С—О-связи) в аминополимерах, а последняя присуща структурам типа бензилового спирта (плоскостные деформационные колебания ОН). Валентные колебания по ординарной связи С—О в области 1100 $см^{-1}$ характеризуют диметиленэфирную группу в полученном геле [8], особенно при использовании в качестве катализатора уксусной кислоты. Эфирная связь практически исчезает при термической обработке геля, превращаясь в метиленовую.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
11 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Н. Ф. Богатова,* Ученые записки ЛГУ, сер. химич. наук, вып. 12, 1953, стр. 121; Пат. ГДР 11587, 1956; 12749, 1956; 29260, 1964; Пат. ФРГ 972246, 1959.
2. *W. V. Farrar,* J. Appl. Chem., *14*, 389, 1964.
3. Энергия разрыва химических связей, Справочник, Изд-во АН СССР, 1962.
4. *К. Наканиси,* ИК-спектры и строение органических соединений, «Мир», 1962.
5. *Л. Беллами,* ИК-спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. ИК-спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ, под ред. *В. М. Чулановского,* «Химия», 1969, стр. 276.
7. *С. М. Райбурд, Л. А. Родивилова, К. Н. Власова,* Пласт. массы, 1960, № 7, 20.
8. *Д. Б. Богуславский, Э. Э. Гольтеузен, В. А. Сапронов, С. А. Уваров, Т. А. Чавчич,* Прикладная спектроскопия (материалы XVI совещания), «Наука», 1969, ч. 2, стр. 76.

УДК 541.64:547.473-314

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ β-ПРОПИОЛАКТОНА

Л. К. Пахомова, И. С. Морозова, Ал. Ал. Берлин, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопян

При катионной полимеризации кислородсодержащих гетероциклов роль гидроксилсодержащих соединений (вода, спирты) как сокатализаторов, агентов передачи или обрыва определяется соотношением между концентрациями этих соединений и мономера в системе [1, 2]. Катионная полимеризация в растворе метилового спирта известна для азотсодержащего гетероцикла — конидина [3]. В случае полимеризации β-пропиолактона (ПЛ) под действием эфирата трехфтористого бора при соизмеримых концентрациях мономера и метанола (3 : 1, 6 : 1) были найдены олигомеры ПЛ. Настоящая работа посвящена изучению этого процесса.

Схему олигомеризации ПЛ, включающую реакции равновесного перекомплексования катализатора с имеющимися в системе молекулами, можно представить следующим образом:

$$BF_3 \cdot Et_2O + CH_3OH \rightleftarrows BF_3CH_3OH + Et_2O \qquad (1)$$

$$BF_3CH_3OH \xrightarrow{+CH_3OH} CH_3OH_2^+[BF_3OCH_3]^- \qquad (2)$$

$$BF_3CH_3OH \xrightarrow{+M} H-\overset{+}{O}=\underset{\displaystyle CH_2-CH_2}{C}-O[BF_3OCH_3]^- \qquad (2a)$$

$$\underset{\text{А}}{CH_3OH_2^+[BF_3OCH_3]^-} + M \xrightarrow{k_1} \underset{\text{Б}}{[BF_3OCH_3]^-} + H_2OCH_2CH_2COOCH_3 \qquad (3)$$

$$[BF_3OCH_3]^- + H_2OC\sim\sim OCH_3 + M \xrightarrow{k_2} [BF_3OCH_3]^- + H_2OC\sim\sim OCH_3 \qquad (4)$$

$$[BF_3OCH_3]^+{}^-H_2OC\sim\sim OCH_3 + CH_3OH \overset{K}{\rightleftarrows} [BF_3OCH_3]^- + H_2OCH_3 + HOC\sim\sim OCH_3, \qquad (5)$$

где М — ПЛ.

