ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XI *1969* *№ 8*

УДК 66.095.264:678.55

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ИЗОАМИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА

В. А. Пономаренко, Е. И. Клабуновский, А. А. Ильченко, А. П. Блюмэй

Известно, что полярный эффект заместителей простых циклических эфиров влияет на основность цикла [1], а следовательно, и на их реакционную способность в реакциях сополимеризации по катионному механизму [2]. В литературе имеются сведения о влиянии на процесс ионной полимеризации простых циклических эфиров стерических затруднений, привносимых заместителями [3]. Однако влияние заместителей на стереоспецифическую полимеризацию указанных мономеров не исследовалось. Отмечено, что (—)-ментилглицидиловый эфир при полимеризации в присутствии каталитической системы $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O$ дает оптически активный полимер [4].

Нами изучалась анионная полимеризация изоамилглицидилового эфира, содержащего оптически активную алкильную группу, в присутствии едкого кали, который не является стереоспецифическим катализатором.

Оптические характеристики фракций ИАГЭ

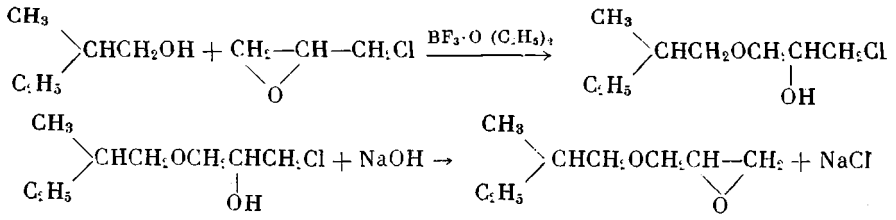
Оптическая чистота * (О.Ч), %	$[\alpha]_D^{23}$	$[\alpha]_{435}^{23}$	$A \cdot 10^{-5}$	λ_0, *ммк*	*с*, *г*/100 *мл*
90,5	1,73	3,05	5,71	90,6	12,64
82,3	1,57	2,9	5,36	58,0	11,68
75,5	1,5	2,65	5,06	68,0	17,37
73,0	1,37	2,55	4,83	81,0	11,51
70,0	1,33	2,45	4,44	107,0	14,30

* Оптическая чистота мономеров и полимеров условно отнесена к оптической чистоте исходного спирта, принимая отсутствие рацемизации на стадиях синтеза мономеров и полимеров.

Асимметрический атом в заместителе, являясь своеобразной меткой, дает возможность проследить стерическое влияние группы на процесс полимеризации.

Экспериментальная часть

Получение и очистка исходных веществ. Изоамилглицидиловый эфир (ИАГЭ) с оптически активной алкильной группой получали реакцией (—)-изоамилового спирта (выделенного из амилового спирта брожения с различным содержанием (—)-2-метилбутанола) с эпихлоргидрином в присутствии эфирата фтористого бора, с последующей циклизацией продукта под действием щелочи:



Соответственно фракциям амилового спирта брожения различной оптической чистоты получены фракции ИАГЭ. Для всех фракций ИАГЭ были сняты кривые дисперсии оптического вращения (ДОВ) в интервале длин волн 334—589 *ммк* (рис. 1). Кривые ДОВ описываются уравнением Друде $[\alpha]_\lambda^t = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$. Данные представлены в таблице. Как видно из таблицы и рис. 2, *а* и 3, *а*, величина удельного вращения и константы A уравнения Друде несколько увеличивается с увеличением оптической чистоты. Путем экстраполяции кривых зависимости $[\alpha]_D^{23}$ и A от оптической чистоты мономера до пересечения с осью ординат получены значения для 100%-ного оптически чистого ИАГЭ ($[\alpha]_D^{23} = 1{,}93°$; $A = 6{,}45 \cdot 10^{-5}$). Величина λ_0 лежит вблизи 80 *ммк*. Осушку мономера проводили перегонкой над гидридом кальция.

