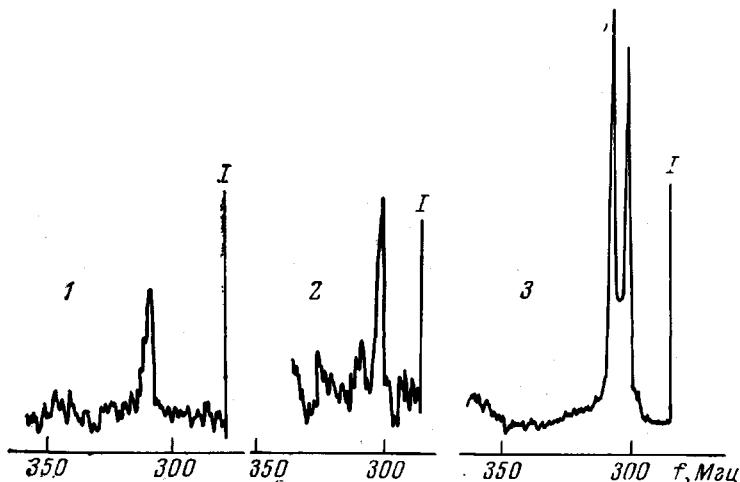


**ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕТРАМЕРОВ  
ЭПОКСИДОВ МЕТОДОМ ЯМР**

***Т. В. Гриневич, А. Н. Шутник, Г. В. Коровина,  
С. Г. Энтелис***

Известно, что катионная гомо- и сополимеризация  $\alpha$ -окисей сопровождается образованием циклических продуктов [1—8], причем наряду с циклическими димерами — диоксанами образуются их изомеры — диоксоланы. Нами методом ГПХ были выделены циклические тетрамеры окиси пропилена (ОП), эпихлоргидрина (ЭХГ) и нитрата глицеринового спирта (НГС) из продуктов их гомополимеризации на  $BF_3$ . Идентификацию циклических тетрамеров проводили по отсутствию концевых гидроксильных групп, двойных связей и фтора, а также по совпадению экспериментальных значений молекулярных весов с расчетными.



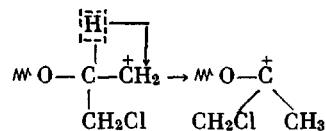
ЯМР-спектры циклических тетрамеров ЭХГ (1), НГС (2) и поли-ОП (3); I — ГМДС

Исследование циклических тетрамеров ЭХГ и НГС выявило очень характерный признак, несущий информацию о строении катионного конца растущей макромолекулы, — в них методом ЯМР были обнаружены метильные группы, отсутствующие в структуре исходного эпоксида (рисунок). Спектры протонного резонанса снимали на спектрометре НА-100 фирмы «Varian» при  $29^\circ$ . В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан (ГМДС). Для выделения области резонансных частот  $CH_3$ -групп подобных молекул были сняты спектры ОП и поли-ОП различного молекулярного веса и строения. Было обнаружено, что положение линии  $CH_3$ -протонов поли-ОП не чувствительно к длине и структуре полимерной цепи. Как видно из спектров циклотетрамеров ЭХГ и НГС (рисунок), в области  $300$   $M\dot{e}z$  наблюдается сигнал, отнесенный к  $CH_3$ -группе, поскольку ее положение близко к таковому в поли-ОП и нет оснований ожидать появления сигнала других групп в диапазоне этих частот.

Наличие  $CH_3$ -группы в циклических тетрамерах ЭХГ и НГС, видимо, не есть результат изомеризации самого эпоксида в альдегид с последующей его конденсацией с  $\alpha$ -окисью, как это полагалось для объяснения образования диоксолана при полимеризации окиси этилена (ОЭ) на  $BF_3$  [1, 9]. Во-первых, в работе [10] было показано, что при  $0^\circ$  и 0,2 мол. %  $BF_3$  изо-

меризация ОП практически не имеет места; во-вторых, если бы изомеризация эпоксида в рассматриваемых системах и происходила, то следовало бы ожидать появления в продуктах реакции высокомолекулярных полимеров ( $M \sim 10^6$ ) альдегидов, поскольку из работы [11] известно, что эпоксиды и альдегиды при совместной полимеризации дают смесь гомополимеров, что не наблюдалось в рассматриваемых системах. И, в-третьих, образование 2-метил-1,3-диоксолана наряду с диоксаном, являющимся практически единственным продуктом деполимеризации поли-ОЭ на оксониевой соли в отсутствие ОЭ, также отвергает предлагаемый путь образования диоксолана из  $\alpha$ -окси и альдегида.

В качестве объяснения механизма, приводящего к появлению  $\text{CH}_3$ -группы в молекуле циклического тетрамера, наиболее естественной нам представляется изомеризация катионного конца растущей цепи, существующего в виде иона карбония



Факт появления  $\text{CH}_3$ -группы в продуктах циклизации, по нашему мнению, является одним из веских аргументов в пользу карбониевой природы растущего конца макромолекулы при полимеризации и сополимеризации эпоксидов. В пользу предлагаемой нами трактовки механизма появления метильной группы в молекуле циклического тетрамера свидетельствует и то обстоятельство, что в случае окиси стирола, основным продуктом (95%) димеризации которой на  $\text{SnCl}_4$  является 2-бензил-4-фенил-диоксолан, кинетически и спектрально было установлено, что кислотно-катализитический метанолиз протекает по механизму A1 или border-line A1, т. е. через образование иона карбония [12].

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. J. Worsfold, A. M. Eastham, J. Amer. Chem. Soc., 79, 897, 1957.
2. H. Kern, J. Organ. Chem., 33, 387, 1968.
3. R. J. Kastnik, J. Shaefer, J. Organ. Chem., 33, 384, 1968.
4. M. J. Kland-English, R. K. Summerbul, J. Klotz, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3709, 1955; 77, 5095, 1957.
5. W. M. Pasika, J. Polymer Sci., 34, 171, 1959.
6. S. Kondo, L. P. Blanchard, J. Polymer Sci., B7, 621, 1969.
7. R. O. Colclough, W. Gee, C. E. Higginson, J. B. Jackson, M. Litt, J. Polymer Sci., 34, 171, 1959.
8. С. Г. Энтелис, Г. В. Коровина, А. И. Кузнецов. Высокомолек. соед., A13, 1438, 1971.
9. G. A. Latremouille, G. T. Merrall, E. M. Eastham, J. Amer. Chem. Soc., 82, 120, 1960.
10. L. A. Dickinson, J. Polymer Sci., 58, 857, 1962.
11. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», 1965.
12. J. Biggs, N. B. Chapman, V. Wray, J. Chem. Soc., B, 1971, 63.