

В соответствии с изменением характера малоуглового рассеяния ХЛ, катиономерных ПУМ, по мере увеличения степени кватернизации третичных атомов азота изменяется и степень сегрегации гибких и жестких блоков ($\alpha_{\text{сег}}$). Наиболее высоким уровнем сегрегации гибких и жестких блоков характеризуется ПУМ-2, 50 % третичных атомов азота которой были подвержены кватернизации. При последующем увеличении степени кватернизации третичных атомов азота в жестких блоках ХЛ значение $\alpha_{\text{сег}}$ снижается до величины, практически равной для неиономерных ХЛ (ПУМ-4 и ПУМ-1). Введение солей металлов в ПУМ усиливает эти процессы, при этом происходит симбатное возрастание величины $\alpha_{\text{сег}}$. Природа атома металла мало влияет на характер сегрегации в ММХ. Это можно объяснить сходством процессов комплексообразования за счет ион-дипольного взаимодействия между катионом и отрицательно заряженными атомами кислорода краун-эфирного кольца. Соотношение диаметров катиона и полости краун-эфира, определяющее характер комплексообразования, для катионов Fe (III) и Cu (II) приблизительно равно — 0.47 и 0.52 соответственно. Наблюдаемое изменение углового положения максимума рассеяния в макромолекулярных металлохелатах на основе ПУМ в неионной форме и практическая его неизменность при введении и последующем увеличении доли ионных групп в хелатирующем макролиганде позволяет предположить, что в исследованных системах доменообразование происходит вокруг металлохелатных комплексов.

РЕЗЮМЕ. Отримано макромолекулярні металохелати на основі іономерних (катионоактивних) поліуретанів з макрогетероциклічними фрагментами в основному ланцюзі та хлоридів заліза (III) та міді (II). Надмолекулярну структуру отриманих систем досліджено методом малокутового розсіювання рентгенівських променів. Відмічено екстремальний характер залежності ступеня сегрегації гнучких та жорстких блоків від ступеня кватернізації третинних атомів азоту. Доменуутворення в цих системах відбувається навколо металохелатних комплексів.

SUMMARY. Macromolecular metal chelates based on ionomeric (kation active) polyurethanes with macroheterocyclic fragments in the main chain and iron (III) and copper (II) chlorides was obtained. Supramolecular organization of the obtained systems was studied by small angle X-ray scattering method. Extremal character of the dependence of segregation degree of rigid and hard blocks from the tertiary N-atom quaternization degree was marked. Domain formation in these systems pass around the metal chelate complexes.

1. Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е. Макромолекулярные металлохелаты. -М.: Химия, 1991.
2. Штомпель В. Г., Керча Ю. Ю. // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 11. -С. 53—56.
3. Виленский В. А., Штомпель В. И., Савельев Ю. В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1996. -38, № 11. -С. 1865—1870.
4. Цивадзе А. Ю., Варнек А. А., Хуторской В. Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. -М.: Химия, 1992.
5. Савельев Ю. В., Греков А. П., Ахранович Е. Р. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1999. -41, № 3. -С. 101—105.
6. Kratky O., Leopold H. // Makromolek. Chem. -1964. -B. 75. -S. 69—74.
7. Guinier A. Theorie et Technique de la radiocristallographie. -Paris: Dunod, 1956.
8. Bonart R., Muller E. H. // J. Macromol. Sci. Pt B. -1974. -10, № 1. -P. 177—189.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 10.03.99

УДК 547.381.5:547.26'13:542.953.1

Г. В. Романюк, І. Ю. Пиріг, Ю. Б. Трач, М. В. Никипанчук

ДИСПРОПОРЦІОНУВАННЯ α -ЕТИЛАКРОЛЕЇНУ В ПРИСУТНОСТІ *n*-БУТИЛАТУ МАГНІЮ

Показано можливість синтезу β -етилаліл- α -стилакрилату диспропорціонуванням α -етилакролеїну в присутності *n*-бутилату магнію. Вивчені закономірності перебігу реакції.

У присутності алкоголятів металів альдегіди вступають у ряд перетворень. Напрямок реакції та склад продуктів залежать від основності металу, будови алкоксигрупи алкоголяту, природи альдегіду [1]. Сильноосновні алкоголяти натрію викликають кротонову конденсацію насичених альдегідів, які містять α -CH₂-групу, та утворення ефірів гліколів з α -алкілзаміщених насичених аль-

дегідів. Середньоосновні алкоголяти магнію, кальцію, магнію-алюмінію каталізують перетворення насичених альдегідів, які містять α -CH₂-групу, в складні ефіри та ефіри гліколів (переважно). α -Алкілзаміщені насичені альдегіди утворюють переважно складні ефіри. Так, α -етилмасляний альдегід у присутності Mg[Al(OC₂H₅)₄]₂ та Ca(OC₂H₅)₂ перетворюється в складний ефір α -етилбутил- α -

етилбутират з виходами 54 і 51 % відповідно. Паралельно утворюється ефір гліколю (моно- α -етилбутират 2,2,4-триетил-1,3-гександіолу) з виходами 6 і 4.3 % відповідно. У присутності сильно-основного етилату натрію α -етилмасляний альдегід перетворюється лише в ефір гліколю з виходом 34.3 % [2].

