

УДК 66.095.26 + 678.71

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ВИНИЛЦИКЛОПРОПАНА
С ПОЛЯРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ЦИКЛЕ

*И. С. Личанский, А. Г. Зак, Е. Ф. Федорова,
А. С. Хачатуров*

Полимеризация производных циклопропана еще очень мало изучена, хотя признано, что эта область представляет значительный теоретический интерес [1]. Несмотря на то, что трехчленное кольцо циклопропана термодинамически неустойчиво [2], полимеризация с раскрытием цикла отмечена лишь в отдельных случаях, как результат воздействия катионных агентов [3] или катализитических комбинаций с невыясненным механизмом действия [4]. Образующиеся продукты имеют невысокие коэффициенты полимеризации, иногда представляя собою олигомеры с коэффициентами полимеризации 3—4.

В то же время производные циклопропана становятся все более доступными соединениями. За последние годы разработаны три новых метода синтеза таких веществ: а) конденсация эфиров α , β -ненасыщенных кислот в присутствии оснований, приводящая к эфирам циклопропан-1,2-дикарбоновых кислот [5]; б) присоединение метилена по двойной связи $C=C$ в результате реакций ненасыщенных соединений с йодистым или бромистым метиленом в присутствии цинк-медной пары [6]; в) присоединение карбенов по двойной связи $C=C$ в олефинах, диенах и других ненасыщенных соединениях [7].

Последний метод позволяет, в частности, достаточно просто синтезировать различные производные алкенилциклопропанов, исходя из 1,3-диенов и различных карбенов.

Хотя в литературе до недавнего времени и не было данных о возможности полимеризации подобных соединений, именно они представляют большой интерес с позиций изучения связи между строением мономера и его способностью к полимеризации.

Действительно, для алкенилциклопропанов многочисленными работами [8] установлено наличие сопряжения двойной связи с трехчленным циклом, обладающим в свою очередь некоторыми чертами ненасыщенности. Эффект сопряжения проявляется как в спектральных характеристиках, так и в многочисленных реакциях, вплоть до реакции Дильса — Альдера.

Известно также, что простейший представитель таких соединений — винилциклопропан полимеризуется под влиянием комплексного катализатора $AlR_3 - TiCl_3$ как мономер винильного типа [9]. В то же время имеются литературные данные, правда немногочисленные, указывающие на возможность размыкания трехчленного цикла, сопряженного с двойной связью, в результате термического возбуждения, а также данные о про-

цессах изомеризации с раскрытием цикла, протекающих с участием пикло-пропилкарбенильных радикала, катиона и аниона [10].

Однако до недавнего времени в литературе не было указаний на полимеризацию производных алкенилциклогептанов с полярными заместителями в цикле. В связи с недавней публикацией японских исследователей [11] мы сочли необходимым сообщить некоторые результаты наших работ, поскольку они лишь частично совпадают с указанным исследованием.

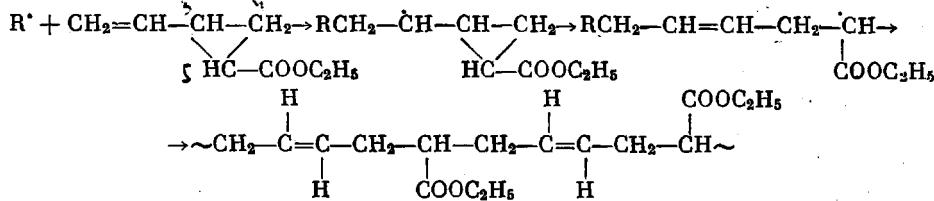
Впервые возможность полимеризации соединений такого типа была обнаружена нами на примере этилового эфира 2-винилциклогепанкарбоновой кислоты (I), синтезированного присоединением карбэтоксикиарбена к бутадиену-1,3. ИК-спектр полимера, полученного при инициировании ПВ, указывает на появление группировки *транс*-CH=CH- (полоса 965 cm^{-1}). В то же время, учитывая противоречивость данных о характеристики для скелетных колебаний группы CH₂ в трехчленном цикле полос поглощения в области 1010–1050 cm^{-1} , нельзя было сделать однозначного вывода о сохранении трехчленного цикла, поскольку вместо полос 1047 и 1035 cm^{-1} в спектре I и полос 1050 и 1025 cm^{-1} в спектре продукта гидрирования I (этилового эфира 2-этинилциклогепанкарбоновой кислоты) в спектре полимера имелась лишь слабая полоса 1035 cm^{-1} .

