

УДК 541.64:547(834+473.1-314)

**МЕХАНИЗМ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ КОНИДИНА  
И  $\beta$ -ПРОПИОЛАКТОНА**

*Некрасов А. В., Берестецкая Т. З.*

В работе детально изучен механизм ионной сополимеризации конидина и  $\beta$ -пропиолактона в полярном (ДМФ) и неполярном (бензол) растворителях. Сополимеризация протекает по цвиттерионному механизму. Скорость сополимеризации конидина и  $\beta$ -пропиолактона и состав сополимеров зависят от диэлектрической постоянной среды. Предложена кинетическая схема процесса и рассчитана относительная реакционная способность активных центров в сополимеризации конидина и  $\beta$ -пропиолактона.

В предыдущей работе [1] изучены общие закономерности сополимеризации конидина и  $\beta$ -пропиолактона (ПЛ). Установлено, что сополимеризация конидина и ПЛ протекает по цвиттерионному механизму. Состав и свойства сополимеров в значительной степени зависят от условий проведения реакции.

Цель данной работы — детальное изучение механизма ионной сополимеризации конидина и ПЛ. В литературе нет сведений о кинетическом изучении этой реакции.

В серии работ японских исследователей, посвященных изучению сополимеризации гетероциклических соединений, предложен цвиттерионный механизм спонтанной сополимеризации, определены константы сополимеризации [2—4]. Схема сополимеризации, предлагаемая этими авторами, включает целый ряд реакций: мономер-мономерные взаимодействия, реакции сомономеров с цвиттер-ионами, реакции цвиттер-ионов с макроцвиттер-ионами и др. Однако для определения констант сополимеризации были использованы традиционные методы [4], что, на наш взгляд, является упрощением и оставляет за рамками обсуждения ряд названных реакций. В цитируемых работах не рассмотрены также кинетические особенности протекания реакций цвиттерионной сополимеризации в средах различной полярности.

Методы синтеза, выделения и анализа сополимеров конидина и ПЛ описаны в работе [5]. ММ сополимеров определяли методом концевых групп, осмометрически (осмометр фирмы «Клауэг», ФРГ) и вискозиметрически. Состав сополимеров определяли с помощью ИК-спектроскопии UR-20 (ГДР) и элементного анализа. Структура сополимеров доказана щелочным гидролизом полученных соединений [1].

Кинетику сополимеризации конидина и ПЛ изучали весовым и спектрофотометрическим методами (UR-20, ГДР) в вакууме или в аргоне, в ДМФ и бензole.

Изучение кинетики сополимеризации конидина и ПЛ показало существенные различия в протекании процесса в растворителях различной полярности. Скорость сополимеризации конидина и ПЛ в ДМФ выше, чем в бензоле. Порядки реакции в ДМФ: первый — по сомономерам, второй — по концентрации бетаина конидина и сохраняется по ходу реакции. Следовательно, реакция в этом случае подчиняется простому кинетическому выражению —  $(d[B]/dt) = k_1[B]^2$ , где  $[B]$  — концентрация  $\beta$ -бетаина конидина.

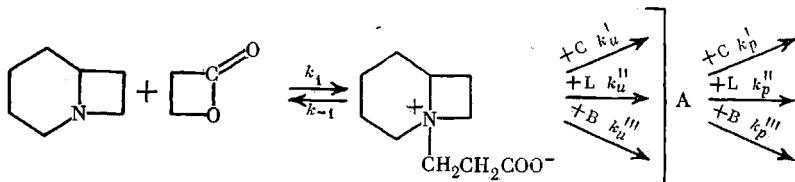
В полярном растворителе рост ММ наблюдается только на глубоких стадиях превращения (рис. 1, кривая 3), т. е. сополимеризация протекает по типу полиприсоединения. Состав сополимера в полярном растворителе эквимольный, не зависит от состава мономерной смеси и не меняется по

ходу реакции. Скорости реакций сополимеризации эквимольных количеств конидина и ПЛ, а также предварительно полученного  $\beta$ -бетамина конидина совпадают. Эти данные свидетельствуют о быстром инициировании реакции сополимеризации конидина и ПЛ.

