

УДК 541.64:547.431

КООРДИНАЦИОННОЕ ВЛИЯНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ  
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА АНИОННУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ  
ЭПОКСИДОВ*А. А. Ильченко, В. А. Пономаренко, Ф. П. Сидельжовская,  
А. В. Игнатенко, Ф. Н. Айгинин, А. Х. Маргарян*

Изучена анионная сополимеризация 2,3-эпоксипропил- $\alpha$ -пирролидона и 2,3-эпоксипропил-5-метил- $\alpha$ -пирролидона с окисью этилена и окисью пропилена с целью изучения влияния заместителя, содержащего гетероатом, на процесс полимеризации. Показано, что наряду с кислородным атомом эпоксидного цикла в образовании промежуточного донорно-акцепторного комплекса участвуют и гетероатомы заместителя, что повышает относительную реакционную активность мономеров в реакциях совместной полимеризации.

При изучении совместной полимеризации окиси пропилена (ОП) с рядом эпоксидных соединений, имеющих в заместителе гетероатомы — кислород, азот или серу — была обнаружена их необычайно высокая активность [1–6]. Для объяснения наблюдаемой аномалии предложен механизм, учитывающий влияние не только стерического и полярного эффектов заместителя, но и его способность сольватировать активный центр [1–6], т. е. его координационный эффект [1]. Количественная оценка координационного эффекта была сделана на примере глицидиловых эфиров в условиях анионного [4], катионного [3] и координационного анионного [2] процессов. В случае азотсодержащего эпоксида — эпоксипропилпирролидона — высокая активность наблюдалась при сополимеризации с ОП в присутствии КОН [6]. Более подробно сополимеризация эпоксида, содержащих лактамные заместители, с циклическими эфирами не изучалась.

В развитие исследований по изучению реакционной способности гетероциклов, имеющих гетероатомы в заместителях, и, прежде всего, координационного эффекта в настоящей работе изучалась сополимеризация 2,3-эпоксипропил- $\alpha$ -пирролидона (ЭПП) и 2,3-эпоксипропил-5-метил- $\alpha$ -пирролидона (ЭМП) с окисью этилена (ОЭ) и ОП.

## Экспериментальная часть

ЭПП и ЭМП чистили многократной ректификацией. Сушили перегонкой в вакууме над гидридом кальция. Чистоту проверяли хроматографически.

ОП перегоняли на колонке 10–12 т.т., хранили над молекулярными ситами. Перед дозировкой конденсировали ОП в ампулу с натриевым зеркалом, где проходила окончательная очистка и осушка форполимеризацией. ОЭ чистили и сушили, как ОП.

В качестве катализатора использовали фенолят натрия, который дозировали в тонкостенные ампулки в вакууме.

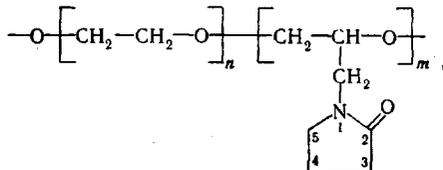
Гомополимеризацию и сополимеризацию при низких и высоких степенях превращения проводили в ампулах, в блоке при 50°, в вакууме  $10^{-3}$  тор. Сополимеры осаждали гептаном из раствора в диоксане. Выход определяли по весу. Состав сополимеров определяли методом ПМР-спектроскопии по соотношениям сигналов соответствующих групп протонов на интегральной кривой. Спектры ПМР регистри-

ровали на приборах ДА-60 I и NR-4H100. Образцы представляли собой растворы 30 мол. % полимеров в  $\text{CHCl}_3$ . В качестве стандартов использовали гексаметилди-силоксан. Точность измерения хим. сдвигов  $\pm 0,01$  м.д.

Молекулярные веса определяли эбуллиоскопически и методом седиментации в ультрацентрифуге по Арчибальду\*.