Определение ненасыщенности этого образца полимера по методу Прилежаева (окисление гидроперекисью бензоила) приводит к величине ненасыщенности $\sim 80\%$, однако точность этого определения неизвестна.

Более определенные данные о структуре полимера получены на основании изучения спектра ЯМР, снятого в растворе в CCl₄ при 20° на спектрометре JNM-3 при 40 мгц. В спектре представлены линии протонов, соответствующих: а) двойной связи в цепи ($\tau = 4,65$), б) группе —OCH₂ ($\tau = 5,95$) в сложном эфире, в) метиленовым и метиновой группам в цепи, содержащей двойную связь ($\tau = 7,8$), и г) метильной группе ($\tau = 8,8$).

Отношение интенсивностей линий с $\tau = 7,8$ и $\tau = 4,65$ равно 5 : 2. Линия, отвечающая циклогептановому звену, могла бы скрываться под линией с $\tau = 8,8$, однако отношение интенсивностей линий с $\tau = 5,95$ и 8,8, близкое к 2 : 3, указывает на то, что эта линия может быть только очень слабой. Кроме того, в спектре мономера имеется линия, соответствующая протонам трехчленного цикла. Часть этой линии перекрывается протонами метильной группы, однако имеется и незамаскированная линия ($\tau = 8,1$), которая полностью отсутствует в спектре полимера.

На основании всех этих данных мы пришли к заключению, что мономер I при радикальном инициировании полимеризуется в основном в положении 1,5, т. е. с раскрытием цикла:



Направление раскрытия цикла между C₍₃₎ и C₍₅₎ согласуется с представлением о стабилизации образующегося при этом радикала за счет сопряжения с карбонильной группой. Образование исключительно *транс*-структуры объясняется, видимо, пространственными препятствиями, подобно тому, как это имеет место в случае реакций с участием аллильных радикалов.

Обнаружение возможности подобной полимеризации алкенилциклогептанов, которую мы предлагаем назвать «изомеризационной», представляет особый интерес не только потому, что этот процесс приводит к полимерам необычной структуры, элементарным звеном которой является пятиуглеродная ненасыщенная цепочка с боковой полярной группой, но и потому,

что здесь проявляется сходство с полимеризацией сопряженных диенов, особенно в отношении возможных форм стереорегулярности. Известно, что стереорегулярная полимеризация сопряженных диенов с заместителями у C₍₄₎ приводит к так называемым дитактическим полимерам (1,4-*цис*-(или *транс*)-синдио-(или изо)-тактика).

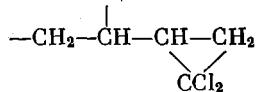
Нетрудно убедиться что, изомеризационная полимеризация винилциклогептана, содержащего заместитель в цикле, также может привести к полимерам дитактической структуры. В условиях нестереоспецифической радикальной полимеризации I, инициированной перекисью бензоила (ПБ), динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) и окислительно-восстановительными системами, образуется, по всей вероятности, *транс*-атактика, что согласуется с низкой температурой стеклования полимера. Верьма интересным было бы нахождение стереоспецифических катализаторов, способных осуществлять изомеризационную полимеризацию. В качестве первого примера были использованы комплексные катализаторы на основе AlR₃ — VOCl₃ с участием тетрагидрофурана (ТГФ) или без него. В первом случае был получен полимер, не отличавшийся по свойствам и спектру от полученного при использовании радикальных инициирующих систем. Во втором случае был получен, правда с малым выходом, полимер совершенно иного характера — порошок с т. пл. ~95°. ИК-спектр этого полимера, к сожалению плохо разрешенный, имел лишь одно существенное отличие — расщепление полосы поглощения карбонильной группы, что могло явиться следствием определенной кристалличности (см. таблицу).

Параллельно нами исследовалась полимеризация другого мономера этого ряда — 1,1-дихлор-2-винилциклогептана (II), синтезированного при соединением к бутадиену-1,3 дихлоркарбена (из этилового эфира трихлоруксусной кислоты и метилата натрия).

