

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) IX

СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 3

УДК 66.095.26 : 678.55

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ В ПРОЦЕССЕ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. II.

Н. М. Геллер, В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск

В настоящем сообщении приведены новые данные по изучению относительной реакционной способности циклических окисей при катионной сополимеризации на катализаторе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$ в молярном соотношении 1 : 1. Как и ранее [1], относительную реакционную способность окисей оценивали по величинам их констант сополимеризации с 3-метил-3-хлорметилоксациклобутаном (МХМО), выбранным за эталон для сравнения.

Результаты, полученные при сополимеризации окисей на катализаторе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$ (количество катализатора 0,3—0,8 мол. % к смеси мономеров) в растворе в хлористом этиле (содержание хлористого этила 60 мол. % реакционной смеси) при 0°, приведены в таблице.

Нами уже было показано, что относительная реакционная способность циклических окисей при катионной сополимеризации определяется в значительно большей степени основностью, чем напряженностью циклов. Было показано также, что введение в молекулу окиси электронодонорных заместителей, увеличивающих плотность электронов на атоме кислорода, увеличивает относительную активность окисей; введение электроноакцепторных заместителей приводит к уменьшению относительной активности. Эти факты находят подтверждение и при сополимеризации 2-метилоксациклобутана с МХМО. Для 2-метилоксациклобутана величина $1/r_1$, характеризующая его активность по отношению к МХМО, равна 4,0, тогда как для незамещенной β -окиси (окиси триметилены) $1/r_1 = 1,56$ [1]. Таким образом, введение электронодонорной метильной группы в α -положение по отношению к атому кислорода, увеличивающее основность этой окиси [2], повышает и ее относительную активность. Неожиданно высокой оказалась относительная реакционная способность четырехчленных окисей, содержащих электроноакцепторные ROCH_2 -группы в β -положении, а именно 3-метил-3-метоксиметил-, 3,3-бис-(метоксиметил)- и 3,3-бис(этоксиметил)оксациклобутанов.

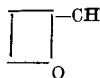
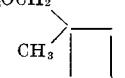
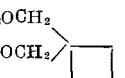
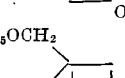
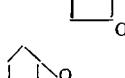
Возможным объяснением повышенной активности этих окисей может быть допущение, что в них существует особый вид сопряжения. Динамический эффект сопряжения приводит к повышению плотности электронов на кислороде окисного кольца, следствием чего является повышенная активность таких окисей.

Изучение спектров протонного магнитного резонанса четырехчленных окисей, а также определение основности этих окисей хроматографическим методом, о чём будет сообщено позднее, позволяют предполагать, что в четырехчленных окисях с ROCH_2 -группами в β -положении действительно существует сопряжение.

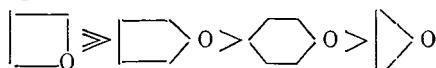
Поскольку ранее нами была изучена сополимеризация МХМО с трех-, четырех- и пятичленными окисями, интересно было проверить, не проис-

ходит ли при катионной сополимеризации раскрытие шестичленных циклов. С этой целью была проведена сополимеризация МХМО с тетрагидропираном и 1,4-диоксаном. Предварительно было показано, что гомополимеризация этих окисей на катализаторах $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) и $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ не происходит. При сополимеризации МХМО с тетрагидропираном наблюдается образование сополимеров, обогащенных МХМО. Для этой пары рассчитаны константы сополимеризации (таблица).

Сополимеризация МХМО (M_1) с циклическими окисями

M_2	r_1	r_2	$1/r_1$
	$0,64 \pm 0,22$	$3,05 \pm 0,40$	1,56
	$0,25 \pm 0,17$	$3,75 \pm 0,65$	4,00
	$0,075 \pm 0,025$	$5,4 \pm 0,8$	13,33
	$0,14 \pm 0,04$	$8,5 \pm 0,5$	7,14
	$0,21 \pm 0,05$	$19,0 \pm 1,5$	4,76
	$0,35 \pm 0,05$	$0,95 \pm 0,15$	2,86
7-Оксабицикло-[2, 2, 1] гептан	$1,22 \pm 0,05$	$0,125 \pm 0,025$	0,82
	$8,5 \pm 0,5$	$0,02 \pm 0,001$	0,12

На основании полученных нами в этой и в предыдущей работе [1] данных можно отметить, что незамещенные циклические окиси, различающиеся по величине цикла, по их относительной активности располагаются в следующий ряд:



Этот ряд совпадает с рядом основности этих окисей [3].

При изучении сополимеризации МХМО с 1,4-диоксаном найдено, что в этой системе происходит только гомополимеризация МХМО, и раскрыть цикл 1,4-диоксана не удается.

