

УДК 541.64:547.422.22-31

## КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭПИХЛОРГИДРИНА В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА<sup>1</sup>

© 2003 г. Т. В. Гриневич, Г. В. Коровина, А. А. Соловьеванов

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косякова, 4

Поступила в редакцию 19.03.2003 г.  
Принята в печать 09.06.2003 г.

Исследована катионная полимеризация эпихлоргидрина под действием  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$  и  $\text{SnCl}_4$  в растворе в диэтиловом эфире. Показано, что продуктами полимеризации являются линейные олигомеры, в состав которых входят фрагменты эфира. Предложен механизм протекания реакций, приводящий к образованию диэтоксиолигоэфиров.

Ранее при изучении катионной полимеризации 1,2-оксиранов под действием  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$  в присутствии диметоксиэтана (ДМЭ) нами было показано, что полимеризация идет с образованием продуктов линейного строения с метокси-группами на концах образующегося полимера [1]. Полученные результаты легли в основу нового одностадийного способа получения глинов методом катионной полимеризации 1,2-оксиранов в присутствии ДМЭ [2]. Совокупность экспериментальных данных, а именно: отсутствие макроциклов в продуктах реакции, формирование концевых метокси-групп, накопление по ходу реакции вторичных и снижение концентрации первичных концевых групп, указывало на идентичность механизма полимеризации 1,2-оксиранов в присутствии ДМЭ с их полимеризацией в присутствии диолов [3].

Представлялось интересным исследовать возможность получения полных глинов при замене ДМЭ на диэтиловый эфир. Ответ не был однозначным, так как известно, что кислота Льюиса дает с эфиром устойчивый комплекс: эфират трехфтористого бора, который является распространенным катализатором ионной полимеризации окисей олефинов и под действием которого реакция идет с образованием продуктов циклического строения [4].

<sup>1</sup> Работа частично выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы РАН "Новые принципы и методы создания и направленного синтеза веществ с заданными свойствами" (проект 1.7).

E-mail: grin@polymer.chph.ras.ru (Гриневич Татьяна Васильевна).

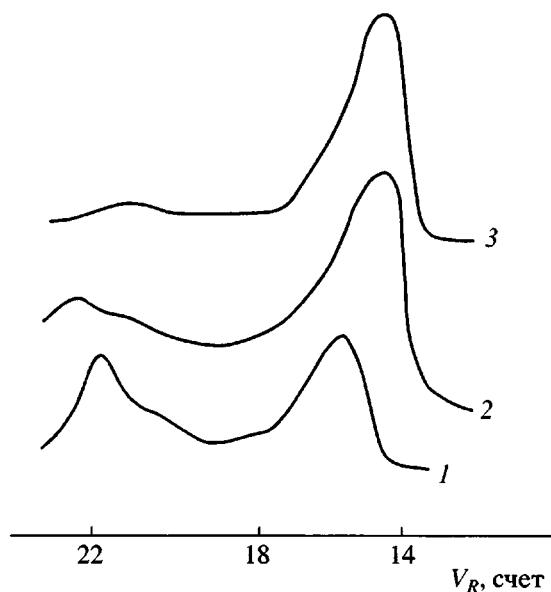
Также известно, что при добавлении к эквимольному соотношению эфир-кислота Льюиса окиси олефина наряду с другими продуктами образуется оксониевая соль соответствующей кислоты Льюиса [5]. Например, в случае  $\text{BF}_3$  и диэтилового эфира это  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OBF}_4$ . Продуктами полимеризации олефинов под действием соли также являются макроциклы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