Полимеризация II осуществлена нами посредством УФ-облучения при 30°, в присутствии ПБ при 80°, комплексных катализаторов на основе AlR₃ — VOCl₃ при ~20°, а также в присутствии бутиллития при 40°.

Уже после выполнения этой работы нам стала известна упоминавшаяся выше статья [11], в которой сообщалось о полимеризации II в присутствии ПБ и ДАК. Авторам этой работы не удалось осуществить полимеризацию II под влиянием катализаторов катионного и анионного типов, а также катализаторов Циглера. На основании данных ИК-спектроскопии был сделан вывод о протекании полимеризации в положении 1,4 или 1,5 с раскрытием цикла и образованием структур —CH₂—CH=CH—CH₂—CCl₂— или —CH₂—CH=CH—CCl₂—CH₂— (исчезновение полос при 910, 990 и 1020 см⁻¹ и появление полос при 965 и 1640 см⁻¹).

Нами при исследовании структуры полимеров, полученных из II, был использован более широкий диапазон частот (от 500 до 3200 см⁻¹), причем для идентификации трехчленного цикла применяли эталонное вещество, содержащее группировку



На основании ИК-спектра поглощения поли-II, полученного при УФ-облучении, можно сделать вывод о размыкании трехчленного цикла. Это следует из отсутствия в спектре полимера полос 1047 (скелетные колебания CH₂ в цикле) и 755 см⁻¹ (валентные колебания C—Cl в полихлорпроизводных), отмеченных для исходного мономера и эталона, а также из появления новых полос 655 и 600 см⁻¹, характерных для группировки CH₂—CCl₂ в открытой цепи (ср. со спектром поливинилиденхлорида).

Наблюдаемая сложность спектра отвечает, по-видимому, большему набору структур, чем принято в работе [11], т. е. присутствию не только *транс*-, но и *цис*-структур (967 см⁻¹ для первой и 1632 и 718 см⁻¹ для второй), что объясняется, видимо, тем, что при изомеризации циклопро-

Полимеризация производных винилциклогептана

Инициирующая система	Концентрация мономера, моль/л	Растворитель	Количество инициатора, вес. %	Температура, °С	Продолжительность, часы	Выход, %	Характеристика полимера
Этиловый эфир 2-винилциклогептана карбоновой кислоты							
Перекись бензоила	6,8	—	0,1	70	120	51	Сшитый
То же	6,8	—	0,1	70	44	16	То же.
» »	6,8	—	0,2	70	5	5	Каучукоподобный растворимый
» »	2,3	Гептан	0,1	70	17	25	Сшитый
» »	2,5	То же	0,1	70	10	8	То же
» »	3,2	Бензол	0,15	70	19	59	» »
» »	2,06	То же	0,1	70	7	10	Сшитый, сильно набухает
» »	0,97	» »	0,1	70	22	20	Каучукоподобный растворимый
» »	0,85	» »	0,1	70	47	35	То же, $T_c = -43^\circ$, $[\eta] = 1,85$
» »	0,85	» »	0,05	70	67	33	» » , $[\eta] = 2,0$
ДАК	1,2	» »	0,2	70	4	27	» » , $T_c = -49^\circ$, $[\eta] = 1,32$
Аскорбиновая кислота, гидроперекись изопропилбензола, соль Мора	1,7	Водная эмульсия	0,3 0,003	0	3	9	» » , растворимый
Аскорбиновая кислота, гидроперекись дизопропилбензола, соль Мора	1,1	То же	0,015 0,03 0,0015	-20	22	15	» » , $T_c = -44^\circ$, $[\eta] = 1,98$
Триизобутилалюминий-хлорокись ванадия	4,2	Гептан	2* 1*	20	45	5	Порошкообразный, растворимый, т. пл. 95°
Триизобутилалюминий-хлорокись ванадия-ТГФ	3,4	То же	2* 1*	20	24	3	Вязкий, растворимый
1,1-Дихлор-2-винилциклогептан							
УФ-облучение	8,5	—	—	30	80	8	Порошкообразный, т. пл. ~75°, Cl = ~52% **
Перекись бензоила	8,5	—	2,5	80	24	5	Вязкий, Cl = 37,5%
Триизобутилалюминий-хлорокись ванадия-ТГФ	3,5	Гептан—ТГФ	2* 1*	20	48	5	Порошкообразный, т. пл. ~115°, Cl = ~50%
Триизобутилалюминий-хлорокись ванадия	5,35	Гептан—бензол	1* 1*	20	48	2	То же, Cl = 42,5%
То же	4,2	То же	2,5 1*	20	48	20	~125°, Cl ~37%
» »	4,05	» »	4*	20	48	10	То же, Cl = 23,3%
Бутиллитий	2,1	Петролейный эфир	1* 7*	40	20	5,5	Вязкий, Cl = 31,3%

