

УДК 541.64:547.314

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ С БОКОВЫМИ ТРОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

© 1993 г. Л. В. Морозова, А. И. Михалева, М. В. Маркова, Б. А. Трофимов

Иркутский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

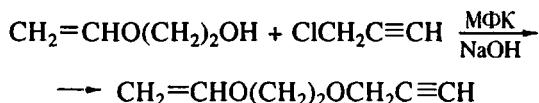
Поступила в редакцию 10.09.92 г.

Реакцией винилового эфира этиленгликоля с пропаргилхлоридом в условиях межфазного катализа синтезирован винилпропаргиловый диэфир этиленгликоля. В процессе селективной полимеризации мономера под действием хлорного железа и эфирата трехфтористого бора получены новые реакционноспособные олигомеры с ацетиленовыми группами в боковой цепи. Показана возможность модификации олигомеров в реакциях гидрирования и аминометилирования.

Функциональные виниловые эфиры представляют собой уникальный набор мономеров для получения разнообразных полимерных материалов, а также исходных веществ для синтеза пестицидов, медицинских препаратов [1 - 3]. Введение в молекулу винилового эфира ацетиленовой группировкой превращает его в новый перспективный мономер и значительно расширяет его синтетический потенциал.

Одно из перспективных направлений использования винилпропаргиловых диэфиров гликолей – получение реакционноспособных олигомеров (макромономеров) с ацетиленовыми группировками, способными к дальнейшим превращениям в сравнительно мягких условиях. С этой целью нами изучена полимеризация винилпропаргилового диэфира этиленгликоля (ВПДЭ).

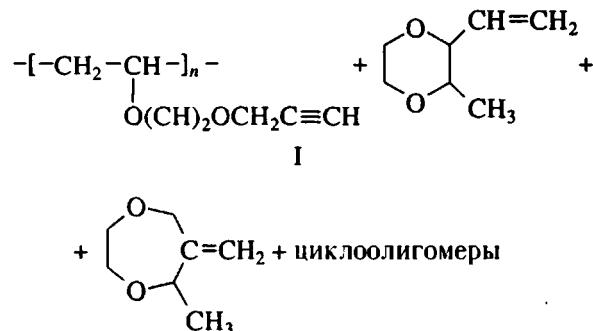
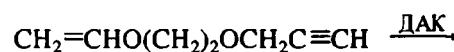
ВПДЭ синтезирован с количественным выходом по одностадийной методике реакцией винилового эфира этиленгликоля с пропаргилхлоридом в условиях межфазного катализа (МФК) [4]



Присутствие в молекуле ВПДЭ двух различных по характеру реакционных центров позволяет вести полимеризацию селективно по одному из них, сохраняя другой для дальнейших преобразований.

Вопреки сложившемуся представлению о невозможности радикальной полимеризации простых виниловых эфиров [2], виниловые эфиры гликолей достаточно эффективно полимеризуются в радикальных условиях (конверсия до 80%) [3]. Поскольку известна низкая активность ацетиленовых соединений в радикальной полимеризации из-за инактивации растущего центра в процессе взаимодействия с сопряженной системой образующегося полимера и стерического экранирования этого центра в полимерной глобуле [5, 6], следовало ожидать селективной полимеризации по винилоксигруппе ВПДЭ.

Экспериментально установлено, что в радикальной полимеризации не удается достичь достаточно высоких выходов олигомеров, несмотря на широкое варьирование условий реакции (табл. 1). Низкий выход полимерных продуктов может быть обусловлен рядом побочных реакций, протекающих в присутствии ДАК



Образование подобных циклических продуктов в присутствии ДАК для бифункциональных виниловых эфиров показано в работе [1].

Катионный катализ эфиратом трехфтористого бора и хлорным железом приводит к получению реакционноспособных олигомеров с высоким выходом, молекулярная масса при этом не превышает 2300.

Неактивность тройных связей $\text{C}\equiv\text{C}$ в принятых условиях доказывают линейная структура полученных полимеров, их растворимость и отсутствие гель-фракции. ИК- и ПМР-спектры олигомеров соответствуют структуре I, где $n = 5 - 18$.

ИК-спектр полимера содержит общие с мономером полосы поглощения эфирных групп (1100 cm^{-1}), ацетиленовых фрагментов ($2100, 3240 \text{ cm}^{-1}$), но не фиксирует двойных связей $\text{C}=\text{C}$, проявляющихся в мономере дублетом при $1620, 1635 \text{ cm}^{-1}$. Слабое поглощение в области 1720 cm^{-1} можно объяснить присутствием примесей карбонильных соединений – продуктов гидратации и окисления ненасыщенных фрагментов.

Спектр ПМР полимеров имеет сигналы 1.62 м. д. (CH_2 полимерной цепи), 2.46 м. д. ($=\text{CH}$), 3.67 м. д. ($\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}$), 4.14 м. д. ($\text{OCH}_2\text{C}\equiv$). Селективное течение реакции по винилоксигруппам доказывает отсутствие характерных для винилоксигрупп мономера сигналов при 6.5 ($=\text{CH}-\text{O}$) и 3.8 - 4.0 м. д. ($=\text{CH}_2$). Это также подтверждает качественная оценка ненасыщенности, как отношения числа этинильных групп к эфирным по интенсивности поглощения соответствующих групп в ИК-спектрах при 3240 и 1100 cm^{-1} , проведенная аналогично работе [7].