В плане проводимых исследований представляло интерес оценить относительную реакционноспособность бициклических окисей. Для этой цели были исследованы:



Окись 1,2-цикло-
гексена



7-Оксабицикло-(2,2,1)-
гептан

Наличие бициклической системы должно обуславливать жесткость молекулы и приводить к появлению дополнительного напряжения. Об этом свидетельствует, в частности, повышенная экзальтация молекулярной рефракции для этих окисей, равная для окиси 1,2-циклогексена 0,53, а для 7-оксабицикло-[2,2,1]гептана 0,41, тогда как для всех других ранее рассмотренных циклических окисей экзальтация молекулярной рефракции находится в пределах 0,11—0,24.

При сопоставлении окиси 1,2-циклогексена с другими α -окисями, данные для которых приведены ранее [1], видно, что из всех рассмотренных α -окисей окись 1,2-циклогексена оказывается наиболее активной, хотя ее относительная основность, измеренная по сдвигу полосы водородной связи с CH_3OD в ИК-спектрах, мало отличается от основности окиси пропилена [2]. Это объясняется, вероятно, наличием в окиси 1,2-циклогексена дополнительного напряжения, налагающегося на напряжение трехчленного цикла, так как, по данным Оттара [4], это соединение существует в энергетически невыгодной конформации полукусела.

Для 7-оксабицикло-[2,2,1]гептана известно, что его основность выше, чем основность тетрагидрофурана [5]. В соответствии с нашими выводами о зависимости относительной реакционноспособности от основности, это должно было проявиться в большей относительной активности 7-оксабицикло-[2,2,1]гептана при сополимеризации. Действительно, найдено, что величина $1/r_1$ для тетрагидрофурана составляет 0,23 [1], а для 7-оксабицикло-[2,2,1]гептана — 0,82 (таблица).

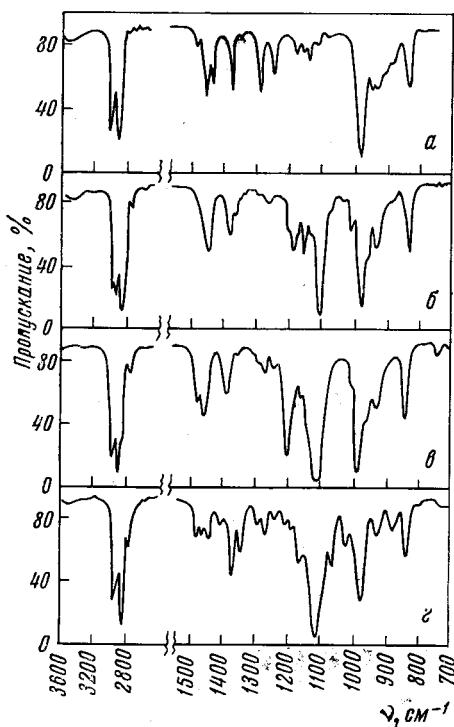
3-Метил-3-метоксиметил- и 3,3-бис-(метоксиметил)оксациклобутан ранее не были описаны в литературе. Они синтезированы, охарактеризованы и изучены в процессах сополимеризации нами впервые. ИК-спектры этих окисей, а также спектры МХМО и 3,3-бис-(этоксиметил)-оксациклобутана приведены на рисунке, поскольку эти данные отсутствуют в литературе. Спектры всех веществ характеризуются интенсивной полосой поглощения при $978-985 \text{ cm}^{-1}$, отвечающей симметричным и асимметричным колебаниям связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в цикле. (Спектры снимали на спектрофотометре «Ниппон-Бунко» модель DS-301 с призмами из KBr .)

Экспериментальная часть

Сополимеризацию, обработку сополимеров, очистку и осушку мономеров проводили по ранее описанной методике [1].

2-Метилоксациклобутан синтезировали по методу Кейза [6] из 1,3-бутиленгликоля с H_2SO_4 и NaOH , т. кип. 72° , $n_D^{20} 1,3895$, $d_4^{20} 0,8430$, M_R ви.ч. 20,36, M_R найд. 20,25.

3-Метил-3-метоксиметилоксациклобутан получали 20-часовым кипением 1,14 моля МХМО и 1,30 моля КОН в избытке абсолютного метанола; вы-



ИК-спектры: *a* — МХМО; *b* — 3-метил-3-метоксиметилоксациклобутана; *c* — 3,3-бис(метоксиметил)оксациклобутана; *d* — 3,3-бис-(этоксиметил)оксациклобутана

ход ~ 54% от теоретич., т. кип. 140—141°, n_D^{20} 1,4180, d_4^{20} 0,9372, $MR_{выч}$ 30,86, $MR_{найд}$ 31,07, содержание CH_3O -групп: вычислено 25,70%, найдено 25,63%.

3,3-бис-(Метоксиметил)оксациклогубутан получали 20-часовым кипячением 1,20 моля 3,3-бис-(хлорметил)оксациклогубутана и 2,6 молей КОН в избытке абсолютного метанола; выход ~ 56% от теоретич., т. кип. 67—70° 2—3 мм, n_D^{20} 1,430, d_4^{20} 1,0075, $MR_{выч}$ 37,44, $MR_{найд}$ 37,55, содержание CH_3O -групп: вычислено 42,46%, найдено 42,36%.

