

·研究简报·

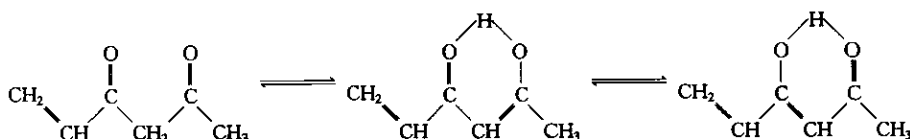
含 β -二酮结构的丙烯酰类单体的聚合研究*

陈广强 陈劲芳 李子臣 李福绵

(北京大学化学学院 北京 100871)

关键词 4-乙酰基-2-甲基-1-己烯-3,5-二酮, β -三酮, 自由基聚合, 三甲基氯硅烷, 烯醇式

含有 β -二酮结构的烯类单体, 如丙烯酰丙酮, 分子中的 β -二酮部分存在着酮式-烯醇式的互变异构现象^[1~3], 张亦帆等对此进行了详细的研究^[4].

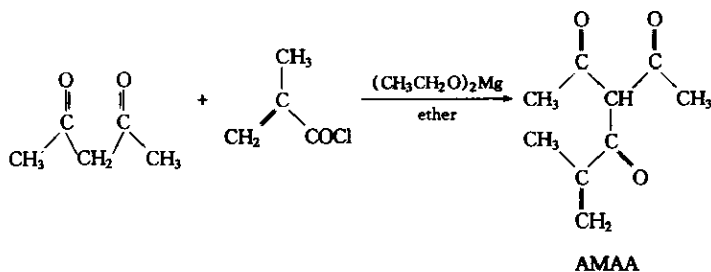


此类单体不同于一般的不饱和酮类的聚合, 其聚合性质甚受互变异构的影响.

对于甲基丙烯酰丙酮(MAA), 丙烯酰丙酮(AA)和丙烯酰乙酸乙酯(AEAA), Masuda等详细地研究了酮式-烯醇式互变异构和其他因素, 如溶剂对自由基聚合的影响^[5~9]. Reyx等合成了几种苯乙烯型的 β -二酮单体, 研究了它们的自由基聚合, 及聚合物与互变异构有关的一些性质^[10]. 从文献可知, β -二酮单体中互变异构过程中烯醇式结构愈多, 对自由基聚合的影响愈大. 我们合成了一种含 β -二酮的丙烯酰衍生物, 4-乙酰基-2-甲基-1-己烯-3,5-二酮(AMAA), 以期了解 β -三酮结构对自由基聚合的影响. AMAA的三个羰基所连的碳上的氢比 β -二酮中间亚甲基上的氢呈现更强的酸性, 更倾向于烯醇式结构的形成, 而且有多种不同的烯醇式结构. 因此, AMAA中 β -三酮结构所显示出的互变异构对自由基聚合的影响甚有兴味. 结果表明, AMAA不同于丙烯酰丙酮(AA), 丙烯酰乙酸乙酯(AEAA)和几种苯乙烯型 β -二酮单体, 难以进行自由基聚合. 本文合成了 AMAA, 通过保护使这种含 β -二酮结构的丙烯酰类单体的自由基聚合得以实现.

1 AMAA的合成

AMAA是在乙醇镁存在下, 由乙酰丙酮与甲基丙烯酰氯在乙醚中反应而得^[11]. 反应式如下:



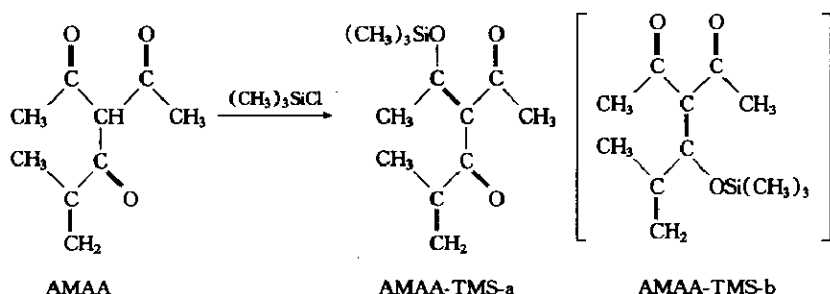
AMAA 在冰冻下为无色透明的晶体。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$; 2.004~2.007 (*d*, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}$), 2.040~2.051 (*s*, 6H, $\text{CH}_3\text{-CO-}$), 5.933~5.967 (*m*, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}<$), 16.636 (*s*, 1H, $-\text{O-H}\cdots\text{O}=$).

MS: $m^+/e = 168$; $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3)_n = 168.2$.

