

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 8

УДК 541.64:542.952

## СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛОВ \*

Пономаренко В. А.

### Обзор

Рассмотрены проблемы строения и реакционной способности активных центров катионной, анионной и координационно-анионной полимеризации гетероциклов. Кинетический изотопный эффект по  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{C}$  позволяет получить надежную информацию о строении указанных активных центров. С помощью этого метода, в частности, были впервые получены экспериментальные доказательства того, что активным центром катионной полимеризации диоксолана является циклический оксоний-ион. Полимерная цепь оказывает существенное влияние на строение, стабильность и активность центров ионной полимеризации  $\alpha$ -окисей,  $\alpha$ -тиоокисей, N-карбоксиангидридов  $\alpha$ -аминокислот. Последние звенья полимерной цепи образуют вокруг металла (Zn, Mg, Cd, Al, Fe) или катиона ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) асимметричную координационную сферу, подобную правой и левой  $\alpha$ -спиралям полипептидов, что обуславливает появление энантиоморфных активных центров, стабильность и активность которых зависит от природы металла или катиона и строения связанных с ними последних 6–10 звеньев полимерной цепи, в частности, их микроструктуры, донорной способности гетероатомов и природы боковых групп. Образование таких активных центров позволяет объяснить протекание не только стереоселективной, но и стереоэлективной полимеризации указанных гетероциклов при их координационно-анионной и анионной полимеризации.

Исследование строения, стабильности и реакционной способности активных центров является центральной проблемой ионной полимеризации гетероциклов. Углубление наших знаний о природе активных центров катионной и анионной полимеризации гетероциклов в последние годы было достигнуто благодаря успешному использованию концентрации ионных пар [1].

Для координационно-анионной полимеризации гетероциклов не меньшее значение имела идея энантиоморфности активных центров, позволившая в общих чертах объяснить закономерности стереоселективной и стереоэлективной полимеризации эпоксидов, эписульфидов, азиридинов, N-карбоксиангидридов  $\alpha$ -аминокислот и других гетероциклов [2], хотя гипотеза стереоконтроля концом растущей цепи и самой полимерной цепью также успешно используется для этой же цели в случае ряда гетероциклических мономеров [2]. Схема Бовея и энантиоморфная схема, как отмечено в работе [3], могут одинаково удовлетворительно объяснить механизм стереорегулирования при координационно-анионной полимеризации оксида пропилена.

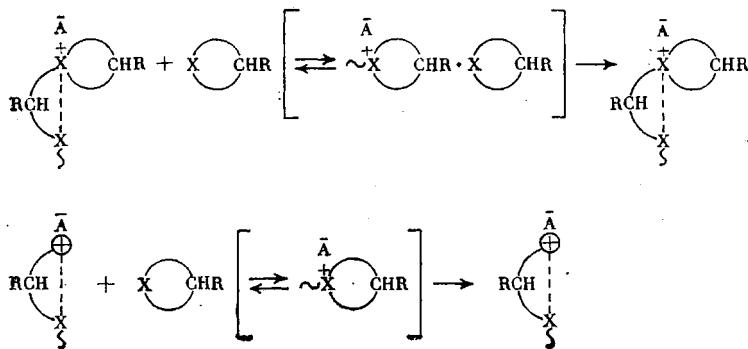
Подобная же альтернатива существует и для активных центров катионной полимеризации некоторых гетероциклов (циклические ацетали), где до последнего времени не было получено веских экспериментальных

\* Доклад, прочитанный на VII Каргинских чтениях 26 января 1977 г.

доказательств ни для оксониевых, ни для карбениевых активных центров.

Общим для активных центров ионной полимеризации гетероциклов является влияние строения мономера и полимерной цепи.

