

## 2-亚甲基-1, 3-二氧己烷衍生物的合成 及自由基开环聚合\*

倪振德

(中国科学院化学研究所, 北京)

BAILEY, W. J.

(美国马里兰大学化学系)

### 摘 要

本文报道了四种 2-亚甲基-1, 3-二氧己烷类单体: 4-甲基-2-亚甲基-1, 3-二氧己烷(II)、4, 6-二甲基-2-亚甲基-1, 3-二氧己烷(IV)、5, 5-二甲基-2-亚甲基-1, 3-二氧己烷(VI) 和 5, 5-二乙基-2-亚甲基-1, 3-二氧己烷(VIII) 的合成以及自由基开环聚合。结果表明, 上述单体在聚合过程中出现异构化开环现象。III 和 IV 的甲基位置在环上氧原子的  $\alpha$ -碳原子上时, 显示对异构化反应的影响比 VI 及 VIII 的甲基和乙基在  $\beta$ -碳原子上时更显著。上述现象与异构化开环形成仲碳自由基中间体的倾向更大有关。IV 在苯溶液中及过氧化二叔丁基存在下, 120°C 反应, 得到全部是聚- $\delta$ -戊内酯骨架结构的聚合物。提出了一种合成聚- $\delta$ -戊内酯类链结构的聚酯的新的途径和方法。

**关键词** 自由基开环聚合、2-亚甲基-1, 3-二氧己烷衍生物的合成

Maillard<sup>[1]</sup>曾报道五元碳环不能进行自由基型的开环聚合, 因为能量及速度都不利于开环而利于环化。我们认为在环结构中引入氧杂原子, 使自由基中间体发生异构化开环反应形成酯基, 则酯基的稳定性将有利于开环聚合。我们已报道了五元环的 1, 3-二氧戊烷及七元的 1, 3-二氧庚烷环系的单体, 得到相应的聚- $\gamma$ -丁内酯及聚- $\epsilon$ -己内酯骨架结构的聚酯<sup>[2-5]</sup>。上述研究结果表明, 在 1, 3-二氧环系列中, 环大小及环上的取代基对异构化开环聚合有很大影响。如 2-亚甲基-1, 3-二氧庚烷通常不出现加聚的竞争, 但 2-亚甲基-1, 3-二氧戊烷类单体则出现明显的竞争现象。4-苯基-2-亚甲基-1, 3-二氧戊烷显示单一的开环方向, 而 4-己基及 4-癸基-2-亚甲基-1, 3-二氧戊烷则不能。为了深入探讨环的大小及取代基位置对 1, 3-二氧环系列单体的开环聚合的影响, 本文将讨论四种六元环的 2-亚甲基-1, 3-二氧己烷的衍生物的合成以及自由基聚合。

