

УДК 541.64:547.412.

ГАЛОГЕНАЛЬДЕГИДЫ 61. ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРАЛЯ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ БЕНЗИЛАТ-АНИОНОМ

© 1993 г. Ф. В. Г. Крюгер, Я. Бартус, В. Дж. Симонсик, К. Хатада, О. Фогль

Нью-Йоркский политехнический университет, США

Поступила в редакцию 17.03.92 г.

Получены олигомеры хлорала с использованием бензилата лития в качестве инициатора. Обрыв цепи осуществляли с помощью уксусного ангидрида. Обрыв на бензилтрифторсульфонате осуществить не удалось: единственными продуктами реакции являлись олиго(фениленметилены), образующиеся при катионной олигомеризации бензильных групп из бензилтрифторсульфоната. Все продукты легко идентифицируются с помощью K^+ ионной десорбционной масс-спектрометрии.

ВВЕДЕНИЕ

Олигомеризация тригалогенацетальдегидов [1 - 3] протекает при иницировании хиральными или нехиральными алкоголями с последующим обрывом цепи на ацетате. Эта методика позволяет с помощью ацетилирования заморозить равновесие олигомеризации на стадии получения олигомерных алкоголей и выделить смесь олигомеров. Среди различных способов, позволяющих охарактеризовать смеси олигомеров, одним из наиболее удобных является K^+ -ИДС метод (ионная десорбционная масс-спектрометрия) [4 - 11], с помощью которого были идентифицированы олигомеры фторала [5], хлорала [4, 6 - 8, 10], бромала [4, 9, 11, 12] и соолигомеры хлорала и бромала [13, 14].

Получение олигомеров, обладающих конформационной хиральностью, очень важно не только для изучения динамики спиральной полимерной цепи в растворе, но также и для понимания конформационной стереоспецифичности реакций полимеризации. Олигомеры, имеющие разные группы на обоих концах цепи, являются энантиомерными даже при полной изотактичности и обычно обладают оптической активностью, отличной от активности, связанной с конформационной хиральностью или с наличием правой или левой спирали [15]. Поэтому необходимо уметь получать олигомеры с одинаковыми группами на обоих концах цепи.

Недавно нам удалось синтезировать, выделить и охарактеризовать продукты олигомеризации хлорала, иницированной метокси-анионом, с концевыми метильными группами; эти продукты были получены реакцией смеси олигомерного алкоголя с метилтрифторсульфонатом [16 - 18].

Ранее мы также исследовали иницирование олигомеризации тригалогенацетальдегидов очень объемистыми алкоголями [18] и кон-

троль стереоспецифичности при присоединении мономерных звеньев хлорала.

Поскольку метилтрифторсульфонат оказался эффективным ограничителем цепи при олигомеризации хлорала, представляет интерес выяснить, как работают другие трифторсульфонаты. Первоначальной задачей было синтезировать симметрично олигомеры хлорала с бензильными группами на обоих концах цепи. Для первых экспериментов в качестве инициатора был выбран бензилатный анион, в качестве ограничителя цепи – уксусный ангидрид; в случае успешного проведения такой реакции было запланировано провести ограничение цепи с помощью бензилтрифторсульфоната (БТФС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных веществ

Хлораль (Montrose Chemical Co.) был перегнан над серной кислотой и затем сразу же над пятиокисью фосфора с использованием колонки Вигре.

Бензиловый спирт и пиридин (Aldrich Chemical Co.) сушили в течение нескольких дней с помощью молекулярных сит (4 Å).

Ангидрид трифторсульфонової кислоты (Aldrich Chemical Co.) использовали без дополнительной обработки.

Измерения

Газохроматографический анализ проводили на приборе "Varian 3300" (колонка 0.5 м × 3 мм; 5% OV101 на хромосорбе GHP 100/120) с программированием температуры от 110 до 350°C (скорость подъема температуры 2 град/мин). Использовался пламенно-ионизационный детектор, работающий при 350°C.

ЯМР 1H -спектры получали на ЯМР-спектрометре "Varian EM-390" (90 МГц). Спектры

тры более высокого разрешения снимали на спектрометре "Jeol JNM-GX500" (500 МГц) в хлороформе-D₁ при 35°C.

K⁺-ИДС масс-спектры регистрировали на приборе "Finnigan 4615B" с квадрупольной GC/MS системой. Во всех измерениях использовали источник электронного удара при давлении 10⁻⁶ мм рт.ст. и температуре 200°C. Скорость сканирования во всех случаях составляла 1000 Дальтон/с. Все представленные спектры усреднены, как минимум, по трем измерениям.