Проследим влияние мономера и полимерной цепи на строение, стабильность и реакционную способность активных центров катионной полимеризации гетероциклов, при которой рост цепи может осуществляться на двух различных по природе активных центрах



Кинетически эти схемы неразличимы. В связи с этим в последнее время для прямого наблюдения за активными центрами была применена ЯМР-спектроскопия, использующая технику накопления сигналов. Ониевый характер активных центров был установлен для ТГФ [4], 3,3-бис(хлорметил)оксетана [5], 3,3-диметилтиетана [6], 1,3,3- trimetilazetidina [7] и конидина [8]. Однако этот метод имеет ряд существенных ограничений, особенно тогда, когда концентрация активных центров в системе очень мала. Обнаружение циклических ониевых ионов также не может служить однозначным доказательством того, что именно они, а не ионы карбения, являются истинными активными центрами.

Гораздо большую информацию о строении активных центров дает исследование стереохимии актов роста. Для многих  $\alpha$ -окисей и тиоокисей доказано, что акты роста цепи при их катионной полимеризации протекают с полной инверсией конфигурации у асимметрического атома углерода, связанного с гетероатомом цикла. Это — весомый, но в принципе также не решающий аргумент в пользу циклических ониевых активных центров. Неясно, например, связано ли уменьшение стереоспецифичности катионной полимеризации замещенных 1,6-антидросахаров [9] и 6,8-диоксабицикло-[3,2,1]-октана [10] при изменении условий проведения процесса с существованием равновесия между оксониевой и карбоксониевой формами активных центров или с какими-то другими причинами.

Однозначный ответ для одностадийных<sup>\*</sup> актов роста цепи дает кинетический изотопный эффект (КИЭФ). Величина этого эффекта определяется тем, что в переходном состоянии в случае карбениевого активного центра связь C—X реагирующего мономера разрывается, а в случае циклического ониевого центра — сохраняется, хотя гибридизация гетероатома и частота колебания связи C—X при этом будут немного меняться. В первом случае должен наблюдаться существенный КИЭФ, если атом углерода разрываемой связи в мономере является меченным ( $^{14}\text{C}$  или  $^{13}\text{C}$ ), во втором — этот эффект должен быть незначительным. Для проверки таких предположений были выбраны ТГФ и 1,3-диоксолан (ДОЛ), для которого предложено пять типов активных центров [11, 12].

Исследование КИЭФ, ДОЛ, меченного  $^{14}\text{C}$  (по ацетальному углероду) и  $^{13}\text{C}$  (статистическое распределение по трем углеродным атомам цикла)

\* Для многостадийных актов роста цепи КИЭФ определяется лимитирующей стадией процесса.

показало (табл. 1), что истинным активным центром является циклический оксониевый ион, так как КИЭФ оказался очень небольшим.

Величина КИЭФ для ТГФ свидетельствует о том, что общепринятое строение активного центра для катионной полимеризации этого мономера является правильным.

Сопоставление величин КИЭФ по  $^{14}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  для ДОЛ приводит к выводу, что его активный центр специфически сольватирован мономером. Таким

Таблица 1

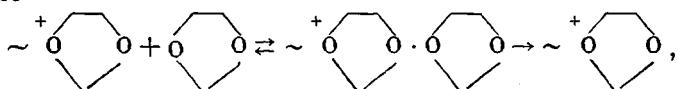
Кинетический изотопный эффект по  $^{14}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ , наблюдаемый при катионной полимеризации ДОЛ и ТГФ [11, 12]

Мономер	Изотоп	Положение изотопа в цикле	$(1 - h^*/h) \cdot 10^2 *$
	$^{14}\text{C}$	1 1-3 **	4,70 0,59
	$^{13}\text{C}$	1-4 **	0,33

\*  $h^*$  и  $h$  — константы скорости роста цепи с меченными и немеченными мономерами.

\*\* Статистическое распределение.