Кинетическая кривая олигомеризации ПЛ под действием эфирата трехфтористого бора в присутствии метанола в растворе хлористого метилена имеет S-образный характер (рис. 1, *а*). Олигомеризацию ПЛ проводили при отношении катализатор : метанол, равном 1 : 5 и 1 : 10, т. е. в условиях, когда равновесие (1) практически нацело сдвинуто вправо. При наличии реакций обмена в ЯМР-спектрах на ядрах H^1 положение сигналов эфира линейно зависит от доли свободного и связанного в комплекс эфира [4]. В условиях эксперимента положение сигналов эфира соответствовало 90—100% свободного эфира. Соотношение концентраций метанола и моно-

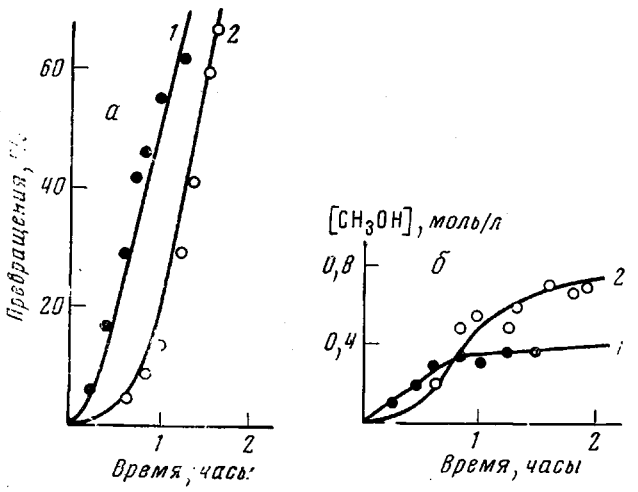


Рис. 1. Кинетические кривые расходования ПЛ (*а*) и CH_3OH (*б*) при $[BF_3 \cdot OEt_2]$=0,1 *моль/л*; [ПЛ]=3 (*1*) и 6 *моль/л* (*2*) и $[CH_3OH]_0$=0,5 (*1*) и 1 *моль/л* (*2*). Растворитель CH_2Cl_2; 25°. Кривые — теоретические; точки — экспериментальные данные

мера определяет величину индукционного периода, после которого процесс идет с постоянной скоростью до больших глубин превращения. Варьируя концентрацию метанола, можно перейти как к обычной полимеризации, так и к метанолизу ПЛ. Полимеризация ПЛ возможна, когда основной является реакция (2а), а в условиях олигомеризации или метанолиза, т. е. при отношении $CH_3OH : M > 1 : 7$, основной является реакция (2). Метанолиз — раскрытие кольца ПЛ в растворе метанола под действием эфирата трехфтористого бора с образованием метилового эфира β-оксипропионовой кислоты — является одной из кислотно-катализируемых реакций [5] ПЛ (реакция (3)). Гидроксильная группа продукта метанолиза так же, как и гидроксильная группа метанола, обладает донорными свойствами, что приводит к существованию равновесия (5). В условиях метанолиза равновесие (5) существенно сдвинуто вправо и поэтому возможна только реакция (3). При уменьшении концентрации метанола становится возможной также реакция (4), т. е. олигомеризация ПЛ. Ускорение олигомеризации во времени (автокатализ) связано с различной реакционной способностью катионов А и Б, $k_1 < k_2$. Действительно, добавление в реакционную систему олигомера (синтезированного отдельно) приводит к существенному ускорению реакции и исчезновению индукционного периода.

Математический анализ этой схемы при сделанных предположениях приводит к следующим результатам:

$$\Delta M = \frac{k_2}{k_1 K}[CH_3OH]_0 \ln\frac{[CH_3OH]_0}{[CH_3OH]} + \left(1 - \frac{k_2}{k_1 K}\right)([CH_3OH]_0 - [CH_3OH])$$

$$\frac{\Delta M}{\Delta [CH_3OH]} = \left(1 - \frac{k_2}{k_1 K}\right) + \frac{k_2}{k_1 K}\left(\frac{[CH_3OH]_0}{\Delta [CH_3OH]} \ln\frac{[CH_3OH]_0}{[CH_3OH]}\right), \quad (I)$$