Синтезированные полимеры эффективно гидрируются на палладиевых катализаторах, в продуктах гидрирования ИК-спектроскопия регистрирует исчезновение поглощения ацетиленовых фрагментов при 2100 и 3240 cm^{-1} и появление сильной полосы связи $\text{C}=\text{C}$ при 1620 cm^{-1} .

Проведена реакция частичного аминометилирования полученных олигомеров по Маннху. Так, при недостатке диоктиламина и параформа (10% от теории) в принятых условиях (100°C, 8 ч, CuCl) по данным элементного анализа, аминометилированию подвергается 5% звеньев полимера.

Таким образом, в процессе селективной катионной полимеризации винилпропаргилового диэфира этиленгликоля с выходом до 92% получены новые реакционноспособные олигомеры с ацетиленовыми группами в боковой цепи, показана возможность их модификации в реакциях гидрирования и аминометилирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез винилпропаргилового диэфира этиленгликоля, 24.6 г винилового моноэфира этиленгликоля, 56.0 г едкого натра, 56.0 мл воды, 1.37 г трибутиламина и 44.65 г пропаргилхлорида нагревали при энергичном перемешивании 3 ч. Органический слой отделяли и сушили поташом. После фракционирования получено 32.81 г (96.8%) целевого продукта с т. кип. 85°C / 5.98 кПа, $n_D^{20} = 1.4452$. Константы мономера соответствуют литературным [4].

Полимеризацию с ДАК проводили в ампулах в среде аргона, катионную – при перемешивании, в массе или в органических растворителях. Растворители готовили по методикам [8].

Гидрирование олигомеров осуществляли в этаноле при 50°C, катализатор – платиновая чернь в количестве 0.003 г на 0.0015 моля субстрата.

Аминометилирование полимера, полученного в катионных условиях, проводили, добавляя к раствору 1.12 г олигомера в 3 мл диоксана 0.112 г (10%) диоктиламина, 0.0022 г CuCl (2%) и 0.23 г параформа. Смесь нагревали на водяной бане 8 ч, непрореагировавшие CuCl и параформ отделяли фильтрованием, реакционную смесь высаждали в гексан, насыщенный аммиаком. Полимеры

Таблица 1. Полимеризация винилпропаргилового диэфира этиленгликоля. (Время полимеризации 40 ч (ДАК) или 1 ч (FeCl_3 , BF_3OEt_2))

Катализатор (количество, %)	T, °C	Выход, %	[η] (диоксан, 20°C)	ММ
ДАК (0.5)	60	1.0	–	650
ДАК (1.0)	60	2.5	–	650
ДАК (1.5)	60	3.3	–	700
ДАК (2.0)	60	6.0	0.03	805
ДАК (2.0)	70	8.9	–	960
ДАК (2.0)	80	10	–	1050
–	80	0.3	–	–
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.85)	20 (115)*	82.3	0.06	2100
FeCl_3^{**} (0.10)	20 (43)	7.0	0.03	800
FeCl_3 (0.10)	20	1.0	–	–
FeCl_3 (0.10)	100	28.5	0.02	650
$\text{BF}_3\text{OEt}_2^{***}$ (1.00)	-20 (+15)	92.2	0.08	2300
$\text{BF}_3\text{OEt}_2^{****}$ (1.00)	-20 (+5)	83.7	0.08	2300

* Температура разогрева реакционной массы при добавлении катализатора.

** 1%-ный раствор в бутаноле, *** в гексане и **** в хлористом метилене.

трижды промывали осадителем, высушивали до постоянной массы и получали 1.18 г модифицированного продукта. Найдено, %: C 66.9; H 8.47; N 0.60. Вычислено, %: C 66.9; H 8.47; N 0.50.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты. М.: Наука, 1981.
- Жубанов Б.А., Шайхутдинов Е.М., Осадчая Э.Ф. Простые виниловые эфиры в радикальной полимеризации. Алма-Ата: Наука, 1985. С. 157.
- Морозова Л.В., Трофимов Б.А., Михалева А.И. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Свойства и применение водорастворимых полимеров". Ярославль, 1991. С. 21.
- Лавров В.И., Паршина Л.Н., Станкевич В.К., Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. № 2. С. 282.
- Берлин А.А. // Химия и технология полимеров. 1960. № 7. С. 139.
- Большаков А.И., Гордон Д.А., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 943.
- Сергеев В.А., Шитиков В.К., Куранов А.С., Антонова-Антилова И.П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1188.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Ридик Дж., Турс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 420.

Synthesis of Oligomers with Triple Side-Chain Bonds

L. V. Morozova, A. I. Mikhaleva, M. V. Markova, and B. A. Trofimov

*Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
Ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

Abstract – Ethylene glycol vinylpropargyl diether was synthesized via the reaction of ethylene glycol vinyl ether with propargyl chloride under conditions of interfacial catalysis. Selective polymerization of the monomer in the presence of iron chloride and boron trifluoride etherate allowed the obtaining of new reactive oligomers with acetylene groups in the side chain. The possibility of modification of these oligomers in hydrogenation and aminomethylation reactions was demonstrated.