образом, акт роста цепи в данном случае представляет собой двухстадийный процесс

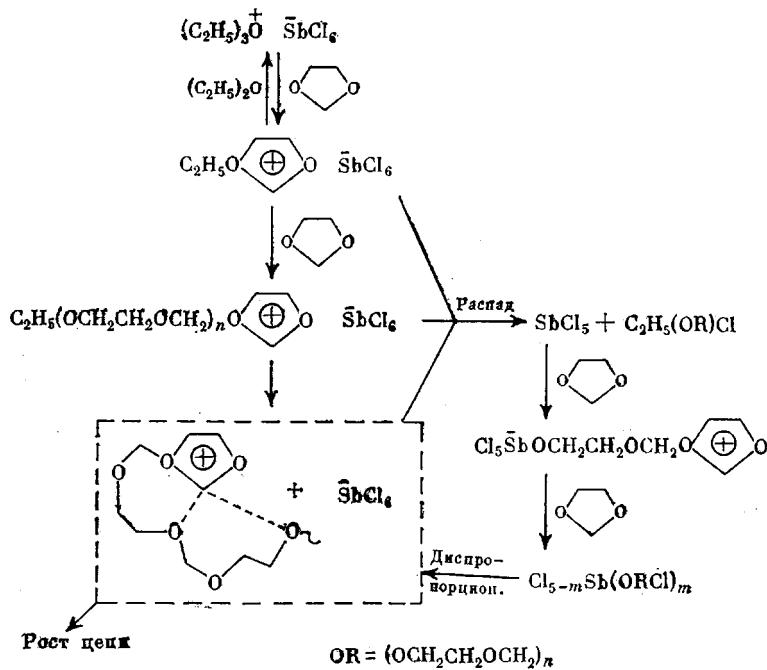


в котором сначала образуется сольватационный комплекс, мономолекулярно превращающийся в продукты реакции на второй, лимитирующей стадии.

Этот вывод подтверждает правильность заключения о двухступенчатом характере актов роста при катионной сополимеризации глицидиловых эфиров с ТГФ, где гетероатомом заместителя существенно увеличивает из-за дополнительной специфической сольватации реакционную способность мономера [13]. Величина этой дополнительной сольватации определяется полярным и стерическим влиянием радикалов, связанных с гетероатомом заместителя и электрофильностью катиона, которая гораздо выше для трехчленного оксониевого иона, чем для пятичлененного.

По данным КИЭФ, электрофильность оксониевых ионов ДОЛ и ТГФ также существенно различается: разрыхление связи в оксониевом ионе ДОЛ достигает 30%. Это позволяет понять, почему оксониевый ион ДОЛ является чрезвычайно реакционноспособной частицей, активно взаимодействующей не только с мономером, но и с противоионом, что в случае  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  и других анионов приводит к быстрой гибели активных центров и резкому уменьшению их концентрации в системе на стадии инициирования [14]. Процесс гибели замедляется, когда остающиеся активные центры становятся свободными ионами, что в значительной степени связано с сольватацией их полимерной цепью.

Постоянство концентрации активных центров, выражющееся в строгом первом порядке реакции по активному мономеру и катализатору по ходу процесса объясняется тем, что скорость распада компенсируется скоростью регенерации активных центров за счет реакций диспропорционирования, представленных на следующей схеме [14]:



Диспропорционирование хлоралкоксипроизводных пятихлористой сурьмы может протекать и через карбениевые ионы, так же как и взаимодействие полимерных цепей с концевыми хлорметильными группами с  $\text{SbCl}_5$  и ее производными. В этом, очевидно, следует искать причину потери при определенных условиях стереоспецифичности полимеризации 3,8-диоксацикло-[3.2.1]-октана и производных 1,6-ангидросахаров, отмеченную в работах [9, 10], а также относительно легкую способность 1,3-диоксолана и его производных давать сополимеры со стиролом и другими виниловыми мономерами [10, 15].

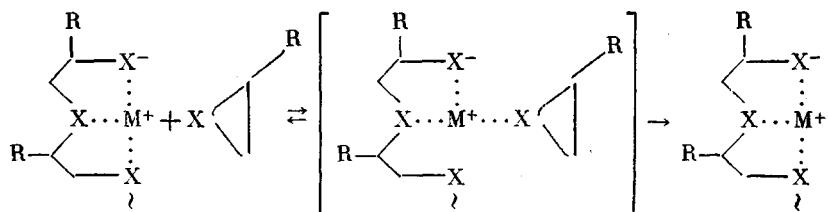
Рассмотренные результаты, однако, не означают, что карбениевые ионы не могут быть активными центрами катионной полимеризации гетероциклов. Достаточно надежно карбениевая природа активных центров подтверждается всей совокупностью данных по полимеризации и сополимеризации лактонов, полученных в последнее время в работе [16], где одновременно выявлено существенное влияние на кинетику и механизм полимеризации образующейся полимерной цепи.