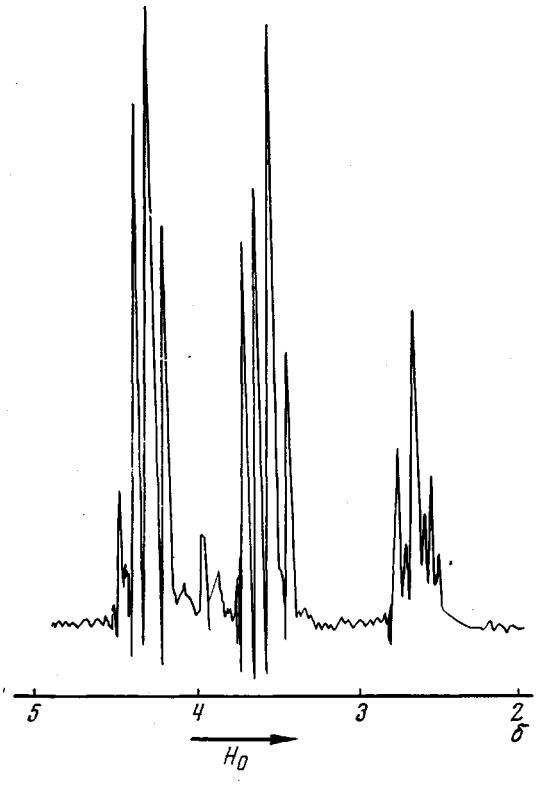


Рис. 2

Рис. 2. Спектр ЯМР (60 *Мгц*) реакционной системы, состоящей из 3 *моль/л* ПЛ; 0,5 *моль/л* CH_3OH и 0,1 *моль/л* $BF_3 \cdot OEt_2$ при 25°; растворитель – CH_2Cl_2

Рис. 3. Зависимость $\Delta M/\Delta[CH_3OH]$ от $\frac{[CH_3OH]}{\Delta[CH_3OH]} \ln \frac{[CH_3OH]_0}{[CH_3OH]} = A$ при $[ПЛ]=3$; $[CH_3OH]_0=0{,}5$; $[BF_3 \cdot OEt_2]=0{,}1$ *моль/л*

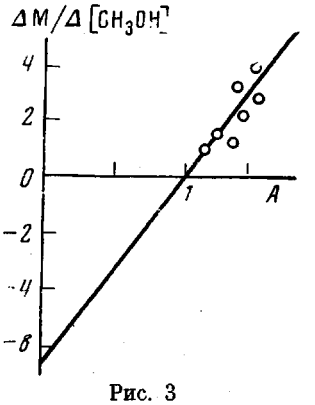


Рис. 3

где $[CH_3OH]_0$, $[CH_3OH]$ – начальная и текущая концентрации метанола соответственно, $\Delta[CH_3OH]=[CH_3OH]_0-[CH_3OH]$, ΔM – количество израсходованного мономера.

Кинетические данные расходования мономера и спирта были получены из спектров ЯМР реакционных систем (рис. 2, таблица). Как видно из таблицы, величины химических сдвигов мономеров и олигомеров значительно отличаются, что позволяет раздельно определить их концентрации.

Величины химических сдвигов δ
(растворитель CH_2Cl_2, 25°)

Соединение	δ, м.д.		
	$-CH_2COO-$	$-CH_2O$	CH_3OOC-
ПЛ	3,5	4,3	—
ППЛ	2,65	4,4	—
$CH_3OOCCH_2CH_2OH$	2,5	3,85	3,65

Расход мономера определяли по изменению интенсивностей сигналов протонов группы $-CH_2COO-$ в мономере и полимере (рис. 1, *а*); расход спирта определяли по изменению интенсивности сигнала протонов группы $-CH_3OOC-$, а также по изменению интенсивности сигналов концевых групп $-CH_2-$ олигомера (рис. 1, *б*)

На рис. 3 представлена зависимость

$$\Delta M/\Delta CH_3OH = f\left(\frac{[CH_3OH]_0}{\Delta CH_3OH} \ln \frac{[CH_3OH]_0}{[CH_3OH]}\right)$$

в соответствии с уравнением (I). Величина k_2/k_1K определяется как из наклона прямой к оси абсцисс, так и из отрезка, отсекаемого на оси ординат; оба способа дают близкие значения k_2/k_1K: 6,6 и 7,5 соответственно.