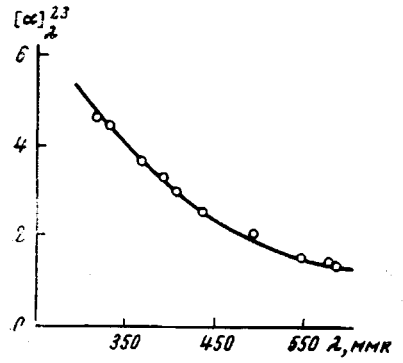


Рис. 1. Кривая дисперсии оптического вращения ИАГЭ

н-Гексан очищали встряхиванием с концентрированной серной кислотой, промывали раствором соды и водой, сушили плавленным хлористым кальцием и перегоняли над гидридом кальция.

В качестве катализатора использовали порошкообразный химически чистый КОН, высушенный в вакууме при 20° в течение 20 час. Катализатор дозировали в вакуумированные стеклянные ампулки.

Методика проведения полимеризации. Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах с предварительно помещенными в них ампулками с катализатором. Мономер и растворитель дозировали в среде инертного газа. Содержимое ампулы тщательно дегазировали в вакууме (10^{-3} *мм*). Ампулу отпаивали, помещали в термостат с заданной температурой и разбивали ампулки с катализатором. По окончании полимеризации полимер растворяли в бензоле, обрабатывали слабым водным раствором соляной кислоты и промывали водой. Растворитель отгоняли в роторном испарителе. Высококипящий непрореагировавший мономер улавливали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, в процессе сушки полимера в вакууме. Полимеры представляли собой желтоватые вязкие масла. Молекулярный вес определяли эбулиоскопическим методом. Оптическое вращение исследовали в 1—3%-ных растворах полимеров в бензоле в поляриметрической трубке длиною 1 *дм* на спектрополяриметре СПУ-Е при 23° в интервале длин волн 334—589 *ммк*.

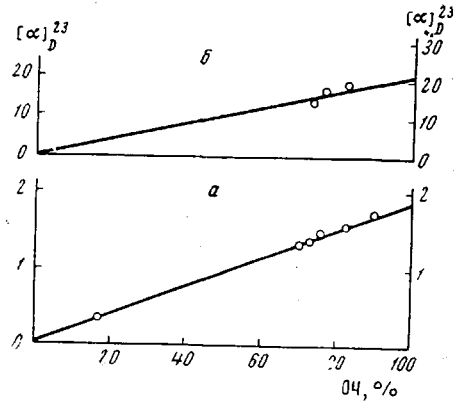


Рис. 2. Зависимость удельного вращения мономеров (*а*) и полимеров (*б*) от оптической чистоты

Результаты и их обсуждение

Было найдено, что изменение концентрации катализатора от 2,5 до 20 мол.% не влияет на выход полимера (90—96%) и очень мало сказывается на характеристической вязкости (0,06—0,11 *дл/г*). В связи с этим, все последующие опыты проводили при мольном соотношении мономера и катализатора, равном 5 : 1. Зависимость молекулярного веса полимера от степени превращения, как видно из рис. 4, имеет линейный характер, что может говорить либо об отсутствии реакций, ограничивающих рост полимерной цепи, либо о малом их вкладе в процесс. Для бензольных растворов полимеров сняты кривые ДОВ в интервале длин волн 366—589 *ммк*. Кривые описываются одночленным уравнением Друде. Рассчитана константа вращения A и исследована зависимость A от степени конверсии при полимеризации ИАГЭ различной оптической чистоты (рис. 5, *б*). Как видно из рисунков, зависимость имеет экстремальный характер, причем максимуму на кривых для полимера соответствует минимум на кривых для возвра-

