

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VIII

1966

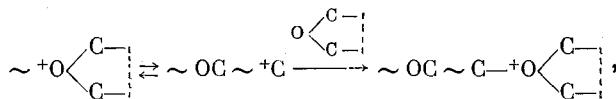
№ 9

УДК 66.095.26+678.55

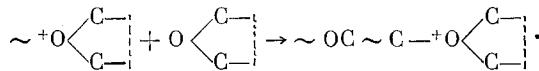
**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ**

B. И. Иржак, Н. С. Ениколопян

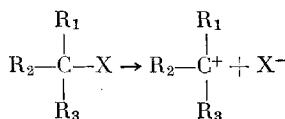
При катионной полимеризации кислородсодержащих гетероциклов рост цепи может происходить путем взаимодействия мономера с карбониевым или оксониевым ионом. Однако существование свободного катиона в малоизолярной среде, богатой донорами электронов, каковыми являются эфиры и ацетали, по-видимому, невозможно. Поэтому первый вариант может осуществляться в результате появления карбониевого иона как промежуточной формы:



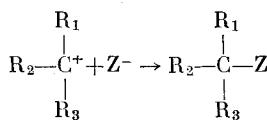
во втором случае предполагается прямая бимолекулярная реакция:



Первый процесс можно рассматривать как S_{N1} -механизм, второй как S_{N2} -механизм. Прямых экспериментальных доказательств, подтверждающих протекание роста цепи по тому или иному механизму, нет; однако факт образования формальдегида при полимеризации триоксана [1] и диоксолана [2] исключивать трудно с точки зрения бимолекулярного процесса. Отсутствие изомеризации при полимеризации тетрагидрофурана [3] является доказательством невозможности S_{N1} -механизма, поскольку время жизни свободного карбоний-иона слишком мало, чтобы он смог изомеризоваться. Действительно, в ряде случаев при реакции замещения у насыщенного асимметрического атома углерода механизм S_{N1} доказан, и тем не менее не получается рацемической смеси. Реутов [4] считает, что анион, образовавшийся на первой стадии



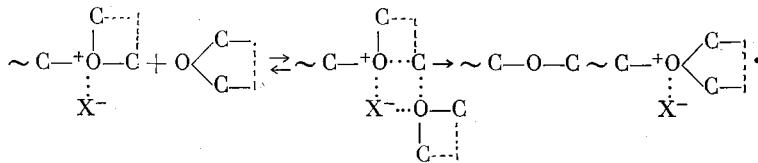
экранирует катион, так что вторая стадия — нуклеофильная атака



идет преимущественно со стороны, противоположной аниону, т. е. время

жизни свободного катиона меньше времени диффузии аниона на достаточно большое расстояние, чтобы не мешать атаке.

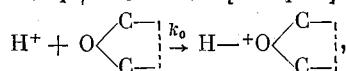
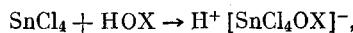
Однако нет оснований отвергать и S_{N2} -механизм. Именно с точки зрения последнего становится понятной роль противоиона в акте роста цепи. Возможное строение активированного комплекса в этом случае представляется следующим образом:



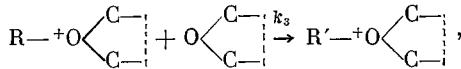
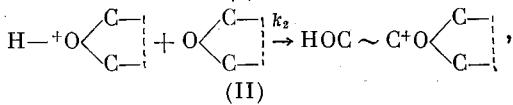
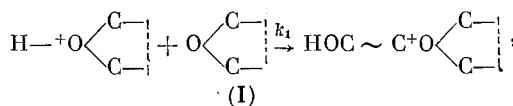
По-видимому, в реальной системе возможно существование обоих механизмов, причем напряженность циклов и наличие соседнего с атомом углерода атома О, стабилизирующего карбониевый ион, будет способствовать его образованию; стерические препятствия будут уменьшать вероятность второго пути.