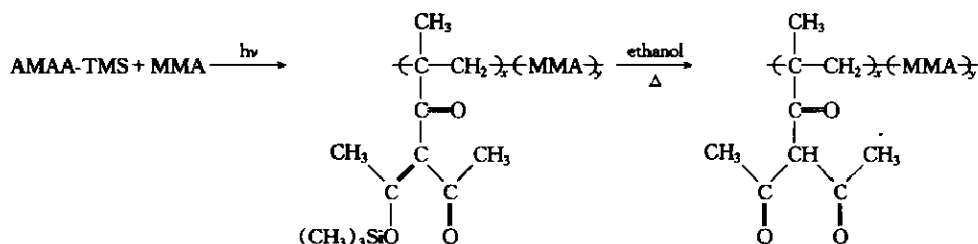
2 AMAA 活泼氢的保护

AMAA 与三甲基氯硅烷, 在碘化钠和三乙胺存在下, 于乙腈中反应, 可得 AMAA 的烯醇硅醚 (AMAA-TMS), 经硅胶柱纯化^[12, 13], 它可能有两种异构体存在, 反应式如下:



3 AMAA-TMS 的光聚合及其聚合物的脱保护

在聚合管中以 1:5 摩尔比加入 AMAA-TMS 和甲基丙烯酸甲酯, 适量的光引发剂. 通氮气除氧, 封管. 以 125W 汞灯, 在 20cm 灯距下, 聚合 48h, 得到棕黄色固体聚合物, 用氯仿和甲醇反复溶解沉淀三次.



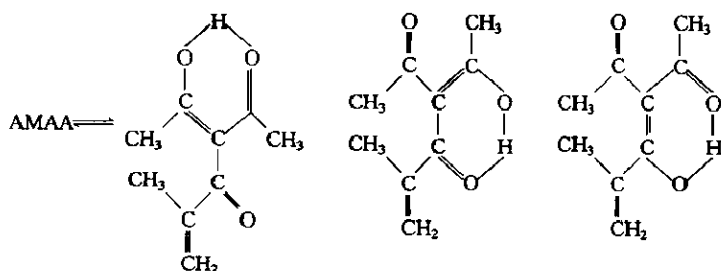
将上述聚合物溶于氯仿: 乙醇 = 100:5 (V/V) 中, 在 50℃ 下搅拌反应 0.5 h^[12], 用紫外-可见光谱检测, λ_{max} 从 235nm 移到 260nm 处, 呈现 β -二酮烯醇式的吸收峰, 脱保护聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱在 $\delta = 16.2$ 附近有明显的烯醇式氢的峰, 说明聚合物脱去了保护基团.

4 AMAA 的自由基聚合及光聚合

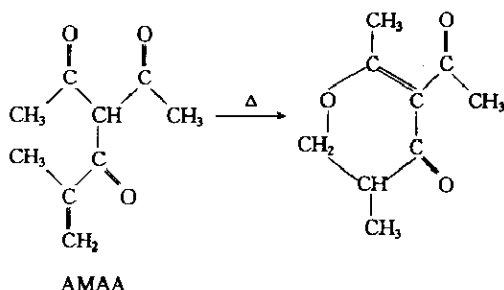
聚合管中加入未保护的 AMAA, 或者 1:5 摩尔比例的 AMAA 与甲基丙烯酸甲酯, 再加入 0.5% 的 AIBN. 通氮气 5min 除氧, 封管. 置于 60℃ 的水浴中聚合 48h. 停止聚合, 倾入甲醇中, 未见有沉淀物, 表示未聚合. 按照上述比例向聚合管中加入 AMAA, 再加入 6% 的光引发剂, 通氮气 5min 除氧, 封管. 在室温下以 125W 汞灯, 20cm 灯距下聚合 48h. 停止聚合, 倾入甲醇中, 没有见沉淀物, 表示未聚合.

5 AMAA 难以自由基聚合的分析

对 AMAA 的自由基聚合, 尝试了多种方法, 皆未成功. 可能是由于形成如下的烯醇式结构所致.



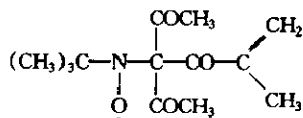
实验证明,无论加入引发剂与否,AMAA 受热时发生异构化,生成如下结构的环状化合物。



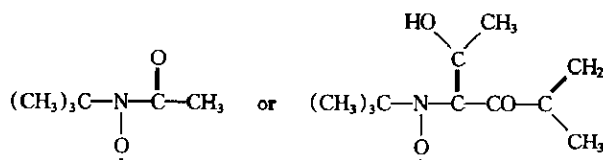
该化合物的结构表征如下: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.131~1.149 (d , 3H, $\text{CH}_3-\text{C}<$); 2.235 (s , 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$); 2.436 (s , 3H, CH_3-CO); 2.617~2.680 (m , 1H, $-\text{CH}<$); 4.069~4.126, 4.490~4.532 (t and m , 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$). MS: $m^+/e = 168$, $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3)_n = 168.2$. 对光引发聚合经薄层色谱检测,也没有发生聚合反应,部分 AMAA 亦转化为上述环状异构化产物。

