

Как можно видеть из рисунка, в спектре полимера отсутствуют сигналы протонов $H_{(6)}$ и $H_{(7)}$ при $\delta = 5,59$ и $6,25$ м.д. соответственно, но сохраняются сигналы аллильного фрагмента $H_{(1)}$, $H_{(2)}$, $H_{(3)}$ и $H_{(4)}$.

Это свидетельствует о том, что полимеризация протекает по второму механизму, т. е. сначала полимеризуются метакрильные группы с образованием полимера, содержащего аллильные группировки. Затем происходит полимеризация этих последних, сопровождающаясяшиванием макромолекул. Полимер становится нерастворимым.

Такое протекание реакции резко отличается от наблюдаемого при полимеризации соединений, содержащих непредельные группы одинаковой активности. Так, при полимеризации диметакрилатов различных бисфенолов во всех этих случаях уже на начальных стадиях реакции происходит образование нерастворимых продуктов.

Выводы

Получены спектры ЯМР для метакрилового эфира 2-аллилфенола и его растворимого полимера. Установлено, что полимеризация метакрилового эфира 2-аллилфенола на первой стадии протекает за счет раскрытия двойных связей метакрильной группы.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Корчевей, Mat. plast., 2, 208, 1965.
2. E. K. Blout, B. E. Ostberg, J. Polymer Sci., 1, 230, 1946.

УДК 541.64:547 (39+322)

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ АРБУЗОВА НА СОПОЛИМЕРЕ ВИНИЛХЛОРИДА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

*З. В. Борисенко, Н. С. Бондарева, В. И. Грачев,
Е. С. Роскин, Е. Н. Ростовский*

Известно, что первичные галогеналкилы изомеризуют эфиры кислот трехвалентного фосфора на первой стадии аналогично протеканию S_N2 -механизма, а изомеризация этих же эфиров вторичными галогеналкилами стерически затруднена [1]. В отношении перегруппировки Арбузова с вторичными высокомолекулярными галогеналкилами, в частности с поливинилхлоридом, мнения различных авторов носят противоречивый характер. Одни [2, 3] отмечают низкую реакционную способность поливинилхлорида с триэтилфосфитом, другие [4, 5] при изучении стабилизации галогенсодержащих полимеров допускают возможность того, что эффект стабилизирующего действия достигается благодаря протеканию перегруппировки Арбузова. Вполне очевидно, что реакция взаимодействия поливинилхлорида и его сополимеров с органическими фосфитами стерически затруднена, так как хлор стоит у вторичного атома углерода.

Цель данной работы — выяснение основных моментов, которые обусловливают возможность протекания арбузовской перегруппировки на сополимере, содержащем вторичный галоген, и исследование механизма этой реакции.

Реакцию Арбузова проводили в полярных растворителях (диметилформамиде (ДМФА) и циклогексаноне), чтобы показать влияние процесса дегидрохлорирования сополимера на степень реакции замещения. Строение промежуточного продукта исследовали измерением электропроводности реакционной системы. Для изучения механизма взаимодействия триэтилfosфита (ТЭФ) с сополимером сняты ИК-спектры. В качестве вторичного галогеналкила использовали сополимер винилхлорида с акрилонитрилом (ПВХ — АН), полученный по радикальному механизму в присутствии инициирующей системы перманганат калия — щавелевая кислота; $[\eta]$ в циклогексаноне — 1,035 д $\text{л}/\text{г}$; содержание хлора — 32,8%.

ТЭФ синтезировали по методу, разработанному Арбузовым [6]; т. кип. 57° (18 м.), d_4^{20} 0,9580; n_D^{20} 1,4120. ДМФА марки ч. обезвоживали гидридом кальция и перегоняли под вакуумом; т. кип. 50° / 15 м., n_D^{20} 1,4295. Циклогексанон марки ч.

перегоняли при нормальном давлении; т. кип. 155°, d_4^{20} 0,9478. Триэтиламин (ТЭА) перегоняли при нормальном давлении; т. кип. 89,5°; d_4^{20} 0,7250.

Реакцию проводили в атмосфере азота в ампулах, герметично соединенных с гидравлическим затвором с силиконовым маслом (бюretка верхним концом была соединена с рабочей ампулой). Концентрация сополимера в растворах ДМФА и циклогексанона была равной 10%. Сополимеры переосаждали из раствора ДМФА в 1—5%-ный водный раствор серной кислоты, а из циклогексанона — в этиловый спирт и анализировали на содержание фосфора [7].

При измерении электропроводности реакцию проводили в видоизмененной ячейке Кольрауша, а относительную величину изменения электропроводности определяли на кондуктометре типа ММ34-64.

