

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wrastidlo, O. Hergenrother, H. Levin, Polymer Preprints, 5, 141, 1964.
2. А. А. Лайус, Ф. С. Флоринский, Е. В. Каллистова, Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Высокомолек. соед., А9, 2185, 1967.
3. J. A. Krenz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sgroog, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2607, 1967.
4. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., А9, 1091, 1967.
5. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, А. И. Павлов, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 226.
6. В. В. Коршак, Г. Н. Цейтлин, В. И. Азаров, М. С. Акутина, И. О. Елин, Е. Г. Любешкина, Авт. свид. 250453, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 10.
7. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, Ф. Б. Шерман, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 203, 821, 1972.
8. Ф. Б. Шерман, В. А. Климова, Ю. С. Ходаков, В. С. Нахсиунов, И. П. Яковлев, Х. М. Миначев, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 764.
9. З. В. Геращенко, Диссертация, 1972.

УДК 541.64+547.7

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Н. М. Геллер, В. А. Кропачев

Ранее было показано, что при сополимеризации циклических окисей на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1:1) окиси, содержащие в заместителях донорные кислородные атомы (метилглицидиловый эфир, метилметоксиметилоксациклогексан и бис-(метоксиметилоксациклогексан)), имеют повышенную относительную реакционную способность [1], что объяснялось способностью этих окисей выступать как бидентатные лиганды при комплексообразовании с активным центром. Правомерность такого предположения была подтверждена данными по теплотам комплексообразования между циклическими окисями и протонизированным силенольным гидроксилом, определенными методом ГЖХ [2, 3].

В связи с этим представляло интерес оценить относительную реакционную способность циклических окисей, содержащих карбонильную группу, которая, как известно, является гораздо более основной, чем атом кислорода в простом эфире. С этой целью была изучена относительная реакционная способность метилового эфира β, β -диметилглицидной кислоты (МЭДК) и 3,4-эпокси-4-метилпентанона-2 (ЭМП) при их сополимеризации с 3-метил-3-хлорметилоксациклогексаном (M_1) на катализаторе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 / \text{H}_2\text{O}$ (1:1) при 0° .

Рассчитанные по методу Файнемана — Росса константы сополимеризации (для конверсий не выше 10%) приведены в таблице; кривые сополимеризации — на рис. 1.

Из сопоставления относительной реакционной способности рассматриваемых окисей с реакционноспособностью других трехчленных окисей, изученных ранее [1], следует, что МЭДК по активности оказывается близким к окиси пропилена и метилглицидиловому эфиру, а ЭМП — гораздо более активным.

При построении корреляционной зависимости между величиной $\lg (1/r_1)$, характеризующей относительную реакционную способность окисей, и величинами индукционных констант Тафта $\Sigma\sigma^*$ для всех заместителей в

кислородном цикле как МЭДК и ЭМП, так и метилглицидиловый эфир не подчиняются общей закономерности (рис. 2).

Для объяснения высокой реакционной способности МЭДК и ЭМП можно привлечь те же соображения, что и для окисей, содержащих меток-

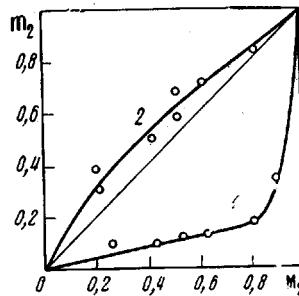


Рис. 1

Рис. 1. Кривые сополимеризации МЭДК (1) и ЭМП (2) с 3-метил-3-хлорметилоксациклогексаном

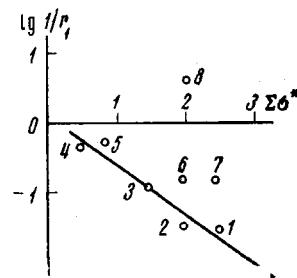


Рис. 2

Рис. 2. Корреляция $\lg 1/r_1$ и $\Sigma\sigma^*$ при сополимеризации 3-метил-3-хлорметилоксациклогексана (M_1) с α -окисями:

1 — эпихлоргидрин, 2 — окись этилена, 3 — окись пропилена, 4 — окись trimethylэтилена, 5 — окись гексена-2, 6 — метилглицидиловый эфир, 7 — МЭДК, 8 — ЭМП. Данные для 1—6 цитированы по [1]

сильные группы, а именно, способность этих соединений выступать как бидентатные лиганды (в данном случае комплексообразование может происходить по кислороду цикла и по карбонильной группе). Рассмотрение стереохимических моделей изучаемых соединений показывает, что такое бидентатное комплексообразование возможно.

