

57
А-12

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Н. АНИКЕЕВА

ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАЛЕЙ И КЕТАЛЕЙ КСИЛИТА
И КСИЛИТАНА И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В СИНТЕЗЕ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ЛЕНИНГРАД
1964

✓

ск

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Н. АНИКЕЕВА

ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАЛЕЙ И КЕТАЛЕЙ КСИЛИТА
И КСИЛИТАНА И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В СИНТЕЗЕ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
член-корреспондент АН СССР С. Н. ДАНИЛОВ

ЛЕНИНГРАД
1964

54
A12

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета Института высокомолекулярных соединений Академии наук СССР или прислать отзывы.

О дне защиты будет сообщено в газете «Вечерний Ленинград». Предварительно защита назначена на декабрь 1964 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института высокомолекулярных соединений АН СССР (г. Ленинград, В.О., Биржевой проезд, 6).

Ученый секретарь ИВС
канд. хим. наук П. А. Ельцова

Автореферат разослан 16 ноября 1964 г.



Для получения полимерных материалов значительный интерес представляют высшие многоатомные спирты (ксилит, маннит и другие), в молекулы которых вводятся группы способные к полимеризации и конденсации. Свободные спиртовые группы могут быть защищены заместителями от участия в дальнейших превращениях. Наиболее простым способом защиты является введение ацетальных и кетальных групп в молекулу полиола. У спиртов с четным количеством гидроксильных групп такой способ блокирования допускает одновременную защиту всех гидроксильных групп, кроме одной, в которую вводится нужная группировка (например, с двойной связью).

Ограниченность литературных сведений о свойствах циклических ацеталей полиолов, в особенности для малоизученного ксилита и его ангидридов, и в частности, об устойчивости ацетальных и кетальных циклов в радикальных процессах послужили основанием для изучения этих вопросов в нашей работе. Ацетали и кетали 1,4-ангидро-DL-ксилита (ксилитана), как и монозамещенные непредельные эфиры высших многоатомных спиртов и их ангидридов, до нашего исследования не были описаны в мировой литературе. Изучение кинетики радикальной полимеризации этих мономеров представляет интерес с точки зрения выяснения влияния величины заместителя и его строения на способность к полимеризации мономеров и на свойства полимеров.

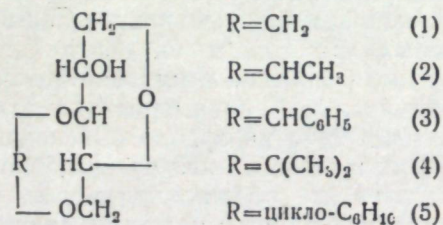
Задачей настоящей работы является синтез ацеталей и кеталей ксилита и ксилитана, применение их для получения монометакриловых эфиров, акрил- и метакрил-амидов, изучение способности к полимеризации некоторых из мономеров и свойств полимеров.

Для исходных веществ, полученных впервые, мы установили строение — доказали местоположение в молекулах кси-

лита и ксилитана той гидроксильной группы, которая подлежала замещению на остаток метакриловой кислоты.

Использованные в синтезах 2,4-3,5-ди-0-метилен-, 2,4-3,5-ди-0-бензилиден- и 2,3,4,5-ди-0-изопропилиден-DL-ксилиты описаны в литературе. 2,3,4,5-Ди-0-циклогексиден-DL-ксилит получен нами впервые при взаимодействии ксилита с циклогексаном в присутствии серной или водной соляной кислот с одинаково хорошим выходом. Местоположение свободной гидроксильной группы у первичного атома углерода в молекуле дикетала доказано получением тритилового, 1-йодо-1-дезоксид-, 1-тиоциано-1-дезоксид- производных, синтез которых является специфичным для обнаружения первичной гидроксильной группы в углеводах и спиртах. При синтезе тритилового, бензоильного, метилового и других производных дикилогексиденксилита, которыми он был охарактеризован, установлена пониженная реакционная способность свободной спиртовой группы в дикетале по сравнению с таковой например, в диметиленксилите. Причиной этого являются стерические затруднения, возникающие вследствие экранирования гидроксила ближайшим кетальным кольцом. После замены одного циклогексиденового кольца метиленовым (меньшим по размеру) стерические затруднения были сняты, и 2,4,0-метилен-3,5-0-циклогексиден-DL-ксилит ацилировался с той же скоростью, как и другие ацетали ксилита.