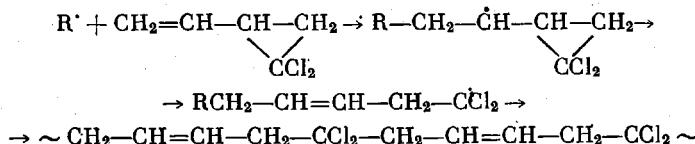
* Мол. % по отношению к мономеру. ** Содержание хлора в мономере 51,8%.

пилкарбенильного радикала атомы хлора не создают столь больших пространственных препятствий, как карбалкоксигруппа при полимеризации I.

В ЯМР-спектре поли-II (в CCl_4 при 20° , 40 мгц) представлены линии протонов, соответствующие: а) двойной связи в хлорсодержащей цепи ($\tau = 4,2$) и б) метиленовым группам в такой же цепи ($\tau = 7,0$). Отмечаемое уменьшение значений τ для этих групп, по сравнению со спектром поли-I, указывает на то, что атомы хлора находятся не в боковом привеске, а в главной цепи. Наличие линии малой интенсивности при $\tau = 8,8$ указывает на возможное присутствие небольшого числа звеньев, щестроенных по типу 1,2, т. е. с сохранением цикла. Судя по интенсивности этой линии, содержание таких звеньев не превышает 15%. Соотношение интенсивно-

стей линий $\tau = 4,2$ и $\tau = 7,0$, приблизительно равное 2 : 4, также согласуется с преобладанием 1,5-структуры.

На основании этих данных можно сделать вывод о том, что радикальная полимеризация II приводит к образованию полимера, в котором, аналогично поли-I, представлена в основном структура, соответствующая механизму изомеризационной полимеризации:



Направление раскрытия цикла между $C_{(3)}$ и $C_{(5)}$ согласуется с представлением о стабилизации соответствующего радикала атомами хлора, а также с данными о термической перегруппировке II [12].

Применение системы $AlR_3 - VOCl_3 - TGF$ привело к полимеру с тем же набором структур, что и в предыдущем случае. Таким образом, снова подтверждается аналогия в характере полимеризации, вызванной радикальным инициированием и данной разновидностью комплексного катализатора, отмеченная выше при рассмотрении полимеризации I.

Полимеризация II, инициированная ПБ при 80° , приводит к полимеру, в основном аналогичному двум описанным выше образцам. Однако здесь имеет место осложнение, вызванное побочными реакциями отщепления хлора, что приводит к соответствующим изменениям ИК-спектра, а именно к исчезновению полосы 655 cm^{-1} и появлению новой полосы 680 cm^{-1} , относимой к связи $C-Cl$ в монохлорпроизводных.

При использовании обычных двухкомпонентных катализаторов на основе $AlR_3 - VOCl_3$ наблюдаются различия в структурах полимера, определяемые составом катализатора. Так, катализатор с соотношением $Al : V = 1 : 1$ приводит к полимеру, мало отличающемуся по спектру от продукта радикальной полимеризации. Система же с соотношением $Al : V = 2,5 : 1$ ведет полимеризацию не только с раскрытием цикла, но и в положении 1,2, на что указывает появление полос $3100, 1045$ и 755 cm^{-1} . При переходе к соотношению $4 : 1$ механизм изомеризационной полимеризации, по-видимому, совершенно не реализуется, на что указывает исчезновение полос, характеризующих *транс*-двойную связь и группировку CH_2-CCl_2 в открытой цепи.