Из анализа схемы также следует, что изменения концентраций спирта и мономера во времени описываются следующими уравнениями:

$$-\frac{d[CH_3OH]}{d\tau} = M\frac{K[CH_3OH]}{[CH_3OH]_0 + (K-1)[CH_3OH]} \quad (II)$$

$$-\frac{dM}{d\tau} = \frac{k_2}{k_1K}\cdot MK + \left(1 - \frac{k_2}{k_1K}K\right)\frac{MK\cdot[CH_3OH]}{[CH_3OH]_0 + (K-1)[CH_3OH]}, \quad (III)$$

где $\tau = k_1 t c_0$ (c_0 – концентрация всех активных центров).

Величину k_1 определяли из наклона начального участка экспериментальной кривой изменения концентрации метанола во времени (уравнение (II), рис. 1, *б*): $k_1 = 2{,}5\cdot10^{-2}$ *л·моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$. Задавая различные значения K и пользуясь полученными значениями величин k_2/k_1K и k_1, нашли, что при $K=10$ теоретическая кривая олигомеризации, полученная численным интегрированием системы уравнений (II), (III), хорошо согласуется с экспериментальной (рис. 1, *а*). Отсюда, зная k_1 и K, определяли $k_2 = 1{,}75$ *л·моль*$^{-1}$*мин*$^{-1}$.

Таким образом, удалось оценить все элементарные константы процесса согласно предложенной схеме: $k_1 = 2{,}5\cdot10^{-2}$ $k_2 = 1{,}75$ *л·моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$, $K=10$.

Методика эксперимента приведена в работе [6]. Спектры протонного резонанса были получены на спектрометре INM-3H-60 с рабочей частотой 60 *Мгц*.

Институт химической физики
АН СССР

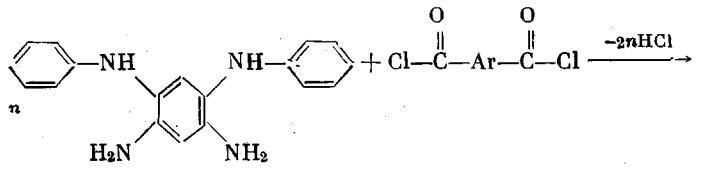
Поступила в редакцию
11 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Катионная полимеризация, под ред. *П. Плеша.* «Мир», 1966.
2. *W. Kern, E. Eberius, V. Jaacks,* Makromolek. Chem., *141*, 63, 1971.
3. *И. С. Морозова, Е. Ф. Разводовский.* Докл. АН СССР, *209*, 153, 1973.
4. *Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн,* Спектры ЯМР высокого разрешения, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 267.
5. *M. Dekker,* In Ring-opening polymerization, b. 2, N.Y., 1969.
6. *Л. К. Пахомова, И. С. Морозова, Ал. Ал. Берлин, М. А. Маркевич, А. Т. Пономаренко, Н. С. Ениколопян,* Докл. АН СССР, *212*, 410, 1973.

УДК 541.64:542.953

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИ-(*о*-ФЕНИЛАМИНО)АМИДОВ

В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, Т. С. Астафьева, А. Л. Русанов, Д. С. Тугуши

Ранее разработан двухстадийный метод синтеза поли-(N-фенил)бензимидазолов, позволяющий получить эти полимеры с высокими молекулярными весами [1]. Принципиальная схема этого метода синтеза может быть представлена следующим образом: