

Ф. Х. Юсифли (диссертант), Г. А. Рамазанов (д.х.н., проф.),
А. М. Гулиев (чл-корр. НАНА, д.х.н., проф.)*

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ БРОМТРИХЛОРМЕТАНА К АЛКИЛ- И ЦИКЛОАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫМ МЕТИЛЕНДИОКСОЛАНАМ

Сумгаитский государственный университет, кафедра нефтехимии и химической инженерии
AZ 5008, Республика Азербайджан, г. Сумгаит, 43-й квартал; e-mail: feride-yusifli@mail.ru

* Институт полимерных материалов Национальной Академии наук Азербайджана
AZ 5004, Республика Азербайджан, г. Сумгаит, ул. С. Вургун, 124; e-mail: abasgulu@yandex.ru

F. H. Yusifli, G. A. Ramazanov, A. M. Guliev*

FREE RADICAL ADDITION OF BROMOTRICHLOROMETHANE TO ALKYL- AND CYCLOALKYL-SUBSTITUTED METHYLENEDIOXOLANES

Sumgait State University

43rd quater, AZ 5008, Sumgait, Azerbaijan Republic; e-mail: feride-yusifli@mail.ru

* Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences
124, Samed Vurguna Str., AZ 5004, Sumgait, Azerbaijan Republic; e-mail: abasgulu@yandex.ru

Осуществлено свободнорадикальное присоединение бромтрихлорметана к алкил и циклоалкилзамещенным-4-метилен-1,3-диоксоланам в присутствии динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК). Показано, что в результате реакции присоединения образуются смесь двух аддуктов линейной (с одновременным раскрытием двойной связи и диоксоланового цикла) и циклолинейной (без раскрытия диоксоланового цикла) структуры. Изучено влияние различных параметров на структуры аддуктов и соотношение образующихся продуктов. Установлено, что соотношение образующихся циклических и линейных аддуктов практически не зависит от температуры и продолжительности реакции. Оно в основном зависит от соотношения исходных метилendioксолоанов и бромтрихлорметана.

Ключевые слова: аддукт; бромтрихлорметан; метилendioксолан; присоединение с раскрытием цикла; свободнорадикальное присоединение

Free radical addition of bromotrichloromethane to alkyl- and cycloalkyl-substituted-4-methylene-1,3-dioxolanes in the presence of azobisisobutyronitrile (AIBN) was carried out. It is shown that as a result of the addition reaction, a mixture of two adducts of the linear (with breaking of the double bond and the dioxolane cycle) and cyclic (without opening the dioxolane cycle) structure is formed. The influence of various parameters on the structures of adducts and the ratio of the products formed was studied. It has been established that the ratio of the resulting cyclic and linear adducts practically does not depend on the temperature and duration of the reaction. It mainly depends on the ratio of the initial methylenedioxyolanes and bromotrichloromethane.

Key words: adduct; addition with opening cycle; bromotrichloromethane; free radical addition; methylenedioxyolane

Радикальное присоединение бромтрихлорметана (БТМ) к непредельным соединениям, в том числе к диеновым углеводородам, подробно изучено в работе ¹. Установлено, что эта реакция гладко протекает в присутствии радикальных

инициаторов и под действием ионизирующего излучения. В результате проведенных исследований выявлено, что продуктами реакции присоединения являются моноаддукты. Установлено, что при участии функциональнoзамещенных олефинов в этих реакциях наряду с моноаддуктами образуются также теломерные продукты. При использова-

Дата поступления 16.07.21

нии в этих реакциях сопряженных диеновых углеводородов в результате присоединения получается смесь пространственных *цис*- и *транс*-изомеров. В этих исследованных реакциях изучено влияние строения исходных непредельных соединений, температуры реакции и продолжительности процесса на выход целевых продуктов.

С целью выявления влияния природы свободнорадикального аддента, функциональнорзамещенных метилendioксоланов (МДО) на ход исследуемых реакций, в настоящей работе изучено взаимодействие с непредельными диоксоланами.

Экспериментальная часть

ПМР-спектры снимались на спектрометре «Фурье» (частота 300 МГц) фирмы «Bruker» в растворе CCl_4 , внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан, химические сдвиги сигналов приведены в шкале δ (м.д.). Чистоту синтезированных соединений определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-8МД.

В качестве исходных компонентов был взят МДО, содержащий в положении 2-метилциклоамил (1), метилциклогексил (2), циклоамил (3) и циклогексильные группы (4).

Синтез алкил- и циклоалкилзамещенных МДО осуществлен согласно методике². Присоединение БТМ к соединениям 1–4 проводили следующим образом: в ампулу поместили 0.02 моль соответствующего мономерного соединения 1–4, 0.02 моль (или 0.2 моль) БТМ и 0.5% мас. ДАК. Ампулу запаивали и выдерживали в термостате при температуре 333–343 К в течение 60–120 мин.

По окончании реакции ампулу охлаждали и вскрывали. Избыток БТМ отгоняли в водоструйным насосом, а остаток перегоняли в вакууме (табл. 1).

Таблица 1
Физико-химические характеристики продуктов реакции CCl_3Br с алкил- и циклоалкилзамещенными метилendioксоланами

Мономер	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20}
1	126–128	1.5130	1.4756
2	135–137	1.5175	1.4815
3	118–120	1.5240	1.4832
4	124–126	1.5250	1.4854

Реакцию проводили при 343К и присутствии ДАК (0.5% мас.) при различных соотношениях исходных компонентов (от 1:1 до 10:1).

С учетом результатов наших предыдущих исследований и литературных данных^{3, 4}, реакция присоединения предположительно протекает по схеме 1.

Нами установлено, что количество образующихся аддуктов (соединения типа Ц и Л) зависит от соотношения исходных реагентов. Кроме того показано, что состав продуктов реакции присоединения установленной ГЖХ анализом, соответствует образованию смеси двух аддуктов в различных количествах.

В спектрах полученных аддуктов наряду с полосами поглощения, характерными для С–О–С-связи диоксоланового кольца, присутствует также интенсивная полоса поглощения при 1720 см^{-1} , относящаяся к карбонильной группе. Это указывает на то, что присоединение БТМ к 2,2-замещенным