В неполярном растворителе кинетические закономерности носят более сложный характер. Ранее было установлено, что лимитирующей стадией реакции сополимеризации конидина и ПЛ в неполярном растворителе является реакция образования цвиттер-иона [1]. Характерной особенностью кинетических кривых сополимеризации конидина и ПЛ в бензоле является наличие выраженного периода индукции, связанного с медленным образованием биполярных ионов в неполярном растворителе. Изменение числа цвиттер-ионов со степенью превращенияносит экстремальный характер (рис. 1, кривая 1) и отражает связь скорости образования и расхода биполярных ионов. Начальный участок кривой характеризуется ростом числа активных цепей, затем, по-видимому, вследствие реакции цвиттер-ионов между собой их концентрация уменьшается.

Кривая изменения ММ от степени превращения (рис. 1, кривая 2) отражает положение, согласно которому реакция роста цепи протекает по цвиттер-ионному механизму путем присоединения сомономеров, низкомолекулярных и олигомерных цвиттер-ионов к макроцвиттер-ионам. Вероятность реакции между макроцвиттер-ионами уменьшается с увеличением их ММ. При достаточно большой ММ этот процесс становится маловероятным. Следует отметить, что качественная картина зависимости ММ и числа цвиттер-ионов от степени превращения аналогична зависимостям, полученным в работах [2, 3]. Как уже было показано, при сополимеризации конидина и ПЛ в ДМФ в реакционной смеси присутствуют только цвиттер-ионы эквимольного состава, и при любом составе сомономерной смеси образуются чередующиеся сополимеры эквимольного состава. При проведении реакции сополимеризации конидина и ПЛ в бензоле в реакционной смеси в начале реакции присутствуют одновременно сомономеры и цвиттер-ионы различной ММ. Образующийся из двух нейтральных молекул биполярный ион может реагировать как с мономерами, так и с другими цвиттер-ионами.

Представим общую схему процесса в бензоле



где  $k_u$ ,  $k_p$  — константы инициирования и роста соответственно.

Как следует из схемы реакции, образование активных центров происходит различными путями, концентрация  $\beta$ -бетамина конидина может быть представлена в следующем приближенном виде:

$[B] \approx K[C][L]$ , где  $K = k_u/k_{-u}$ ;  $[C]$  и  $[L]$  — концентрации конидина и ПЛ соответственно.

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_u'[A][C] + k_p''[A][B]$$

$$-\frac{d[L]}{dt} = k_u''[A][L] + k_p''[A][B]$$

$$\frac{d[C]}{d[L]} = \frac{[C]}{[L]} \cdot \frac{k_p' + k_p'''[B]/[C]}{k_p'' + k_p'''[B]/[L]} = \frac{[C]}{[L]} \cdot \frac{k_p' + k_p'''K[L]}{k_p'' + k_p'''K[C]}$$

Обозначим

$$\frac{\Delta[C] \cdot [L]}{\Delta[L] \cdot [C]} = a \approx \frac{k_p' + k_p'''K[L]}{k_p'' + k_p'''K[C]} \quad (1)$$

При  $[L] \rightarrow 0$

$$a_0 = \frac{k_p'}{k_p'' + k_p'''K[C]} \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) были использованы для графического анализа данных, полученных при сополимеризации конидина и ПЛ в бензole. На рис. 2 представлены зависимости  $a$  от концентрации ПЛ при различных постоянных концентрациях конидина. Экстраполяция кривых к нулевому значению  $[L]$  позволила определить параметр  $a_0$ :  $(1/a_0) = (k_p''/k_p') + (k_p'''K[C]/k_p')$ . Зависимость  $1/a_0 - [C]$  позволяет определить соотношение  $k_p''/k_p' = 5,9$  и  $\frac{k_p'''K}{k_p'} = 1,5$  л/моль (рис. 3). Из уравнения (1)

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{k_p'''K}{k_p'' + k_p'''K[C]} \text{ (л/моль). Графический анализ дает } k_p''/k_p'''K = 4,0 \text{ моль/л при } [C] = 0 \text{ (рис. 4).}$$

Проведенный анализ кинетики сополимеризации конидина и ПЛ дает следующее соотношение реакционной способности активных центров:  $k_p'': k_p'''K : k_p' = 1 : 0,25 : 0,17$ .