Из ацеталей и кеталей ксилитана впервые нами получены: 3,5-0-метиленксилитан (1), 3,5-0-этилиденксилитан (2), 3,5-0-бензилиденксилитан (3), 3,5-0-изопропилиденксилитан (4) и 3,5-0-циклогексиденксилитан (5) общей формулы:



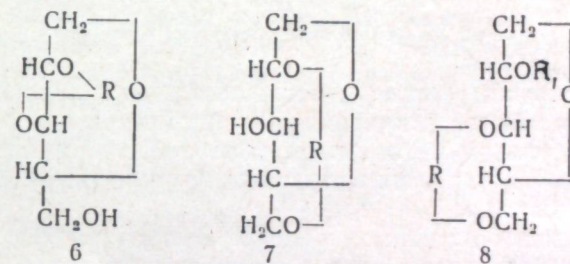
При изучении реакции ацеталирования установлено, что ацетали ксилитана не могут быть получены в условиях, обычных для синтеза ацеталей ксилита. В отличие, например, от дибензилиденксилита, получающегося при смешении компонентов на холоду с выходом 75—80%, бензилиденксилитан

получен с аналогичным выходом только при нагревании компонентов до 150° в течение двух часов.

Ацетали и кетали ксилитана хорошо растворяются в большинстве органических растворителей и имеют следующие свойства:

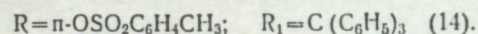
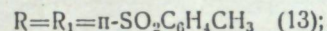
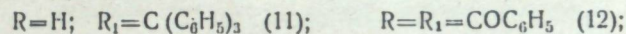
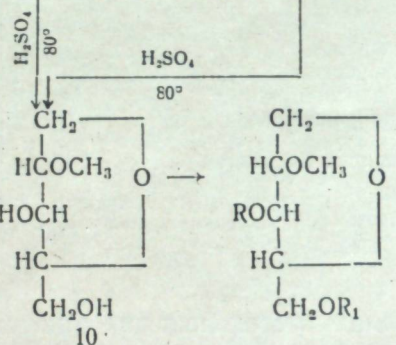
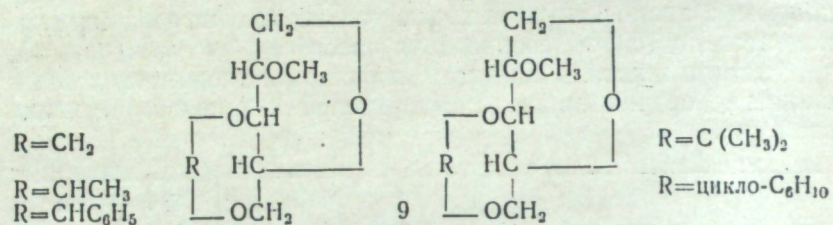
№ пп	Название	Т. пл/Т. кип. °С
1	3,5-0-метиленксилитан	82
2	3,5-0-этилиденксилитан	97
3	3,5-0-бензилиденксилитан	139
4	3,5-0-изопропилиденксилитан	65
5	3,5-0-циклогексиденксилитан	155—157°
6	2,3,4,5-ди-0-циклогексиден-DL-ксилит	0,5 мм 160—165° 0,5 мм

Для установления местоположения ацетальных и кетальных групп, которые могли образоваться за счет гидроксильных, расположенных у второго и третьего (6), второго и пятого (7) и третьего и пятого (8) атомов углерода в ксилитане,



все ацетали и кетали были прометилованы, после чего ацетальные и кетальные группы удалены кислотным гидролизом.

