

УДК 541.64:547.557

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ БИСАЗИДОВ
С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ДВЕ ДВОЙНЫЕ СВЯЗИ**

Ю. Т. Пименов, Г. Г. Данелян, Р. М. Лившиц

Полициклизацией ароматических бисазидов с соединениями, содержащими две двойные связи, получены высокомолекулярные соединения с азиридиновыми циклами в основной цепи. Показано, что процесс проходит по механизму согласованного 1,3-диполярного циклоприсоединения с одновременным образованием двух новых связей. Образующиеся неустойчивые Δ^2 -1,2,3-триазолины уже в процессе синтеза распадаются с потерей азота до азиридинов. Изучена кинетика реакции. Полученные результаты объяснены с точки зрения влияния поляризации двойной связи и стерического фактора на скорость реакции.

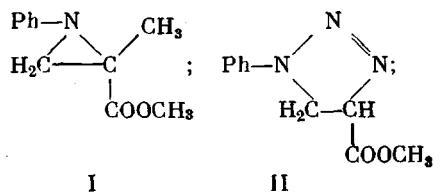
В последние годы большое внимание исследователей привлекают высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи различные карбо- и гетероциклические группировки. Циклические группы придают таким полимерам ряд ценных свойств и, в первую очередь, высокую термостойкость. При этом подавляющее число работ посвящено высокомолекулярным соединениям с 5–6 атомами в цикле [1].

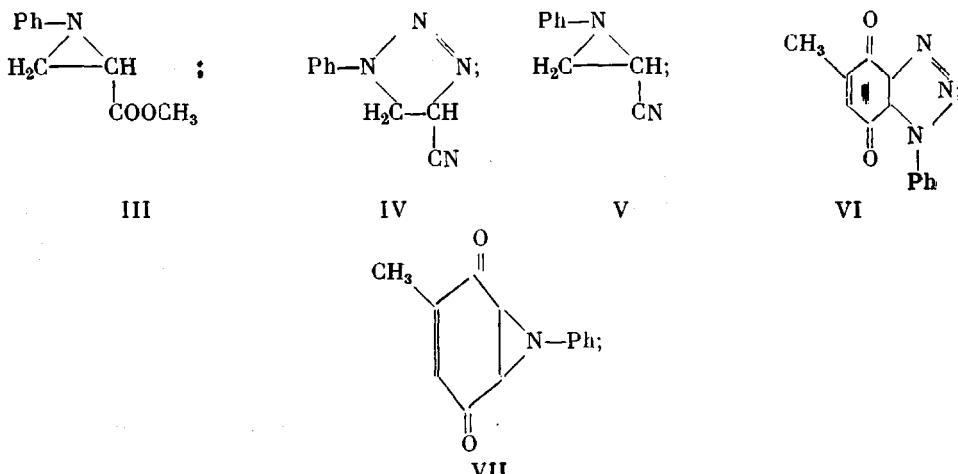
Существенный интерес представляют также и полимеры с трехчленными циклами, в частности, с азиридиновыми звеньями. Они могут быть получены при взаимодействии ароматических бисазидов с соединениями, содержащими две двойные связи (бисдиполярофилами).

Результаты, полученные при изучении механизма и кинетики этой реакции, приведены в настоящей статье.

Исходные вещества и растворители. Этиленгликольдиметакрилат (ДМЭГ) получали и очищали по методике [2], n_d^{20} 1,4548; триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3) – технический продукт – очищали пропусканием через колонку с активированной Al_2O_3 , $d=1,075$, бромное число 115 г Br/100 г, число омыления 376 мг KOH/г; *n*- и *m*-дивинилбензол (ДВБ) выделяли из технической смеси изомеров по несколько модифицированной методике [3, 4]; *n*-ДВБ: т. пл. 31°, n_d^{40} 1,5820; *m*-ДВБ: n_d^{20} 1,5761; *n*-бензохинон (БХ) очищали сублимацией в вакууме, т. пл. 115°. 4,4'-Диазидодифенил (ДАДФ) и 4,4'-диазидодифенилметан (ДАДФМ) получали из соответствующих диаминов по методике [5] и очищали перекристаллизацией из этанола и метанола; т. разлож. ДАДФ 130°, т. пл. ДАДФМ 44°. Растворители очищали по известным методикам [6], их константы соответствовали табличным значениям.