AMAA 难以自由基聚合,很可能是 AMAA 的 α 碳上连有三个吸电子羰基,使得这个碳上所连的氢很活泼,呈现很强的酸性,易使 α 碳上失去氢,生成稳定的碳中心自由基,从而使聚合过程中的链增长难以进行。

为了验证是否存在较为稳定的自由基,在 AMAA 的苯溶液中,加入自由基捕捉剂 2-甲基-2-亚硝基丙烷(MNP)作 ESR 谱图分析。图上除了有 MNP 光照后产生一组三重峰 ($a_{\text{N1}} = 15.50\text{G}$) 外,还存在 $a_{\text{N2}} = 13.78\text{G}$ 和 $a_{\text{N3}} = 7.81\text{G}$ 两组三重峰。前者结构为:



而后者结构为^[14,15]:



综上,AMAA 不能进行自由基聚合的主要原因,一是聚合过程中生成了稳定的自由基,难以链增长;二是 AMAA 对热不稳定,形成环状化合物。

本文中以三甲基氯硅烷保护 AMAA,使其形成烯醇硅醚,成功地使其自由基聚合得

以进行. 然后脱去三甲基硅基保护基团, 则可顺利得到 AMAA 的聚合物.

REFERENCES

- 1 Forsen S, Nilson M. The Chemistry of Carbonyl Group, ed. J. Zabicky, New York: Interscience, 1970. 2: 157~240
- 2 Neil Y. Stroeniei Tautomernie Perevrashcheniya β -Dikarbonylnykh Soedineni, Zinatne, Riga, 1979. 1~132
- 3 Minkin V I, Olekhnovich L P. Acc Chem Res, 1981, 14: 210~
- 4 Zhang Y F(张亦帆), Wu S K(吴世康). Photographic Sci and Photochem(感光科学与光化学), 1991, 9(1): 13~21
- 5 Masuda S, Tanaka M, Ota T, Makromol Chem, 1986, 187: 1087~1095
- 6 Masuda S, Tanaka M, Okumura A, Ota T. J Polym Sci Part C, 1986, 24: 529~532
- 7 Masuda S, Tanaka M, Ota T. Makromol Chem, 1987, 188: 371~377
- 8 Masuda S, Tanaka M, Ota T. Polymer, 1987, 28: 1945~1953
- 9 Masuda S, Tanaka M, Ota T. J Polym Sci Part A, 1989, 27: 855~863
- 10 Mansri A, Casals P F, Oulmide A, Guemra K, Reyx D. Eur Polym J, 1996, 32(3): 269~275
- 11 Viscontini M, Merklung N. Helv Chim Acta, 1952, 35: 2280~
- 12 Cazeau P, Duboudin F. Tetrahedron, 1987, 43(9): 2075~2088
- 13 Vaysoglu T, Mitscher L A. Tetrahedron Lett, 1981, 22: 1303~1312
- 14 Ishizu T(石津和彦). Concise Textbook of Electron Spin Resonance(实用电子自旋共振简明教程). Tianjin(天津): Nankai University Press(南开大学出版社), 1992. 155~201
- 15 Sato T, Abe M, Ots T. Makromol Chhem, 1979, 180: 1165~1172

A STUDY ON POLYMERIZATION OF AN ACRYLIC MONOMER HAVING β -DIKETONIC MOIETY

CHEN Guangqiang, CHEN Jinfang, LI Zichen, LI Fumian

(College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract An acrylic monomer having β -diketonic moiety, i. e. 3-acetyl-5-methyl-5-hexene-2, 4-diketone(AMAA) was synthesized by reaction of acetylacetone and methacrylyl chloride in the presence of magnesium ethoxide. It has been found that AMAA is difficult to polymerize by free-radical initiation or heating due to the enol forming of β -diketonic moiety in the monomer. After the protection of the enol form in AMAA by treatment with trimethylsilyl chloride, the free-radical polymerization of AMAA can take place smoothly. The trimethylsilyl group can be removed easily by alcoholysis. It has been revealed by ESR analysis that the carbon atom which connected three strongly electron negative carbonyl groups in AMAA molecule forming a stable carbon free radical lead to retard the propagation during the free-radical polymerization.

Key words 4-Acetyl-2-methyl-1-hexene-3, 5-diketone, β -Triketone, Trimethylsilyl chloride, Free-radical polymerization, Enol form