В результате гидролиза из всех производных получен один и тот же монометиловый эфир ксилитана (10). Сопоставление свойств трифенилметильных (11), дибензоильных (12), дитозиловых (13) и тозилтрифенилметильных (14) производных, параллельно просинтезированных из различных образцов монометилового эфира ксилитана, подтвердило их полную тождественность.



Инфракрасные спектры поглощения двух образцов монометилвых эфиров ксилитана (10), из которых один был получен гидролизом метиленовой, а второй гидролизом изопропилиденовой групп в их метилвых эфирах, также были полностью идентичны.

Эти опыты доказали одинаковое местоположение всех ацетальных и кетальных групп в молекулах ацеталей и кеталей ксилитана.

Из литературы известно, что в многоатомных спиртах изопропилиденные кольца образуются преимущественно за счет соседних гидроксильных групп, находящихся в α -транс-расположении друг к другу. Так например, изопропилиденные производные D-сорбита являются 3,4-моно-, 3,4-5,6-ди- и 1,2-3,4-5,6-три-изопропилиден-D-сорбитами, а изопропилиденные и циклогексиллиденные производные маннита имеют строение, одинаковое с изопропилиденными производными D-сорбита. В соединениях, у которых α -гликолевая группировка нахо-

дится не в открытой цепи, как у полиолов, а в кольцевой части молекулы (например, в монозах или лактонах) изопропилиденное кольцо образуется за счет гидроксильных групп, имеющих α -цис-расположение (правило Бёзекена).

На основании этих данных можно ожидать, что и в ксилитане кетальные кольца не будут образовываться за счет гидроксильных групп, расположенных у второго и третьего атомов углерода (формула 6), принимающих участие в образовании 1,4-ангидрокольца.

Это предположение было подтверждено следующими экспериментальными данными: ацетали и кетали ксилитана в обычных условиях не реагируют с трифенилхлорметаном. После того, как кетальная группа в изопропилиденксилитане была удалена кислотным гидролизом, из регенерированного ксилитана был получен трифенилметилэфир, имеющий те же свойства, что и полученный непосредственно из ксилитана. Попытка получения метилен- и изопропилиденксилитанов, используя в качестве исходного соединения не ксилитан, а 1-хлор-1-дезоксиксилитан, оказалась безуспешной. Эти данные свидетельствуют о том, что первичная гидроксильная группа в ксилитане принимает участие в образовании ацетальных и кетальных колец.

Далее мы установили, что монометилэфир ксилитана (10), как и монобензоат ксилитана, полученный после гидролиза кетальных групп в бензойных эфирах изопропилиден- и циклогексиллиденксилитанов, не окисляется тетраацетатом свинца в ледяной уксусной кислоте. Это свидетельствует об отсутствии α -гликолевой группировки в моноэфирах ксилитана и подтверждает, что образование ацетальных и кетальных колец за счет гидроксильных групп, расположенных у соседних атомов углерода, не имеет места.

Участие второго и пятого атомов углерода в образовании колец представляется маловероятным: до настоящего времени не известно ни одного примера существования семичленных кетальных группировок. Местоположение ацетальных или кетальных групп у второго и пятого атомов углерода (формула 7), означало бы наличие у соответствующих производных ксилитана двух γ -колец: пятичленного окисного и семичленного ацетального (или кетального). Последние литературные данные свидетельствуют о том, что в случае ксилита сосуществование двух γ -колец, по-видимому, затруднено. Известно, что у ксилита, как и у гекситов, легко образуются ангидриды с γ -окисным кольцом. Однако, второе ангидридное кольцо

замыкается у ксилита в положении 3,5-, но не 2,5-, как у маннита и сорбита. Следовательно, в отличие от последних, в диангидроксилите сосуществуют не два γ -окисных кольца, как у гекситов, а γ - и β -окисные кольца. Учитывая своеобразное поведение ксилита в реакциях ангидрообразования, можно заключить, что в данном случае и в ксилитане не будет образовываться второе γ -кольцо.