### 实 验 部 分

#### 1. 一个典型的合成单体的步骤

在瓶中加入 50 克(0.4 克分子)氯乙醛缩二甲醇, 36 克(0.4 克分子)丁二醇-1, 3 和 0.5

\* 1987 年 4 月 27 日收到。

表 1 2-亚甲基-1,3-二氧己烷衍生物的物理性质及分析数据

1,3-二氧己烷衍生物	产率 (%)	沸点 (°C)	<sup>1</sup> H-NMR(CDCl <sub>3</sub> ) (ppm)	元素分析 计算值/实验值	
				C(%)	H(%)
I	86	70—71 (8mm)	1.20, 1.30( <i>d</i> , 3H, CH <sub>3</sub> ); 1.45—1.85( <i>m</i> , 2H, CH <sub>2</sub> ); 3.45( <i>d</i> , 2H, <i>J</i> = 5.5Hz, ClCH <sub>2</sub> ); 3.7—4.30( <i>m</i> , 3H, OCH <sub>2</sub> 及OCH); 4.75 ( <i>t</i> , 1H, OCHO).	47.85 47.72	7.36 7.52
II	30	36—38 (6mm)	1.20, 1.30( <i>d</i> , 3H, CH <sub>3</sub> ); 1.45—1.85( <i>m</i> , 2H, CH <sub>2</sub> ); 3.47( <i>s</i> , 2H, CH <sub>2</sub> =C); 3.70—4.30(2H, OCH <sub>2</sub> ; 1H, OCH).	63.13 62.86	8.83 8.95
III	91	78—79 (7mm)	1.20, 1.30(2 <i>s</i> , 6H, 2CH <sub>3</sub> ); 1.50—1.90( <i>m</i> , 2H, CH <sub>2</sub> ); 3.50( <i>d</i> , 2H, <i>J</i> = 5.5 Hz, ClCH <sub>2</sub> ); 3.70—4.10( <i>m</i> , 2H, 2OCH), 4.70—5.10( <i>m</i> , 1H, OCHO).	51.06 50.88	7.96 8.13
IV	28	48(5mm)	1.20, 1.35(2 <i>s</i> , 6H, 2CH <sub>3</sub> ); 1.45—1.80( <i>m</i> , 2H, CH <sub>2</sub> ); 3.43( <i>s</i> , 2H, CH <sub>2</sub> =C); 3.70—4.25( <i>m</i> , 2H, 2OCH).	65.59 65.34	9.43 9.55
V	93	72—73 (5mm)	0.70, 1.20(2 <i>s</i> , 6H, 2CH <sub>3</sub> ); 3.45 ( <i>d</i> , 2H, <i>J</i> = 4.5Hz, ClCH <sub>2</sub> ); 3.60—3.90( <i>m</i> , 4H, OCH <sub>2</sub> ); 4.65( <i>t</i> , 1H, OCHO).	51.06 50.90	7.96 8.06
VI	24	46(4mm)	1.05( <i>s</i> , 6H, 2CH <sub>3</sub> ); 3.46( <i>s</i> , 2H, CH <sub>2</sub> =C); 3.75( <i>s</i> , 4H, 2OCH <sub>2</sub> ).	65.59 65.40	9.43 9.54
VII	91	98—102 (5mm)	0.75—1.05( <i>m</i> , 6H, 2CH <sub>3</sub> ); 1.50—1.85( <i>m</i> , 4H, 2CH <sub>2</sub> ); 3.45( <i>d</i> , <i>J</i> = 4.5Hz, ClCH <sub>2</sub> ); 3.50—3.95( <i>m</i> , 4H, OCH <sub>2</sub> ); 4.65( <i>t</i> , 1H, OCHO).	56.09 55.88	8.89 8.97
VIII	24	76(3mm)	0.70—0.95( <i>m</i> , 6H, 2CH <sub>3</sub> ); 1.15—1.38( <i>m</i> , 4H, 2CH <sub>2</sub> ); 3.65( <i>s</i> , 2H, CH <sub>2</sub> =C); 3.75 ( <i>s</i> , 4H, 2OCH <sub>2</sub> ).	69.19 69.03	10.31 10.45

表 2 2-亚甲基-1,3-二氧己烷类单体的自由基聚合

单体	引发剂	温度 (°C)	产率* (%)	[η]** (dl/g)	开环率 (mol%)	聚合物结构分析
						酯基特征
II	DTBP 2(mol%)	120	42	0.12	89	IR(cm <sup>-1</sup> ) 1725 ( <i>s</i> ); <sup>1</sup> H-NMR(ppm) 4.25 ( <i>m</i> , CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.8—5.2( <i>b</i> , CO <sub>2</sub> CH). <sup>13</sup> C-NMR(ppm) 169.94, 172.33(CO <sub>2</sub> ).
IV	DTBP 2(mol%)	110	38	0.11	91	IR(cm <sup>-1</sup> ) 1725( <i>s</i> ); <sup>1</sup> H-NMR(ppm) 4.7—5.2 (CO <sub>2</sub> CH); <sup>13</sup> C-NMR(ppm) 172.25(CO <sub>2</sub> ).
VI	DTBP 2(mol%)	110	33	0.08	80	IR (cm <sup>-1</sup> ) 1725( <i>s</i> ); <sup>1</sup> H-NMR(ppm) 4.25( <i>b</i> , CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR(ppm) 172.10(CO <sub>2</sub> ).
VIII	DTBP 2(mol%)	110	32	0.08	78	IR(cm <sup>-1</sup> ) 1725( <i>s</i> ); <sup>1</sup> H-NMR(ppm) 4.30( <i>b</i> , CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR(ppm) 172.73(CO <sub>2</sub> ).