Ниже делается попытка интерпретировать известные особенности полимеризации кислородсодержащих гетероциклов с точки зрения соучастия во всех процессах обоих механизмов. Мы имеем в виду промотирующее и ускоряющее действие низших гомологов и некоторых других соединений [5, 6] и обогащение сополимера более основным и в то же время менее активным при гомополимеризации мономером [7, 8].

Промотирующее действие некоторых добавок, таких, как дикетены, формальдегид, стирол, изопрен и низшие члены гомологических рядов циклических эфиров и ацеталей, Фурукава и Сэгуса [9] объясняют большей активностью третичного оксониевого иона по сравнению с вторичным, который, по их мнению, образуется первоначально в процессе инициирования:



и промотировать реакцию может то вещество, которое легче прореагирует с вторичным ионом, превратив его в третичный:



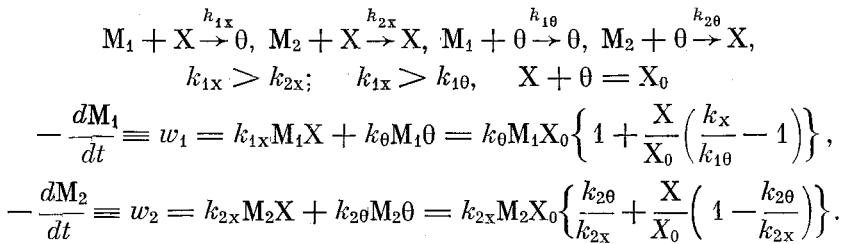
$k_3 \gg k_1, k_2$, т. е. мономер II явится промотором в случае $k_2 \gg k_1$.

Большая активность третичного оксониевого иона может объясняться тем, что связь О—С в этом случае слабее соответствующей связи в аналогичном вторичном ионе, насколько можно судить по реакции спирта и эфира с фтористым бором [10]: для метанола и диметилового эфира при $27^\circ \Delta F$ имеют значения -4970 и -3760 кал/моль соответственно. Если это так, то равновесная концентрация карбониевых ионов будет выше в случае третичного оксония и, поскольку по отношению к присоединению карбониевый ион, несомненно, значительно более активен, чем оксониевый, вся система также будет активнее.

Дальнейшее ускорение полимеризации цикла под влиянием низшего гомолога может быть вызвано тем, что последний, как правило, более на-

пряжен и, следовательно, более склонен к раскрытию цикла, т. е. общая концентрация карбониевых ионов в системе будет повышена, что обусловит большую активность системы.

Рассмотрим крайний случай, когда более основной и в то же время менее напряженный цикл M_1 дает только оксониевые θ , а менее основной и более напряженный цикл M_2 дает только карбониевые ионы X :



Скорости гомополимеризации M_1 и M_2 определяются следующими выражениями:

$$w_{10} = k_{1\theta}M_1X_0, \quad w_{20} = k_{2x}M_2X_0,$$

$$\frac{dX}{dt} = k_{2\theta}M_2\theta - k_{1x}M_1X = k_{2\theta}M_2X_0 - X(k_{2\theta}M_2 + k_{1x}M_1);$$

$$X = X_0A \{1 - e^{-\varphi t}\},$$

где $A = k_{2\theta}M_2 / \varphi$, $\varphi = k_{1x}M_1 + k_{2\theta}M_2$.

При больших t экспоненциальным членом можно пренебречь. Тогда скорости полимеризации соответствующих мономеров выразятся следующим образом:

$$w_1 = w_{10} \left[1 + A \left(\frac{k_{1x}}{k_{1\theta}} - 1 \right) \right] > w_{10},$$

так как $k_{1x} > k_{1\theta}$;

$$w_2 = w_{20} \left[\frac{k_{2\theta}}{k_{2x}} + A \left(1 - \frac{k_{2\theta}}{k_{2x}} \right) \right] < w_{20},$$

если $k_{2x} > k_{2\theta}$, так как $A < 1$.