Катализаторы с большим содержанием металлоорганического соединения приводят к значительным побочным реакциям, понижающим содержание хлора в полимере. Характер этих реакций с большой долей вероятности может быть объяснен известной реакцией металлалкилов с дигалоидопроизводными, в том числе циклопропанов. Эти же побочные реакции являются, вероятно, причиной быстрой инактивации катализаторов и малых выходов полимера.

При использовании типично анионного катализатора — бутиллития — полимеризация протекает как в 1,2-, так и в 1,5-положениях, что следует из наличия в ИК-спектре как полос $965, 655$ и 600 cm^{-1} , так и полосы 754 cm^{-1} (см. таблицу).

Таким образом, основным результатом проведенного исследования является установление возможности полимеризации с размыканием трехчленного углеродного цикла. Этот процесс становится возможным в тех случаях, когда строение мономера таково, что на первой стадии реакции может образоваться активная нестабильная форма, например, циклопропилкарбенильный радикал, а на второй, изомеризационной стадии реакции, образующаяся с раскрытием цикла новая активная форма до известной степени стабилизирована (например в результате сопряжения с заместителем в цикле).

Перспективы развития исследований в этой области нам кажутся многообещающими, так как использование стереоспецифических катализаторов и алкенилциклогепанов различного строения может привести к полимерам сложных форм стереорегулярности, в том числе и к оптически активным.

Выводы

1. На примере этилового эфира 2-винилциклогепанкарбоновой кислоты и 1,1-дихлор-2-винилциклогепана показано, что алкенилциклогепаны с полярными заместителями в цикле способны при радикальном инициировании полимеризоваться по типу сопряженных диенов в положении 1,5, т. е. с раскрытием цикла.

2. Высказано предположение о двухстадийном механизме подобного процесса «изомеризационной полимеризации», протекающей через стадии образования и последующей изомеризации циклопропилкарбенильного радикала.

3. Показано, что комплексные катализаторы триалкилалюминий — хлорокись ванадия — тетрагидрофуран также осуществляют полимеризацию в основном по «изомеризационному» механизму, в то время как подобные катализаторы без комплексообразующей добавки, так же как и анионный катализатор, ведут полимеризацию как в положении 1,5, так и в положении 1,2, т. е. с сохранением цикла.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

- (1) M. Morton, Unsolved Problems in Polymer Science, N. Y., 1962, p. 23.
- (2) F. S. Dainton, Trans Faraday Soc., 51, 1710, 1955.
- (3) А. Ф. Длатэ, О. А. Щербакова, Нефтехимия, 3, 507, 1963; А. Yamada, M. Yanagita, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research., 56, 185, 1962; A. Ketley, Polymer Letters, 1, 313, 1963.
4. M. Yanagita, A. Yamada, Reports Inst. Phys. Chem. Research, 37, 429, 1961.
5. L. L. McCoy, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6568, 1958.
6. E. Simmons, R. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5323, 1958.
7. W. E. Doering, A. H. Hoffman, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6162, 1954; R. C. Woodworth, P. S. Skell, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2542, 1957.
8. П. А. Гембицкий, Р. Я. Левина, Вестн. МГУ, сер. II, химия, 1962, № 6, 3; М. Ю. Лукина, Успехи химии, 31, 901, 1962.
9. C. G. Overberger, A. E. Borchert, A. Katchman, J. Polymer Sci., 44, 491, 1960.
10. R. Breslow, Molecular Rearrangements, N. Y., 1963, p. 289.
- (11) T. Takahashi, J. Jamashita, T. Miyakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 131, 1964.
12. N. P. Neureiter, J. Organ. Chem., 24, 2044, 1959.

POLYMERIZATION OF VINYL CYCLOPROPANE DERIVATIVES WITH POLAR RING SUBSTITUENTS

I. S. Lishanskii, A. G. Zak, E. F. Fedorova,
A. S. Khachaturov

Summary

The polymerization of ethyl 2-vinylcyclopropanecarboxylate and 1,1-dichloro-2-vinylcyclopropane in the presence of radical initiators and complex catalysts has been investigated. IR and NMR studies have shown that polymerization occurs in the 1,5 position with opening of the ring. The polymerization mechanism and the structures of the resultant polymers have been discussed.