Бензилат лития (БЛ)

0.50 м. раствор БЛ приготавливали в сосуде Шленка. К смеси метилциклогексана (20 мл) с бензиловым спиртом (1.5 мл, 15 ммоль), охлажденной до -30°C, с помощью шприца по каплям добавляли *n*-бутиллитий (9.3 мл 1.6 м. раствора в гексане). Продукт реакции в виде пастообразной белой смеси хранили при комнатной температуре.

Продукт присоединения одной молекулы хлорала к бензилат-аниону, содержащий концевую ацетатную группу (БИАМ)

Трехгорлую круглодонную колбу на 100 мл, снабженную термометром, мешалкой и трубками для подачи и выхода азота, прогревали под вакуумом и охлаждали в токе азота. В колбу помещали БЛ (83 мл 0.5 м. суспензии в метилциклогексане) и нагревали до 40°C в масляной бане. Затем с помощью шприца по каплям добавляли свежеперегнанный хлораль (4.1 мл, 42 ммоль), при этом осадок инициатора растворялся. Максимальная температура реакционной смеси составляла 15°C. Уксусный ангидрид (4.3 мл, 46 ммоль) добавляли при 30°C, при этом температура немного повышалась. Небольшое количество образовавшейся белой суспензии отфильтровывали. Этот осадок растворим в дихлорметане. Раствор помещали в делительную воронку на 250 мл и промывали 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия (2 раза по 30 мл) и водой (30 мл). Фильтрат сушили безводным сульфатом магния, фильтровали и концентрировали на ротационном испарителе при комнатной температуре и затем выдерживали под вакуумом (6.65 Па). Выход сырой смеси составлял 99% (12.3 г). Образование полимера хлорала не наблюдалось. K⁺-ИДС анализ показал наличие небольшого количества (менее 5%) димера.

Олигомеры хлорала с ацетатной концевой группой (БИАО)

Для получения БИАО применяли ту же методику, что и в случае БИАМ. БЛ брали в

количестве 12.5 ммоль (25 мл 0.5 м. раствора в метилциклогексане), хлорала 6.1 мл (62 ммоль), максимальная температура реакции составляла 22°C. Уксусный ангидрид (3.4 мл, 35 ммоль) добавляли при -10°, после чего при этой же температуре смесь перемешивали в течение 1 ч. Продукт обрабатывали так же, как и в случае БИАМ, и анализировали с помощью K⁺-ИДС метода. Выход нерастворимого полимера составил 39% (4.4 г), а сырой жидкой смеси - 54% (6.2 г). K⁺-ИДС анализ показал наличие мономера, димера, тримера, тетрамера и пентамера хлорала и его диацетата.

Попытка получения симметричных олигомеров хлорала с использованием бензилат-аниона и бензил-катиона

В трехгорлой круглодонной колбе на 500 мл, обработанной так же, как и при получении БИАМ, готовили 0.50 м. раствор БЛ из 6.3 мл бензинового спирта (61 ммоль), 85 мл метилциклогексана и 38 мл 1.6 м. раствора *n*-бутиллития (61 ммоль) в гексане. Затем при 50°C с помощью шприца по каплям добавляли свежеперегнанный хлораль (30 мл, 0.31 ммоль). При введении 6 мл хлорала осадок инициатора исчезал, а затем снова появлялся при добавлении большого количества хлорала. Смесь хранили при комнатной температуре в течение 2 ч пока готовили БТФС.

Для приготовления БТФС в сосуде Шленка смешивали бензиловый спирт (7.3 мл, 7 ммоль) с пиридином (5.7 мл, 7 ммоль) в дихлорметане (10 мл), охлаждали до -50°C и тремя порциями с интервалом 10 мин с помощью шприца добавляли к раствору ангидрида трифторсульфоновой кислоты (20 г, 7 ммоль) в 50 мл дихлорметана при -50°C. Смеси давали нагреться до -5°C и затем быстро промывали в охлажденной делительной воронке водным буфером (рН = 7, 3 раза по 20 мл) при 0°C. Полученный бесцветный раствор сушили сульфатом магния.

С помощью шприца БТФС четырьмя порциями переносили в охлажденную до -20°C реакционную колбу с продуктом реакции хлорала с бензилат-анионом, смесь перемешивали в течение 2 ч при -20°C и давали нагреться до комнатной температуры. Затем смесь отфильтровывали, при этом образования заметных количеств полимера не наблюдали. Фильтрат промывали, сушили и концентрировали на ротационном испарителе при 60°C при умеренном вакууме, а затем в течение 5 мин выдерживали под вакуумом 6.65 Па при 60°C. Остаток (16.4 г) анализировали с помощью ГЖХ и K⁺-ИДС метода. Хроматографический анализ показал наличие бензинового спирта, дибензинового эфира и небольших количеств высококипящих соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методика олигомеризации хлорала под влиянием бензилат-аниона аналогична использованной ранее для проведения этой реакции в присутствии *трет*-бутилат-6 и борнилат-анионов. Обрыв цепи осуществляли уксусным ангидридом.