**ПМР-спектры гомо- и сополимеров и определение состава сополимеров.** В спектре ПМР полимера ЭПП наблюдаются две группы линий, соответствующие различному окружению протонов. Метиленовые протоны основной и боковой цепи полимера, имеющие в  $\alpha$ -положении атомы кислорода и азота, резонируют в области 3,2–3,8 м.д., образуя неразрешенный мультиплет. Спектр протонов пирролидинового цикла в полимере при  $C_3$  и  $C_4$  почти не отличается от спектра этих протонов в исходном мономере и занимает область 1,6–2,5 м.д., образуя сложный мультиплет (типичная ААВВ часть системы ААВВХУ). Спектральным доказательством в дополнение к колебательным спектрам раскрытия  $\alpha$ -окисного цикла и сохранения лактамного является исчезновение спектра протонов эпиксидного кольца (сигналы при 2,42 и 2,58 м.д.). Известно [7], что кольцевые протоны малых гетероциклов экранированы сильнее соответствующих протонов в ациклических эфирах, поэтому при раскрытии цикла наблюдается смещение сигналов этих протонов в слабое поле. Сохранение вида спектра метиленовых протонов пирролидинового цикла при  $C_3$  и  $C_4$  и соотношение интенсивности линий слабополюсных протонов к сильнополюсным, теоретически и экспериментально равное 1,75 (точность интегрирования 2%), подтверждает сохранение лактамного цикла. В спектре гомополимера ОЭ наблюдается одиночный уширенный сигнал с хим. сдвигом 3,56 м.д.

Таким образом, измеряя отношение интенсивности групп линий при 3,5 и 2,2 м.д., в сополимере ОЭ с ЭПП,



которое теоретически равно  $(4n+7m)/4m$ , можно определить состав сополимера. Для увеличения точности был построен калибровочный график. Аналогичным образом определяли состав сополимера для ЭПМП и ОП. Интересно отметить, что в спектре мономера ЭПМП наблюдается два дублета примерно равной интенсивности с константой спин-спинового взаимодействия 6,4  $гц$  и хим. сдвигами 1,13 и 1,19 м.д., которые соответствуют *цис-транс*-изомерам метильных групп с эпиксидным циклом относительно пирролидинового кольца. Отнесение линий в этих дублетах было проведено сравнением спектров, снятых при 60 и 100  $Мгц$ . Спектр других протонов пирролидинового цикла также представляет собой наложение спектров двух изомеров. В спектре же сополимера ЭПМП с ОЭ при анионной полимеризации по эпиксидному циклу метильной группе ЭПМП соответствует всего один уширенный дублет при 1,12 м.д.

При сополимеризации ЭПП с ОП состав сополимера дополнительно контролировали по интенсивности дублета.

### Обсуждение результатов

Ранее [8, 9] были получены низкомолекулярные полимеры ЭПП анионной полимеризацией его в присутствии порошкообразного КОН при 40–75° в среде инертного газа. Максимальный молекулярный вес полимера составлял 1800. Полимеры интересны своей способностью растворяться в воде. Получить полимеры с более высоким молекулярным весом авторам не удалось. Полимеризацией ЭПП в присутствии фенолята натрия (1:100) в растворе бензола при 50° в вакууме нами были получены твердые, слегка окрашенные полимеры с молекулярным весом 12 500. В блоке, при прочих равных условиях, были получены полимеры с молекулярным весом 9500. Выход полимера количественный.

Как видно из табл. 1, уменьшение концентрации катализатора приводит к уменьшению молекулярного веса и выходу полимера. В последующих опытах полимеризацию проводили при концентрации катализатора 0,1 моль/л.

\* Авторы благодарят В. М. Меньшова и Т. В. Шевченко за помощь при определении молекулярных весов гомо- и сополимеров.

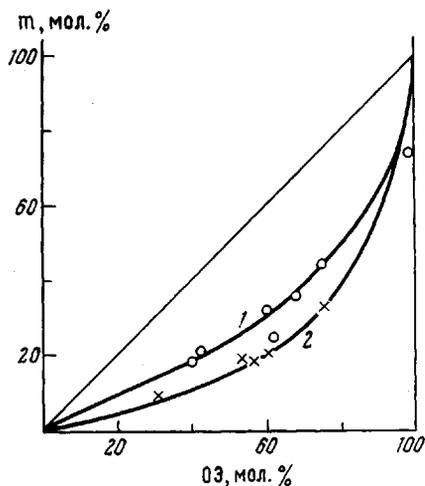


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость состава сополимеров ЭПП : ОЭ (1) и ЭПМП : ОЭ (2) от состава исходной смеси;  $m$  — количество звеньев ОЭ