У даній роботі вивчено можливість одержання складного ефіру з α -алкілзаміщеного ненасиченого альдегіду, а саме α -етилакролеїну, в присутності *n*-бутилату магнію, ізопропілатів кальцію та натрію. Вибраний альдегід не містить атомів водню біля α -атомів вуглецю і не може утворювати альдоль та, відповідно, ефір гліколю.

α -Етилакролеїн одержували з масляного альдегіду та формальдегіду за методикою [3]. Для експериментів використовували свіжоперегнаний α -етилакролеїн. *n*-Бутилат магнію, ізопропілати натрію та кальцію синтезували шляхом розчинення названих металів у спиртах за методиками [4–6].

Диспропорціонування α -етилакролеїну проводили в термостатованому з точністю до $\pm 0.3^\circ$ склянному реакторі, об'ємом 15 см³ з мембранним пробовідбірником. Температурний інтервал проведення дослідів 263–343 К.

Аналіз реагентів і продуктів реакції проводили хімічним, хроматографічним та ІЧ-спектральним методами, хроматографічний аналіз — на хроматографі "ЛХМ-72" з детектором-катарометром, нерухома фаза — 7 % апіезону L на хроматоні "N-AW", газ-носії — водень, витрата газу-носія — 2 л/год, довжина колонок — 3 м, діаметр 4 мм, температура колонок — 413 К.

Встановлено, що ізопропілати натрію та кальцію викликають лише швидку полімеризацію α -етилакролеїну без утворення складного ефіру β -етилаліл- α -етилакрилату.

n-Бутилат магнію каталізує диспропорціонування α -етилакролеїну з утворенням цільової речовини — β -етилаліл- α -етилакрилату та побічних продуктів реакції — *n*-бутил-*n*-бутирату та β -етилаліл-*n*-бутирату. Дані про їх нагромадження наведені в табл. 1.

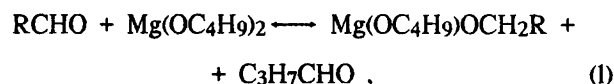
Як видно з таблиці, спочатку утворюються деякі кількості *n*-бутил-*n*-бутирату та β -етилаліл-*n*-бутирату, а потім починається утворення β -етилаліл- α -етилакрилату. На основі даних про нагромадження продуктів реакції та літературних даних про реакцію Тищенко для насичених альдегідів [1] можна запропонувати схему перетворень α -етилакролеїну (RCHO) в присутності *n*-бутилату магнію.

На початкових стадіях процесу протікає реакція Мервейна-Понндорфа-Верлея:

Т а б л и ц я 1

Накопичення складних ефірів при диспропорціонуванні α -етилакролеїну в присутності *n*-бутилату магнію (RCHO) — 7.36, [Mg(OC₄H₉)₂]₀ = 0.72 моль/л, T = 291 К)

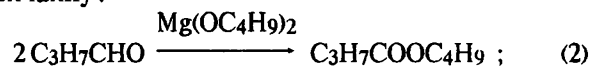
Час, хв	Концентрація, моль/л		
	<i>n</i> -Бутил- <i>n</i> -бутират	β -Етилаліл- <i>n</i> -бутират	β -Етилаліл- α -етилакрилат
160	0.005	0.016	0
275	0.015	0.138	0.029
430	0.028	0.375	0.141
1480	0.029	0.683	0.741
1720	0.035	0.688	0.764
3325	0.029	0.693	0.809



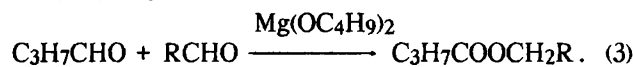
тут і далі R = CH₂=C(C₂H₅)—.

Утворений масляний альдегід вступає в реакцію Тищенко:

а) звичайну:

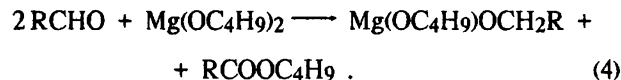


б) перехресну з етилакролеїном:



При перехресній реакції двох альдегідів можливе утворення двох змішаних ефірів: β -етилаліл-*n*-бутирату та *n*-бутил- α -етилакрилату, але в реакційній суміші нами ідентифікований лише один з них — β -етилаліл-*n*-бутират. Це узгоджується з даними роботи [7] про те, що при перехресній реакції Тищенко акролеїну та масляного альдегіду утворюється лише такий змішаний ефір, спиртова складова якого утворена акролеїном.

