

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1973

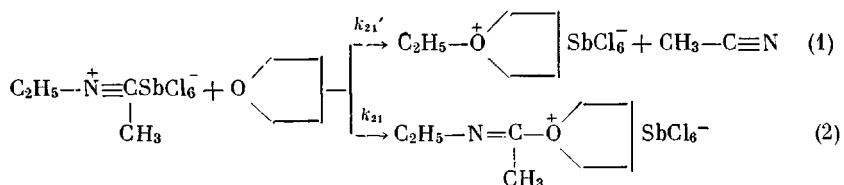
УДК 541.64:547.424

### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С НИТРИЛАМИ

*A. A. Дургарян, Р. А. Аракелян*

В работе [1] было высказано предположение, что при сополимеризации тетрагидрофурана (ТГФ) с ацето-(АЦН) и бензонитрилами (БН) под действием  $SbCl_5$  и  $SnCl_4$ , при  $15-20^\circ$  в массе аналогично нитрилэпоксидной сополимеризации [2-4] происходит замещение нитрильных концевых групп растущей цепи молекулами ТГФ [1]. С целью проверки этого предположения мы исследовали реакцию N-этилацетонитрилигексахлорантимоната с ТГФ, считая, что нитрилы образуют при катионной сополимеризации нитрилиевые активные центры и что N-этилацетонитрилигексахлорантимонат будет вести себя подобно нитрилиевому активному центру.

При протекании реакции замещения (вытеснения) образуется АЦН, одновременно ТГФ может присоединяться к соли



Часть образовавшегося АЦН может сополимеризоваться с ТГФ, что можно учесть, зная константы сополимеризации при данных условиях.

#### Экспериментальная часть

Очистка мономеров и методика проведения опытов описаны в [1]. Бензол и 1,2-дихлорэтан очищены обычной методикой [5] и высушены перегонкой над  $P_2O_5$ . N-Этилацетонитрилигексахлорантимонат получен по методике [6].

Реакция N-этилацетонитрилигексахлорантимоната с ТГФ. а. В хорошо высушеннюю трехгорлую колбу, снабженную термометром, капельной воронкой и хлоркальциевой трубкой, поместили 3,73 г кристаллического N-этилацетонитрилигексахлорантимоната, колбу охладили до  $4^\circ$  и прибавили 10 мл ТГФ, затем нагрели до  $15^\circ$  и выдержали смесь при этой температуре 45 мин. К вязкой массе при охлаждении добавили 3 г KOH растворенного в смеси воды (1 мл) и метанола (3 мл), через 15-30 мин. под вакуумом 4 мм удалили летучие соединения, охлаждая приемник жидким азотом.

В дистилляте определяли количество азота по методу Дюма; качественно определяли нитрил, превращая его в оксамид и проводя реакцию с тиобарбитуровой кислотой [7], а также по ИК-спектрам.

Остаток после перегонки растворяли в бензоле, отфильтровывали, удаляли летучие соединения под вакуумом при нагревании на кипящей водяной бане и в остатке определяли азот.

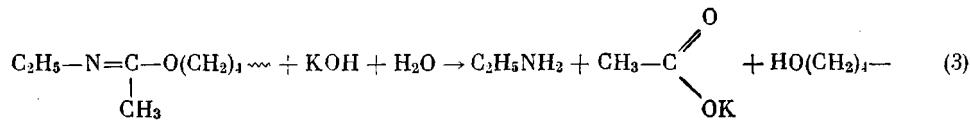
б. Реакцию проводили описанным выше методом. После протекания реакции в течение 80 мин. колбу присоединяли к охлажденной жидким азотом ловушке и под вакуумом (4 мм) удаляли летучие соединения (при нагревании на водяной бане до температуры  $40^\circ$ ). В дистилляте определяли количество азота (метод Дюма) и

качественно доказывали присутствие нитрила. Остаток растворяли в бензоле, прибавляли на моль нитрилиевой соли 6 молей водно-метанольного раствора KOH, при 40° под вакуумом удаляли летучие соединения, после чего в дистилляте определяли количество азота. Остаток после перегонки обрабатывали по способу а.

