

μ_0 [4]. Поэтому информация о взаимной ориентации боковых групп полимерной цепи получается при оценке корреляционного параметра $q = \mu_{\text{азф}}^2 / \mu_0^2$. Из рис. 2 видно, что g для ПХМ-5 во всем интервале температур значительно меньше, чем для ПХМ-14. Так, при 20° для ПХМ-5 $g=0,3$, а для ПХМ-14 $g=0,6$. Малое значение корреляционного параметра g для ПХМ-5 свидетельствует о большой взаимной компенсации диполей, что может быть результатом наличия конформационного набора, в котором преобладают конформации с компенсированными дипольными моментами [5]. Тот факт, что значение g для ПХМ-5 в 2 раза меньше, чем для ПХМ-14, указывает на то, что взаимная ориентация полярных групп в двух данных полимерах существенно различается. Из результатов исследования дипольных моментов ХМ-14 следует, что внутреннее вращение полярных групп боковой цепи является достаточно свободным. Это делает конформационную структуру в ПХМ-14 более лабильной, что создает возможность взаимного подстраивания боковых цепей. В противоположность этому, сравнительно короткие и более жесткие боковые цепи в ПХМ-5 стремятся к максимальному пространственному разделению, которое обеспечивает большую взаимную компенсацию дипольных моментов. Подобное расположение боковых цепей должно исключать взаимодействие концевых холестериновых радикалов на молекулярном уровне в ПХМ-5. В то же время в ПХМ-14 из-за гибкого участка в боковых цепях создаются определенные предпосылки для реализации внутримолекулярного взаимодействия концевых холестериновых групп.

Таким образом, длина углеводородной связки в гребнеобразных полимерах с мезогенными группами на конце боковой цепи является существенным фактором, который определяет условия внутреннего вращения и задает тем самым возможность образования ориентационного порядка концевых мезогенных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шибаев В. П., Харитонов А. В., Фрейдзон Я. С., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1849.
2. Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1315.
3. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
4. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 5, с. 397.
5. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2.III.1981

УДК 541(64+515)

О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАЛЫХ АЗОТНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

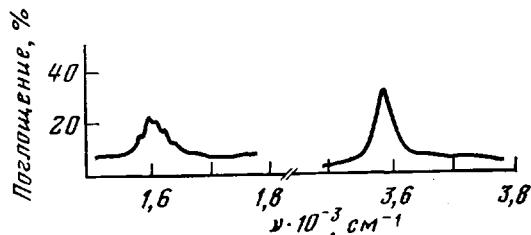
Лебедева Т. Л., Жук Д. С.

Известно [1], что любое нуклеофильное раскрытие малого азотного гетероцикла, в том числе и реакция полимеризации, протекает через промежуточную стадию образования иминиевого катиона и обычно инициируется кислотами. Кислоты инициируют полимеризацию даже при -70° . На основании сходства в каталитической активности различных сильных кислот при полимеризации этиленимина (ЭИ) сделан вывод о

том, что все кислоты практически полностью ионизованы в нем [2]. В случае слабых кислот предполагается, что образуются не свободные ионы, а ионные пары типа $\text{NH}_2\cdot\text{A}^-$, где A^- — анион кислоты, и катализическая активность таких пар меньше, чем активность свободного иминиевого иона.

Однако наши исследования [3] показали, что взаимодействие HCl с иминами приводит к переносу протона только при значительном избытке кислоты. Такая ситуация имеет место при получении солянокислых солей иминов [4]. Но при полимеризации малых азотных гетероциклов количество инициатора не превышает 1 мол. %.