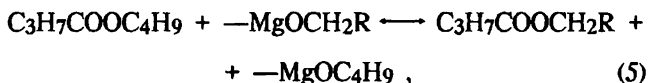
За літературними даними [8], як початкова стадія диспропорціонування альдегіду можлива реакція, що приводить до утворення такого складного ефіру, спиртова складова якого відповідає алкоксильній групі алкоголяту, а кислотна — альдегіду. В нашому дослідженні це могла б бути реакція:



Оскільки *n*-бутил- α -етилакрилат в реакційній масі не ідентифікований, можна вважати, що реакція (1) протікає значно швидше, ніж реакція (4).

За даними, наведеними в табл. 1, концентрація утвореного *n*-бутил-*n*-бутирату набагато нижча, ніж концентрація β -етилаліл-*n*-бутирату, що

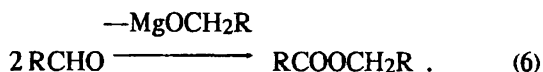
можна пояснити значно нижчою концентрацією масляного альдегіду, утвореного за реакцією (1), порівняно з концентрацією α -етилакролеїну. Той факт, що концентрація *n*-бутил-*n*-бутирату після досягнення певного значення знижується, свідчить про можливість подальшого перетворення цієї речовини. Найімовірніше, що *n*-бутил-*n*-бутират витрачається за реакцією:



що приводить до зростання концентрації змішаного ефіру.

За реакцією (1) утворюється також алкоголь магнію, який містить β -етилалілоксигрупи. Утворення цієї сполуки підтверджується тим, що розчин, одержаний після гідролізу каталізатора (після закінчення реакції), містить β -етилаліловий спирт, тобто гідролізу було піддано алкоголь магнію, який містить β -етилалілоксигрупи.

Основна реакція — утворення β -етилаліл- α -етилакрилату — починається після нагромадження в реакційній масі деякої кількості алкоголю магнію, що містить β -етилалілоксигрупи:



На початкових стадіях реакції α -етилакролеїн витрачається переважно за реакціями (1), (3), і кількість утвореного β -етилаліл- α -етилакрилату невелика. З розвитком процесу реакції (1)—(3) сповільнюються внаслідок перетворення вихідного каталізатора, а утворення β -етилаліл- α -етилакрилату продовжується, що приводить до росту селективності процесу.

Конверсія α -етилакролеїну і селективність утворення β -етилаліл- α -етилакрилату залежать від концентрації каталізатора (табл. 2).

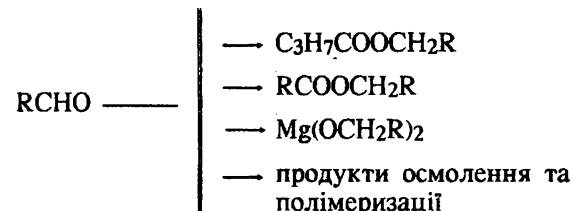
Таблиця 2
Вплив концентрації каталізатора на процес диспропорціонування α -етилакролеїну (RCHO) в присутності *n*-бутилату магнію при 293 К

Концентрація каталізатора, % (мол.)	Час, хв	Конверсія RCOH, %	Селективність реакції по RCOOCH ₂ R, %	Час, хв	Конверсія RCOH, %	Селективність реакції по RCOOCH ₂ R, %
2.78	430	17.7	0.4	2215	59.2	32.1
5.85	455	21.1	0.4	2196	90.8	27.7
8.48	475	16.3	0.4	2175	93.9	23.8
13.00	294	22.6	2.4	695	78.0*	11.7*
15.92	310	44.9	3.2	630	78.6*	10.8*
20.84	380	65.7*	6.4*	—	—	—

* Реакційна маса заполімеризувалась. Наведено дані, визначені при аналізі органічного шару, одержаного при гідролізі реакційної маси.

З підвищенням концентрації каталізатора зростає конверсія, але при цьому знижується селективність, оскільки, по-перше, зростає частка α -етилакролеїну, який повинен витратитись на реакції (1), (3), по-друге, очевидно, зростає швидкість полімеризації. Вплив реакції полімеризації особливо відчутним стає при концентрації каталізатора, яка перевищує 13 % (мол.).

У загальному вигляді, α -етилакролеїн при взаємодії з *n*-бутилатом магнію витрачається за такими напрямками:



За умов стаціонарної концентрації $\text{Mg(OCH}_2\text{R)}_2$, що має місце при вищих ступенях перетворення α -етилакролеїну, справедливе співвідношення:

$$W(\text{RCHO}) = W(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_2\text{R}) + 2 W(\text{RCOOCH}_2\text{R}) + W(\text{полім.}),$$

звідки

$$W(\text{полім.}) = W(\text{RCOH}) - W(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_2\text{R}) - 2 W(\text{RCOOCH}_2\text{R}),$$

де $W(\text{RCHO})$ — швидкість витрати α -етилакролеїну в процесі; $W(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_2\text{R})$ — швидкість утворення β -етилаліл-*n*-бутирату за реакцією (3); $W(\text{RCOOCH}_2\text{R})$ — швидкість утворення β -етилаліл- α -етилакрилату за реакцією (6); $W(\text{полім.})$ — швидкість реакції полімеризації.