Гидролиз полимерного остатка. Остаток последнего опыта, полученный после удаления всех летучих и неорганических соединений, поместили в круглодонную колбу, растворили в 100 мл диоксана и прибавили 1 н. метанольный раствор KOH (5 молей KOH на 1 г-атом азота). Колбу присоединили к обратному холодильнику, соединенному с ловушкой, содержащей дистиллированную воду. Содержимое колбы кипятили в течение 70 час., добавили 100 мл воды и продолжали кипятить еще 40 час., далее часть диоксана перегоняли в ловушку и количество основания определили погенциометрическим титрованием 0,2 н. соляной кислотой.

### Результаты и их обсуждение

Так как при гидролизе N-алкилнитрилиевых солей образуются N-замещенные амиды [6], то нитрил может образоваться только по уравнению (1), следовательно, уменьшение количества азота в нелетучей части (N-этилацетамид в условиях опыта не перегоняется) является одним из доказательств протекания реакции (1). Другим доказательством может быть присутствие АЦН в летучей части реакционной смеси аналогично тому, как это имело место при реакции этой соли с эпихлоргидрином [3]. Третье доказательство — уменьшение количества этиламина, образовавшегося после омыления продуктов реакции



Поэтому в дистиллятах, полученных до и после приостановления реакции АЦН, определяли количественно по содержанию азота и качественно, переводя его в оксамид и идентифицируя последний по реакции с тиобарбитуровой кислотой [7], а также спектроскопически (поглощение при 2250–2297  $\text{cm}^{-1}$ ). В полимерном остатке определяли азот, а после его омыления — этиламин.

Из данных табл. 1 следует, что действительно протекает реакция замещения концевых нитрильных единиц активного центра молекулами ТГФ. Используя константы сополимеризации, мы рассчитали приблизительное количество нитрила, входящего в полимерный остаток при сополимеризации ТГФ с образовавшимся АЦН. Вычитая это количество от общего количества нитрила в полимерном остатке, рассчитанного по содержанию азота, получили незамещенное количество нитрила. Отношение

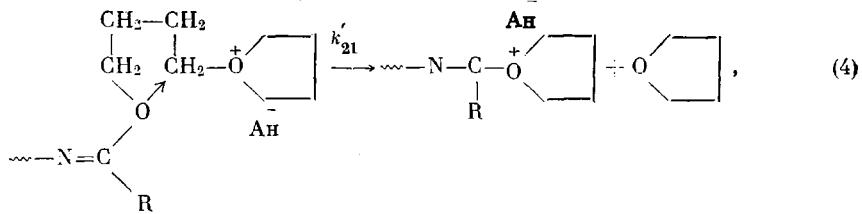
Таблица 1  
Взаимодействие N-этилацетонитрилийгексахлорантимоната с ТГФ

Количество N-этилацетонитрилийгексахлорантимоната $\cdot 10^3$ , моли	Температура реакции, °С	Количество ТГФ, г	Дистиллат до разложения соли			Дистиллат после разложения соли			Полимерный остаток			Константа $C_1$ , рассчитанная по содержанию N в дистилляте и в полимерном остатке
			Количество, г	N, %	АЦН $\cdot 10^3$ , моли	Количество, г по азоту	АЦН $\cdot 10^3$ , моли по азоту	Количество, г	N, %	АЦН $\cdot 10^3$ , моли		
9,2	15	8,9	—	—	—	9,2	6,2	2,68	1,50	2,9	2,8	
8,8	15	8,8	4,54	0,98	3,2	16,4	3,0	3,73	1,00	2,7	3,4	
9,5	50	12,0	7,71	1,02	5,5	7,5	0,7	4,63	1,48	4,9 *	1,2	

\* Количество перегнанного амина после омыления полимерного остатка  $3,54 \cdot 10^{-3}$ , моли.

замещенного количества к незамещенному дает значение константы  $C$  ( $C = k_{21}' / k_{21}$ ) (табл. 1). Для последней строки этой таблицы по количеству этиламина, полученного при омылении полимерного остатка, рассчитано  $C = 1,7$ . Это значение близко к  $C = 1,2$ , определенному по первому способу. В расчетах принимали, что N-этилацетонитрилиевая соль во время реакции прореагировала полностью, в противном случае значение константы  $C$  должно быть больше вычисленного. Данные табл. 1 показывают, что с повышением температуры от 15 до 50° скорость реакции присоединения (2) увеличивается по сравнению со скоростью замещения (1).

Второй особенностью сополимеризации ТГФ с нитрилами является обратимость реакции роста цепи ТГФ; она является реакцией внутримолекулярного замещения и протекает согласно уравнению



где  $\text{A}^-$  — анион.

