

УДК 541.64:542.952/954

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ  
МОНОЗАМЕШЕННЫХ ОКИСИ ЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ  
КООРДИНАЦИОННО-АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко,  
А. В. Игнатенко, Н. М. Хомутова*

Несмотря на очевидные успехи в получении высокомолекулярных полимеров  $\alpha$ -окисей в присутствии координационно-анионных катализитических систем, многие вопросы координационно-анионной полимеризации  $\alpha$ -окисей не получили еще достаточно глубокого освещения. Слабую изученность этого процесса можно объяснить сложным его характером. Это в первую очередь относится к катализитическим системам  $\text{FeCl}_3 +$  окись пропилена (ОП),  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , с помощью которых удалось получить наилучшие результаты. Кроме того, эти системы, как показано в недавно опубликованных работах [1—3], могут при определенных условиях инициировать катионный процесс. В частности, в работе [3] установлено, что лишь при строго эквимолекулярном соотношении компонентов катализатор  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$  является координационно-анионным и не дает с окисями катионных центров.

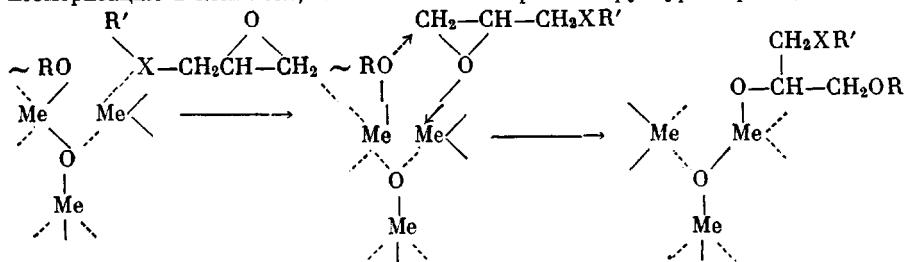
В настоящее время нет достаточно ясных представлений о влиянии заместителей на координационно-анионную полимеризацию  $\alpha$ -окисей. В работе Бейли и Франса [4] изучалась полимеризация смесей различных окисей олефинов в присутствии таких катализаторов, как дигидропинк, гликозид кальция, амид кальция и карбонат цинка. Установлено, что при сополимеризации преобладает тенденция к образованию статистических сополимеров. Относительные реакционные способности мономеров в присутствии различных катализаторов изменяются в нешироких пределах, хотя наблюдается явная зависимость общей скорости полимеризации от структуры мономера.

Энелис и Казанский [5] изучили кинетические закономерности полимеризации окиси этилена (ОЭ) и ОП на катализаторе  $\text{FeCl}_3 - \text{OP}$ . Полученная ими константа скорости роста ( $100^\circ$ ) для ОЭ ( $40 \text{ см}^3/\text{моль}\cdot\text{сек}$ ) на порядок выше, чем таковая для ОП ( $4 \text{ см}^3/\text{моль}\cdot\text{сек}$ ). Влияние заместителей на реакционную способность  $\alpha$ -окисей при их координационно-анионной полимеризации отмечалось и в работе [6].

Несмотря на недостаток количественных данных по влиянию заместителей на координационно-анионную полимеризацию  $\alpha$ -окисей, ряд моментов представляется качественно достаточно ясным. Так, очевидно, что на относительную реакционную способность мономера в значительной мере влияет степень координации кислородного атома эпоксидной группы с атомами металла катализатора. Степень координации, в свою очередь, будет определяться не только основностью кислородного атома цикла, но и пространственными условиями вблизи координирующего атома металла и его стереохимией. Помимо полярного и стерического влияния от заместителей, содержащих доноры электронов в своем составе, можно было бы ожидать проявления координационного эффекта. Этот эффект, как показано нами [7, 8], может существенно повышать активность мономера в процессах катионной и анионной полимеризации  $\alpha$ -окисей.