Явление понижения скорости полимеризации добавками менее активного мономера отмечено в случае сополимеризации триоксана с диоксоланом [8] и окиси этилена с тетрагидрофураном [21].

Тот факт, что малонапряженный цикл M_1 способен сам частично образовывать карбониевые ионы, а M_2 раскрывает цикл не на все 100 %, не меняет общности полученных результатов, поскольку для вывода важен только тот факт, что наличие M_2 обогащает систему карбониевыми ионами, которые значительно активнее оксониевых в отношении присоединения к мономерам.

Рассмотрим ту же схему в аспекте состава сополимера:

$$r_1 = \frac{k_{1\theta}}{k_{2\theta}}, \quad r_2 = \frac{k_{2x}}{k_{1x}}.$$

При оценке отношения констант будем исходить из полуэмпирических представлений о влиянии различных факторов, соответствующих особенностям строения реагентов, на реакционную способность [4]. Основными факторами в нашем случае являются: напряженность цикла, энергия стабилизации катиона свободной электронной парой кислорода мономера и стерические препятствия.

Первая величина определяется по теплотам сгорания или полимеризации [11], вторая оценивается по основностям эфира. Ряды основностей (pK_{B1} или pK_{B2}) измерены различными методами [10, 12–14] для целого

ряда алифатических и циклических эфиров и ацеталей. По характеру измерения основность учитывает энергию взаимодействия катиона с электронной парой, ее делокализацию за счет гибридизации с σ -электронами цикла, стерические (F -strain) напряжения и напряжения, связанные с деформацией угла (I -strain) у кислородного атома в цикле [15, 16].

Под стерическими препятствиями в данном случае следует понимать не только влияние заместителей, но и сами размеры реагентов, поскольку мы имеем особый случай атаки циклического соединения (оксониевого иона) циклическим же мономером, причем существенное влияние будет оказывать, по-видимому, величина валентного угла у кислородного атома в обоих циклах.

При взаимодействии мономера с карбониевым ионом стерическими помехами можно пренебречь.

Вклад упомянутых факторов в энергию активации соответствующих констант можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned}k_{1\theta} &:= E_1 \text{раскрытия цикла} + E_1 \text{стERICh.}, \\k_{20} &:= E_1 \text{раскрытия цикла} - E_2 \text{раскрытия цикла} + E_2 \text{стERICh.} + E_1 \text{стабилизации}, \\k_{1x} &:= E_1 \text{стабилизации}, \quad k_{2x} := E_2 \text{раскрытия цикла и далее}, \\r_1 &:= E_1 \text{стабилизации} + E_2 \text{раскрытия цикла} + \Delta E \text{стERICh.}, \\r_2 &:= +E_1 \text{стабилизации} - E_2 \text{раскрытия цикла}, \\r_1 \cdot r_2 &:= \Delta E \text{стERICh.}, \\r_2 &< 1, \text{ если } E_1 \text{стабилизации} > E_2 \text{раскрытия цикла.}\end{aligned}$$

Справедливость последнего неравенства следует из сравнения теплот напряженности циклов (для наиболее напряженных, α -окисей, 21–22 ккал/моль) с теплотами стабилизации (сродство протона к воде, спирту, а также некоторых карбониевых ионов к воде имеет значение порядка или даже больше, чем средняя энергия связи [17, 18]).