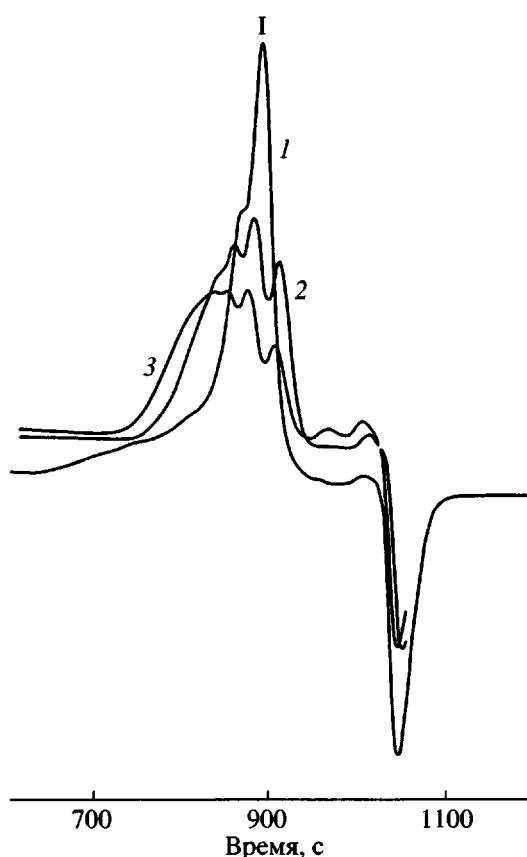
Подготовку реагентов, реакцию полимеризации и выделение полимера проводили по методикам, описанным ранее [6]. Гель-хроматографический анализ выполняли на жидкостном хроматографе марки "Warters" на колонках серии а ( $\text{PL-gel}$  50,  $\text{Microgel}$  10<sup>3</sup>) и серии б (250, 500, 10<sup>3</sup> Å); RI-детектор, элюент –  $\text{TGF}$ . Продукты полимеризации исследовали на спектрометре ЯМР WM-250 фирмы "Bruker" на ядрах  $^1\text{H}$  (рабочая частота 250.13 МГц) в дейтерированном  $\text{DMSO}$  при 25°C.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности полимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) под действием  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$  и  $\text{SnCl}_4$  в метиленхлориде (МХ) приведены в таблице. Видно, что полимеризация ЭХГ в МХ под действием  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$  сопровождается протеканием реакции передачи цепи и идет с образованием низкомолекулярных циклических продуктов, основным из которых является циклический тетramer. На  $\text{SnCl}_4$  в данных условиях реакция переда-



**Рис. 1.** Гель-хроматограммы продуктов полимеризации ЭХГ в МХ при катализе  $\text{SnCl}_4$ .  $[\text{ЭХГ}] = 6$ ,  $[\text{SnCl}_4] = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $T = 0^\circ\text{C}$ . Конверсия 2.3 (1), 5.3 (2), и 7.7 (3). Колонки серии б.



**Рис. 2.** Гель-хроматограммы продуктов полимеризации ЭХГ в МХ (1) и диэтиловом эфире (2, 3) при катализе  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$  (1, 2) и  $\text{SnCl}_4$  (3).  $[\text{ЭХГ}] = 6$ ,  $[\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}] = [\text{SnCl}_4] = 1.2 \times 10^{-2}$  моль/л. Конверсия 18 (1), 58 (2) и 62 (3). Колонки серии а.

чи цепи практически отсутствует. На этом катализаторе в конце процесса полимер представляет собой довольно узкую фракцию с  $M_n \sim 2000$  со следовыми количествами циклических продуктов, которые образуются главным образом в начале процесса (рис. 1).

На рис. 2 представлена гель-хроматограмма продуктов полимеризации ЭХГ (ПЭХГ) в МХ под действием  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ , где основной продукт — циклический тетramer (пик I на хроматограмме). На этом же рисунке приведены гель-хроматограммы

ПЭХГ, полученного в диэтиловом эфире при катализе  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$  и  $\text{SnCl}_4$ . Из хроматограмм следует, что продуктами полимеризации ЭХГ в диэтиловом эфире является смесь низкомолекулярных олигомеров, степень полимеризации которых в