Местоположение ацетальных и кетальных групп у третьего и пятого атомов углерода (формула 8) вполне соответствует экспериментальным данным: первичная гидроксильная группа участвует в образовании ацетальной (или кетальной) группировки, а при удалении последней не возникает α -гликоля. Из литературы известно, что β -ацетальные кольца образуются во всех возможных случаях, уступая в преимущественности образованию только β -цис-ацетальным кольцам (правило Гудсона). Однако, ксилитан не имеет свободной пары гидроксильных с β -цис-конфигурацией. Можно не сомневаться в том, что ацетальные и кетальные группы занимают C_3 — C_5 местоположение, и соединения являются соответственно: 3,5-0-метилен-, 3,5-0-этилиден-, 3,5-0-бензилиден-, 3,5-0-изопропилиден- и 3,5-0-циклогексиден-ксилитанами.

В этом случае шестичленное кольцо в метиленксилитане совпадает по величине с метиленовыми кольцами в диметиленксилите, строение которого известно из литературы.

В целях подтверждения этого факта, а также установления характеристической частоты в инфракрасных спектрах поглощения для метиленовой ацетальной группировки в шестичленном кольце, что может иметь значение при установлении строения метиленовых ацеталей полиолов, мы получили инфракрасные спектры поглощения ряда соединений. Впервые были получены ИК-спектры диметиленксилита и его метилового эфира, метиленксилитана и некоторых его производных, кеталей ксилитана и их метиловых эфиров, а также ИК-спектры исходных веществ: ксилита и ксилитана.

Мы рассмотрели также ИК-спектры ряда моделей, содержащих метиленовую ацетальную группировку в шести- и пятичленных циклах (например, 1,3-диоксана, гликоль-формаль и других).

Было обнаружено, что у всех моделей, содержащих метиленовую ацетальную группировку в шестичленном кольце, в том числе и в ИК-спектрах метиленксилитана и его производных, имеется полоса поглощения в области 2800 см^{-1} , от-

сутствующая в ИК-спектрах всех других моделей, в том числе и в спектрах ксилита и ксилитана.

В ИК-спектрах 2,4-3,5-ди-0-метилен-DL-ксилита наблюдается расщепление полосы поглощения 2800 см^{-1} на две в соответствии с наличием двух смежных ацетальных циклов. Наличие такой же полосы поглощения в ИК-спектрах метиленксилитана подтверждает его строение (а следовательно и строение всех других ацеталей и кеталей) как 3,5-производных ксилитана.

Метакриловые эфиры ацеталей и кеталей ксилита и ксилитана были получены взаимодействием ангидрида метакриловой кислоты в пиридине или хлорангидрида кислоты с гидроксилсодержащим соединением. В последнем случае реакция проходила в водной щелочи в присутствии растворителя при 0° и заканчивалась через 3—4 часа. Исключением являлся дициклогексиденксилит, для которого, в целях достижения удовлетворительного выхода, продолжительность взаимодействия с хлорангидридом кислоты была продлена до 72 часов. Реакция в этом случае проходила в присутствии ингибитора.

За исключением монометакрилового эфира дициклогексиденксилита все другие мономеры являются кристаллическими веществами. Метакриловые эфиры ацеталей ксилита трудно растворяются в органических растворителях.

При взаимодействии 2-тозил-метиленксилитана с анилином был получен кристаллический 2-N-фениламино-метиленксилитан. Последний, будучи обработан хлорангидридом акриловой кислоты в присутствии диметиланилина, образует 2-N-фенилакриламидо-метиленксилитан с выходом до 70%.