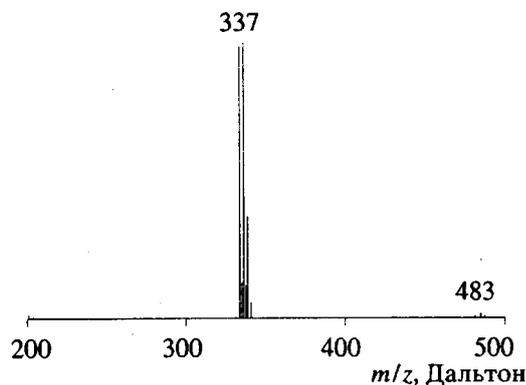


Рис. 1. K^+ -ИДС масс-спектр продукта, полученного при присоединении бензилат-аниона к хлоралу и содержащего ацетатную группу на конце.

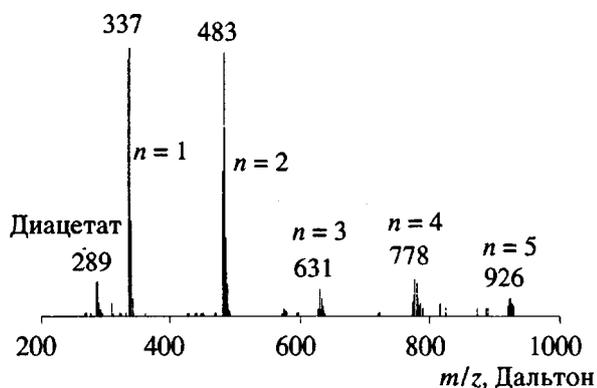


Рис. 2. K^+ -ИДС масс-спектр олигомеров хлорала, полученных при иницировании бензилат-анионом с ацетатными группами на концах.

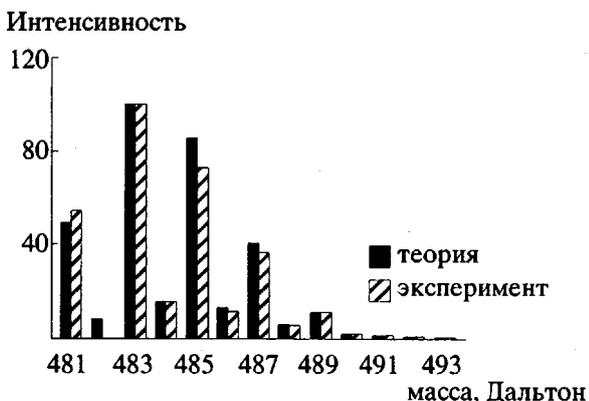
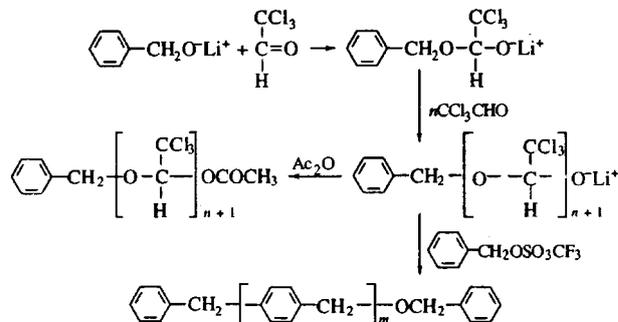


Рис. 3. Сравнение теоретического и экспериментального изотопных распределений калиевого производного димера хлорала $[C_{13}H_{12}O_4Cl_5]K^+$.

Как ожидалось, смесь образующихся олигомеров должна быть сходна со смесями, полученными при иницировании *трет*-бутилат- и борнилат-анионами.

Мы также попытались получить БТФС, следуя общему подходу, предложенному Бердом [19] для синтеза трифторсульфонатов, и использовать полученный продукт для обрыва цепи при олигомеризации хлорала, иницированной бензилат-анионом. Эта методика была успешно применена для синтеза симметричных олигомеров хлорала с метильными группами на концах цепи при иницировании метоксиметилатами [16, 18]:



В системе хлораль-бензилат-анион (1 : 1) – уксусный ангидрид, как и можно было ожидать, образуется практически только продукт, содержащий одно звено хлорала. K^+ -ИДС масс-спектр (рис. 1) показывает наличие кластера ионов с максимумом при 337 Дальтон. Мы отнесли этот пик к калиевому производному этого продукта $[C_{11}H_{11}O_3Cl_3]K^+$.