Модельные соединения I–VII





получали взаимодействием фенилазида с метилметакрилатом (соединение I), с метилакрилатом (II и III), с акрилонитрилом (IV и V) и с 2-метилбензохином (VI и VII), согласно [7, 8].

Методика эксперимента. Мономеры и растворители помещали в колбу, соединенную с измерительной бюреткой, и терmostатировали. Для реакции использовали эквимольные количества реагирующих веществ. Полученные продукты осаждали 10-кратным объемом осадителя, отфильтровывали, отмывали от непрореагировавших мономеров экстракцией в аппарате Сокслета, сушили при 60° и затем исследовали.

О кинетике реакции судили по скорости выделения азота и изменению в ИК-спектре интенсивности полосы 2120 cm^{-1} (ν_{N_2}). ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-22. Кинетические измерения растворов проводили в кювете CaF_2 , а для аналитических целей использовали таблетки КВг или пленки, нанесенные на NaCl .

Хроматограммы ММР снимали с помощью ГПХ; в качестве детектора использовали интерферометр ИТР-2 с проточной кюветой, обеспечивающей непрерывный анализ элюата [9].

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе.

Спектры ПМР снимали на радиоспектрометре РС-60 при рабочей частоте 60 $M\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$. Образцы готовили в виде 10–15%-ных растворов в хлороформе. Химические сдвиги измеряли относительно сигнала гексаметилдисилоксана (0,05 м.д.).

В предварительных опытах было показано, что ДАДФ и ДАДФМ реагируют с соединениями, содержащими две двойные связи, в растворе с заметной скоростью при температурах выше 60°. Реакция сопровождается уменьшением в ИК-спектре интенсивности полосы поглощения 2120 cm^{-1} (ν_{N_2}) и выделением азота.

Исследование ММР реакционной смеси, проведенное с помощью ГПХ, показало, что взаимодействие имеет характер, типичный для процессов, протекающих по ступенчатому (а не по цепному) механизму.

Для выяснения структуры получаемых продуктов были синтезированы модельные низкомолекулярные соединения I–VII, содержащие только Δ^2 -триазолиновые (II, IV, VI) или только азиридиновые циклы (I, III, V, VII). Сравнение ИК-спектров Δ^2 -триазолинов II, IV, VI со спектрами соответствующих азиридинов позволило сделать вывод о том, что с колебаниями Δ^2 -триазолинового цикла связаны полосы поглощения при 1480–1460 и 1140–1120 cm^{-1} ; полосы поглощения азиридинового цикла находятся в области 1280–1230 cm^{-1} .

На рис. 1 представлены ИК-спектры продуктов взаимодействия ДАДФ с ДМЭГ, ТГМ-3, БХ, *n*- и *m*-ДВБ. Во всех спектрах имеется полоса поглощения, связанная с колебаниями азиридинового цикла при 1280–1230 cm^{-1} . Аналогичные результаты получены и при исследовании ИК-спектров продуктов взаимодействия ДАДФМ с ДМЭГ, ТГМ-3, БХ, *n*- и *m*-ДВБ. Характерные для Δ^2 -триазолиновых циклов полосы при 1480–1460 cm^{-1} имеются в ИК-спектрах продуктов реакции как ДАДФ, так и ДАДФМ с ДМЭГ, ТГМ-3 и БХ (рис. 1, *a*, *в*, *д*), полученных при температурах ниже

100°, но отсутствуют в ИК-спектрах продуктов, полученных при температурах выше 100°, а также в ИК-спектрах продуктов взаимодействия бисазидов и *n*- и *m*-ДВБ независимо от температуры синтеза (рис. 1, б, г, е, ж, з).

На наличие Δ^2 -триазолиновых циклов указывает также уменьшение содержания азота в продукте взаимодействия ДАДФ с ДМЭГ, полученного при 90° (С 63,70; N 15,70; H 5,22%), после прогревания его при 110° (С 68,50; N 9,30; H 5,71%); N₃-группы при 110° стабильны.