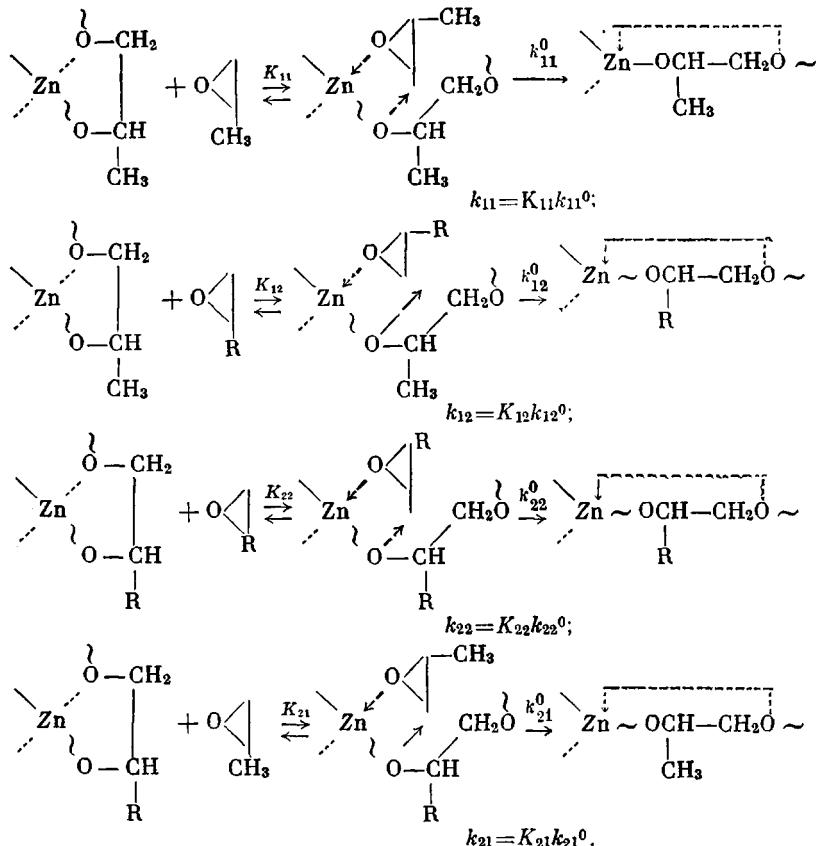
Трудно ожидать, что в случае координационно-анионного процесса заместитель, содержащий гетероатом — донор электронов, может сообщить мономеру какую-либо заметную дополнительную активность. Акт роста цепи при гетерогенной координационно-анионной полимеризации  $\alpha$ -окисей предполагает предварительную адсорбцию и координацию на поверхностных атомах металла катализатора кислородного атома  $\alpha$ -окисного цикла с одновременной атакой кислородного атома аллоксида катализатора электрофильного углеродного атома цикла, с последующим перераспределением

связей и обращением конфигурации [9]. Координация по гетероатому заместителя не сопровождается ростом цепи. Образующийся при этом комплекс должен претерпеть изомеризацию в комплекс, близкий по геометрии к структуре переходного состояния



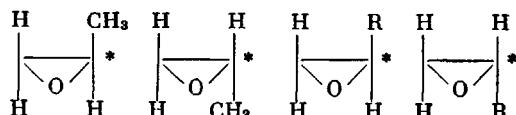
Вследствие этого присутствие гетероатома — донора электронов в заместителе  $\alpha$ -окиси, вряд ли скажется заметным образом на активности мономера. Такой заместитель, как и заместитель, не содержащий гетероатомов — доноров электронов, будет осуществлять только некоторый дополнительный стерический и стереохимический контроль за ростом полимерной цепи, как это, например, проявляется при координационно-анионной полимеризации изо-амилглицидилового эфира [10].

На основании изложенного, процесс координационно-анионной сополимеризации различных моносзамещенных окиси этилена с ОП можно представить следующей кинетической схемой:



Полное описание процесса должно учитывать, кроме того, наличие, согласно представлениям Цуруты с сотр. [11],  $l^*$ - и  $d^*$ -форм активных центров и возможность в силу этого селективного роста  $L$ - и  $D$ -форм полимерной цепи.

Тогда система двух мономеров должна рассматриваться как четырехкомпонентная система



Однако в силу кинетического равенства констант роста с участием *L*- и *D*-форм мономера эта система сводится к обычной системе двух мономеров. Перекрестные акты роста между *L*- и *D*-формами не будут осложнять процесс, поскольку в результате такого перекрестного акта стереохимия активного центра не меняется, а константы перекрестного роста также будут равными для обеих цепей [11].