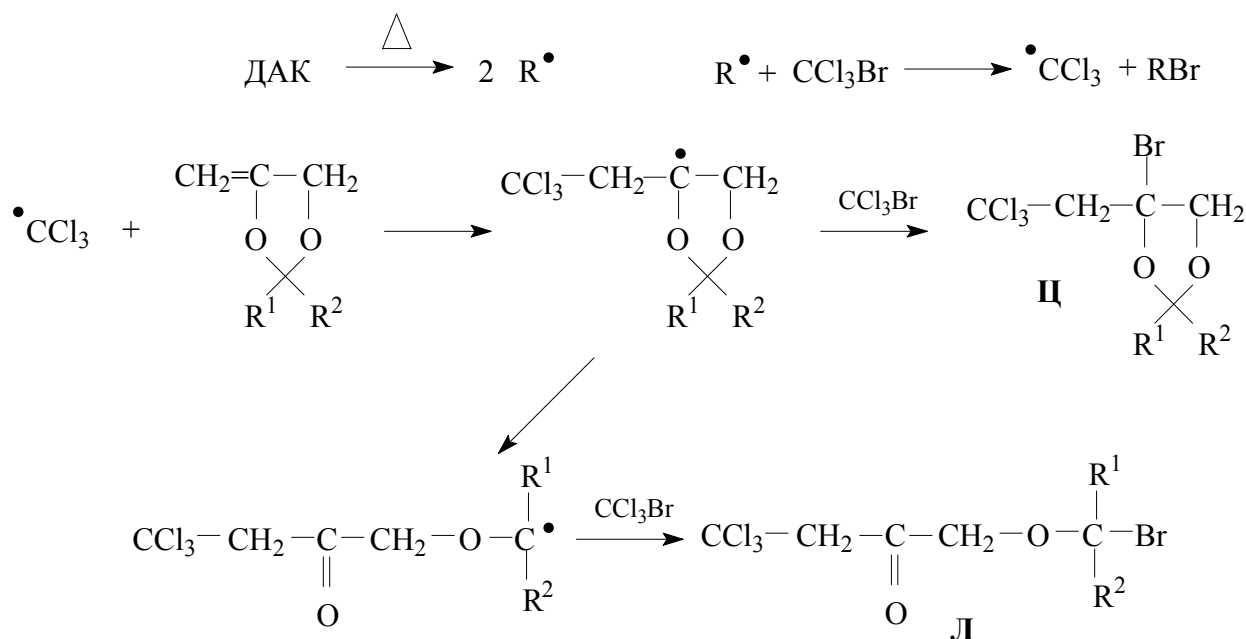


Схема 1.

метилендиоксоланам **1–4** протекает как с раскрытием диоксоланового кольца, так и без раскрытия его.

Анализ данных ПМР-спектров синтезированных аддуктов также подтверждал сделанные отнесения (табл. 2).

Поскольку в результате реакции присоединения БТМ к соединениям **1–4** могли образоваться циклические и линейные аддукты (аддукты **Ц** и **Л**), то в ПМР-спектрах этих аддуктов мы должны были наблюдать проявления двух групп сигналов протонов, относящихся к различным метиленовым группам в $\text{CCl}_3\text{—CH}_2\text{—CO—}$ и $\text{CCl}_3\text{—CH}_2\text{—CBr—}$.

В циклических и линейных аддуктах оба сигнала протонов должны проявляться синглетными сигналами, но в различных областях. Действительно, как показала расшифровка ПМР-спектров протонов этих групп в циклическом аддукте они проявляются мультиплетным сигналом в области $\delta = 3.60\text{--}3.70$ м.д., в то время, как сигналы протонов в линейных аддуктах проявляются при $\delta = 3.16\text{--}$

3.20 м.д. в виде синглетного сигнала. Кроме того, сигналы протонов $\text{—CO—CH}_2\text{—}$ группы в линейных аддуктах проявляются в виде синглетного сигнала ($\delta = 4.25$ м.д.). Сигналы протонов, характерные для циклоамильных и циклогексильных групп в циклических и линейных аддуктах, резонируют мультиплетным сигналом в области $0.92\text{--}1.16$ м.д. В результате проведенных исследований установлено, что количество образующихся аддуктов **Ц** и **Л** зависит от соотношения исходных реагентов. При эквимольных соотношениях исходных реагентов содержание образующегося аддукта типа **Л** в составе продуктов реакции преобладает. С увеличением соотношения БТМ:МДО полученные продукты содержат в большом количестве аддукты с диоксолановым кольцом – аддукт типа **Ц**.

Наши эксперименты показали, что независимо от соотношения исходных компонентов, реакция присоединения практически завершается в течение $60\text{--}120$ мин.

Таблица 2

Данные ПМР-спектров аддуктов бромтрихлорметана с алкил- и циклоалкилзамещенными метилендиоксоланами

МДО	Химические сдвиги протонов групп (δ , м.д.)									
	Циклический аддукт					Линейный аддукт				
	$\text{CCl}_3\text{—CH}_2\text{—}\begin{array}{c} \text{—Br—CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}\text{—CH}_2\text{—}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \end{array}$					$\text{CCl}_3\text{—CH}_2\text{—}\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}\text{—CH}_2\text{—O—}\begin{array}{c} \text{C} \\ \quad \\ \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \end{array}\text{—Br}$				
	CCl_3CH_2	$\text{—CBr—CH}_2\text{—O—}$		—C—CH_3		$\text{CCl}_3\text{—CH}_2\text{—}$	$\text{—C—CH}_2\text{—}$ $ $ O			—C—CH_3
1	3.60	3.85	0.9-1.16	1.25	-	3.12	4.20	0.9-1.16		1.25
2	3.55	3.82	-	1.20	0.92-1.18	3.15	4.25	-	0.92-1.18	1.20
3	3.65	3.80	0.92-1.18	-		3.20	4.16	0.92-1.18		
4	3.60	3.85	-	-	0.92-1.16	3.16	4.20	-	0.92-1.16	