Следует отметить, что в ИК-спектрах продуктов взаимодействия бисазидов с *n*- и *m*-ДВБ (рис. 1, ж, з) имеются полосы поглощения при 1640 cm^{-1}

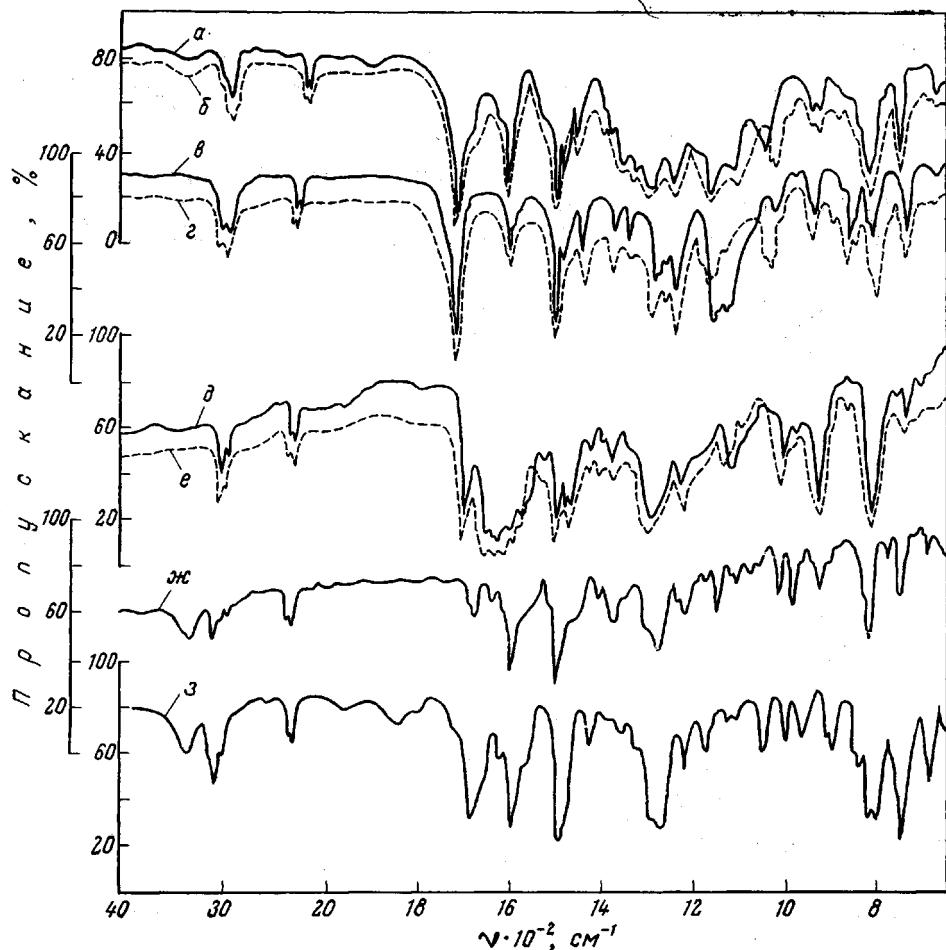


Рис. 1. ИК-спектры продуктов взаимодействия ДАДФ:

а, б — с ДМЭГ; в, г — с ТГМ-3; д, е — с БХ; ж — с *n*-ДВБ; з — с *m*-ДВБ; пунктир — продукты, содержащие тетразольные циклы, полученные при проведении синтеза при $T < 100^\circ$.

($\nu_{\text{C=C}}$ или $\nu_{\text{C=N}}$) и широкая полоса в области 3500 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$). Это указывает на то, что при использовании этих мономеров Δ^2 -триазолины распадаются не только до азиридинов, а, возможно, образуется и некоторое количество енаминов и азометинов, на возможность образования которых указано в работе [10].

Сравнительное изучение ПМР-спектров продуктов взаимодействия ДАДФ и ДАДФМ с ДМЭГ, ТГМ-3, *n*- и *m*-ДВБ и модельных соединений подтверждает наличие азиридиновых циклов [11].