Из уравнения (4) очевидно, что следует ожидать очень сильного влияния предыдущих [8], а также третьих единиц концевой группы растущей цепи на обратную реакцию. В тех случаях, когда нет возможности внутримолекулярного замещения, эта реакция при обычных условиях сополимеризации протекать не будет.

На основании изложенного выше нами рассмотрена следующая схема реакций роста цепи:

$$a) \sum_{i=2}^{\infty} (\text{m}_1)_i + \text{M}_1 \xrightleftharpoons[k_{112}]{k_{111}} \sum_{i=3}^{\infty} (\text{m}_1)_i, \quad b) (\text{m}_1)_1 + \text{M}_1 \xrightleftharpoons[k_{212}]{k_{211}} (\text{m}_1)_2$$

$$v) (\text{m}_1)_1 + \text{M}_2 \xrightleftharpoons[k_{112}]{k_{111}} (\text{m}_1)_1 (\text{m}_2)_1, \quad r) \sum_{i=2}^{\infty} (\text{m}_1)_i + \text{M}_2 \xrightleftharpoons[k_{112}]{k_{112}} \sum_{i=2}^{\infty} (\text{m}_1)_i (\text{m}_2)_1$$

$$d) \sum_{i=1}^{\infty} (\text{m}_1)_i (\text{m}_2)_1 + \text{M}_1 \xrightleftharpoons[k_{211}]{k_{212}} (\text{m}_1)_1, \quad e) \sum_{i=1}^{\infty} (\text{m}_1)_i (\text{m}_2)_1 + \text{M}_1 \xrightleftharpoons[k_{211}]{k_{212}} \sum_{i=2}^{\infty} (\text{m}_1)_i + \text{M}_2$$

$$ж) \sum_{n=1}^{\infty} (\text{m}_2)_n + \text{M}_2 \xrightleftharpoons[k_{222}]{k_{221}} \sum_{n=1}^{\infty} (\text{m}_2)_n$$

$$з) \sum_{n=2}^{\infty} (\text{m}_2)_n + \text{M}_1 \xrightleftharpoons[k_{212}]{k_{211}} \sum_{n=1}^{\infty} (\text{m}_2)_n (\text{m}_1)_i + \text{M}_2$$

$$и) \sum_{n=2}^{\infty} (\text{m}_2)_n + \text{M}_1 \xrightleftharpoons[k_{211}]{k_{212}} (\text{m}_1)_1$$

Допустив квазистационарность взаимного превращения активных центров, а также то, что расход мономеров на другие реакции (кроме приведенных выше) очень мал и им можно пренебречь, мы вывели уравнение

состава сополимера

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{s(1+C_1)}{r_2 + (1+C_1)s} \left\{ 1 + \frac{s}{1+\alpha} \times \right. \\ \times \frac{r_1[r_2 + (1+C)s] + C}{(1-\alpha) \left\{ \left[ r_2 + (1+C)s + \frac{\rho_{112}}{[M_2]} \right] \left( r_1s + 1 + \frac{\rho_{211}}{[M_2]} - \frac{\rho_{111}\alpha}{[M_2]} \right) - \right.} \\ \left. \left. - \frac{\rho_{112}}{[M_2]} \right\} + r_1s[r_2(1+C)s] + Cs \right\} \\ \alpha = \frac{1}{2} \left\{ A - \left[ A^2 - \frac{4}{\rho_{111}} \left( \frac{C[M_1]}{r_2 + (1+C)s + \rho_{112}/[M_2]} + r_1[M_1] \right) \right]^{1/2} \right\},$$

где  $A = 1 + \{r_1[M_1] + [M_2] - \rho_{112}/(r_2 + s(1+C) + \rho_{112}/[M_2])\} / \rho_{111}$ ;  $r_1 = k_{11} / k_{12}$ ,  $r_2 = k_{22} / k_{21}$ ,  $C = k_{21}' / k_{21}$ ,  $C_1 = k_{21}'' / k_{21}$ ,  $\rho_{112} = k_{112}' / k_{21}$ ;  $\rho_{211} = k_{211}' / k_{12}$ ,  $\rho_{111} = k_{111}' / k_{12}$ ,  $s = [M_1] / [M_2]$ .