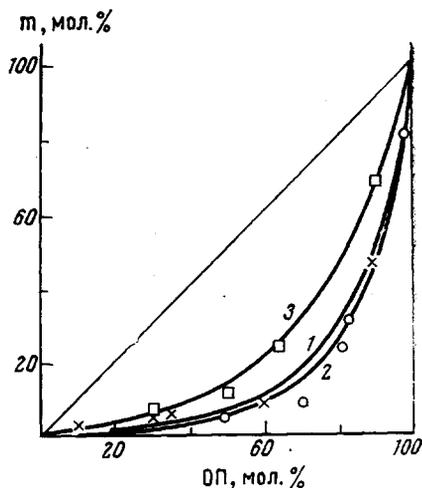


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость состава сополимеров ЭПП : ОП (1) и ЭПМП : ОП (2), полученных в блоке, и ЭПП : ОП, полученных в растворе N-метилпирролидона (3), от состава исходной смеси;  $m$  — количество звеньев ОП

Из данных табл. 2 следует, что состав сополимеров ЭПП и ОЭ, по данным ЯМР-спектроскопии, можно определять с достаточной точностью. Установлено, что мономеры хорошо сополимеризуются на феноляте натрия. Относительную активность их определяли при изучении процесса сополимеризации при низких степенях превращения. Молекулярные веса сополимеров, полученных при низких степенях превращения (5–13%), составляли 900–1200.

На основании экспериментальных кривых «состав сополимеров — исходный мономерный состав» (рис. 1) были рассчитаны константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  по методу Файнемана — Росса.

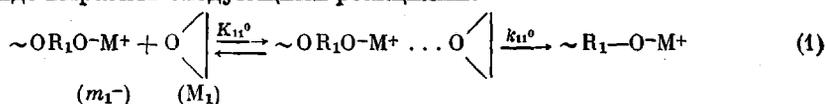
#### Гомополимеризация ЭПП

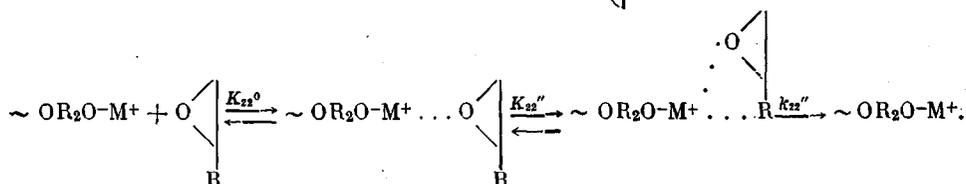
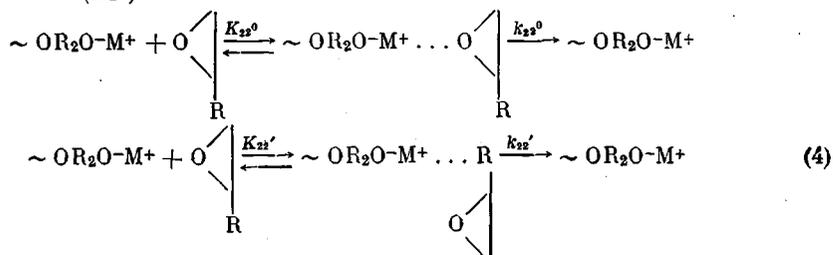
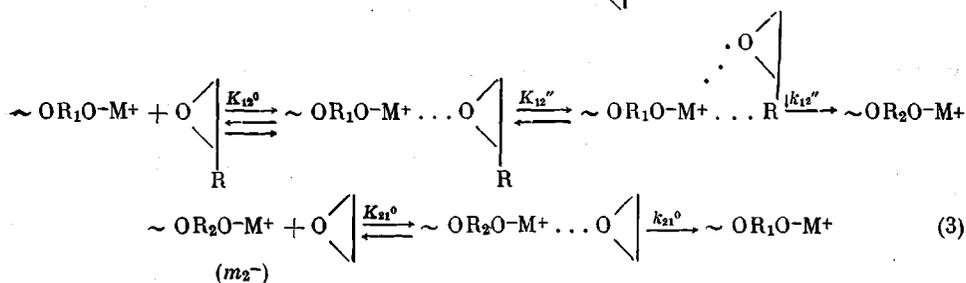
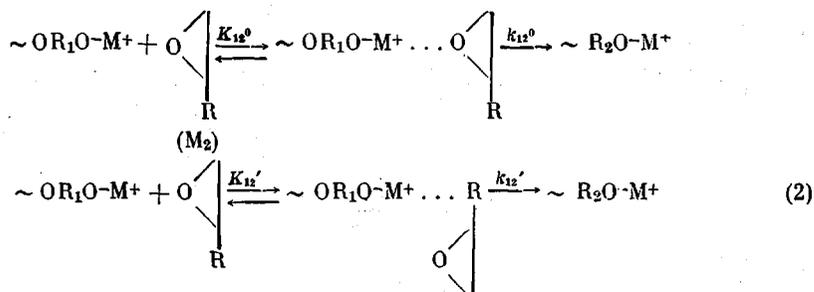
Таблица 1