Специфическая сольватация катионных активных центров полимерными цепями в конечном итоге может приводить к реакциям меж- и внутримолекулярной передачи цепи с разрывом (ПЦР), обнаруженных и детально исследованных Ениколопяном с сотр. [17]. Следствием внутримолекулярной ПЦР является образование макроциклов, которое в определенных условиях может быть единственным процессом, как, например, при полимеризации окиси этилена под влиянием  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_5$  и  $\text{SbF}_5$  в присутствии солей с родственными противоионами [18]. При этом образуются краун-эфиры с 4, 5 и 6 звеньями окиси этилена в цикле. Соотношение между этими циклами определяется природой катиона и, отчасти, аниона соли. Эти результаты можно объяснить, лишь допустив специфическую сольватацию катиона соли и оксониевого активного центра полимерной цепью. Реакции внутри- и межмолекулярной ПЦР выражены, как правило, сильнее там, где электрофильность активного центра и донорная способность гетероатомов полимерной цепи являются достаточно высокими.

Роль специфической сольватации при анионной полимеризации  $\alpha$ -окисей,  $\alpha$ -тиоокисей, N-карбоксиангидридов  $\alpha$ -аминокислот и других гетеро-

циклов, где в активный центр входит ион щелочного металла, является также очень существенной. Полимерная цепь (прежде всего собственная) существенно влияет на систему равновесий ассоциированные ионные пары — контактные и сolvатированные ионные пары — свободные ионы и в значительной степени нивелирует различия в реакционной способности последних [19]. В спектре активных частиц анионно-полимеризующихся эпоксидов преобладают ионные пары, а не свободные ионы [20].

В конкуренции за место в координационной сфере противоиона мономер должен вытеснить звенья полимерной цепи и молекулы растворителя



Образующийся новый комплекс содержит молекулу активированного мономера, что облегчает раскрытие гетероцикла при атаке анионом. Все это предопределяет существенное влияние на процесс строения гетероцикла, прежде всего природы гетероатома и заместителей, его напряженности.

В случае замещенных  $\alpha$ -окисей при их анионной сополимеризации была установлена линейная зависимость относительной реакционной способности мономера от полярной и стерической констант заместителей [21]

$$\lg 1/r_i = 2,09\sigma_i + 0,154E_i + 0,11$$

Из зависимости, как и при катионной сополимеризации, выпадают лишь мономеры, заместители которых содержат атомы кислорода и серы, в частности, метилглицидиловый и метилтиоглицидиловый эфиры. Как и следовало ожидать, они проявляют повышенную реакционную способность. Особенно четко проявляется влияние таких заместителей (табл. 2) в случае

Таблица 2  
Относительная реакционная способность  
N-эпоксипропилпирролидона и N-эпоксипропил-  
5-метилпирролидона при сополимеризации  
с окисями этилена и пропилена [22]

R в R-CH <sub>2</sub> - 	1/r <sub>iα</sub>	
	6,33	7,41
	—	2,50
	7,30	9,28
	—	3,28

\* В растворе N-метилпирролидона.

N-эпоксипропилпирролидона и N-эпоксипропил-5-метилпирролидона [22], атомы азота и кислорода в боковой цепи которых обеспечивают гораздо более сильную дополнительную координацию мономера с противоионом активного центра.