Таким образом, в реальной системе двух мономеров, полимеризующихся на координационно-ионном катализаторе, может быть применено обычное уравнение состава сополимера Майо — Льюиса

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 / \frac{[M_1]}{[M_2]} + r_2^*, \quad (1)$$

$$\text{где } r_1 = \frac{K_{11}k_{11}^0}{K_{12}k_{12}^0}; \quad r_2 = \frac{K_{22}k_{22}^0}{K_{21}k_{21}^0}.$$

Для количественной оценки полярного и стерического влияния заместителей нами была экспериментально исследована относительная реакционная способность ряда монозамещенных окиси этилена в широком

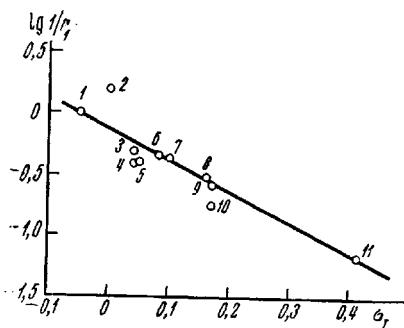


Рис. 1. Зависимость относительной реакционной способности  $\alpha$ -окисей при сополимеризации  $lg 1/r_1$  от полярных констант заместителей  $\sigma_1$ . Здесь и на рис. 2 нумерация точек соответствует номерам образцов в таблице

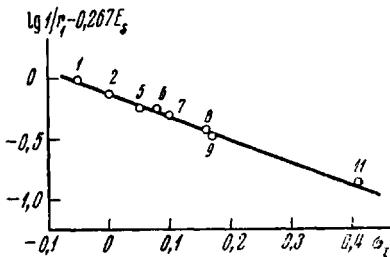


Рис. 2. Зависимость относительной реакционной способности  $\alpha$ -окисей с поправками, вносимыми стерическим влиянием заместителей с ( $lg 1/r_1 - 0,267 E_s$ ), от полярных констант заместителей  $\sigma_1$

интервале полярных констант заместителей с привлечением мономеров, содержащих в своих заместителях гетероатомы — доноры электронов. С использованной в качестве эталона сравнения ОП в присутствии катализитического комплекса  $Zn(C_2H_5)_2 - H_2O$  (1 : 1) были сополимеризованы следующие окиси: ОЭ,monoокись бутадиена (МОБД), 3-диэтиламино-1,2-эпоксипропан (ДЭАЭП), тиометилглициловый эфир (ТМГЭ), окись стирола (ОС), эпибромгидрин (ЭБГ), эпихлоргидрин (ЭХГ), окись 1-винил-2,2,3,3-тетрафторциклогексана (ОТФЦБЭ) и окись трифторметилэтилена (ОТФМЭ).

На основании экспериментальных кривых состава сополимера по методу Файнмана — Росса были рассчитаны константы относительной реакционной способности мономеров  $r_1$  и  $r_2$ . Величины этих констант с указанием точности их определения и значения полярных  $\sigma_1$  и стерических  $E_s$  констант заместителей приведены в таблице.

Корреляция величин  $lg 1/r_1$ , характеризующих активность мономера  $M_2$  по отношению к активному центру мономера сравнения  $M_1$  с полярными константами заместителей  $\sigma_1$ , приведена на рис. 1. Эта корреляция не является вполне удовлетворительной, особенно для таких мономеров,

\* Для случая, когда общая скорость элементарных актов роста цепи будет определяться скоростью превращения промежуточного комплекса при соблюдении стационарности концентрации активных центров. В общем случае, константы скорости роста, а следовательно, и уравнение состава сополимера (1), будут иметь более сложный вид.

как ОЭ, ТМГЭ, ОТФЦБЭ и ДЭАЗП, существенно отличающихся по величине стерического и стереохимического влияния заместителей от других использованных  $\alpha$ -окисей. Методом наименьших квадратов было найдено корреляционное уравнение, связывающее относительную реакционную способность мономеров с полярной и стерической константами заместителя  $\alpha$ -окиси

$$\lg 1/r_1 = -1,82\sigma_I + 0,267E_s - 0,145 \quad (2)$$

Хорошая корреляция величин, представленных на рис. 2, в широком диапазоне констант заместителей (коэффициент корреляции 0,99) свидетельствует о том, что природа заместителя не меняет механизма процесса

**Полярные и стерические константы заместителей, а также относительная реакционная способность некоторых  $\alpha$ -окисей**