Мольное отношение катализатор : мономер	Выход, %	$[\eta]$ , дл/г (в метаноле, 25°)	$M$	Условия полимеризации
1:100	98	0,038	12 550 *	В бензоле 1:1
1:100	94	0,042	12 500	»
1:250	53	0,0277	4700	В блоке
1:500	19	0,042	—	»
1:750	20	0,027	3460	»
1:1000	17	0,0175	2900	»

\*  $M$  определен эбуллиоскопическим, остальные — седиментационным методом.

Как показано в работах [10–14], анионная полимеризация ОЭ в близких к выбранным нами условиях протекает на ионных парах. При этом условия процесс сополимеризации ЭПП с циклическими окисями можно в общем виде выразить следующими реакциями:





где  $k_{11}^0, k_{12}^0, k_{12}', k_{12}'', k_{21}^0, k_{22}^0, k_{22}', k_{22}''$  — константы нуклеофильного раскрытия  $\alpha$ -окисного цикла;  $K_{11}^0, K_{12}^0, K_{12}', K_{21}^0, K_{22}^0, K_{22}', K_{22}''$  — константы, характеризующие ассоциации ионных пар с мономером по гетероатомам кольца и заместителя, включая образование бидентатного комплекса.

Таблица 2

Сополимеризация ЭПП с ОЭ при высоких степенях превращения

Состав исходной смеси, %		Выход, %	$[\eta]_{\text{из}}$ , дл/г (в метаноле)	Состав сополимера, %		$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$
ЭПП	ОЭ			ЭПП	ОЭ		
100	—	98	0,037	100	—	3300	4700
33	67	97	0,066	33	67	4200	5400
20	80	98	0,04	18	82	5300	5800
10	90	97	0,09	12	88	6400	6700
—	100	99	0,16	—	100	7900	8500

Для случая, когда скорость элементарных актов роста цепи будет определяться скоростью превращения ассоциированной с мономером ионной пары, предложенной схеме будет отвечать следующее уравнение состава сополимера:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1 \alpha [M_1] / [M_2] + 1}{[M_1] / [M_2] + r_2 \beta}, \quad (I)$$

где

$$r_1 = \frac{K_{11}^0 k_{11}^0}{K_{12}^0 k_{12}^0}; \quad r_2 = \frac{K_{22}^0 k_{22}^0}{K_{21}^0 k_{21}^0}; \quad \alpha = \frac{1}{\left(1 + \frac{k_{12}' K_{12}'}{k_{12}^0 K_{12}^0} + \frac{k_{12}'' K_{12}''}{k_{12}^0}\right)}$$

$$\beta = 1 + \frac{k_{22}' K_{22}'}{k_{21}^0 K_{21}^0} + \frac{k_{22}'' K_{22}'' K_{22}''}{k_{21}^0 K_{21}^0}$$

Когда заместитель не содержит гетероатомов ( $K_{12}' = K_{12}'' = K_{22}' = K_{22}'' = 0$ )  $\alpha = \beta = 1$ , т. е. уравнение (I) превращается в уравнение Майо-Льюиса. Константы  $1/\alpha$  и  $\beta$  характеризуют степень участия донора электронов заместителя в мономере  $M_2$  в процессе сольватации активных центров  $\sim m_1^-$  и  $\sim m_2^-$ . Реакционная способность мономера  $\lg 1/r_1 \alpha$  определяется полярным  $\sigma_1$  и стерическим  $E_s$  эффектами заместителя, влияющими на величину  $r_1$ , а также его координационным эффектом, определяющим величину коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  [5].