Следовательно, на начальной стадии реакции сополимер конидина и ПЛ будет обогащен сложноэфирным компонентом, поскольку реакционная способность ПЛ в бензole существенно превышает активность конидина.

Таким образом, скорость сополимеризации конидина и ПЛ и состав сополимера зависят от диэлектрической постоянной среды. Сополимеризация протекает по цвиттерионному механизму, лимитирующей стадией реакции в бензole является реакция образования цвиттер-иона. Очевидно, что проведенный кинетический анализ сополимеризации конидина и ПЛ

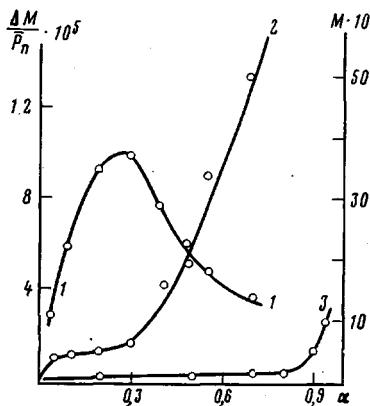


Рис. 1

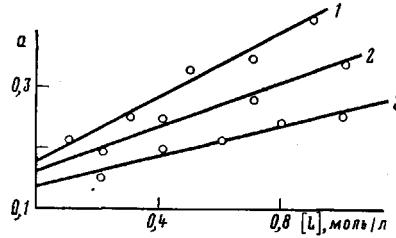


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость числа цвиттер-ионов (1) и ММ (2, 3) от степени превращения  $\alpha$  в сополимеризации конидина и ПЛ в бензоле (1, 2) и ДМФ (3) (конидин : ПЛ = 1 : 1,  $c_0 = 2,5$  моль/л, 60°)

Рис. 2. Зависимость  $a$  от концентрации ПЛ. [Конидин] = 0,3 (1), 0,7 (2) и 1,35 моль/л (3); бензол, 60°

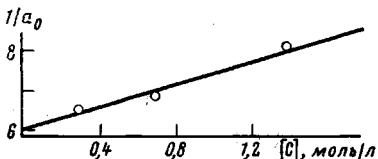


Рис. 3. Зависимость  $1/a_0$  от концентрации конидина (бензол, 60°)

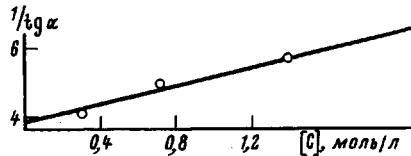


Рис. 4. Зависимость  $1/\operatorname{tg} \alpha$  от концентрации конидина (бензол, 60°)

в бензоле корректен только на начальной стадии сополимеризации (входящая ветвь кривой 1 на рис. 1). Процессы, происходящие на глубоких стадиях превращения реакции сополимеризации (ниходящая ветвь кривой 1 на рис. 1), должны быть описаны иной схемой, учитывющей наличие в реакционной смеси сомономеров, мономерных, олигомерных цвиттер-ионов и макроцвиттер-ионов и все возможные реакции между ними. Это приведет к значительному усложнению кинетической схемы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берестецкая Т. З., Некрасов А. В., Эльцефон Б. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2581.
2. Saegusa T., Kobayashi S., Kimura Y. Pure Appl. Chem., 1976, v. 48, № 3, p. 307.
3. Saegusa T. Makromolek. Chem. Suppl., 1979, v. 3, p. 157.
4. Kagiya T., Kondo T., Narisawa S., Fukui K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, № 4, p. 172.
5. Некрасов А. В., Берестецкая Т. З., Эльцефон Б. С. А. с. 575360 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1977, № 37.

2-й Московский государственный  
медицинский институт  
им. Н. И. Пирогова

Поступила в редакцию  
13.VI.1982

#### KINETICS AND MECHANISM OF COPOLYMERIZATION OF KONIDINE AND $\beta$ -PROPIOLACTONE

Nekrasov A. V., Berestetskaya T. Z.

#### Summary

Kinetics and mechanism of ionic copolymerization of konidine and  $\beta$ -propiolactone in polar (DMFA) and non-polar (benzene) solvents have been studied. Copolymerization proceeds following the zwitter-ion mechanism. The rate of the reaction and composition of copolymers depend on the dielectric constant of the medium. The kinetic scheme of the process is proposed and the relative reactivity of active centres is estimated.