Таблица 3

Зависимость соотношения циклических и линейных аддуктов от условий реакции присоединения CCl_3Br к 2-метил-2-циклогексил-4-метилен-1,3-диоксолану

Соотношение CCl_3Br :соед. Ia	Температура, °C	Продолжительность реакции, ч	Количество инициатора, % мол.	Содержание, %	
				Аддукт Л	Аддукт Ц
1:1	70	1.0	0.1	88.20	11.80
1:1	60	1.0	0.1	87.75	12.25
1:1	80	1.0	0.1	87.55	13.45
10:1	70	1.0	0.1	77.30	22.70
10:1	60	1.0	0.1	77.12	22.88
10:1	80	1.0	0.1	76.20	23.80
1:1	70	1.5	0.1	86.20	13.80
1:1	70	2.0	0.1	87.16	12.84
10:1	70	1.5	0.1	76.10	23.90
10:1	70	2.0	0.1	77.15	22.85
1:1	70	1.0	0.3	85.60	14.40
1:1	70	1.0	0.5	86.70	13.30

*определено по данным ПМР-спектроскопии и хроматографического анализа.

В табл. 3 представлены данные о содержании полученных аддуктов в зависимости от соотношения исходных реагентов, температуры содержания инициатора и продолжительности реакции.

Литература

1. Афанасьев И.Б., Самохвалов Г.Н. Радикальные реакции присоединения и теломеризации сопряженных диенов // *Успехи химии*. – 1969. – Т.38, №4. – С.687-710.
2. Yusifli F.Kh., Ramazanov G.A., Guliyev A.M. Synthesis and free-radical thiilation (addition of thiophenols) of unsaturated cyclic acetals // *Journal of chemistry and chemical engineering*. – 2019. – V.13, №2. – Pp.76-81.
3. Yusifli F., Ramazanov G., Guliyev A. Synthesis and radical polymerization of cycloalkyl-substituted methylenedioxolanes // *Chemical problems*. – 2020. – №2(18). – Pp.222-228.
4. Cho I. Photoinitiated free-radical ring-opening polymerization of 2-phenyl-4-methylene-1,3-dioxolane // *Macromol. Chem. Rapid Communic.* – 1991. – №12. – Pp.141-146.

Из табл. 3 данных следует, что содержание полученных **Ц** и **Л** аддуктов практически не зависит от температуры и продолжительности реакции, а также от концентрации инициатора, и зависит только от соотношения исходных реагентов.

References

1. Afanasyev I.B., Samokhvalov G.N. [The Radical Addition and Telomerisation of Conjugated Dienes]. *Russian Chemical Reviews*, 1969, vol.38, no.4, pp.318-341.
2. Yusifli F.Kh., Ramazanov G.A., Guliyev A.M. [Synthesis and free-radical thiilation (addition of thiophenols) of unsaturated cyclic acetals]. *Journal of chemistry and chemical engineering*, 2019, vol.13, no.2, pp.76-81.
3. Yusifli F., Ramazanov G., Guliyev A. [Synthesis and radical polymerization of cycloalkyl-substituted methylenedioxolanes]. *Chemical problems*, 2020, no.2(18), pp.222-228.
4. Cho I. [Photoinitiated free-radical ring-opening polymerization of 2-phenyl-4-methylene-1,3-dioxolane]. *Macromol.Chem. Rapid Communic.*, 1991, no.12, pp.141-146