Наши исследования, на первый взгляд, противоречат отмеченным выше фактам, но при более внимательном анализе условий полимеризации



ИК-спектр H_2O в ксеноновой матрице при 60 К
($\text{H}_2\text{O} : \text{Xe} = 1:200$)

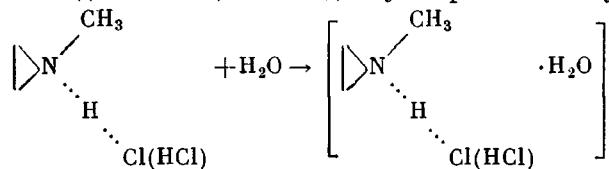
было установлено, что во всех случаях инициирование протекает в присутствии воды, которая попадает в реакционную смесь с кислотами-инициаторами, а также из воздуха. Показано [5, 6], что вода эффективно влияет на полимеризацию, ускоряя этот процесс, и является сокатализатором. Вода может служить катализатором и в отсутствие кислоты. Удаление остаточных следов влаги из ЭИ практически полностью прекращает его полимеризацию.

В связи с этим возникает вопрос о механизме кислотного инициирования иминов в реальных полимеризационных смесях и роли, которую играет в этом процессе вода. В настоящей работе исследовалось влияние воды на механизм переноса протона на примере протонирования N-метилэтиленимина (МЭИ) в условиях матричной изоляции. Методика эксперимента подробно описана в работе [7].

Изучение взаимодействия в системе (МЭИ+HCl)+H₂O. Ранее подобная реакция не исследовалась. Предварительно был получен ИК-спектр воды в ксеноновой матрице при 60 К (рисунок), совпадающий со спектром воды в аргоновой матрице при 20 К [8]. Показано [3], что в условиях эксперимента МЭИ с HCl образует квазисимметричный комплекс с Н-связью состава 1 : 2. Реакция этого комплекса с водой проводилась следующим образом. На подложке криостата был получен комплекс совместным напылением матричных смесей МЭИ и HCl из двух встречных натекателей при двукратном избытке HCl, после чего была напылена матричная смесь с H_2O . Спектр воды появлялся на фоне спектра комплекса. Затем матрица была нагрета до 100 К (режим диффузии) и выдерживалась при такой температуре в течение 3 ч. Кроме небольшого уширения полос поглощения валентных и деформационных колебаний воды, никаких изменений в спектре не было замечено. Перенос протона не наблюдался даже при пятикратном избытке воды.

Заметим, что если к комплексу МЭИ·2HCl аналогичным образом добавить HCl, то при достижении температуры диффузии сразу же наблюдается перенос протона [3]. Следовательно, энергия Н-связи, которую может образовать комплекс МЭИ·2HCl с H_2O , меньше, чем та же энергия

связи с HCl, и ее недостаточно, чтобы сдвинуть протон к азоту



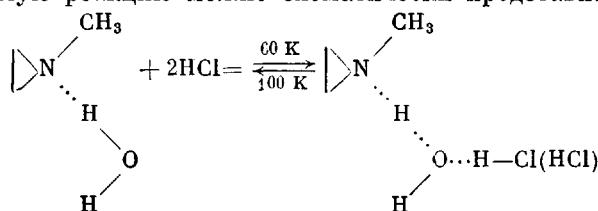
Таким образом, в реальных смесях рассмотренная реакция не приводит к переносу протона.

Изучение взаимодействия в системе (МЭИ+H₂O)+HCl. Ранее был исследован ИК-спектр моногидрата МЭИ, который представляет собой комплекс со слабой Н-связью [7]. Реакция взаимодействия гидрата МЭИ с HCl ранее не изучалась.

При послойном напылении на подложку криостата при 60 К матричных смесей моногидрата МЭИ, предварительно приготовленного в баллоне, и HCl ИК-спектр представлял собой суммарный спектр исходных компонентов. Нагревание до 100 К не изменяло характер спектра.