Константы сополимеризации для некоторых циклических сомономеров *

| M ₁ | M ₂ | pK _{B1} – pK _{B2} | r ₁ | r ₂ | r ₁ – r ₂ | Литература |
|----------------|----------------|-------------------------------------|----------------|----------------|---------------------------------|------------|
| ТГФ | БХМО | –1,23 | 1,0 | 0,82 | 0,82 | [14] |
| БХМО | Д | –1,90 | 1,50 | 0,65 | 0,98 | [14] |
| Д | Т | –2,45 | 1,36 | 0,47 | 0,64 | [19] |
| Д | 4-ХМД | –2,50 | 10,7 | 0,1 | 1,07 | [14] |
| ТГФ | ОЭ | — | 2,2 | 0,08 | 0,18 | [14] |
| ТГФ | ЭПГ | –4,42 | 3,9 | 0,06 | 0,23 | [14] |
| МеTГФ | ЭПГ | — | 0,27 | 0,04 | 0,01 | [20] |

* ТГФ — тетрагидрофуран, БХМО — 3,3-бис-(хлорметил)оксациклогексан, Д — 1,3-диоксолан, ОЭ — окись этилена, ЭПГ — эпихлоргидрин, Т — триоксан, МеTГФ — 2-метилтетрагидрофуран, 4-ХМД — 4-хлорметил-1,3-диоксолан.

Опытные данные (таблица) показывают, что, как правило, r_2 тем меньше единицы, чем больше разница в основностях сомономеров (в реальной системе, где оба мономера способны раскрывать цикл, только в разной степени, нужно учитывать не абсолютные значения соответствующих энергий, а их разность), а произведение констант сополимеризации отличается от единицы тем больше, чем больше разница в размерах циклов.

Рассмотрение только S_{N1} - или S_{N2} -механизмов приводит к тому, что в первом случае будем иметь дело только с реакциями: карбониевый ион + цикл, т. е. можно пренебречь стерическими препятствиями, а во втором случае их вклад в энергию активации констант сополимеризации будет одинаков (с противоположными знаками), поскольку реагируют между собой только циклы (оксониевый ион + мономер). В обоих случаях $r_1 \cdot r_2 = 1$. Отличие произведения $r_1 \cdot r_2$ от единицы возможно только в том

случае, если вклад взаимодействия, например карбония с мономером, не одинаков в обе константы (в нашем случае r_1 целиком определяется взаимодействием оксониевого иона, а r_2 — карбониевого с мономером).

С точки зрения высказанных представлений о возможности роста цепи как на оксониевых, так и на карбониевых ионах и о роли ускоряющих добавок рассмотрим механизм полимеризации циклических ацеталей, триоксана и диоксолана.

Известно [2, 22], что при полимеризации триоксана и диоксолана в системе накапливается равновесная концентрация формальдегида за счет дееполимеризации карбониевого иона, который может образоваться в результате раскрытия цикла оксониевого иона. Последний появляется в результате реакции роста цепи на ионах любого вида. В соответствии с высказанными ранее предположениями формальдегид должен реагировать с оксониевыми ионами, приводя к образованию карбониевых ионов.

Этот механизм записан ниже в виде реакций (1)–(5):



Данная схема приводит к системе дифференциальных уравнений:

$$-\frac{dM}{dt} = k_1 XM - \theta (k_1' + k_2' - k_2 M),$$

$$\frac{dX}{dt} = \theta (k_2' + k_3 + k_5 \Phi) - X (k_1 M + k_3'),$$

$$\frac{d\Phi}{dt} = k_4 X - k_4' \Phi X - k_5 \Phi \theta,$$

$$\theta + X = C_0.$$

Учитывая, что расходом формальдегида по реакции (5) можно пренебречь, из условия стационарности для активных центров получим:

$$X = C_0 \frac{k_1' + k_3 + k_5 \Phi}{k_1 M + k_3' + k_1' + k_3 + k_5 \Phi}, \quad \frac{d\Phi}{dt} = k_4' X (\Phi_{ct} - \Phi).$$

Здесь θ — оксониевые ионы, X — карбониевые ионы, C_0 — общая концентрация активных центров, $\Phi_{ct} = k_4 / k_4'$.

