

# 7-亚甲基-2-甲基-1,4,6-三氧螺[4,4]壬烷 聚合反应机理的研究\*

潘才元 王 寅

(中国科学技术大学应用化学系, 合肥)

William J. Bailey

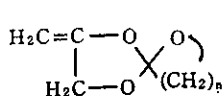
(美国马里兰大学化学系)

## 摘 要

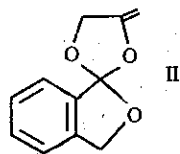
本文报道了一种新的不饱和螺环原酸酯——7-亚甲基-2-甲基-1,4,6-三氧螺[4,4]壬烷的合成,研究了它的自由基聚合反应。结果说明在本体聚合时,聚合物由半开环结构单元(VII)组成;当溶液聚合时,得到结构单元(VII)和(VIII)、(IX)的共聚物。根据聚合物的结构,对聚合反应机理进行了讨论。

**关键词** 螺环原酸酯、自由基引发剂、开环聚合、聚合机理

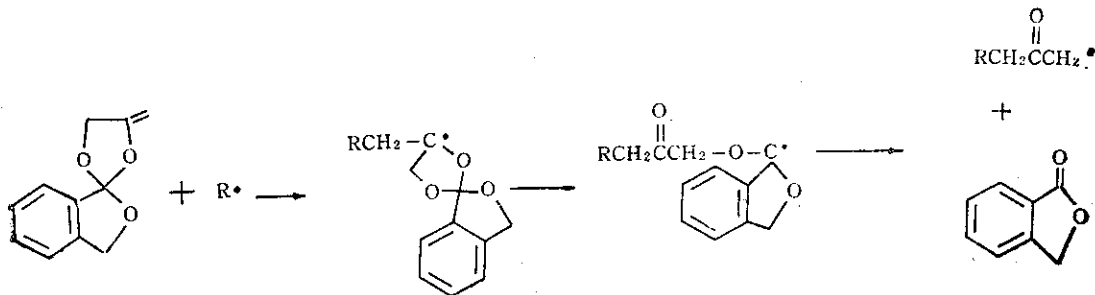
自由基开环聚合反应在合成特殊用途的聚酯、补牙材料、特种胶粘剂和高强度复合材料等方面有着广泛的用途,受到了极大的重视。文献报道了一些不饱和原酸酯如 Ia、Ib、Ic 和 II 的合成,自由基开环聚合反应和共聚合反应<sup>[1-3]</sup>。



Ia  $n=2$   
Ib  $n=3$   
Ic  $n=4$

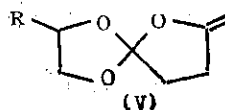


通常,这类单体如 II, 在聚合反应过程中伴随着生成小分子<sup>[4]</sup> (见反应式 1), 这就限制了



\* 中国科学院基金资助课题;本刊于 1986 年 10 月 3 日收到。

它的应用。为了避免这一反应,我们设计了一种单体,把双键放在单醚环上,如化合物V所示。它在聚合过程中避免了裂介生成小分子化合物。



本文叙述了 7-亚甲基-2-甲基-1,4,6-三氧螺[4,4]壬烷的合成及聚合反应。由聚合物的结构,推测该单体在自由基引发剂存在下,进行的聚合反应机理。

## 实 验 部 分

所用溶剂均为分析纯。N-溴代丁二酰亚胺、三氟化硼乙醚络合物和环氧丙烷均为化学纯试剂,使用前未经处理。四氢呋喃(THF)在使用前依次用 KOH、CaH<sub>2</sub> 处理,在纯氮保护下蒸出。1,2-二氯乙烷用无水氯化钙干燥后蒸馏。叔丁醇用金属钠处理、蒸馏后使用。4-戊烯酸按文献[5]所述的方法制备。

### 1. 5-溴甲基-2-呋喃酮(BMF)的合成

分批将 44.8 克 N-溴代丁二酰亚胺(NBS)加到用冰盐水冷却的, 4-戊烯酸(25 克)、甲苯(100 毫升)和水(100 毫升)悬浮液中。NBS 加毕后,继续在室温下搅拌 12 小时,用浓盐酸将反应液酸化到 pH = 1,分出有机层,用水洗涤,无水硫酸镁干燥,在真空下蒸去有机溶剂。继续蒸馏残液,收集沸程在 58—59℃/0.01mmHg 部分,得 24.4 克 BMF(55%)。元素分析(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Br): 计算值: C, 33.54%; H, 3.94%。实测值: C, 33.64%; H, 3.99%。