K^+ -ИДС масс-спектр олигомерной смеси (рис. 2) содержит пики, соответствующие диацетату хлорала $[M]K^+$ при 289 Дальтон (расчитанное значение $M_p = 288.6$ Дальтон), продукту с одним звеном хлорала 337 Дальтон ($M_p = 336.7$ Дальтон), димеру – 483 Дальтон ($M_p = 484.1$ Дальтон), тримеру – 631 Дальтон ($M_p = 631.5$ Дальтон), тетрамеру – 778 Дальтон ($M_p = 778.9$ Дальтон), пентамеру – 926 Дальтон ($M_p = 926.3$ Дальтон).

На рис. 3 представлены в виде диаграммы теоретическое и экспериментальное изотопные распределения димера хлорала, иницированного бензилат-анионом, с концевой ацетатной группой $(C_{13}H_{12}O_4Cl_5)K^+$ средней массы $[M]K^+$ 484.1 Дальтон. Как видно, экспериментальные и теоретические данные достаточно близки, разница между ними не превышает 10%. Чтобы провести аналогичный анализ высших олигомеров, нужно большее разрешение и большая точность.

Попытка получить олигомеры хлорала с бензильной группой на другом конце, к сожалению, не привела к успеху. При использовании раствора БТФС был получен продукт, который после обычной обработки исследовали методом ГПХ. Гель-хроматограмма содержит пики,

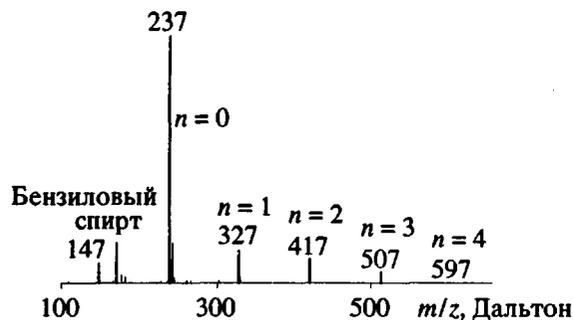


Рис. 4. K^+ -ИДС масс-спектр поли(фениленметилена), полученного при попытке использовать БТФС в качестве ограничителя цепи при олигомеризации хлорала.

соответствующие временам удерживания 0.7; 9.7 и 25.8 мин. Первый пик принадлежит бензиловому спирту, второй – дибензиловому эфиру; кроме того, присутствуют совсем небольшие количества высококипящих фракций, характеризующиеся временами удерживания в интервале между 13 и 33 мин.

Анализ этой смеси методом K^+ -ИДС показал, что продукт состоит из смеси олигофенилметиленов с бензилокси-группой на конце. Как видно из масс-спектра, никаких хлорсодержащих соединений в этом продукте нет, о чем свидетельствует отсутствие характерного для них изотопного распределения.

На рис. 4 представлен масс-спектр “органической фазы” продукта, полученного при попытке олигомеризации хлора с бензилат-анионом в качестве инициатора. Спектр содержит пики при 147 Дальтон (бензиловый спирт); при 237 Дальтон (дибензиловый эфир); при 328, 417, 507 и 597 Дальтон (мономер, димер, тример и тетрамер бензила соответственно).

Из результатов K^+ -ИДС анализа видно, что попытка ввести бензильную группу из БТФС на алкоголятный конец цепи олигомера, полученного при иницировании бензилат-анионом, не удалась, а прошла олигомеризация бензильных групп из БТФС. Масс-спектр не позволяет установить, соединены ли между собой звенья олиго(фениленметилена) исключительно в *пара*-положении или осуществляется также и *орто*-присоединение, поскольку метод K^+ -ИДС не различает изомеры. Поли(фениленметилена) известен уже давно, впервые он был получен из бензилхлорида конденсацией по типу Фриделя–Крафтса [20].

Интересно было бы выяснить, как образуются олиго(фениленметилены), имеющие оксibenзильные группы на концах цепи. Одно объяснение предполагает, что БТФС фактически и не присутствовал в реакционной смеси. Олигомеризация бензильных групп могла произойти в процессе его синтеза, причем обрыв цепи

осуществлялся в результате электрофильной атаки на атом кислорода уже образовавшегося БТФС по схеме, аналогичной реакции образования БТФС из бензинового спирта и ангидрида трифторсульфоновой кислоты.