Сополимеризация 3-метил-3-хлорметилоксациклогексана (M_1) с трехчленными циклическими окисями (M_2) на катализаторе $Al(C_2H_5)_3-H_2O(1:1)$ при 0°

| M_2 | r_1 | r_2 | $1/r_1$ | $\lg 1/r_1$ | $\Sigma\sigma^*$ |
|-------|-------|-------|---------|-------------|------------------|
| | 7,20 | 0,02 | 0,14 | -0,85 | 2,49 |
| | 0,26 | 0,73 | 3,85 | 0,59 | 2,14 |

Справедливость такого объяснения подтверждается также тем, что ЭМП оказывается гораздо более реакционноспособным, чем МЭДК, поскольку МЭДК кроме карбонильной группы, участвующей в комплексообразовании, содержит еще и электроноакцепторную группу CH_3O , которая, вероятно, уменьшает комплексообразующую способность МЭДК.

Полученные результаты согласуются с ранее высказанным соображением, что в процессах сополимеризации реакционноспособность циклических окисей определяется в основном вероятностью комплексообразования окиси с активным центром.

Экспериментальная часть

Использовали 3-метил-3-хлорметилюксациклобутан с т. кип. $41^\circ/10 \text{ tor}$, $n_D^{20} 1,4508$, $d_4^{20} 1,0946$.

МЭДК получали конденсацией ацетона с метиловым эфиром хлоруксусной кислоты в присутствии трет.бутилата калия [4]; т. кип. $39-40^\circ/4 \text{ tor}$, $n_D^{20} 1,4210$, $d_4^{20} 1,0187$, $MR_{\text{выч}} 31,82$, $MR_{\text{найд}} 32,35$.

Найдено, %: С 55,38; Н 7,69. Вычислено, %: 55,20; Н 7,74.

ЭМП получали, окисляя окись мезитила 30%-ной H_2O_2 в присутствии NaOH [5]; т. кип. $62^\circ/22 \text{ tor}$, $n_D^{20} 1,4223$, $d_4^{20} 0,9714$, $MR_{\text{выч}} 30,06$, $MR_{\text{найд}} 29,84$.

Найдено, %: С 63,15; Н 8,77. Вычислено, %: С 63,27; Н 8,60.

Чистота мономеров, определенная методом ГЖХ, составляла >99,50% (хроматограф «Цвет-1», катарометр, длина колонки 3 м, набивка колонки – 15% цианэтилированного маннита на хромосорбе, 100°, газ-носитель – гелий – 60 мл/мин).

Сополимеризацию и выделение сополимеров проводили по описанной ранее методике [6].

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Геллер, В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 62.
2. Б. Г. Беленский, Л. Д. Туркова, Н. М. Геллер, В. А. Кропачев, Н. Н. Чернышков, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 66.
3. Б. Л. Ерусламский, Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», 1970, стр. 100.
4. Синтезы органических препаратов, сб. 3, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 516.
5. И. Н. Назаров, А. А. Ахрем, Ж. общ. химии, 20, 2183, 1950.
6. Н. М. Геллер, В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., 8, 450, 1966.

УДК 541.64 : 620.183 : 547.586.5

О СТРУКТУРЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА АЛЛИЛОВОГО ЭФИРА КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

*Э. О. Крац, Л. М. Новичкова, Н. С. Бондарева,
Е. И. Покровский, Е. Н. Ростовский*

При полимеризации и сополимеризации мономеров, содержащих две несопряженные двойные связи, кроме установления степени циклополимеризации [1, 2] существенный интерес представляет относительная реакционноспособность связей C=C в зависимости от изменения индукционных эффектов, сопряжения и других структурных влияний [3, 4].

Нами изучена полимеризация аллилциннамата (АЦ) и структура образующегося линейного (на первой стадии) полимера. Впервые полимер АЦ был описан в [5], но дальнейшего изучения процесса и свойств образующихся макромолекул до настоящего времени не проводилось.

Экспериментальная часть

АЦ синтезировали этерификацией *транс*-коричной кислоты аллиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Выход продукта составлял 80–90%. Полученный эфир очищали ректификацией при остаточном давлении 10^{-2} tor . Отбирали фракцию с т. кип. 68° , $n_D^{20} 1,5680$, $d_4^{20} 1,051$ и содержанием общей непредельности 100,4 (99,8%) [6], аллильных групп 49,5 (49,1%) [7]. Найдено, %: С 76,37; 76,39; Н 6,45; 6,53. $C_{12}H_{12}O_2$. Вычислено, %: С 76,56; Н 6,44. MR_D : найдено 59,27; вычислено 58,75.