### 2. 7-溴甲基-2-甲基-1,4,6-三氧螺[4,4]壬烷(BMMTN)

将 17.9 克 BMF 和 0.3 毫升的 BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> 溶解在 50 毫升无水 1,2-二氯乙烷中。将 8.8 克环氧丙烷溶液(在 30 毫升 1,2-二氯乙烷中),在室温、搅拌下,滴加到上述混合液中。滴加完毕后,继续反应 10 小时。加 1 毫升三乙胺破坏催化剂。依次用 0.5N 盐酸溶液、水洗涤,用无水硫酸镁干燥。在减压下蒸馏,收集沸程在 64—65℃/0.01mmHg 部分,得 14 克 BMMTN(60%)。元素分析(C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Br): 计算值 C, 40.52%; H, 5.53%。实测值 C, 41.15%; H, 5.82%。

### 3. 7-亚甲基-2-甲基-1,4,6-三氧螺[4,4]壬烷(MMTN)

将溶有 25 克 BMMTN 的 50 毫升 THF 溶液,在室温搅拌下,滴加到溶有 11 克特丁醇钾的特丁醇(80 毫升)溶液中。滴加完毕后,升温,在回流温度下反应 4 小时。蒸出特丁醇,残液倒入水中。用乙酸乙酯萃取水层三次。用水洗涤萃取液。然后用无水硫酸镁干燥,真空蒸馏,收集沸点为 23℃/0.02mmHg 的 MMTN(12 克, 77%)。元素分析(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>): 计算值: C, 61.52%; H, 7.74%。实测值: C, 61.66%; H, 7.79%。

### 4. 聚合反应

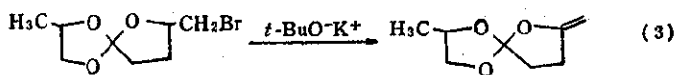
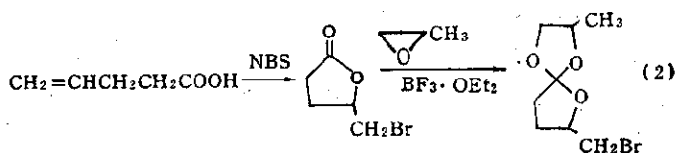
在封管内进行聚合反应。待聚合完毕,将反应液倒入己烷中,沉淀出聚合物,并在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 中再次沉淀纯化。得到的白色固体聚合物,在 50℃,真空干燥 24 小时。用

GPC 测定分子量 (聚苯乙烯为标准聚合物, THF 为溶剂) 及进行结构分析。元素分析  $[(C_8H_{12}O_3)_n]$ : 计算值: C, 61.52%; H, 7.74%。实测值: 1. C, 61.50%; H, 7.85%。2. C, 61.64%; H, 7.88% (1. 在 75℃ 下, 用 BPO 引发剂进行本体聚合; 2. 在 120℃ 下, 用 DTBP 引发剂进行溶液聚合, 苯与单体重量比为 3:1)。

## 结 果 与 讨 论

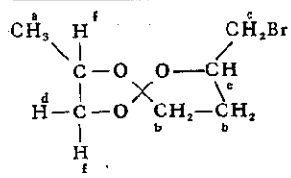
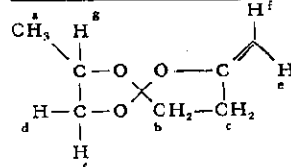
### 1. 单体的合成及聚合反应

单体 MMTN 是按反应式(2)和(3)合成的。据我们所知, 化合物 BMF、BMMTN 和 MMTN 是新合物, 它的结构由红外、核磁共振氢和碳谱以及元素分析结果所证实。表 1 列出了化合物 BMMTN 和 MMTN 的核磁共振氢谱数据。