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации ТГФ с БН при  $20^\circ$  в присутствии  $SbCl_5$  в массе описывается приведенными выше уравнениями при следующих значениях констант:  $c = 2,5$ ;  $r_1 = 0,55$ ;  $\rho_{111} = 1,5$ ;  $\rho_{112} = 10$ ;  $r_2 = c_1 = 0$ . Изменение  $\rho_{211}$  от 0 до  $\rho_{111}$  очень мало влияет на состав сополимера, следовательно, невозможно

Таблица 2

**Зависимость состава сополимера БН и ТГФ от концентраций мономеров**

(Сополимеризация в бензole и 1,2-дихлорэтане под действием  $SbCl_5$  при  $19,5 \pm 0,5^\circ$ ; степень превращения не выше 10%)

Содержание БН в смеси мономеров, мол. %	Концентрация БН, моль/л	Содержание БН в сополимере, мол. %	
		найдено	вычислено при $\rho_{211}=0$
30	1,7	10	11
30	1,6	12	11
30	1,04	16; 16 *	16
45	2,59	14	14
45	2,3	15	14
11	1,53	17; 17 *	17
60	3,1	17; 20; 21 *	18
60	2,0	18; 22	20

\* Обозначены данные, полученные в дихлорэтане.

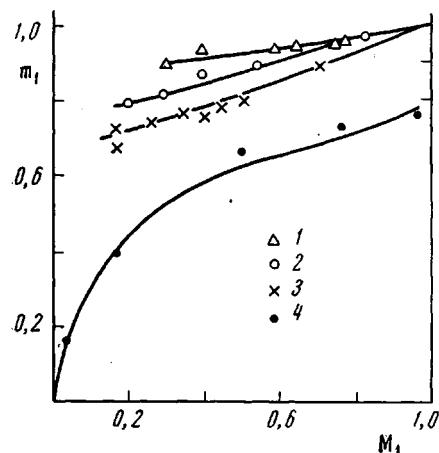
было определить его значение [1]. Исследование зависимости состава сополимера от концентрации мономеров в бензole и 1,2-дихлорэтане показывают, что  $\rho_{211} \approx 0$ . Так экспериментально найденные значения состава сополимера для различных концентраций совпадают с расчетными при  $\rho_{211} = 0$  (табл. 2).

Таким образом, если третьей единицей растущей цепи является нитрил, скорость обратной реакции очень мала ( $\rho_{211} = 0$ ). Сополимеризация ТГФ бис-хлорметилоксациклогексана (БХМО) при  $120^\circ$  под действием триизобутилалюминия изучена в работе [9]. Как показали наши расчеты, в этом случае тоже  $\rho_{211} = 0$ .

Приведенные выше уравнения при значениях констант  $C = C_1 = 0$ ,  $r_1 = 3$ ,  $r_2 = 0,2$ ,  $\rho_{111} = 60$ ,  $\rho_{211} = 0$  удовлетворительно совпадают с литературными данными (рисунок). Состав сополимера мало зависит от значе-

ний  $\rho_{112}$ , поэтому его значение невозможно было определить. Ввиду трудоемкости расчета определены приблизительные значения приведенных констант.

Исследована зависимость состава сополимера от температуры реакции при сополимеризации ТГФ с АЦН и БН под действием 1 мол.%  $SbCl_5$  (рисунок). Методом [1] определены константы сополимеризации АЦН с ТГФ [ $M_1$ ]: при  $50^\circ - r_1 = 2,9; C = 1,3; \rho_{111} = 15$ ; при  $32^\circ - r_1 = 1,1, C = 2,8; \rho_{111} = 4,2$ ; при  $15^\circ - r_1 = 0,54, C = 6,5, \rho_{111} = 1,2$ , а также константы сополимеризации ТГФ с БН: при  $50^\circ - r_1 = 1,1, C = 1,0, \rho_{111} = 8,2; \rho_{112} = 20$  и при  $20^\circ - r_1 = 0,55, C = 2,5; \rho_{111} = 1,5, \rho_{112} = 10$ .