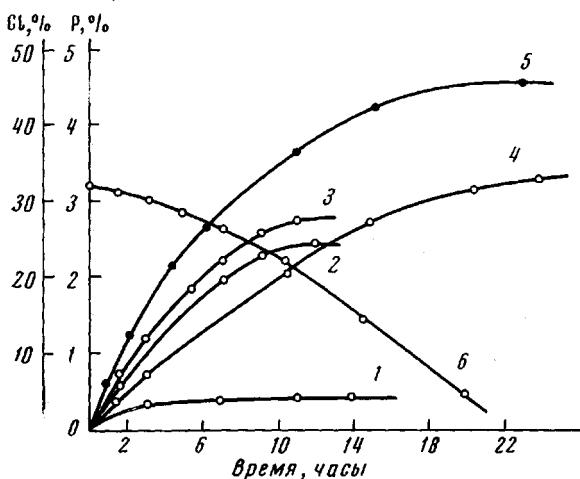


Рис. 1. Зависимость содержания фосфора (1—5) и хлора (6) в ПВХ — АН от времени обработки ТЭФ в растворах циклогексанона (1—3) и ДМФА (4—6) при 130° (1—4, 6) и 150° (5); $[\text{ТЭФ}] = 1 \text{ моль/звено ПВХ}$; $[\text{ТЭА}] = 0$ (1); 0,124 (2) и 0,284 моль/л (3)

Из рис. 1 видно, что при реакции ПВХ — АН с ТЭФ в ДМФА содержание фосфора в сополимере увеличивается во времени, а хлора убывает до минимального значения, в то время как в растворе циклогексанона эта реакция почти отсутствовала (содержание фосфора составило 0,41% за 7 час.). Добавка незначительных количеств ТЭА в раствор сополимера в циклогексаноне увеличивает скорость реакции замещения и тем быстрее, чем выше концентрация ТЭА в реакционной смеси. Из приведенных результатов видно, что присутствие аминов в реакционной среде является необходимым условием протекания реакции замещения.

Результаты изучения строения промежуточного продукта арбузовской перегруппировки с помощью электропроводности реакционной смеси приведены на рис. 2. Одновременно измеряли объем выделившегося газообразного продукта, так как последний может влиять на изменение электропроводности системы. Из рис. 2 видно, что изменение электропроводности находится в прямой зависимости от скорости дегидрохлорирования сополимера. В случае проведения арбузовской перегруппировки наблюдалось непрерывное увеличение электропроводности реакционной смеси (кривая 3), несмотря на то, что выделение газообразного продукта (кривая 4) на первой стадии замедлялось, т. е. раствор стабилизировался, причем скорость изменения электропроводности проходила через резко выраженный максимум (рис. 2, кривые 3', 4'), что, вероятно, указывает на образование промежуточного продукта ионной структуры. Одной из причин непрерывного увеличения электропроводности системы являлась,

очевидно, ионизация макромолекул под влиянием π-связей, так как, судя по данным работы [8], выделяющийся хлористый этил не должен оказывать заметного влияния на изменение электропроводности реакционной смеси.

Для изучения механизма перегруппировки Арбузова нами были сняты ИК-спектры исходного и фосфорсодержащего продуктов реакции. Из этих данных следует, что наряду с основной реакцией замещения хлора сopolимера фосфорными группами протекал одновременно процесс де-

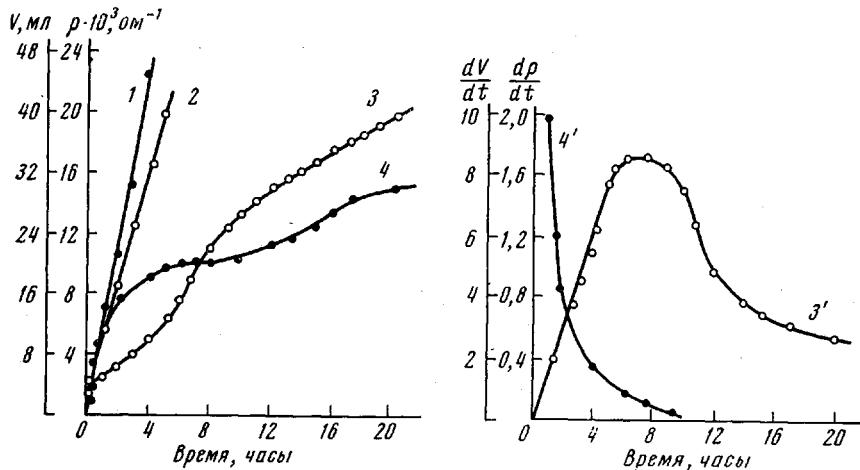
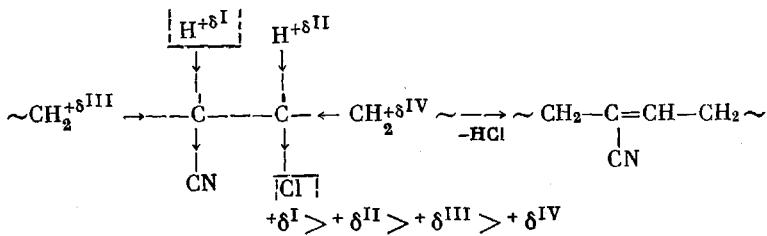
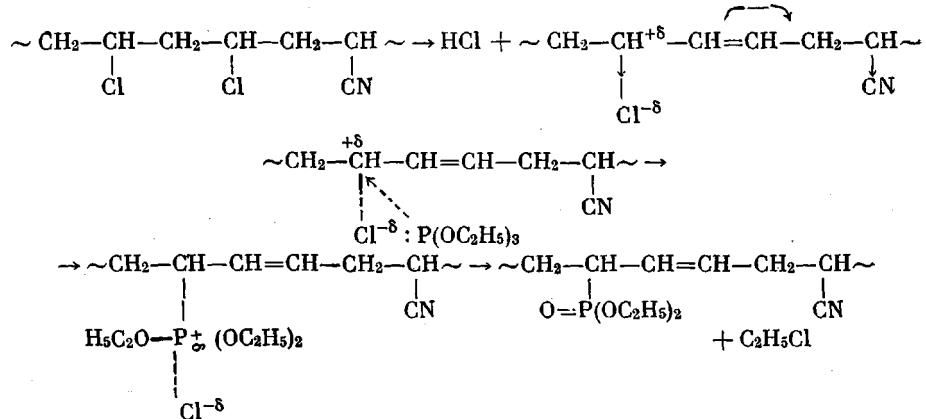


Рис. 2. Зависимость газовыделений V (1, 4) и электропроводности ρ (2, 3) от продолжительности реакции при 150° ; $[ТЭФ] = 0$ (1, 2) и $1,0$ моль/звено ВХ (3, 4); $3'$, $4'$ — кривые 3, 4 в дифференциальном виде

гидрохлорирования сopolимера, о чем свидетельствовало резкое уменьшение интенсивности полос поглощения 630 и 695 cm^{-1} (ν_{C-Cl}) [9] и появление полосы 1645 cm^{-1} (ν_{C-C} -изолированные) [10, 11]. Наличие в спектре полос поглощения: 798 cm^{-1} (ν_{C-P}) [10], 978 и 1045 cm^{-1} (ν_{P-O}), 1165 cm^{-1} (ν_{C-O}) в группах Р—О—С-алкил указывало на протекание реакции замещения. Появление полосы поглощения 1258 cm^{-1} (ν_{P-O}) являлось результатом реакции изомеризации ТЭФ в производное кислоты пятивалентного фосфора. Вместо полосы поглощения 2248 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$) в исходном продукте в спектре фосфорсодержащего наблюдалось две полосы поглощения — 2240 и 2220 cm^{-1} . Это расщепление, вероятно, может быть обусловлено взаимодействием нитрильной группы с фосфонэтильной (2240 cm^{-1}) и сопряжением с двойной связью главной цепи макромолекул сopolимера (2220 cm^{-1}). Эффект сопряжения объясним с точки зрения электронной теории, так как индуктивное влияние CN-заместителя значительно выше индуктивного влияния Cl-заместителя, поэтому электронное облако будет смещено в сторону CN-группы, что приводило к наибольшей протонизации атома водорода, стоящего у углерода с CN-заместителем. Процесс дегидрохлорирования в том случае, когда звенья АН и ВХ соединены «хвост» к «хвосту», вероятнее всего, будет протекать по схеме



На основании этих результатов мы пришли к выводу, что присутствие в реакционной смеси аминов, являющихся акцепторами хлористого водорода, способствовало процессу дегидрохлорирования сополимера с отщеплением хлористого водорода и образованию ненасыщенных $-C=C-$ связей по длине макромолекул. Вполне очевидно, что появление σ , π -сопряжения увеличивало реакционную способность по связи $C-Cl$, и реакция замещения галогена фосфорными группами протекала по следующему механизму:



На первой стадии реакции происходило дегидрохлорирование сополимера, которое обеспечивало ионизацию макромолекулы по связи $C-Cl$, на второй — подход ТЭФ к ионизированной связи $C-Cl$ и присоединение алкиленхлоридного (вероятнее всего, аллилхлоридного) звена сополимера по связи $C-P$ с образованием промежуточного продукта ионной структуры и на третьей стадии — отщепление галоидного алкила C_2H_5Cl с образованием конечного фосфорсодержащего продукта перегруппировки.

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что полимерные галоидные алкилы непредельного ряда, содержащие галоид у вторичного атома углерода, способны вызывать перегруппировку Арбузова. Эти выводы расширяют ранее существовавшие представления о реакционной способности вторичных галогеналкилов в реакциях изомеризации органических фосфитов.

Выходы

Показано, что необходимым условием арбузовской перегруппировки на вторичных галогенсодержащих полимерах является процесс дегидрохлорирования, который приводит к образованию алкиленхлоридных звеньев в полимере. Следовательно, алкиленхлоридные звенья частично дегидрохлорированного сополимера винилхлорида с акрилонитрилом способны изомеризовать органические фосфиты.

Промежуточный продукт присоединения полигалоидного алкила к триэтилфосфиту в полярных растворителях имел ионную структуру.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
17 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Успехи химии, 36, 1429, 1967.
2. Е. Н. Ростовский, О. В. Шелкунова, Н. С. Бондарева, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 151.
3. К. Такемото, Н. Моецава, Kobunsi Kogaku, Chem. High Polymers Japan, 22, 813, 1965.

4. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 133.
 5. К. С. Минскер, П. А. Кирпичников, И. С. Колюбакина, И. Л. Бендерский, Г. Т. Федосеева, Н. А. Мукменева, Л. В. Верижников, Высокомолек. соед., А10, 2500, 1968.
 6. А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 64.
 7. И. В. Михайлов, Т. Т. Страшнова, Г. М. Терехова, Химич. волокна, 1963, № 4, 66.
 8. F. C. Busck, J. T. Yoke, J. Organ. Chem., 27, 3675, 1962.
 9. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, Успехи химии, 37, 3, 1968.
 10. К. Наканиси, Инфракрасные спектры молекул, изд-во «Мир», 1965.
 11. Вест, Сб. Применение спектроскопии в химии, Изд-во иностр. лит., 1957.
-

УДК 541.64:547.466

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРЕТ.БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ α -АМИНОКИСЛОТ В СИНТЕЗЕ ДИССИММЕТРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ИОНИТОВ

*B. A. Даванков, С. В. Рогожин, И. И. Песлякас,
B. C. Веса*

В предыдущей работе [1] показана возможность синтеза амфотерных комплексообразующих и диссимметрических сорбентов на основе галогенметилированных макросетчатых полимеров стирола и ряда α -аминокислот (аланина, серина, треонина, тирозина и оксициролина), используя метиловые эфиры аминокислот с последующим щелочным гидролизом сложноэфирных групп ионита. Однако этот метод малопригоден для синтеза диссимметрических сорбентов с такими аминокислотными остатками, как норвалин, валин, изовалин, норлейцин, лейцин, изолейцин, β -фенил- α -аланин и α -аминомасляная кислота, так как сложноэфирные группы образующихся в указанных случаях ионитов гидролизуются щелочами в мягких условиях крайне медленно.

В целях синтеза ионитов на основе упомянутых оптически активных α -аминокислот как диссимметрических сорбентов для расщепления рацематов [2] мы изучили взаимодействие трет.бутиловых эфиров аминокислот с хлорметилированным макросетчатым (5 мол.% спивающего агента) сополимером стирола. Известно, что трет.бутиловые эфиры α -аминокислот легко расщепляются кислотами (CF_3COOH , HCl , HBr) в различных органических растворителях: CH_2Cl_2 , бензоле [3], диоксане и водно-этанольных смесях [4], причем в литературе нет указаний о возможности рацемизации оптически активного аминокислотного остатка во время гидролиза.

Трет.бутиловые эфиры α -аминокислот получали [3, 5] взаимодействием аминокислот в диоксане с жидким изобутиленом в присутствии серной кислоты как катализатора.

Аминирование хлорметилированного сополимера основаниями трет.бутиловых эфиров аминокислот проводили в присутствии NaI как катализатора при 50° в смеси диоксана с метанолом (6:1). Расход эфира аминокислоты на 1 моль группы CH_2Cl составлял 2,5 моля (эфир аминокислоты является одновременно акцептором HCl , выделяющегося во время реакции). Из представленных в табл. 1 результатов аминирования видно, что реакция протекает за 32 часа на 75–85% (отношение аналитической емкости образующегося ионита к теоретической величине, вычисленной без учета присутствия в сополимере структурных звеньев, не