\* 聚合反应时间为 18 小时; \*\* 30°C, 苯.

克 Dowex 50(H<sup>+</sup>) 树脂。搅拌加热在 110°C 下蒸出甲醇, 反应结束后冷却滤去树脂, 滤液减压蒸馏得到 2-氯甲基-4-甲基-1,3-二氧己烷 (I)。

在瓶中加入 20 毫升十六碳烯-1 及 20 克氢氧化钾, 搅拌加热到 140—160°C 开始滴入

7.8 克 (0.05 克分子) (I), 在减压下缓慢蒸出粗产物。精制粗产物得到 4-甲基-2-亚甲基-1, 3-二氧己烷(II)。单体的物理性质及分析数据见表 1。

## 2. 一个有代表性的聚合反应

在聚合用玻璃管中加入 1.0 克 (II) 及 25 毫克 (2mol%) DTBP, 在液氮温度下真空除气封管。将封管浸入 120°C 油浴中恒温下进行聚合反应, 反应结束后, 冷却开封加入 5 毫升氯仿使聚合物溶解, 然后将溶液倾入 250 毫升石油醚中将聚合物沉淀出, 按照上述溶解及沉淀方式重复二次, 过滤抽干得到白色固体。

聚合反应的结果如表 2—4 所示。开环率由 <sup>1</sup>H-NMR 谱图的积分曲线分析算得。

按上述类似的实验步骤分别制备得到: 2-氯甲基-4, 6-二甲基-1, 3-二氧己烷(III), 4, 6-二甲基-2-亚甲基-1, 3-二氧己烷(IV), 2-氯甲基-5, 5-二甲基-1, 3-二氧己烷(V), 5, 5-二甲基-2-亚甲基-1, 3-二氧己烷(VI), 2-氯甲基-5, 5-二乙基-1, 3-二氧己烷(VII) 及 5, 5-二乙基-2-亚甲基-1, 3-二氧己烷(VIII)。制备及聚合反应的结果如表 1—4 所示。

表 3 4-甲基-2-亚甲基-1, 3-二氧己烷 (II) 在不同温度下的自由基聚合

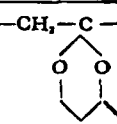
引发剂 (mol%)	温度 °C	时间 小时	产率 %	聚合物结构分析		
				$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$	
AIBN 2.5%	50	40	35	45	17	38
AIBN 2.5%	80	40	44	52	19	29
DTBP 2.5%	120	24	46	65	24	11

表 4 4, 6-二甲基-2-亚甲基-1, 3-二氧己烷(IV)在苯溶液中的自由基聚合

单体浓度 (克分子/ 立升)	引发剂 (mol%)	温度 (°C)	时间 (h)	产率 (%)	开环率 (%)	聚合物结构分析
						$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$
3.8	DTBP 5%	120	48	26	100	IR(cm <sup>-1</sup> ) 2940, 2900, 1725(r), 1175, 1100. <sup>1</sup> H-NMR (δ ppm) 0.75—1.9(9H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )) 2.0—2.7(2H, CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ); 4.6—5.2(1H, CO <sub>2</sub> CH), <sup>13</sup> C-NMR, 19.43, 19.87, 27.37. 35.05, 41.43, 70.22 (CO <sub>2</sub> CH), 173.35(CO <sub>2</sub> )

## 结果与讨论

McElvain<sup>[6]</sup>曾报道了 2-亚甲基-1, 3-二氧己烷的合成, 但是没有报导聚合方面的研究。我们发现此类单体接触玻璃表面极易引起自发聚合, 如果玻璃表面经过 3-胺丙基-三乙氧基硅烷处理可以使单体至少保存三天不变。我们已报导了 2-甲烯-1, 3-二氧己烷自发聚合主要得到加聚反应的环状缩酮链节的聚合物。但如果在 2mol% DTBP 引发剂存在下及 130°C 聚合, 则聚合物含有 85% 聚-δ-戊内酯链节及 15% 环状缩酮链节<sup>[2]</sup>。上

述结果表明六元环的单体在进行自由基聚合时存在异构化开环聚合与加聚反应的竞争、促使我们研究烷基取代环上氢原子的衍生物的自由基聚合。

四种 1, 3-二氧己烷衍生物单体都是液体, 容易自聚, 故单体接触的玻璃表面需经过 5-胺丙基-三乙氧基硅烷处理。它们的物理性质及分析结果列于表 1 中, 聚合反应的结果列在表 2-4 中。聚合物被确定发生异构化开环聚合与加聚的竞争是经过 IR 及 NMR 谱图的分析研究。异构化开环聚合产生酯基, 在 IR 谱图上呈现  $1725\text{ cm}^{-1}$  的特征吸收峰,  $^1\text{H-NMR}$  谱图上于 4.25 及 4.8 ppm 处呈现的宽峰分别归属酯基氧原子相联接的亚甲基及次甲基的氢质子,  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图上在 172ppm 处的吸收峰为酯碳原子的特征。加聚的结果则产生没有开环的缩环醚链节, 在  $^1\text{H-NMR}$  谱图上的 3.6 ppm 处的吸收峰为环中

( $-\text{OCH}_2-$ ) 的氢质子,  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图上 100.6ppm 的吸收峰则为环中 ( $=\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ ) 的碳

原子的特征, 由此可以判别二种聚合反应。在通常的自由基聚合条件下, 上述四种单体都出现异构化开环聚合与加聚的竞争现象, 相似条件下聚合的结果指出开环率是 II 和 IV 大于 VI 和 VIII。如表 2 所示。这可以认为烷基在环上氧原子的  $\alpha$ -碳上时, 异构化开环形成仲碳自由基比烷基在环上氧原子的  $\beta$ -碳上异构化开环形成伯碳自由基, 对加聚的竞争更有利。表 3 的结果指出, 单体 II 的结构存在二种异构化开环的可能性时, 形成仲碳自由基中间体的倾向性大于形成伯碳自由基中间体。聚合物的结构由此出现二种比率不等结构不同的酯链节。可以从  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图上 169.94 及 172.33 ppm 处的吸收峰分别归属于二种不同环境的酯碳原子以及  $^1\text{H-NMR}$  谱图上的 4.25 及 4.8 ppm 处分别归属酯基的氧原子相连接的亚甲基和次甲基的氢质子吸收峰得到证实。如下反应式所示。