Мономеры имеют следующие свойства:

№ № пп	Метакриловый эфир	Т. пл./Т. кип. $^\circ\text{C}$
1	3,5-0-метиленксилитана	77
2	3,5-0-этилиденксилитана	94
3	3,5-0-бензилиденксилитана	138
4	3,5-0-изопропилиденксилитана	57
5	2,4-3,5-ди-0-метилен-DL-ксилита	157
6	2,4-3,5-ди-0-бензилиден-DL-ксилита	158
7	2,3,4,5-ди-0-изопропилиден-DL-ксилита	33,5 157—159°
8	2,3,4,5-ди-0-циклогексиден-DL-ксилита	0,3 м.м

Кинетика радикальной полимеризации изучена нами на примере метакриловых эфиров метилен- и изопропилиден-ксилитанов дилатометрическим методом, в растворителе (диметилформамиде) в присутствии динитрила азонзоемляной кислоты, в атмосфере азота. Было установлено, что кислород воздуха является ингибитором полимеризации и причиной появления индукционного периода. При глубине полимеризации 7—9% у обоих мономеров наблюдается явление самоускорения полимеризации.

При полимеризации в диметилформамиде с динитрилом азонзоемляной кислоты скорость полимеризации подчиняется уравнению:

$$V = K[I]^{1/2} [M]$$

Изучение в сравнимых условиях кинетики полимеризации метакрилатов метилен- и изопропилиден-ксилитанов, отличающихся природой радикала в шестичленном гетероцикле, показало, что различная природа радикала не влияет на способность мономеров к полимеризации, о чем свидетельствуют близкие значения констант скорости полимеризации и энергии активации у обоих мономеров, приведенные ниже:

Метакриловый эфир	[M] м/л	[I] × 10 ⁻³ м/л	T °C	K × 10 ⁻⁴ сек
Метиленксилитана	1,517	1,032	60	7,04
Изопропилиденксилитана	1,480	1,040	60	6,62

Энергия активации метакрилатов метилен- и изопропилиден-ксилитанов около 20 ккал/моль.

Особенностью полимеризации метакрилового эфира изопропилиденксилитана является образование нерастворимых и неплавких полимеров при концентрации мономера в растворе выше 1,5—1,55 м/л и меньшая характеристическая вязкость, чем у метакрилата метиленксилитана при одинаковых условиях полимеризации:

Метакриловый эфир	[M] м/л	[I] × 10 ⁻³ м/л	T °C	[η] дл/г
Метиленксилитана	1,43	1,042	65	1,12
Изопропилиденксилитана	1,47	1,042	65	0,58

По-видимому, участие метиленовой и изопропилиденной групп во вторичных процессах (в частности в реакции передачи цепи) различно. Причиной образования нерастворимых полимеров в случае полимеризации метакрилата изопропилиденксилитана при повышении концентрации последнего в растворе, может являться разрыв кетальной связи в малоустойчивом изопропилиденном кольце или отрыв атомов водорода у метильных групп изопропилиденного остатка. Подвижность атомов водорода может быть повышена вследствие соседства двух электроотрицательных атомов кислорода, способствующих поляризации связей С—Н.

Полимеры хорошо растворяются в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. В других растворителях полимеры нерастворимы.

Очищенные двукратным переосаждением метанолом из раствора в диметилформамиде полиметакрилаты метилен- и изопропилиден-ксилитанов получают в виде порошков, из которых прессованием при температуре 270—280° и давлении 250 кг/см² получены прозрачные и бесцветные образцы.

Для полимеров определены: удельный вес, температуры стеклования и размягчения, твердость, термостабильность и влагопоглощение за 24 часа.

Выводы

1. Впервые синтезирован дициклогексиденксилит, охарактеризованный бензоильным, тозилowym, тритильным, тиоциано- и другими производными.

Установлено, что свободная гидроксильная группа в дикетале является первичной, однако, имеет пониженную реакционную способность, вследствие экранирования ее ближайшим дициклогексиденовым кольцом.

2. Впервые также получены: метилен-, этилиден-, бензилиден-, изопропилиден- и циклогексиден-ксилитаны, охарактеризованные различными простыми и сложными эфирами, уретановыми и N-фениламино-производными.