3,3-бис-(Этоксиметил)оксациклогубутан синтезировали по методу Фартинга [7] 20-часовым кипячением 1 моля 3,3-бис-(хлорметил)оксациклогубутана и 2,2 моля КОН в избытке абсолютного этанола; выход 50% от теоретич., т. кип. 72—74°/5 мм, n_D^{20} 1,4296, d_4^{20} 0,9582 $MR_{выч}$ 46,72, $MR_{найд}$ 46,61.

Тетрагидропиран синтезировали по [8] из 1,5-дигромили 1,5-дихлорпентана; т. кип. 88°, n_D^{20} 1,4211, d_4^{20} 0,8814, $MR_{выч}$ 24,73, $MR_{найд}$ 24,82.

Окись циклогексана-1,2 получали из 2-бромциклогексанола-1 [9], синтезированного из циклогексена и N-бромацетамида [10]; т. кип. 131—132°, n_D^{20} 1,4519, d_4^{20} 0,9669, $MR_{выч}$ 27,91, $MR_{найд}$ 27,38.

7-Оксабицикло[2,2,1]гептан получали нагреванием 1,4-циклогександиола с активированной Al_2O_3 [11]; т. кип. 119—120°, n_D^{20} 1,4494, d_4^{20} 0,9730, $MR_{выч}$ 27,08, $MR_{найд}$ 27,49.

Выводы

1. Определены константы сополимеризации 3-метил-3-хлорметилоксациклогубутана с оксациклогубутанами, имеющими заместители: 2-метил-3-метил-3-метоксиметил; 3,3-бис-(метоксиметил)- и 3,3-бис-(этоксиметил)-, а также с тетрагидропираном, окисью циклогексана-1,2 и 7-оксабицикло[2,2,1]гептаном при использовании в качестве катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1).

2. Показано, что в ряду относительной реакционноспособности незамещенных циклических окисей тетрагидропиран занимает такое же место, как и в ряду основности.

3. На примерах 2-метилоксациклогубутана и 7-оксабицикло[2,2,1]гептана подтверждено, что относительная реакционноспособность окисей увеличивается параллельно повышению их основности.

4. Найдено, что относительная активность бициклических окисей выше, чем активность моноциклических окисей.

5. Установлено, что четырехчленные окиси, содержащие в положении 3 аллоксиметильные группы, имеют неожиданно высокую относительную активность.

6. Получены и охарактеризованы не описанные в литературе 3-метил-3-метоксиметилоксациклогубутан и 3,3-бис-(метоксиметил)оксациклогубутан.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Геллер, В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., 8, 450, 1966.
2. S. Searles, M. Tamres, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3704, 1951.
3. H. S. Gutowsky, R. L. Rutledge, M. Tamres, S. Searles, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4242, 1954.
4. B. Ottar, Acta Chem. Scand., 1, 283, 1947.
5. M. Tamres, S. Searles, J. M. Goodenow, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3934, 1964.
6. L. F. Schmoyer, L. C. Case, Nature, 183, 389, 1958; 187, 592, 1960.
7. A. C. Farthing, J. Chem. Soc., 1955, 3648.
8. J. Clarke, J. Chem. Soc., 101, 1802, 1912.
9. M. P. Bedos, Bull. Soc. Chem. France, [4] 39, 299, 1926.
10. E. Smidt, W. V. Knilling, A. Aschlerl, Ber., 59, 1280, 1926.
11. E. A. Fehnel, S. Goodyear, J. Berkowitz, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4978, 1951.

THE RELATIVE REACTIVITY OF CYCLIC OXIDES
IN CATIONIC POLYMERIZATION. II

N. M. Geller, V. A. Kropachev, B. A. Dolgoplosk

S u m m a r y

It have been determined copolymerization constants of 3-methyl-3-chloromethyl-oxetane with oxetanes with substituents such as 2-methyl-3-methyl-3-methoxymethyl, 3,3-*bis*-(methoxymethyl)- and 3,3-*bis*-(ethoxymethyl) and also with tetrahydropyran, 1,2-cyclohexeneoxide and 7-oxabicyclo-[2,2,1]heptane at polymerization with catalyst Al(C₂H₅ + H₂O) (1:1). On th example of 2-methyloxetane and 7-oxabicyclo[2,2,1]heptane it have been confirmed the earlier found dependence of the oxides relative reactivity on their b acidity. Tetrahydropyran on the ralative reactivity takes the same place as in the series on the b acidity of cyclic oxides. The relative reactivity of bicyclic oxides is higher than monocyclic ones and four members oxides with alkoxyethyl groups in position 3 have unexpectedly high reactivity. It have been obtained and characterized hitherto unknown 3-methyl-3-methoxymethyloxetane and 3,3-*bis*-(methyloxy-methyl)oxetane. The IR-spectra of four oxacyclobutanes substituted in position 3,3 are given.