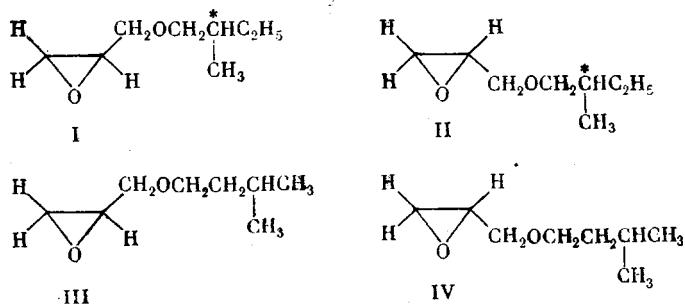
В этих случаях, как и при катионной сополимеризации, процесс при малых степенях превращения описывается модифицированным уравнением Майо – Льюиса [13, 21, 22]

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

где  $\alpha$  и  $\beta$  являются константами, учитывающими координационный эффект заместителя при образовании промежуточного комплекса. Если в заместителе нет гетероатомов, то  $\alpha=\beta=1$ .

Проведение сополимеризации в N-метилпирролидоне, как и следовало ожидать, приводит к существенному понижению относительной реакционной способности N-эпоксипропилпирролидона из-за того, что мономер конкурирует за место в координационной сфере не только с полимерной цепью, но и с растворителем.

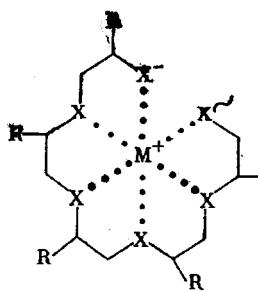
При анионной сополимеризации  $\alpha$ -окисей, имеющих в заместителях хиральные центры с L-конфигурацией, как в случае изоамилглицидиловых эфиров,



наблюдается необычная экстремальная зависимость оптической активности полимера и возвращенного мономера от степени превращения и степени полимеризации [23]. Чем больше в смеси оптически активных диастереоизомеров I и II, тем более резкой является такая зависимость. Ее нельзя объяснить лишь различием в реакционной способности диастереоизомеров I и II.

Образование кристаллических полимеров изотактического строения из фенилглицидилового эфира и его производных при их анионной полимеризации, отмеченное в работе [24], несомненно, обусловлено теми же причинами, что стереоселективность анионной сополимеризации представленных выше изоамилглицидиловых эфиров. Следует отметить при этом, что проведение полимеризации фенилглицидиловых эфиров в краун-эфире C-6 и других сильно сольватирующих противоион ( $K^+$ ) растворителях приводит к практически полной потере стереоспецифичности.

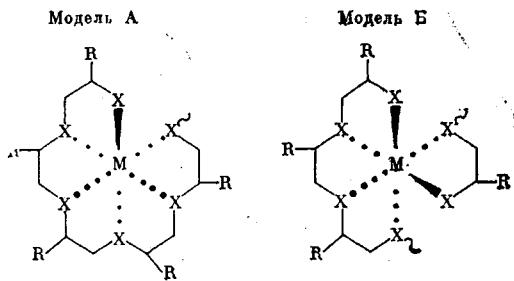
Единственным разумным объяснением указанных необычных для анионных активных центров факторов могло быть влияние концевых звеньев полимерной цепи, которые захватывая противоион, создают вокруг щелочного металла асимметричную координационную сферу, подобную правой и левой  $\alpha$ -спиралям полипептидов



Четвертая координационная связь с седьмым гетероатомом полимерной цепи находится за плоскостью рисунка. Для  $M=Na, Rb, Cs$ ,  $X=O, S$ , как показывают модели, такая структура легко образуется. Стабильность ее существенно зависит не только от природы  $M$  и  $X$ , конфигурации звеньев, строения заместителя  $R$ , но и температуры и других факторов. Влияние температуры может определять положение равновесия между стереоспецифическими ( $R$  и  $S$ ) и нестереоспецифическими центрами, а следовательно и долю образующихся тактических и атактических цепей. Специфика глицидиловых эфиров заключается в том, что атомы кислорода заместителей могут дополнительно сольватировать противоионы указанных активных центров, вызывая определенные конформационные изменения в координационной сфере. Это может влиять на стереоспецифичность процесса, увеличивая или уменьшая ее. При наличии в заместителе хиральных групп, центры становятся способными выбирать из смеси один из диастереомеров, приводя к необычному возрастанию оптической активности полимера на определенных стадиях процесса. Для обычных  $\alpha$ -окисей и  $\alpha$ -тиоокисей такие активные центры относительно мало стабильны. Они легко инвертируют. Краун-эфиры также дестабилизируют их.