По альтернативному объяснению БТФС все-таки образуется, но в условиях рассматриваемого процесса возникающие алкоголяты хлорала распадаются с образованием инициатора – бензилат-аниона, при этом БТФС олигомеризуется по катионному механизму.

Таким образом, в настоящей работе показано, что при олигомеризации хлорала, инициированной бензилат-анионом, цепь может быть оборвана уксусным ангидридом; образующиеся олигомеры хорошо идентифицируются методом K^+ -ИДС. Попытка использовать БТФС в качестве ограничителя цепи в той же системе привела к образованию олиго(фениленметилена) с оксibenзильными концевыми группами. Олигомеры хлорала, даже продукты, содержащий одно его звено, в данном случае не образуются.

Авторы выражают благодарность кафедре Г.Ф. Марка Политехнического университета и NSF (грант № DMR 8617788) за финансовую поддержку, М. Фулжинити за помощь в проведении масс-спектрометрических измерений и Мейфанг Куин за помощь при подготовке рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vogl O. // The Chemist. 1985. V. 62. № 9. P. 16.
2. Zhang J.Y., Jaycox G.D., Vogl O. // Polym. J. 1987. V. 19. N. 5. P. 603.
3. Zhang J.Y., Jaycox G.D., Vogl O. // Polymer. 1988. V. 29. N. 4. P. 707.
4. Simonsick W.J., jr., Fulginiti M., Xi F., Vogl O. // Pacific Polym. Preprints. 1989. V. 1. P. 269.
5. Simonsick W.J., jr., Hatada K., Xi F., Vogl O. // Macromolecules. 1990. V. 23. N. 20. P. 4470.
6. Simonsick W.J., jr., Hatada K., Xi F., Vogl O. // Macromolecules. 1991. V. 24. N. 6. P. 1720.
7. Vogl O., Jaycox G.D., Simonsick W.J., jr., Hatada K. // J. Macromol. Sci., Chem. 1991. V. 28. N. 11/12. P. 1267.
8. Vogl O., Kratky C., Simonsick W.J., jr., Xi F., Hatada K. // Macromol. Chem., Symp. (in press).
9. Kruger F.W.H., Simonsick W.J., jr., Hatada K., Vogl O. // Polym. Commun. 1991. V. 32. N. 16. P. 497.
10. Simonsick W.J., jr., Xi F., Hatada K., Vogl O. // Monatshefte für Chemie. 1991. V. 122. P. 967.
11. Kratky C., Hatada K., Simonsick W.J., jr., Kruger F.W.H., Xi F., Vogl O. // Macromolecules (in press).
12. Blom K., Simonsick W.J., jr., Hatada K., Vogl O. // Macromolecules (in press).
13. Kruger F.W.H., Bartus J., Garner C.M., Simonsick W.J., jr., Hatada K., Vogl O. // Polymer Preprints, ACS Division of Polymer Chemistry. 1992. V. 33. N. 1.
14. Kruger F.W.H., Simonsick W.J., jr., Asada T., Ute K., Hatada K., Vogl O. (in press).

15. Ute K., Oka K., Okamoto Y., Hatada K., Xi F., Vogl O. // Polym. J. 1991. V. 23. P. 1419.
16. Ute K., Hirose K., Kashimoto H., Hatada K., Vogl O. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 6305.
17. Ute K., Hirose K., Kashimoto H., Nakayama H., Hatada K., Vogl O. // Polym. Preprints Jpn. 1991. V. 40. P. 3883.
18. Ute K., Hirose K., Kashimoto H., Hatada K., Vogl O. // Pacific Polym. Preprints. 1991. V. 2. P. 173.
19. Beard C.D., Baum K., Grakauskas V. // J. Org. Chem. 1973. V. 38. P. 3673.
20. Haas H.C., Livingston D.I., Saunders M. // J. Polym. Sci. 1955. V. 15. P. 503.

Haloaldehydes 61. Benzyl Oxide-Initiated Chloral Oligomers

F. W. H. Kruger*, J. Bartus*, W. J. Simonsick Jr.**, K. Hatada***,
and O. Vogl*

*Polytechnic University, Six Metrotech Center, Brooklyn, NY, 11201 U.S.A.

**Marshall R & D Laboratory, E.I. du Pont de Nemours & Co., Philadelphia, PA 19146 U.S.A.

*** Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560, Japan

Abstract – Chloral oligomerization was successfully initiated with the lithium alkoxide of benzylalcohol. End-capping was accomplished with acetic anhydride; attempted endcapping with what was believed to be benzyl triflate failed. The only reaction products that could be identified were oligomerization products that were apparently derived from the cationic oligomerization of the benzyl cation from benzyl triflate. All products were easily identified by K^+ IDS mass spectrometry.