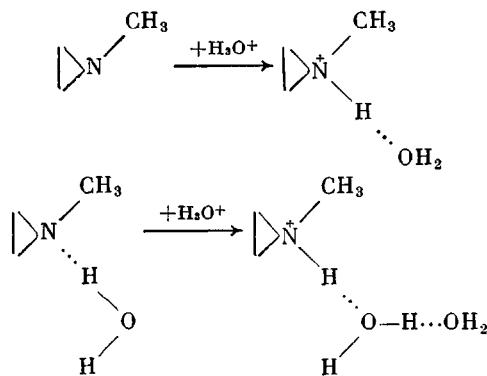
Однако при одновременном напылении этих же компонентов из двух встречных натекателей появлялись полосы МЭИ, связанного в квазисимметричный комплекс. Гидрат полностью исчезал при двукратном избытке HCl, причем ИК-спектр соответствовал спектру комплекса МЭИ·2HCl [3] с тем лишь отличием, что полоса 2610 см⁻¹ была смещена до 2650 см⁻¹. Нагревание матрицы до 100 К приводило к диссоциации полученного комплекса на исходные HCl и моногидрат МЭИ. Именно поэтому при послойном напылении этот комплекс получить не удается.

Наблюдаемую реакцию можно схематически представить в виде



Переноса протона в этом случае также не происходит, однако следует обратить внимание на то, что взаимодействие МЭИ с HCl в присутствии гидратной воды приводит к такому же Н-связанному состоянию имина, как и в отсутствие H₂O. Это еще раз подтверждает вывод [7] о том, что гидратная вода не препятствует донорно-акцепторному взаимодействию.

Изучение взаимодействия МЭИ и гидрата МЭИ с (HCl+H₂O). Эти системы были исследованы нами ранее [7]. Показано, что образовавшийся при взаимодействии HCl с H₂O в условиях эксперимента ион гидрония H₃O⁺ протонирует МЭИ и гидрат МЭИ в одну стадию без образования промежуточных комплексов



На основании проведенных исследований была сделана попытка объяснить некоторые кинетические особенности кислотного инициирования полимеризации малых азотных гетероциклов.

Во-первых, в растворе протонодонором может быть не сама кислота, а продукт ее взаимодействия с молекулами растворителя, который окажется более эффективным Н-донором, чем исходная кислота. Например, в присутствии воды таким протонодонором является ион гидрония. Отсюда понятно, почему реакция инициирования, отсутствующая в «сухих» условиях, протекает в растворе или при каталитических добавках воды.

Во-вторых, в водных растворах возможно ускорение инициирования за счет гидратации Н-акцептора. Например, в условиях проведения полимеризации ЭИ в отсутствие растворителя (в жидким ЭИ) весь имин практически полностью самоассоциирован и существует в основном в виде тетramerов [9]. Энергия связи в таких самоассоциатах, судя по сдвигам частот валентных колебаний NH при переходе от газа к жидкости, составляет ~3 ккал/моль. Следовательно, при проведении полимеризации в отсутствие растворителя надо затратить ~3 ккал/моль, чтобы разрушить самоассоциаты ЭИ. Только после этого возможно инициирование.

При добавлении воды в жидкий ЭИ происходит разрушение его самоассоциатов и образование гидратов ЭИ, которые практически не ассоциируют друг с другом. Как показали наши исследования [7, 10], гидратная вода не только не препятствует протонированию, но даже способствует ему, образуя Н-связи, по которым переходит протон, и вместо одной возможности взаимодействия с неподеленной парой электронов у атома азота предоставляет две таких возможности за счет неподеленных пар электронов атома кислорода. В этих условиях вероятность реакции протонирования увеличивается, а энергия, необходимая для разрушения самоассоциатов, сведена к минимуму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А. Химия этиленимина. М.: Наука, 1966. 256 с.
2. Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А. Полиэтиленимин. М.: Наука, 1971. 204 с.
3. Лебедева Т. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1980, 24 с.
4. Dermer O. C., Ham G. E. Ethylenimine and other aziridines (chemistry and applications). N. Y.—L.: Academic Press, 1969. 592 р.
5. Гембицкий П. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1977. 46 с.
6. Чмарин А. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1973. 24 с.
7. Лебедева Т. Л., Авакян В. Г., Жук Д. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 106.
8. Schriver A., Siloi B., Maillarg D., Perchard J. P. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, № 22, p. 2095.
9. Jacques Le Brumant. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1975, v. 72, № 4, p. 413.
10. Авакян В. Г., Лебедева Т. Л., Жук Д. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 433.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
2.III.1981