Отсюда

$$\Phi = \Phi_{ct} \frac{1 - e^{-\lambda t}}{1 + b e^{-\lambda t}},$$

где

$$b = \frac{k_5 \Phi_{ct}}{k_1' + k_3}, \quad \lambda = C_0 \frac{k_4' k_5 \Phi_{ct}}{k_1 M} \left(1 + \frac{1}{b} \right),$$

поскольку при $t = 0 \Phi = 0$, а расходом мономера можно пренебречь.

Ускорение процесса полимеризации ацеталей связано как раз с накоплением формальдегида. Действительно, из уравнения для накопления по-

лимера

$$\frac{d\Pi}{dt} = -\frac{dM}{dt} = C_0 \left\{ k_3 + k_2 M - k_2' + k_5 \Phi_{ct} \frac{1 - e^{-\lambda t}}{1 + b e^{-\lambda t}} \right\} - \beta \frac{d\Phi}{dt}$$

получим

$$\Pi = C_0 \left\{ k_3 + k_2 M - k_2' + k_5 \Phi_{ct} \right\} t + k_5 \Phi_{ct} \frac{b+1}{\lambda b} \ln \frac{1+b e^{-\lambda t}}{1+b} - \beta \Phi,$$

где β — молекулярный вес Φ /молекулярный вес M .

При времени, большем периода индукции, накопление полимера будет описываться прямой:

$$\Pi_\infty = C_0 (k_3 + k_2 M - k_2' + k_5 \Phi_{ct}) t - \frac{k_1 M}{k_4'} \ln(b+1) - \beta \Phi_{ct},$$

пересечение которой с осью абсцисс даст значение периода индукции:

$$\tau \approx \frac{1}{k_5 C_0} \left\{ \beta + \frac{k_1 M}{k_4' \Phi_{ct}} \ln \left(1 + \frac{k_5 \Phi_{ct}}{k_4' + k_3} \right) \right\}.$$

Таким образом, величина индукционного периода должна быть больше, чем определено в [22], и этот вывод согласуется качественно с данными, полученными в той же работе. Вместе с тем объяснение индукционного периода, данное в работе [2], не может быть верным из-за зависимости величины τ от концентрации катализатора.

Ни одна кинетическая схема не сможет описать сколько-нибудь полно процесс полимеризации триоксана, если не будет учитывать гетерогенный характер реакции. Поэтому при обсуждении кинетических следствий предлагаемого механизма мы ограничимся в случае триоксана начальным периодом. В то же время по отношению к диоксолану, полимер которого растворим в реакционной среде, возможен анализ особенностей реакции на всем ее протяжении.

После окончания индукционного периода, когда концентрация Φ достигает равновесного значения, выражение для скорости полимеризации принимает вид:

$$-\frac{dM}{dt} = C_0 \left\{ \frac{k_1 M + k_1' + k_2' - k_2 M}{k_1 M + k_3' + k_1' + k_3 + k_5 \Phi_{ct}} \times \right. \\ \left. \times (k_1' + k_3 + k_5 \Phi_{ct}) - k_1' - k_2' + k_2 M \right\}.$$

Поскольку $k_1 \gg k_2$, $k_5 \Phi_{ct} \gg k_2 M$, получим

$$-\frac{dM}{dt} = C_0 \frac{k_1 M (k_3' + k_5 \Phi_{ct} - k_2') - k_3' (k_1' + k_2')}{k_1 M + k_3' + k_1' + k_3 + k_5 \Phi_{ct}},$$

откуда следует:

$$\alpha - A \ln \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty} \right) = B(t - \tau),$$

где α — глубина превращения, τ — период индукции.

$$A = \frac{k_5 \Phi_{ct} + k_1' + k_3 + k_3' + \frac{k_3 (k_1' + k_2')}{k_2}}{M_0 (k_5 \Phi_{ct} + k_3' - k_2')}, \quad B = \frac{C_0}{M_0} (k_5 \Phi_{ct} + k_3' - k_2'),$$

$$\alpha_\infty = 1 - \frac{k_3' (k_1' + k_2')}{k_1 M_0 (k_5 \Phi_{ct} + k_3' - k_2')}$$

Полученное уравнение качественно описывает кинетическую кривую полимеризации диоксолана после индукционного периода. Предложенный в работе [2] механизм не может объяснить наличие почти постоянной скорости на всем протяжении процесса, как это следует из экспериментальных результатов.