Стереоэлективность процесса анионной сополимеризации  $R$ - и  $S$ -третичнобутилэтиленоксидов наблюдали недавно в работе [25]. Интересно то, что до степени полимеризации, равной 6–10, стереоэлективность процесса проявляется слабо. Именно 6–10 звеньев необходимо для образования относительно стабильной координационной сферы.

В принципе такой же подход возможен и для объяснения строения активных центров и механизма координационно-анионной полимеризации



где  $X=O, S, NH$ ;  $M=Zn, Mg, Cd, Al, Fe$ .

В отличие от анионных, координационно-анионные центры являются гораздо более стабильными в отношении изменения координационной сферы из-за большей электроотрицательности центра координации при том же радиусе ( $1,26$ – $1,61$  Å), что и у катионов  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  ( $1,33$ – $1,65$  Å). Важно и то, что полимерная цепь в случае координационно-анионных центров связана с центром координации хотя и полярной, но в целом ковалентной связью \*.

Акт роста цепи на таких активных центрах представляет собой обратимое вытеснение одним из энантиомеров последних, наименее прочно связанных с металлом звеньев полимерной цепи из координационной сферы без нарушения стереохимии активного центра. На второй, лимитирующую стадии происходит разрыв ковалентной связи  $M-X$  последнего звена, образование ионной пары с комплексно-связанным мономером и быстрое взаимодействие аниона с активированным гетероциклом с полной инверсией конфигурации у наименее замещенного углерода связи  $C-X$  в последнем. Эта стадия аналогична акту роста цепи при анионной полимеризации.

\* Это особенно справедливо для гетерогенных систем, где активные центры подобны модели Б, у которой два координационных места заняты атомами, связанными с твердой подложкой.

Такой механизм роста цепи позволяет объяснить зависимость относительной реакционной способности замещенных  $\alpha$ -окисей от полярного и стерического влияния заместителей для систем:  $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O$

$$\lg 1/r_i = -1,82\sigma_i + 0,267E_s - 0,145 \quad [26]$$

и  $FeCl_3 +$  окись пропилена +  $H_2O$

$$\lg 1/r_i = -1,26\sigma_i + 0,0394E_s \quad [27]$$

а также удивительную аналогию в зависимости оптической активности полимера от степени превращения при сополимеризации изоамилглицидиловых эфиров с хиральным центром в заместителе на координационно-анионном  $[Zn(C_2H_5)_2 - H_2O]$  и анионном (КОН) катализаторах [23, 28]. Однако более высокая стабильность активного центра координационно-анионной полимеризации обеспечивает большую стереоэлективность процесса, которая может быть существенно повышена при модификации  $Zn(C_2H_5)_2 - L$ -ментолом [29]. В последнем случае на кривых зависимости оптического вращения полимера от степени превращения и степени полимеризации появляются два максимума, связанных с различием в скоростях полимеризации всех четырех энантиомеров, присутствующих в смеси. Удельное вращение не вступившего в реакцию мономера подтверждает более высокую стереоэлективность процесса для системы  $Zn(C_2H_5)_2 - L$ -ментол.

Исследование температурной зависимости дисперсии оптического вращения полученных полимеров в среде бензол — крезол подтверждает образование достаточно стабильных конформаций цепей, связанных с их регулярным строением [30].

Результаты стереоселективной и стереоэлективной полимеризации других гетероциклов [2, 31] согласуются с предложенными моделями координационно-анионных активных центров.

Таким образом, энантиоморфность активных центров координационно-анионной и анионной полимеризации гетероциклов зависит не только от природы металла или катиона, но и от строения последних звеньев полимерной цепи, их микроструктуры, природы заместителей и гетероатомов. Катионные активные центры также могут быть центрами координации звеньев полимерной цепи.