щенного мономера. На рис. 2, *б* и 3, *б* представлены кривые зависимости величин $[\alpha]_D^{23}$ и A полимеров, соответствующих максимумам кривых на рис. 5, полученных при полимеризации фракций ИАГЭ различной оптической чистоты. Экстраполяцией кривых получили значения $[\alpha]_D^{23} = 21°$ и $A = 117 \cdot 10^5$. Причем, как видно из рис. 2 и 3, значения констант для полимеров значительно превышают значения соответствующих констант для мономеров. Известно, что в присутствии КОН конформация асимметрического атома углерода не нарушается, так как раскрытие цикла происходит со стороны первичного атома углерода [5]. Увеличение угла вращения полимеров в процессе полимеризации может быть связано с рядом причин. Фриш с сотрудниками [6]

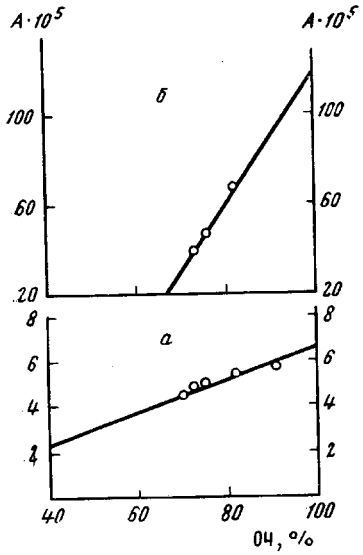


Рис. 3. Зависимость константы вращения Друде A от оптической чистоты для мономеров (*а*) и полимеров (*б*)

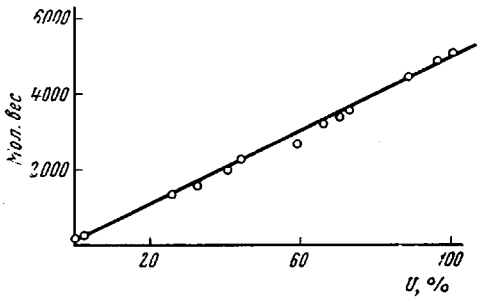
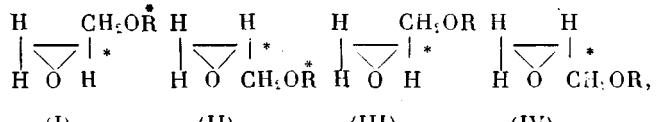


Рис. 4. Зависимость молекулярного веса полимера ИАГЭ от выхода (U)

проанализировали два пути асимметрической индукции при синтезе оптически активных полимеров. Первая гипотеза (асимметрическое инициирование) предполагает, что асимметрический агент влияет на первый акт присоединения. В этом случае оптическая активность полимера обратно пропорциональна длине цепи и стремится к нулю для полимеров с большим молекулярным весом [7]. Вторая гипотеза (асимметрический рост) заключается в таком росте цепи, когда в каждом акте роста вероятность присоединения в одной последовательности отлична от другой. В таком случае оптическая активность не зависит от молекулярного веса и прямо пропорциональна степени асимметрической индукции, передаваемой каталитической системой [8, 9]. Эти гипотезы относятся к полимеризации мономеров с одним асимметрическим центром. Ни одна из этих гипотез не подходит к нашему случаю. Во-первых, взятый нами для полимеризации мономер представляет собой смесь двух диастереоизомеров I и II и двух оптических антиподов ИАГЭ III и IV:



(I) (II) (III) (IV)

где $\overset{*}{R}$ — $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!\overset{*}{C}HCH_2-$, R— $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHCH_2CH_2-$.

Во-вторых, адсорбционная способность и константы скорости полимеризации изомеров I, II в выбранных нами условиях могут различаться. По смещению экстремума на кривых с изменением оптической чистоты мономера (рис. 5, *а*) * можно предположить, что оптически неактивный ИАГЭ (формы III и IV) несколько лучше адсорбируется на поверхности катализатора и относительно легче вступает в реакцию полимеризации. Так как с увеличением выхода полимера до 20—30% происходит рост величины вращения, можно думать, что один из диастереоизомеров