Образец, №	R в $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}-\text{R}$	$\sigma_I$ [12]	$E_s$ [13, 14]	$r_1$	$r_2$
1	$-\text{CH}_3^*$	-0,05	0	1	1
2	-H	0	1,24	$0,62 \pm 0,02$	$1,60 \pm 0,03$
3	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,04 **	—	$2,00 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,05$
4	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,04	—	$2,60 \pm 0,20$	$0,60 \pm 0,10$
5	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$	0,05	-0,34	$2,48 \pm 0,17$	$0,07 \pm 0,03$
6		0,08	-0,38	$2,14 \pm 0,04$	$0,32 \pm 0,04$
7	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	0,10	-0,19	$2,25 \pm 0,12$	$0,25 \pm 0,05$
8	$\text{H}_2\text{Br}$	0,16	-0,27	$3,20 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,05$
9	$-\text{CH}_2\text{Cl}$	0,17	-0,24	$3,87 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,10$
10	$\begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{CF}_2 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	0,17	—	$5,30 \pm 0,03$	$0 \pm 0,07$
11	$-\text{CF}_3$	0,41	-1,16	$14,0 \pm 0,70$	$0,20 \pm 0,08$

\* Мономер сравнения. \*\* Определены с помощью величины  $\Delta v$  [15] и зависимостей  $\Delta v = -pK$  [16] и  $pK_B - \sigma_I$  [17].

в присутствии избранного катализатора; активность мономера зависит от полярной и стерической констант заместителя; заместители, содержащие в своем составе гетероатомы — доноры электронов, не сообщают мономеру заметной дополнительной активности.

Последнее существенно отличает координационно-анионный процесс от катионного [18] и анионного [8], где гетероатомы (O, S, N) в заместителях заметно влияют на активность мономера. Таким образом, высказанное выше предположение о незначительном влиянии координационного эффекта заместителя на активность мономера при координационно-анионной сополимеризации экспериментально подтверждается. Сопоставление коэффициентов при  $\sigma$ , в корреляционных уравнениях для координационно-анионного (2), катионного (3) и анионного (4) процессов указывает на аналогию полярного влияния заместителей в первых двух случаях

$$\lg 1/r_1 = -1,070\sigma_I - 0,319 \quad [18] \quad (3)$$

$$\lg 1/r_1 = 2,090\sigma_I + 0,154E_s + 0,110 \quad [8] \quad (4)$$

Чувствительность координационно-анионных активных центров к нуклеофильности мономера является даже большей, чем у катионных (оксо-ниевых  $\sim \overset{\delta+}{\text{O}} \text{---} \text{C}=\text{O}$ ) центров. Характерной особенностью координационно-анионных центров в отличие от катионных является их большая восприимчивость к изменению стерического влияния заместителей.

Для анионных активных центров ( $\sim O$ ,  $Na^+$ ) характерна высокая чувствительность как к стерическому влиянию заместителей, так и к электрофильности  $\alpha$ -окисного цикла.

Приведенные корреляционные соотношения для катионного и анионного процессов имеют определенную аналогию с соотношениями, выведенными для реакций электрофильного и нуклеофильного присоединений к  $\alpha$ -окисям соединений, содержащих подвижные атомы водорода [19, 20].

### Экспериментальная часть

Из использованных в работе  $\alpha$ -окисей ОС и МОБД\* были синтезированы по известным в литературе методикам. Все мономеры очищали на колонках с разрешающей способностью 30—40 теоретических тарелок. Индивидуальность их проверялась хроматографически. Сушку проводили с помощью  $CaH_2$ ,  $BaO$ , молекулярных сит и патриевого зеркала, в зависимости от природы мономера. Содержание воды во всех случаях не превышало 0,01 вес. %. Катализатор  $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O$  (1 : 1) получали по видоизмененному методу [21]. Отличие состояло в том, что твердый продукт реакции  $Zn(C_2H_5)_2$  с водой отделяли от невступившего в реакцию  $Zn(C_2H_5)_2$  не отмыкой серным эфиром на фильтре Шотта в среде инертного газа, а отгонкой непрореагировавших компонентов в вакууме. Сuspензию катализатора в серном эфире помещали в пакет с выпуклым дном с подвешенными к нему оттарированными муфтами с тонкостенными шариками для дозировки. Наук подключали к высоковакуумной установке, отгоняли эфир и непрореагировавший диэтилцинк. Шарики с порошком катализатора отшливали и после взвешивания хранили в нормальных условиях. Полученный катализатор был испытан на отсутствие катионных центров. Он не вызывал полимеризации винилалкиловых эфиров и тетрагидрофурана ни самих по себе, ни в присутствии эквимолярных количеств  $\alpha$ -окисей (ОП, ОТФМЭ). Полимеризацию вели в стеклянных ампулах в вакууме при 50°. Реакцию обрывали метанолом. Степень превращения составляла 5—12%. Состав сополимеров определяли методом ЯМР-спектроскопии (спектрометр DA-60 IL). Для всех случаев его рассчитывали по соотношению интенсивностей сигналов протонов группы  $-CH_3$  к сигналам протонов группы  $-CH_2-O-$  и  $-CH-O-$  на интегральной кривой. Относительная ошибка определения — 4%.

