная часть

2-Алкоксиметилстиролы. В двухгорлую круглодонную колбу с обратным холодильником и мешалкой помещали 0,1 моля 2- β -бромэтилбензилбромида [3], 0,1 г гидрохинона и раствор 0,3 моля едкого кали в 60 мл соответствующего спирта. Реакционную смесь при перемешивании нагревали до 60—70° в течение 4 час. Затем спирт отгоняли в вакууме, остаток обрабатывали водой, экстрагировали эфиrom, сушили сульфатом магния и после удаления растворителя продукт перегоняли в вакууме.

Физико-химические константы, выходы и анализы полученных 2-алкоксиметилстиролов приведены в табл. 1.

Полимеризация. Полимеризацию синтезированных мономеров проводили в массе ампульным методом [1].

Полимеры очищали осаждением из бензольных растворов метиловым спиртом. Поли-2-бензилоксиметилстирол осаждали из бензольного раствора петролейным эфиром. Выпавшие полимеры отфильтровывали и после повторного осаждения сушили при 50—60° в вакууме 10—20 мм до постоянного веса.

Характеристические вязкости очищенных образцов полимеров определяли с помощью вискозиметра Оствальда в толуоле при 20°. Определение температуры стеклования полимеров проводили на приборе Цетлина [5] при нагрузке 0,34 кг/см².

Выводы

1. Синтезированы и охарактеризованы 2-метокси-, 2-этокси-, 2-пропокси-, 2-изопропокси-, 2-бутокси-, 2-изобутокси-, 2-амилокси-, 2-изоамилокси-, 2-гексилокси-, 2-гептилокси-, 2-октилокси-, 2-нонилокси-, 2-децилокси-, 2-бензилокси-, 2- β -фенилэтоксиметилстиролы.

2. Изучена радикальная полимеризация 2-алкоксиметилзамещенных стиролов в массе в присутствии 0,5 мол.% ДАК и показано, что по реакционной способности мономеры образуют следующий ряд:



Высказано предположение, что такое аномальное поведение в ряду 2-алкоксиметилстиролов, по-видимому, связано с наличием *ортого*-эффекта, обусловливающего образование внутримолекулярного комплекса за счет π -связи винильной группы и неподеленной электронной пары кислорода алкоксигруппы (перекрывание *p*-орбиталей).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило в редакцию
30 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. П о г о с я н, Л. М. А к о п я н, С. Г. М а ц о я н, Высокомолек. соед., Б9, 392, 1967.
2. A. Riecke, E. Schmitz, Chem. Ber., 89, 1259, 1956.
3. J. Cologé, P. Boisde, Bull. Soc. chim. France, 1956, 1337.
4. Л. П. З а л у к а е в, Гомолизация органических молекул, Воронеж, 1968.
5. Б. Л. Ц е т л и н, В. И. Г а в р и л о в, Н. А. В е л и к о в с к а я, В. В. К о ч-к и н, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.