3. Доказано, что у всех ацеталей и кеталей ксилитана свободная гидроксильная группа является вторичной и расположена у второго атома углерода в молекуле ксилитана. Как ацетальные, так и кетальные группы занимают одинаковое С₃—С₅ местоположение, образуя шестичленные ацетальные и кетальные циклы.

4. Рассмотрены инфракрасные спектры поглощения метиленовых ацеталей ксилита и метиленксилитана, кеталей ксилитана и ряда моделей с метиленовой ацетальной и неацетальной группировками в шести- и пятичленных циклах.

Показано, что шестичленный метиленовый ацетальный цикл в ксилите, ксилитане и у моделей, включающих аналогичный цикл, характеризуется полосой поглощения в области 2800 см^{-1}

5. Взаимодействием ацеталей ксилита и ксилитана с ангидридом метакриловой кислоты впервые получены:

- 1) 1-0-метакрилил-2,4-3,5-ди-0-метилен-DL-ксилит;
- 2) 1-0-метакрилил-2,4-3,5-ди-0-бензилиден-DL-ксилит;
- 3) 1-0-метакрилил-2,3,4,5-ди-0-изопропилиден-DL-ксилит;
- 4) 1-0-метакрилил-2,3,4,5-ди-0-циклогексилиден-DL-ксилит;
- 5) 2-0-метакрилил-3,5-0-метиленксилитан;
- 6) 2-0-метакрилил-3,5-0-этилиденксилитан;
- 7) 2-0-метакрилил-3,5-0-бензилиденксилитан;
- 8) 2-0-метакрилил-3,5-0-изопропилиденксилитан.

6. Синтезирован 2-N-фениламино-метиленксилитан, а при взаимодействии последнего с хлорангидридами акриловой и метакриловой кислот также впервые получены 2-N-фенилакрил- и 2-N-фенилметакриламидо-метиленксилитаны.

7. Установлена способность к полимеризации метакриловых эфиров метилен-, этилиден- и изопропилиден-ксилитанов и 2-N-фенилакриламидо-метиленксилитана.

8. На примере метакриловых эфиров метилен- и изопропилиден-ксилитанов изучена кинетика радикальной полимеризации мономеров и показано, что по способности к полимеризации монометакриловые эфиры метилен- и изопропилиден-ксилитанов близки между собой.

9. Изучены некоторые свойства полимеров.

Вопросы, изложенные в диссертации, докладывались на XII Всесоюзной конференции по синтезу новых мономеров в г. Баку (апрель 1962 г.) и на IX конференции ИВС АН СССР (Ленинград, 1962).

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. С. Н. Данилов, А. Н. Аникеева, Н. С. Тихомирова-Сидорова, А. Н. Шишова. ЖОХ, 27, 2484 (1957).
2. А. Н. Аникеева и Г. М. Зарубинский. ЖОХ, 28, 3206 (1958).

3. А. Н. Аникеева, Т. И. Орлова и С. Н. Данилов. ЖОХ, 31, 3544 (1961).

4. А. Н. Аникеева, Т. И. Орлова и С. Н. Данилов. ЖОХ, 32, 3913 (1962).

5. А. Н. Аникеева и С. Н. Данилов. ЖОХ, 32, 2498 (1962).

6. А. Н. Аникеева и С. Н. Данилов. ЖОХ, 34, 1063 (1964).

7. А. Н. Аникеева и С. Н. Данилов. ЖОХ, 34, 2532 (1964).

8. С. Н. Данилов, Н. С. Сидорова, А. Н. Аникеева и др. сборник «Синтез и свойства мономеров» (труды XII Бакинской конференции) стр. 247 (1964).

244140

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР.

М-27836. Подп. к печ. 26/X 1964 г. Зак 756. Тир. 200. Бесплатно.

Типография ЛТИ им. Ленсовета. Ленинград, Московский пр., 26.

2к

Бесплатно