在自由基引发剂如 AIBN、BPO 和 DTBP 存在下, MMTN 均能进行聚合反应, 其结果列于表 2。

表 1 BMMTN 和 MMTN 的核磁共振氢谱的化学位移

| 化 合 物                                                                              | 化学位移 (ppm)      |                  |                 |                 |                 |                 |                 |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                                                                    | H <sub>a</sub>  | H <sub>b</sub>   | H <sub>c</sub>  | H <sub>d</sub>  | H <sub>e</sub>  | H <sub>f</sub>  | H <sub>g</sub>  |
|  | 1.5<br>(3H)     | 1.8—2.3<br>(4H)  | 3.48<br>(2H)    | 3.2—3.7<br>(1H) | 4.0—4.3<br>(1H) | 4.1—4.5         |                 |
|  | 1.2—1.4<br>(3H) | 2.05—2.3<br>(2H) | 2.5—2.8<br>(2H) | 3.4—3.7<br>(1H) | 3.8<br>(1H)     | 4.1—4.3<br>(2H) | 4.3—4.6<br>(1H) |

由表 2 的数据可以看出, 使用 AIBN 作引发剂时, 得到的聚合物分子量分布很宽, 其原因尚待研究。

表 2 单体 MMTN 的均聚反应及聚合物结构

| 实验号 | 引发剂 <sup>a)</sup><br>(mole%) | 温度(°C) | 时间(h) | 聚合物收率<br>(%) | $\bar{M}_n$        | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ | 聚合物中结构<br>单元含量(%) |     |
|-----|------------------------------|--------|-------|--------------|--------------------|-----------------------|-------------------|-----|
|     |                              |        |       |              |                    |                       | 单开环               | 双开环 |
| 1   | AIBN<br>(2.0)                | 60     | 48    | 35           | 3060               | 8.4                   | 100               | 0   |
| 2   | BPO<br>(3.0)                 | 75     | 48    | 30           | 4570 <sup>d)</sup> | —                     | 100               | 0   |
| 3   | DTBP<br>(2.0)                | 120    | 36    | 87           | 12930              | 3.5                   | 100               | 0   |
| 4   | DTBP <sup>b)</sup><br>(3.0)  | 120    | 72    | 24           | 1910               | 1.2                   | 60                | 40  |
| 5   | DTBP <sup>c)</sup><br>(3.0)  | 120    | 72    | 15           | 1860               | 1.2                   | 43                | 57  |

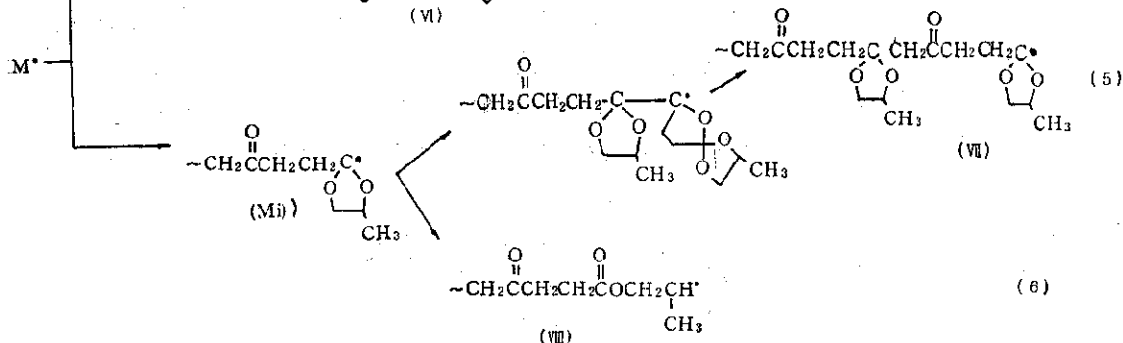
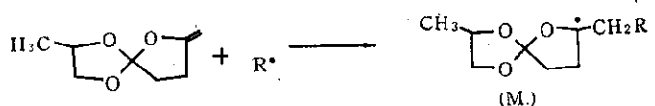
a. 对单体的相对用量。

b. c. 在苯中进行溶液聚合, 单体和苯的重量比分别为 1/1.5 和 1/3。

d. 在 Cerna 117 VPO 分子量测定仪上的测定值。

## 2. 聚合反应机理

在自由基引发剂存在下, MMTN 有可能按反应式 4、5 和 6 所示的方式进行增长反应:



对比分析单体(图 1a)和聚合物(图 1b)的核磁共振碳谱, 可以发现在图 1b 上,  $\delta 203.3\text{ppm}$  和  $\delta 110.5\text{ppm}$  处分别存在酮基碳和缩酮碳两个吸收峰, 证明存在反应式(5)进行的增长反应。在图 1a 上, 可以发现  $\delta 131\text{ppm}$  存在螺环碳吸收峰, 而在 1b 上该峰完全消失, 并在  $\delta 160-180\text{ppm}$  处没有发现酯基碳吸收峰。这些事实说明 MMTN 没有按反应(4)和(6)进行增长反应。

比较单体(图 2a)和聚合物(图 2b)的红外光谱, 可以发现图 2b 上, 原酸酯的特征吸

收峰  $\left( \begin{array}{c} \text{O}-\text{C}- \\ | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ | \\ \text{O}-\text{C}- \end{array} \right)_n$   $\nu 1190, 1230$  和  $1285\text{cm}^{-1}$  完全消失。在  $\nu 1705\text{cm}^{-1}$  处出现一羰基吸收峰,但在  $1200\text{cm}^{-1}$  左右不存在酯基的、特征的反对称伸缩振动峰,说明该羰基为酮基,是由 MMTN 按反应(5)进行增长反应产生的。

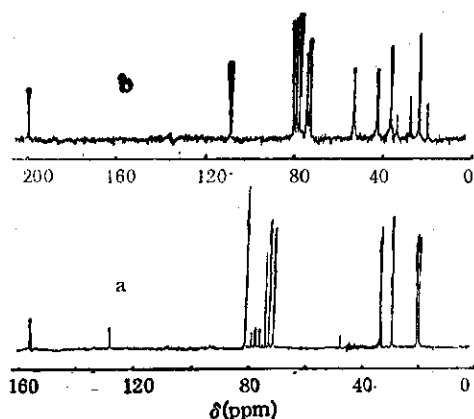


图1 MMTN 及聚合物的核磁共振碳谱 ( $\text{CDCl}_3$ )

a. 单体; b. 聚合物, 本体,  $120^\circ\text{C}$ , 引发剂 DTBP

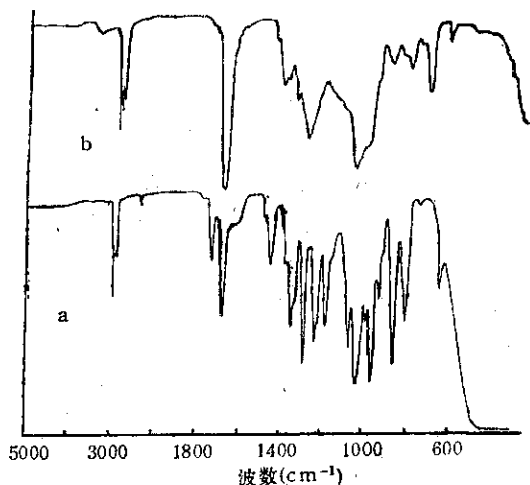


图2 MMTN 和聚合物的红外光谱

a. 单体; b. 聚合物: 本体聚合,  $120^\circ\text{C}$ , 引发剂 DTBP

分析本体(图 3a)和溶液聚合(图 3b)所得聚合物的核磁共振氢谱, 同样证实了上面的结论。图 3a 上,  $\delta 2.7\text{ppm}$  处存在与酮基相接的亚甲基氢的吸收峰。  $\delta 4.1-4.3\text{ppm}$  处是缩酮环上亚甲基中一个氢和双键碳上一个氢的吸收峰。  $\delta 3.35\text{ppm}$  处是缩酮环上亚甲基的另一个氢的吸收峰。 这证明了聚合物中存在酮基和缩酮基。 对比图 3a, 可以发现图 3b 上,  $\delta 4.95$  和  $2.15\text{ppm}$  处有两个新的吸收峰, 它们分别为酯基相接的次甲基氢

$\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{COCH}- \end{array} \right)$  和亚甲基氢  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{CH}_2\text{CO}- \end{array} \right)$  的吸收峰。说明 MMTN 进行溶液聚合时, 有一部分单体按反应(6)进行了双开环聚合反应。根据  $\delta 3.35\text{ppm}$  的峰面积, 可计算出聚合物中结构单元 VII 和 VIII 加 IX 的相对含量, 结果列于表 2。随着聚合体系中起始单体浓度下降, 聚合物中 VIII 和 IX 的含量增加(见表 2)。因为 Mi 进攻单体形成 VII 是双分子反应(反应式 5), 而 Mi 开环是单分子反应(反应 6)。显然, 单体浓度低有利于反应(6)。仔细

研究图 3b,  $\delta 4.0\text{ppm}$  处的吸收峰是由酯基氧相连的亚甲基氢  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{COCH}_2- \end{array} \right)$  造成的, 说明存在 Mi 按反应(6)和(7)两种开环方式, 分别生成结构单元 (VIII) 和 (IX)。与自由基 (IX) 比较, 自由基 (VIII) 较稳定。所以反应(6)的速度较(7)快, 聚合物中结构单元 (VIII) 的含量较 (IX) 多。这可从  $\delta 4.95\text{ppm}$  的吸收峰面积得到证实(见图 3b)。

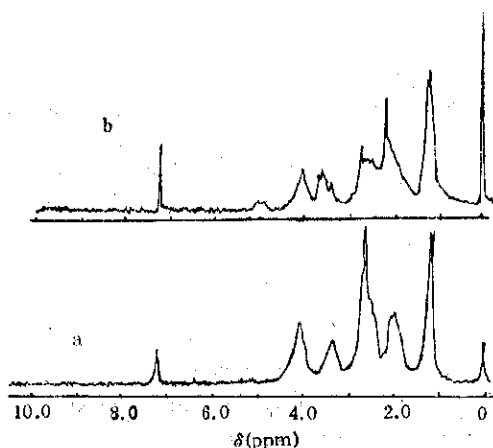
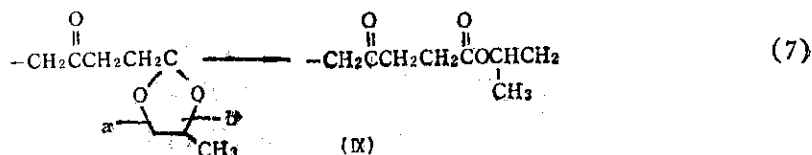


图3 聚合物的核磁共振氢谱

a. 本体聚合; b. 聚合物: 在氯苯中[氯苯: 单体 = 1.5:1 (重量比)], 120°C, DTBP.

MMTN 进行溶液聚合时,聚合物的分子量较小,产率较低(见表 2)。因为自由基(VIII)和(IX)很活泼,极易链终止。

由以上讨论可知, MMTN 能进行自由基聚合, 得到分子量较高的共聚物。本体聚合时, 增长反应按反应(5)进行; 溶液聚合时, 则按反应(5)、(6)和(7)进行。单体浓度稀有利于反应(6)和(7)。

**致谢** 朱清仁、鲁非同志和杜定淮、柯玉萍同志分别协助测试核磁共振氢、碳谱。陈昆松等同志协助测试红外光谱，一并致谢。

## 参 考 文 献

- [1] Endo, T. & Bailey, W. J., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1980**, 18, 25.  
[2] Endo, T., Okawara, M., Yamazaki, N. & Bailey, W.J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1981**, 19, 1283.  
[3] Han, Y.K. & Chio, S.K., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1983**, 21, 353.  
[4] 吕绍祥, 潘才元, 高分子学术论文报告会预印集(北京), **1985**, 355.  
[5] 李达文, 范如霖编译, “实用有机化学手册”上海科技出版社, **1981**, 391.

# THE INVESTIGATION OF POLYMERIZATION MECHANISM OF 7-METHYLENE-2-METHYL-1,4,6-TRIOX- ASPIRO (4,4) NONANE

PAN Caiyuan    WANG Yin

*(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei)*

William J. Bailey

*(Department of Chemistry, University of Maryland, College Park, MD. 20742 USA)*

## ABSTRACT

This paper describes the synthesis and free radical polymerization of a new spiro-o-ester, 7-methylene-2-methyl-1,4,6-trioxaspiro (4, 4) nonane (MMTN). The polymer structure was determined by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ NMR spectra as well as elemental analysis. Results indicate that the polymer obtained by polymerization in bulk consists of structural unit VII, While a copolymer with unit VII, VIII and IX was obtained in solution polymerization. Based on the polymer structure, polymerization mechanism was discussed.

**Key words**    spiro-o-ester, free radical initiator, ring-opening    polymerization, Polymerization mechanism