Таким образом, допущение возможности акта роста цепи путем взаимодействия мономера как с оксониевыми, так и с карбониевыми ионами, а также учет каталитической роли формальдегида позволяют достаточно просто истолковать особенности кинетики полимеризации циклических ацеталей, что свидетельствует в пользу предлагаемого механизма роста цепи при катионной полимеризации кислородсодержащих гетероциклов.

Выводы

1. Предложено представление об акте роста цепи при полимеризации кислородсодержащих гетероциклов, заключающееся в сочетании S_{N1} - и S_{N2} -механизмов.

2. С точки зрения предлагаемого механизма рассмотрены некоторые особенности полимеризации кислородсодержащих гетероциклов.

3. Рассмотрены особенности полимеризации триоксана и диоксолана и предложен механизм, основывающийся на высказанной гипотезе и описывающий кинетические закономерности процесса.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Jaacs, W. Kern, J. Polymer Sci., **48**, 399, 1960.
2. М. Кучера, Й. Пихлер, Высокомолек. соед., **7**, 3, 1965.
3. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **6**, 2038, 1964.
4. О. А. Рeutов. Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ, 1964.
5. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., **54**, 218, 1962.
1962.
6. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Kogyo kagaku zasshi, **66**, 474, 1963.
7. J. Furukawa, Polymer, **3**, 487, 1962.
8. В. И. Иржак, А. Ф. Абросимов, Н. И. Астраханцева, Л. М. Богданова, А. А. Брикенштейн, Д. Н. Соколов, Г. В. Королев, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **8**, 1481, 1966.
9. J. Furukawa, T. Saegusa, Polymerization of aldehydes and Oxides, N. Y., 1963.
10. H. E. Wirth, P. J. Slick, J. Phys. Chem., **66**, 2277, 1962.
11. К. Мортимер, Типлоты реакций и прочность связей, Изд. «Мир», 1964.
12. B. B. Bownik. S. Basu, Trans. Faraday Soc., **59**, 813, 1963.
13. E. M. Arnett, C. J. Wu, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1684, 1962.
14. E. Iwatsuki, N. Takikawa, M. Okada, J. Jamashita, Y. Ishii, Kogyo kagaku zasshi, **67**, 1236, 1964.
15. D. E. McLanglin, M. Temres, S. Searels, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 5621, 1960.
16. T. J. Cioffi, S. Zenchelski, J. Phys. Chem., **67**, 357, 1963.
17. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергии разрыва химических связей, Справочник, Изд. АН СССР, 1962.
18. В. Н. Кондратьев, Д. Н. Соколов, Ж. физ. химии, **29**, 1265, 1955.
19. W. Kern, Chemiker-Ztg., **88**, 623, 1964.
20. A. Ishigaki, T. Shono, J. Hashimoto, Makromolek. Chem., **79**, 170, 1964.
21. Б. А. Розенберг, Диссертация, 1964.
22. Г. В. Ракова, Л. М. Романов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **6**, 2178, 1964.

ABOUT SOME PECULIARITIES OF POLYMERIZATION OF OXYGENCONTAINING HETEROCYCLES

V. I. Irzhak, N. S. Enikolopyan

Summary

Some peculiarities of polymerization of oxygencontaining heterocycles are interpreted with the aid of idea about the propagation step as combination of S_{N1} - and S_{N2} -mechanisms the preponderance of one or the other being determined by the monomer structure and the reaction conditions. The proposed mechanism permits to explain the kinetics of dioxolane polymerization.