### Выводы

1. Исследована сополимеризация ряда монозамещенных окиси этилена с окисью пропилена в качестве эталона сравнения в присутствии катализатора диэтилцинк — вода (1 : 1) при малых степенях превращения.

2. На основании экспериментальных кривых состава сополимеров рассчитаны константы относительной реакционной способности  $r_1$  и  $r_2$ . Величины  $lg 1/r_1$ , характеризующие активность мономера  $M_2$  по отношению к активному центру мономера сравнения, коррелированы с полярными  $\sigma_1$  и стерическими  $E_s$  константами заместителей  $M_2$ .

3. На основании хорошей линейной корреляции величин  $lg 1/r_1$ ,  $\sigma_1$  и  $E_s$  в широком интервале полярных констант заместителей сделан вывод о том, что активность мономеров в процессе координационно-анионной полимеризации зависит от полярного и стерического влияния заместителей; заместители, содержащие в своем составе гетероатомы — доноры электронов, не сообщают  $\alpha$ -окиси заметной дополнительной активности.

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

Поступила в редакцию  
30 I 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 349.
2. T. Saegusa, T. Ueshima, S. Tomita, Makromolek. Chem., 107, 131, 1967.
3. S. Tsuchiya, T. Tsugita, Makromolek. Chem., 110, 123, 1967.

\* Авторы благодарят Н. М. Геллер и Н. А. Задорожного за предоставление 3-диэтиламино-1,2-эпоксипропана и окиси трифторметилэтилена.

4. F. Bailey, Jr. H. G. France, J. Polymer Sci., **45**, 243, 1960.
  5. К. С. Казанский, Диссертация, 1965.
  6. N. Kohler, M. Osgan, Ph. Teussie, J. Polymer Sci., **B6**, 559, 1968.
  7. С. И. Ильченко, А. М. Хомутов, Г. И. Аликберова, В. А. Пономаренко, Докл. АН СССР, **192**, 1071, 1970.
  8. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, А. В. Игнатенко, Высокомолек. соед., **A13**, 1546, 1971.
  9. C. C. Price, R. Spector, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 4171, 1966.
  10. А. А. Ильченко, Е. И. Клабуновский, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 70.
  11. T. Tsuruta, S. Itoue, N. Yoshida, Y. Yokota, Makromolek. Chem., **81**, 191, 1965.
  12. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, изд-во «Химия», 1967.
  13. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд-во Ростовского ун-та, 1966.
  14. Р. В. Тафт, мл., Сб. Пространственные эффекты в органической химии, под ред. Несмеянова, изд-во «Мир», 1960, стр. 599.
  15. E. Lippert, H. Prigge, Liebigs Ann. Chem., **659**, 81, 1962.
  16. Г. Н. Горшкова, З. Б. Баринова, В. Т. Александрина, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 312.
  17. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, Г. Н. Горшкова, В. С. Богданов, Высокомолек. соед., **A11**, 182, 1969.
  18. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 454.
  19. З. А. Мушаров, Кинетика и катализ, **9**, 895, 1968.
  20. I. Hayashi, S. Sakai, Y. Ishii, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **70**, 1808, 1967.
  21. R. Sakata, T. Tsuruta, T. Saegusa, Makromolek. Chem., **40**, 64, 1960.
- 

## THE INFLUENCE OF SUBSTITUTED GROUPS ON THE REACTIVITY OF MONOSUBSTITUTED ETHYLENE OXIDE DURING COORDINATION-ANIONIC COPOLYMERIZATION

*V. A. Ponomarenko, A. M. Khomutov, S. I. Ilchenko, A. V. Ignatenko,  
N. M. Khomutova*

### Summary

The copolymerization of a number of monosubstituted ethylene oxide using propylene oxide as a standard for comparison with in the presence of a diethyl zinc — water catalyst (1 : 1), at activity low degrees of conversion was studied. Relative reaction capacity constants were calculated on the basis of experimental data.  $\lg 1/r_1$  values which characterize the activity of monomer  $M_2$  in relation to the active center of the standard monomer  $M_1$ , correlate with the polar and steric constants of substituted groups in  $M_2$ . On the basis of good linear dependence between these values the conclusion was made that the activity of monomers is dependent on the polar and steric influence of substituted groups.

---