Зависимость состава сополимера от соотношения исходной смеси при сополимеризации ТГФ ( $M_1$ ) с АЦН (1-3) и БХМО (4) в массе под действием  $Sb_2Cl_5$  при  $15^\circ$  (1);  $32^\circ$  (2);  $50^\circ$  (3) и  $120^\circ$  (4)

Из полученных данных следует, что энергия активации реакции замещения (схема е) меньше энергии активации реакции присоединения ТГФ к нитрильному активному центру, поэтому понижение температуры

Как видно, изменение  $\rho_{211}$  от 0 до  $\rho_{111}$  очень мало влияет на состав сополимера, поэтому из данных по зависимости состава сополимера от температуры невозможно определить их значение.

Используя найденные константы, определили разности энергии активации соответствующих реакций и отношение предэкспонентов по уравнению

$$r_1 = k_{11} / k_{12} = \\ = A_{11} / A_{12} \exp [-(E_{11} - E_{12}) / RT]$$

Для АЦН определены энергии активации (ккал/моль):  $E_{11} - E_{12} = 7,2; E_{111}' - E_{12} = 12,3; E_{21}' - E_{21} = -7,8$  и предэкспоненты  $A_{11} / A_{12} = 2,33; A_{111}' / A_{12} = 15,3; A_{21}' / A_{21} = 1,28$ . В случае БН приблизительно рассчитаны следующие энергии активации (ккал/моль):  $E_{21}' - E_{21} = -5,4; E_{11} - E_{12} = 3,6; E_{111}' - E_{12} = 8,6$ .

Таблица 3

Значение  $[\eta]$  сополимеров ТГФ с АЦН и БН

Сополимер	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Конверсия, %	Количество нитрила в сополимере, мол.%	$[\eta], \text{dl/g}$
ТГД + БН	20	33,8	11	0,28
	20	6,8	19	0,07
	50	5,2	12	0,21
ТГФ + АЦН	20	14	10	0,27
	20	10	15	0,16
	50	11	10	0,25

сильно уменьшает количество нитрила в сополимере. Количество нитрила в сополимере уменьшается с понижением температуры также вследствие уменьшения скорости обратной реакции роста цепи с ТГФ. Определены в 1,2-дихлорэтане при  $25^\circ$  характеристические вязкости некоторых сополимеров ТГФ (табл. 3).

## Выводы

1. Из данных по сополимеризации тетрагидрофурана (ТГФ) с бензонитрилом под действием хлорной сурьмы в бензоле и 1,2-дихлорэтане следует, что, вероятно, реакция присоединения ТГФ к бензонитрильному активному центру с предыдущей нитрильной группой необратима.

2. Доказано, что при сополимеризации ТГФ с нитрилами протекает замещение нитрильной концевой единицы растущего активного центра молекулами ТГФ; предложен механизм и выведено уравнение состава сополимера, описывающее данные по сополимеризации ТГФ с нитрилами.

Ереванский государственный университет

Поступила в редакцию  
9 XI 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Дургариан, Р. А. Аракелян, Арм. химич. ж., **25**, 327, 1972.
2. А. А. Дургариан, Р. М. Бегинян, Высокомолек. соед., **8**, 1326, 1966.
3. А. А. Дургариан, Р. А. Аракелян, Высокомолек. соед., **A9**, 111, 1967.
4. А. А. Дургариан, Высокомолек. соед., **A9**, 2335, 1967.
5. А. А. Дургариан, А. С. Григорян, З. А. Киракосян, Г. С. Саркисян, Арм. химич. ж., **23**, 219, 1970.
6. H. Meerwein, P. Laasch, M. Mersch, J. Spille, Chem. Ber., **89**, 209, 1956.
7. Ф. Файгль, Капельный анализ органических соединений, Госхимиздат, 1962, стр. 235.
8. А. И. Кузачев, Т. Н. Комратов, Т. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., **A11**, 443, 1969.
9. J. Penczek, St. Penczek, J. Polymer Sci., **B5**, 367, 1967.

---

## MECHANISM OF THE COPOLYMERIZATION REACTION OF TETRAHYDROFURAN WITH NITRILES

*A. A. Durgaryan, R. A. Arakelyan*

### Summary

In the case of copolymerization of tetrahydrofuran (THF) with nitriles a substitution reaction of the nitrile end unit of a growing active site by THE molecules has been found to occur. Investigation of the copolymerization of THF with aceto- and benzonitriles has shown that the addition reactions of THF to the nitrile active site and to the THF active site with the preceding nitrile group are irreversible. An equation of the copolymer composition has been deduced, which describes the results of copolymerization of THF with nitriles and 3,3-bis-(chloromethyl)oxacyclobutane.