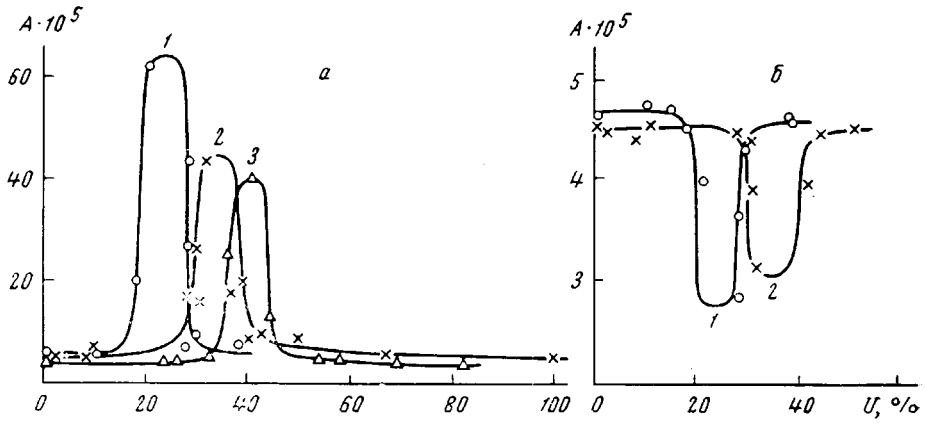


Рис. 5. Зависимость константы вращения A от выхода:

а — полимер, *б* — возвращенный непрореагировавший мономер: Оптическая чистота: *1* — 82,3, *2* — 75,5, *3* — 68.0%

(I или II) вовлекается в реакцию полимеризации с бóльшей предпочтительностью, чем другой изомер. По мере расходования данного диастереоизомера, в реакцию вступает второй изомер, компенсируя вращение величиной противоположного знака, в результате чего вращение полимера проходит через максимум.

Такое предпочтительное вовлечение в реакцию полимеризации одного из диастереоизомеров объясняется стерическим влиянием оптически активного заместителя.

Выводы

1. Изучена анионная полимеризация изоамилглицидилового эфира, содержащего оптически активную алкильную группу, в присутствии КОН.

2. Обнаружена необычная зависимость оптической активности полимера от степени конверсии, связанная со стереохимическим влиянием заместителя, содержащего асимметрический атом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
22 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Горшкова, З. Б. Баринова, В. Т. Алексанян, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 312.
2. G. Tanaka, J. Makromolek. Sci., A1, 1059, 1967.
3. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, изд-во «Мир», 1967, стр. 206.
4. T. Tsuruta, S. Inoue, J. Tsukuma, Makromolek. Chem., 84, 298, 1965.
5. C. C. Price, M. Osgan, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4787, 1956.

* Увеличение оптической активности начинается с 18%-ного выхода для кривой *1*, с 24%-ного — для кривой *2* и с 32%-ного — для кривой *3*, что соответствует содержанию изомеров формы III и IV в исходных мономерах.

6. H. Frish, C. Schuerch, M. Szwarc, J. Polymer Sci., 11, 559, 1953.
7. M. Farina, G. Natta, G. Bressan, J. Polymer Sci., C4, 141, 1963.
8. M. Farina, G. Bressan, Makromolek. Chem., 61, 79, 1953.
9. P. Pino, F. Ciardelli, G. Lorenzi, G. Montagnoli, Makromolek. Chem., 61, 207, 1962.

ANIONIC POLYMERIZATION OF OPTICALLY ACTIVE ISOAMYLGLYCIDYL ETHER

V. A. Ponomarenko, E. I. Klabunovskii, A. A. Il'chenko, A. P. Bokovoi

Summary

Anionic polymerization of isoamylglycidyl ether with optically active alkyl group in presence of powdered KOH has been studied. Variation of the optical activity with yield shows extremal behavior, the maximum for the polymer corresponds to the minimum for the recovered unreacted monomer. As far as the monomer consists of the mixture of two optical antipods and two diastereoisomers their adsorption and reactivity under chosen conditions differ due to stereochemical effect of optically active substituent.