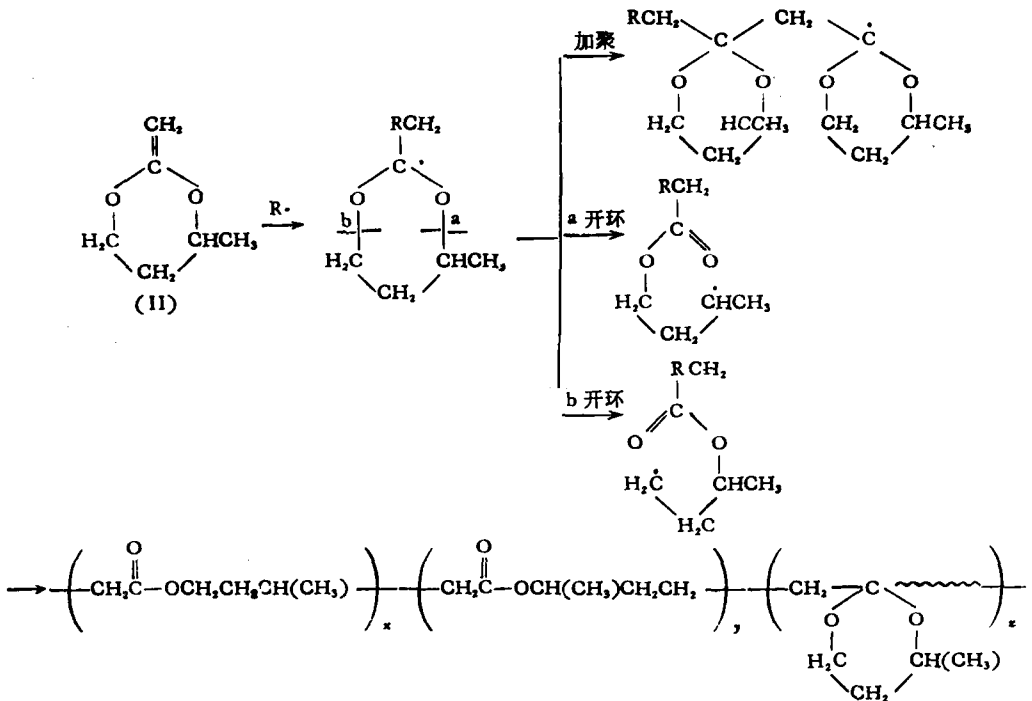


表 3 的结果并指出单体 II 的开环率与聚合温度的关系, 高温有利于异构化开环聚合。表 4 的结果表明单体 IV 在苯溶液中以及 DTBP 引发剂, 120°C 下聚合, 得到完全是开环聚合的产物。聚合物的  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{CNMR}$  谱图都不出现加聚的迹象; 即  $^1\text{H-NMR}$  在 3.7—4.2 ppm 处应归属未开环的与氧原子相连接的次甲基的氢质子吸收峰以及  $^{13}\text{C-NMR}$  在 100.6 ppm 处应归属未开环的缩酮碳特征峰均未出现。元素分析仍与其相应的计算值一致。说明 1,3-二氧己烷类的单体在具备适当的结构及反应条件下能够得到完全是聚- $\delta$ -戊内酯链段的聚酯。

### 参 考 文 献

- [1] Maillard, B., Forrest, D. and Ingold, K. U., *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 7024.  
 [2] Bailey, W. J., Ni, Z. and Wu, S. R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20, 3021.  
 [3] Bailey, W. J., Ni, Z. and Wu, S. R., *Macromolecules*, 1982, 15, 711.  
 [4] Bailey, W. J., Wu, S. R. and Ni, Z., *Macromol. Chem.*, 1982, 183, 1913.  
 [5] Bailey, W. J., Wu, S. R. and Ni, Z., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1982, A18(6), 973.  
 [6] McElvain, S. M. and Curry, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 3781.

## SYNTHESIS AND FREE RADICAL POLYMERIZATION OF 2-METHYLENE-1,3-DIOXANE DERIVATIVES

NI Zhende

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

and BAILEY, W. J.

(*Department of Chemistry, University of Maryland, U.S.A.*)

### ABSTRACT

Synthesis and free radical polymerization of four alkyl substituted six-membered cyclic ketene acetals; 4-methyl-2-methylene-1,3-dioxane (II), 4,6-dimethyl-2-methylene-1,3-dioxane (IV), 5,5-dimethyl-2-methylene-1,3-dioxane (VI), and 5,5-diethyl-2-methylene-1,3-dioxane (VIII) have been studied. Results indicated that introduction of methyl or ethyl substituents into  $\beta$ -position of oxygen atom in ring slightly effected ring-opening polymerization, but substituents at  $\alpha$ -position of oxygen atom showed significant effect on the competition of polymerizations, that the ring-opening favored to form a more stable radical species. A complete ring-opening polymerization of (IV) was occurred in a dilute benzene solution and in the presence of DTBP at 120°C to give a polymer with polyester structure.

**Key words** Free Radical Ring-opening Polymerization, Synthesis of 2-Methylene-1,3-Dioxane Derivatives