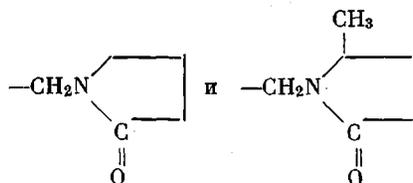
Таблица 3

Реакционная способность замещенных  $\alpha$ -оксидов при сополимеризации с ОП и ОЭ

Мономер	$1/r_1 \alpha$	
	ОП	ОЭ
ЭПП	$7,41 \pm 0,03$	$6,33 \pm 0,02$
ЭПМП	$9,26 \pm 0,04$	$7,30 \pm 0,03$
МГЭ	$3,28 \pm 0,02$	—

Из графика зависимости константы Тафта от хим. сдвига  $\beta$ -протонов  $\alpha$ -окисного цикла [5] были определены величины  $\sigma_1$  для ЭПП (0,048) и ЭПМП (0,051), которые близки к  $\sigma_1$  для метилглицидилового эфира (0,10). Таким образом, если бы отсутствовали стерические эффекты при близких координационных эффектах, величина  $1/r_1 \alpha$  не должна превышать такую

для глицидиловых эфиров. Однако, как это видно из рис. 1 и 2 и табл. 3, реакционная способность ЭПП и ЭПМП гораздо выше, чем у метилглицидилового эфира при сополимеризации с ОП и ОЭ в аналогичных условиях. Стерический эффект заместителей у ЭПП и ЭПМП, а именно групп



несравненно больше, чем у группы  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  метилглицидилового эфира, хотя величина  $E_s$  для них и неизвестна. В таком случае для ЭПП и ЭПМП стерический эффект заместителей должен приводить к большему снижению реакционной способности этих мономеров, чем для метилглицидилового эфира. В действительности это не так. Единственным объяснением повышенной реакционной способности ЭПП и ЭПМП может быть больший координационный эффект заместителей ( $1/\alpha$ ), о величине которого по сравнению с группой  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  можно судить по данным констант ассоциации N-замещенных производных пирролидона [15].

Нами была проведена сополимеризация ЭПП с ОП в среде N-метилпирролидона, который является достаточно сильным комплексообразователем. Сольватация активного центра молекулами N-метилпирролидона, имеющегося в сфере реакции в достаточном количестве, должна затруднять доступ к нему молекул мономера, тем самым уменьшая его активность. На рис. 2 представлены данные по сополимеризации ЭПП с ОП в растворе N-метилпирролидона (1:1 по объему к мономерной смеси), в блоке и ЭПМП с ОП. Относительная реакционная способность ЭПП в среде N-ме-

тилпирролидона значительно упала ( $1/r, \alpha = 2,5 \pm 0,02$  по сравнению с  $7,4 \pm 0,03$  без растворителя): она могла уменьшиться лишь из-за сольватации активных центров молекулами растворителя, чем подтверждается вывод о координационном влиянии азотсодержащего заместителя на реакционную способность эпоксида в процессе роста полимерной цепи. Различия в относительной реакционной способности ЭПП и ЭПМП при их сополимеризации с ОЭ и ОП также легко объясняются неодинаковым координационным эффектом заместителей, который больше для метилпирролидинового цикла.

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

Поступила в редакцию  
11 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пономаренко, XVII конференция по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969.
2. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, А. В. Игнатенко, Н. М. Хомутова, Высокомолек. соед., А13, 1551, 1971.
3. С. И. Ильченко, А. М. Хомутов, Г. И. Аликберова, В. А. Пономаренко, Докл. АН СССР, 192, 1074, 1970.
4. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, А. В. Игнатенко, Высокомолек. соед., А13, 1546, 1971.
5. С. И. Ильченко, Диссертация, 1971.
6. М. А. Мухитдинова, Диссертация, 1969.
7. С. А. Reiley, I. D. Swalen, J. Chem. Phys., 32, 1378, 1960.
8. В. А. Пономаренко, Ф. П. Сидельковская, М. А. Мухитдинова, Авт. свид. 201655, 1967; Бюлл. изобретений, 1967, № 18.
9. Ф. П. Сидельковская, В. А. Пономаренко, Н. А. Мухитдинова, Высокомолек. соед., Б10, 187, 1968.
10. G. Gee, W. C. E. Higginson, G. T. Merrall, J. Chem. Soc., 1959, 1345.
11. G. Gee, W. C. E. Higginson, P. Levsley, K. J. Taylor, J. Chem. Soc., 1959, 1338.
12. С. Г. Энгелис, К. С. Казанский, Успехи физики и химии полимеров, «Химия», 1970.
13. А. А. Соловьянов, Диссертация, 1970.
14. А. А. Соловьянов, К. С. Казанский, Высокомолек. соед., А12, 2114, 1970; А14, 1063, 1072, 1972.
15. Г. Н. Горшкова, Ф. Л. Колодкин, В. В. Помещук, В. А. Пономаренко, Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 550.