При підвищенні температури зростають швидкості всіх реакцій, але залежність їх від температури є різною (табл. 3).

Порівняно низьке значення енергії активації процесу утворення β -етилаліл- α -етилакрилату дозволяє припустити, що його синтез проходить з достатньою швидкістю і при понижених температурах. Але виявилось, що процес утворення цього ефіру має індукційний період, тривалість якого залежить від температури і становить при 337 К 0 хв, 310 К — 100, 291 К — 210, 277 К — 1000, 263 К — 3000 хв. Це свідчить про значну температурну залежність реакції (1), за якою нагромаджується каталізатор реакції утворення

Таблиця 3

Вплив температури на швидкість реакцій, які відбуваються при взаємодії α -етилакролеїну і *n*-бутилату магнію ($[RCHO]_0 = 7.36$, $[Mg(OC_4H_9)_2]_0 = 0.72$ моль/л)

T, K	W(RCHO)	W(C ₃ H ₇ CO OCH ₂ R)	W(RCO OCH ₂ R)	W _{полім}	Селек- тив- ність, %
	·10 ⁵ моль/л·с				
337	77.10	4.34	3.18	66.40	13.5
311	16.95	1.03	2.64	10.64	17.6
291	4.59	0.12	0.31	3.85	22.9
277	1.26	0.06	0.25	0.70	32.0
<i>E</i> _{акт} , кДж моль	55.4±5.5	58.4±6.0	30.9±3.1	60.6±6.0	—

β -етилаліл- α -етилакрилату — β -етилалілат магнію і про значно вищу енергію активації цього процесу в порівнянні з енергією активації утворення згаданого вище ефіру.

Для зниження швидкості полімеризації випробувано ряд інгібіторів радикальних процесів — гідрокінон, метиленовий блакитний, *N*-феніл- β -нафтиламін, хлорид міді (I). Встановлено, що при $[RCHO]_0 = 7.32$ моль/л, $[Mg(OC_4H_9)_2]_0 = 0.73$ моль/л, температурі 313 К, концентрації інгібітора 0.005 моль/моль RCHO за конверсії RCHO 96 % селективність реакції утворення β -етилаліл- α -етилакрилату становила: в присутності гідрокінону — 18.1 %, *N*-феніл- β -нафтиламіну — 17.3, хлориду міді (I) — 7.9, метиленового блакитного — 15.5, без

інгібітора — 15.8 %. Одержані дані показують, що застосування інгібіторів радикальних реакцій не дає позитивних результатів. Це свідчить, що переважає іонна полімеризація.

На підставі одержаних даних можна стверджувати, що диспропорціонування α -етилакролеїну з утворенням β -етилаліл- α -етилакрилату в присутності *n*-бутилату магнію можливе. Основними побічними процесами є реакція Мервейна-Понндорфа-Верлея та реакція полімеризації. Негативний вплив останньої можна послабити шляхом зниження температури реакції.

РЕЗЮМЕ. Показана можливість синтезу β -етилаліл- α -етилакрилата диспропорціонуванням α -етилакролеїна в присутності *n*-бутилата магнію. Изучены закономерности протекания реакции.

SUMMARY. The synthesis of β -ethylallyl- α -ethylacrylate by action of catalytic amounts of the magnesium butoxide on the α -ethylacroleine is described.

1. Cichon L. // Wiadomosci chemiczne. -1966. -20, № 10. -S. 641—657.
2. Villani F. J., Nord F. F. // J. Amer. Chem. Soc. -1947. -69, № 11. -P. 2605—2607.
3. Пух З. Г., Федевич М. Д., Ятчишин И. И. // Журн. орган. химии. -1978. -14, № 1. -С. 60—63.
4. Турова Н. Я., Козунов В. А., Туревская Е. П., Новоселова А. В. // Журн. неорганической химии, 1973. -18, № 3. -С. 626—629.
5. Турова Н. Я., Новоселова А. В. // Успехи химии. -1965. -34, № 3. -С. 385—433.
6. Fisher N., McElvain M. // J. Amer. Chem. Soc. -1934. -56, № 8. -P. 1766—1769.
7. Lin I., Day A. R. // Ibid. -1952. -74, № 20. -P. 5133—5135.
8. Ogata Y., Kawasaki A., Kishi I. // Tetrahedron. -1967. -23, № 2. -P. 825—830.