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

Поступила в редакцию  
2 II 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Шварц*, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
2. *T. Tsuruta*, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 10, 179, 1972.
3. *Н. В. Птицына, И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский*, Высокомолек. соед., Б17, 617, 1975.
4. *K. Matyjaszewski, P. Kubisa, S. Penczek*, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 1333, 1974.
5. *G. Pruckmayer, T. K. Wu*, Macromolecules, 6, 33, 1973.
6. *E. J. Goethals, W. Drijvers*, Makromolek. Chem., 136, 73, 1970.
7. *E. J. Goethals, E. H. Schacht*, J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 11, 497, 1973.
8. *И. С. Морозова, Е. Ф. Разводовский, А. В. Некрасов, М. А. Маркевич, Ал. Ал. Берлин, С. П. Петросянц, В. А. Афанасьев, В. С. Богданов, Н. С. Ениколопян*, Докл. АН СССР, 209, 153, 1973.
9. *J. Zachoval, C. Schuerch*, J. Amer. Chem. Soc., 91, 1165, 1969.
10. *H. Sumitomo, M. Okada, K. Hashimoto*, The Second Japan — USSR, Polymer Symposium, Kyoto, 1976, p. 129.
11. *Е. Л. Берман, А. П. Климов, А. М. Сахаров, З. Н. Нысенко, Е. Б. Людвиг, Г. В. Исагулянц, В. А. Пономаренко*, Докл. АН СССР, 231, 1388, 1976.
12. *Е. Л. Берман, А. М. Сахаров, З. М. Галимов, А. П. Климов, Г. В. Исагулянц, В. А. Пономаренко*, Докл. АН СССР, 234, 122, 1977.
13. *С. Ильченко, А. М. Хомутов, Г. И. Аликберова, В. А. Пономаренко*, Докл. АН СССР, 192, 1071, 1970.

14. З. Н. Нысенко, Е. Л. Берман, Е. Б. Людвиг, В. А. Пономаренко, J. Macromolec. Sci., A10, 1087, 1976.
  15. M. Okada, Y. Yamashita, Y. Oshii, Makromolek. Chem., 94, 181, 1966.
  16. Г. С. Санина, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 230, 153, 1976.
  17. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Межцепной обмен в полимерах, «Химия», 1975.
  18. J. Dale, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1976, N 8, 295.
  19. К. С. Казанский, А. А. Соловьевич, С. Г. Энгелис, Advances in ionic polymerization, Warszawa, 1975, p. 77.
  20. К. С. Казанский, А. А. Соловьевич, С. Г. Энгелис, Europ. Polymer J., 7, 1421, 1971.
  21. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, А. В. Игнатенко, Высокомолек. соед., A13, 1546, 1971.
  22. А. А. Ильченко, В. А. Пономаренко, Ф. П. Сидельковская, А. В. Игнатенко, Ф. Н. Айгинин, А. Х. Маргарян, Высокомолек. соед., A16, 2804, 1974.
  23. В. А. Пономаренко, Е. И. Клабуновский, А. А. Ильченко, А. П. Боковой, Высокомолек. соед., A11, 1793, 1969.
  24. C. C. Price, M. K. Akkapeddi, B. T. DeBona, B. C. Furie, J. Macromolec. Sci., A7, 1469, 1973.
  25. A. Sato, T. Hirano, T. Tsuruta, Makromolek. Chem., 176, 1187, 1975.
  26. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, А. В. Игнатенко, А. М. Хомутов, Высокомолек. соед., A13, 1551, 1971.
  27. Н. В. Штыцина, К. С. Казанский, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., B18, 63, 1976.
  28. А. А. Ильченко, В. А. Пономаренко, Е. И. Клабуновский, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 70.
  29. В. А. Пономаренко, Е. И. Клабуновский, А. А. Ильченко, Л. Д. Томина, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 923.
  30. Е. И. Клабуновский, В. А. Пономаренко, А. А. Ильченко, Высокомолек. соед., A13, 854, 1971.
  31. M. Sepulchre, C. Coulon, M. Spassky, P. Sigwalt, 1<sup>st</sup> International Symposium on Polymerization of Heterocycles (Ring - opening), Warsaw - Jablonna, 1975, p. 80.
-