Таким образом, при проведении реакции при 110–120° независимо от природы используемых мономеров образуются полимеры с азиридиновыми

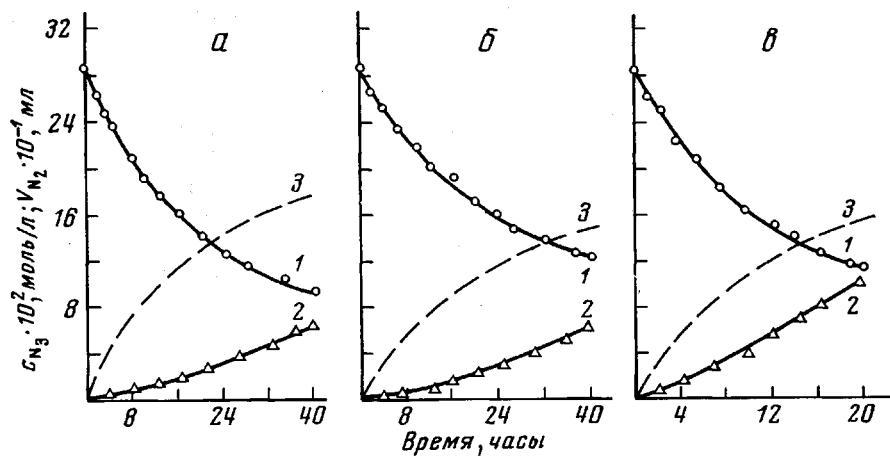


Рис. 2. Кинетические зависимости взаимодействия ДАДФ при 90°:

а — с ДМЭГ в хлорбензоле; *б* — с ТГМ-3 в диоксане; *в* — с БХ в *n*-ксилоле: 1 — изменение концентрации N_3 -групп; 2 — объем выделяющегося азота; 3 — объем азота, который может выделяться из расчета распада всех прореагировавших N_3 -групп (рассчитан по данным кривой 1)

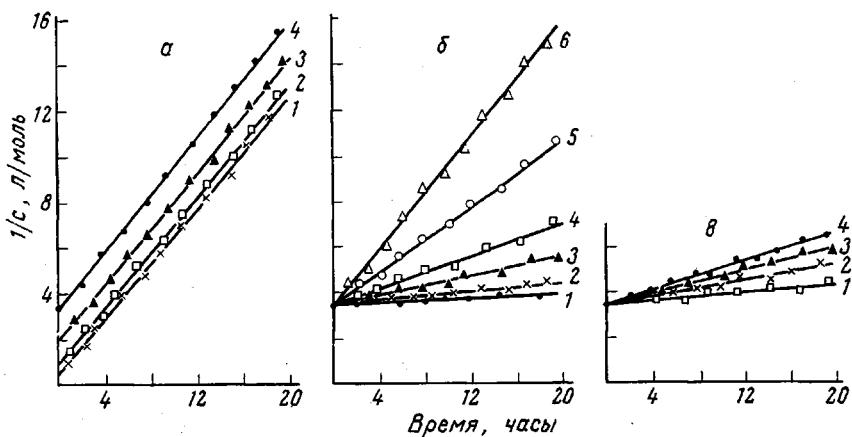


Рис. 3. Зависимости обратной концентрации от времени:

а — для реакции ДАДФ с ДМЭГ в хлорбензоле при 110°; начальная концентрация N_3 -групп, моль/л: 1 — 0,286; 2 — 0,500; 3 — 1,000; 4 — 1,860; 6 — для реакции ДАДФ с ДМЭГ в хлорбензоле: 1 — 60; 2 — 70; 3 — 80; 4 — 90; 5 — 100; 6 — 110°; *в* — для реакции ДАДФМ с ТГМ-3 в диоксане: 1 — 70; 2 — 80; 3 — 85; 4 — 90°

циклами в основной цепи — полиязиридины. При более низких температурах образующиеся полимеры могут содержать и некоторое количество Δ^2 -триазолиновых циклов.

Наличие Δ^2 -триазолиновых циклов в продуктах реакции, полученных при сравнительно низких температурах, и их отсутствие в случае проведения процесса при высоких температурах указывает на то, что первой стадией реакции является 1,3-диполярное циклоприсоединение с образованием Δ^2 -триазолинов, легко теряющих азот (вторая стадия) и переходящих в азиридины.

В полном согласии с этими выводами находятся и результаты кинетических исследований. Сравнение объема выделяющегося в процессе синтеза азота с количеством прореагировавших N_3 -групп дает информацию о числе нераспавшихся Δ^2 -триазолиновых циклов в полимере. Так, при взаимодействии ДАДФ с ДМЭГ, ТГМ-3 и БХ при температурах до 100° (рис. 2) объем выделяющегося азота меньше количества, рассчитанного,

Таблица

Кинетические результаты взаимодействия ДАДФ и ДАДФМ с бисдиполярофилами в растворе

Опыт, №	Бисазид	Бисдиполярофил	T, °C	Константы скорости $k \cdot 10^5$, л/моль·сек	lg A	Энергия активации E, ккал/моль
1	ДАДФ	<i>n</i> -ДВБ	70	0,42	9,10	22,6
			90	2,45		
			110	14,79		
			120	28,18		
2	»	<i>m</i> -ДВБ	90	1,86	7,48	20,4
			100	4,47		
			110	8,32		
			120	16,22		
3	»	БХ	90	7,12	9,80	23,2
			100	19,50		
			110	40,74		
			120	85,11		
4	»	ТГМ-3	70	1,52	4,87	15,6
			80	3,16		
			85	3,98		
			90	5,37		
5	»	ДМЭГ	60	0,69	5,47	15,9
			70	1,32		
			80	2,95		
			90	4,95		
			100	17,18		
			110	17,18		
6	ДАДФМ	ДМЭГ	90	4,20	4,64	15,0
			100	7,41		
			110	13,80		
			120	20,42		
7	»	ТГМ-3	70	1,38	4,42	14,6
			80	2,57		
			85	3,47		
			90	4,47		
8	»	БХ	90	5,86	8,45	21,8
			100	14,13		
			110	31,99		
			120	58,88		
9	»	<i>m</i> -ДВБ	90	1,53	6,17	18,2
			100	3,16		
			110	6,46		
			120	10,47		
10	»	<i>n</i> -ДВБ	70	0,36	7,25	19,4
			90	1,82		
			110	8,32		
			120	14,45		

Приложение. Начальная концентрация мономеров во всех опытах одинакова и равна 0,143 моль/л; в опытах 1, 2, 9 и 10 в качестве растворителя использовали хлорбензол, в опытах 4, 7 — диоксан, в опытах 3, 8 — *n*-ксилол. Концентрация N₃-групп 0,286 моль/л.

исходя из числа прореагировавших азидогрупп. Аналогичные зависимости имеют место и при взаимодействии ДАДФМ с этими же бисдиполярофилами.

С целью выяснения основных закономерностей процесса изучено влияние природы растворителя, строения и концентрации реагирующих веществ, а также температуры на скорость реакции. Полученные результаты хорошо спроямляются в координатах 1/c — время (рис. 3), т. е. независимо от характера реагентов и природы растворителя реакция описывается

Таблица 2

Константы скорости взаимодействия бисдиполярофилов с бисазидами
(90°, растворитель — хлорбензол, $c_{\text{ нач}} = 0,143 \text{ моль/л}$)

Бисдиполярофил	$k \cdot 10^5$, л/моль·сек	k/k_m^* -ДВБ	Бисдиполярофил	$k \cdot 10^5$, л/моль·сек	k/k_m^* -ДВБ
Д А Д Ф			Д А Д Ф М		
ДМЭГ	4,95	2,66	ДМЭГ	4,20	3,11
ТГМ-3	4,95	2,66	ТГМ-3	4,20	3,11
БХ	5,62	3,02	БХ	4,68	3,47
<i>n</i> -ДВБ	2,45	1,32	<i>n</i> -ДВБ	1,53	1,13
<i>m</i> -ДВБ	1,86	—	<i>m</i> -ДВБ	1,35	1,0

* k/k_m^* -ДВБ — отношение константы скорости реакции бисазида с данным бисдиполярофилом к константе скорости взаимодействия этого бисазида с *m*-ДВБ.

Таблица 3

Константы скоростей реакции ДАДФ с ДМЭГ при 110° в различных растворителях

Растворитель	Дизелектрическая постоянная ϵ (20°)	$k \cdot 10^4$, л/моль·сек	Растворитель	Дизелектрическая постоянная ϵ (20°)	$k \cdot 10^4$, л/моль·сек
Декалин	2,26	2,86	о-Дихлорбензол	9,93	4,42
<i>n</i> -Ксиол	2,27	2,23	Пиридин	12,5	2,11
Этилбензол	2,41	1,34	Бутанол	16,8	2,64
Тетралин	2,76	2,81	Циклогексанон	18,3	1,31
Хлорбензол	5,70 (25°)	1,72			

уравнением второго порядка при различных концентрациях и температурах. По наклону прямых в координатах $1/c$ — время найдены константы скорости реакции, значения которых приведены в табл. 1. Зависимости константы скоростей реакции от температуры подчиняются уравнению Аррениуса, по которому графически найдены энергии активации и факторы вероятности (табл. 1).

Данные, характеризующие влияние строения мономеров и природы растворителя на скорость реакции, суммированы в табл. 2 и 3. По реакционной способности, характеризуемой константой скорости реакции, исследуемые бисдиполярофилы располагаются в ряд: БХ > ДМЭГ, ТГМ-3 > *n*-ДВБ > *m*-ДВБ (табл. 2).

Влияние строения бисдиполярофилла на его реакционную способность в первом приближении связано с двумя причинами: стерическими факторами и поляризованностью двойной связи. Наиболее поляризована и доступна двойная связь у БХ. Диметакрилаты (ДМЭГ и ТГМ-3) имеют большие значения k по сравнению с *n*- и *m*-ДВБ, что связано с большим активирующем воздействием на двойную связь сложноэфирной группы, чем бензольного кольца. Уменьшение k при переходе от *n*- к *m*-ДВБ можно объяснить влиянием стерического фактора. Эти выводы находятся в согласии с результатами исследования кинетики 1,3-диполярного циклоприсоединения на низкомолекулярных объектах, полученными Хьюсгеном и сотр. [10]. Одинаковые константы скоростей циклоприсоединения у ДМЭГ и ТГМ-3 указывают на то, что скорость реакции не зависит от длины молекулы диена.

В исследуемых реакциях ДАДФ активнее, чем ДАДФМ, что связано с большей активностью N_3 -группы у ДАДФ, молекула которого имеет более длинную цепь сопряжения.

Характерной особенностью реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения является отсутствие значительного влияния растворителя на ско-

рость [12], так как подобные процессы протекают по механизму циклического электронного переноса с одновременным образованием двух новых связей. Проведенные в этом направлении исследования (табл. 3) подтверждают этот вывод: близкие скорости реакции, например, наблюдаются в бутаноле ($\epsilon=16,8$) и тетралине ($\epsilon=2,75$). Нет также связи и между кислотно-основными свойствами растворителя и скоростью реакции (табл. 3).

Синтезированные продукты не плавятся вплоть до температуры разложения, растворимы в ряде органических растворителей. Из растворов этих полимеров могут быть отлиты пленки. Температура начала разложения (перегиб на кривой ТГА) в зависимости от строения полимера лежит в пределах 300–500°.

Государственный исследовательский
и проектный институт лакокрасочной
промышленности

Поступила в редакцию
20 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972.
2. М. Кухарский, Я. Линдеман, Я. Мальчевский, Т. Рабек, Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов, «Химия», 1965.
3. H. Ingle, Ber., 27, 183, 1894.
4. R. Deluchat, Ann. Chem., 1, 232, 1934.
5. J. Ugi, H. Perlunger, L. Beringer, Chem. Ber., 91, 2330, 1958.
6. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
7. R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, Chem. Ber., 99, 475, 1966.
8. F. D. Cuattaway, G. D. Parkes, J. Chem. Soc., 127, 1307, 1925.
9. Э. Курбанбеков, О. Г. Ларионов, К. Ф. Чмутов, Ж. физ. химии, 44, 286, 1970.
10. Химия алканов, под ред. С. Патая, «Химия», 1969, стр. 444.
11. G. Szeimies, R. Huisgen, Chem. Ber., 99, 491, 1966.
12. P. Scheiner, J. H. Schomaker, S. Deming, W. Libbey, G. Nawach, J. Amer. Chem. Soc., 87, 306, 1965.