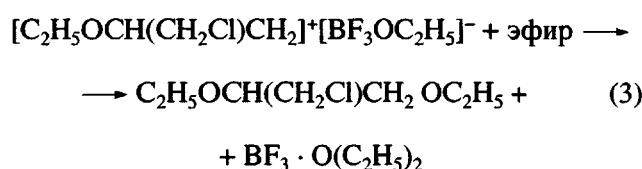
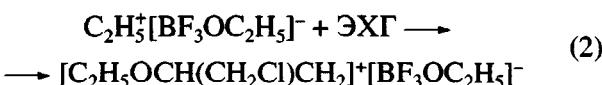
Молекулярная масса ПЭХГ и содержание в нем циклических продуктов ( $[\text{ЭХГ}] = 6$ ,  $[\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}] = [\text{SnCl}_4] = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $T = 0^\circ\text{C}$ )

Время, мин	Конверсия, %	$M_n$	$M_{\text{расчет}}$	Количество циклов, %
$\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$				
30	0.6	630	3300	82
60	0.9	640	5000	80
120	2.1	640	11600	80
240	3.3	640	17000	85
$\text{SnCl}_4$				
5	1.1	960	610	27
10	2.7	1160	1500	Следы
60	5.3	1440	2940	Следы
240	7.7	2000	4420	Следы

градуировке ПЭХГ не превышает 6–7. Положение пиков этих продуктов не соответствует положению пиков циклических олигомеров, образующихся в ходе полимеризации ЭХГ в МХ под действием  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ .

Исследование состава олигомеров, полученных в диэтиловом эфире, методом ЯМР  $^1\text{H}$  показало наличие двух основных областей резонансных частот: ~3.7 и ~1.1 м.д. Положение последней соответствует положению сигналов групп  $\text{CH}_3$ . Полученные результаты указывают на то, что в присутствии диэтилового эфира в условиях проведения синтеза реакция идет с образованием линейных продуктов с концевыми группами  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Соотношение интегральных интенсивностей сигналов для двух основных областей резонансных частот, составляющее 150 : 17 для продуктов полимеризации ЭХГ под действием  $\text{SnCl}_4$  и 150 : 28 для полимера, полученного при катализе  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ , позволяет провести оценку их средневесовых ММ. Так, для катализа  $\text{SnCl}_4$  она соответствует степени полимеризации 10, а для катализа  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF} \sim 6$ .

Сопоставляя полученные данные с результатами работ [1–3], можно предположить, что и в этом случае реакция протекает путем внедрения мономера по диссоциированной связи комплекса кислота Льюиса – основание (диэтиловый эфир). Для катализа  $\text{BF}_3$  механизм полимеризации ЭХГ в присутствии диэтилового эфира схематично может быть описан реакциями



Таким образом, в определенных условиях полимеризация оксиранов в среде диэтилового эфира протекает с образованием продуктов линейного строения с концевыми этокси-группами.

Полученные закономерности легли в основу разработки нового одностадийного способа получения полных глинов в ходе катионной полимеризации простых циклических эфиров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гриневич Т.В., Коровина Г.В., Таганов Н.Г., Соловьевян А.А. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 3. С. 353.
- Гриневич Т.В., Коровина Г.В., Соловьевян А.А., Таганов Н.Г. // Пат. 2145953 Россия. 2000. // Б. И. 2000. № 6.
- Гриневич Т.В., Мешков С.В., Соловьевян А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 3. С. 554.
- Kern R.I. // J. Organ. Chem. 1968. V. 33. № 5. P. 388.
- Meerwein H., Battenberg E., Gold H. // J. Praktische Chem. 1940. V. 154. № 2. P. 83.
- Гриневич Т.В., Коровина Г.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1244.

### Cationic Polymerization of Epichlorohydrin in the Presence of Ethyl Ether

T. V. Grinevich, G. V. Korovina, and A. A. Solov'yanov

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—The cationic polymerization of epichlorohydrin initiated by  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$  and  $\text{SnCl}_4$  in diethyl ether was studied. It was shown that the polymerization affords linear oligomers containing ether fragments. The mechanism of reactions leading to the formation of diethoxyoligoethers was suggested.