

Е. Ф. РАЗВОДОВСКИЙ, А. В. НЕКРАСОВ, Ал. Ал. БЕРЛИН, А. Т. ПОНОМАРЕНКО,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОЯН

МЕХАНИЗМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КОНИДИНА

Полимеризация азотсодержащих циклов, за исключением этиленимина, практически не изучена. В данной работе приведены результаты полимеризации азотсодержащего циклического мономера конидина (1-азабицикло-(4,2,0)-октан). Проведенными опытами установлено, что полимеризация конидина вызывают различные органические и неорганические соединения, которые по характеру взаимодействия с третичным азотом можно разделить на следующие классы: 1) комплексообразующие вещества — кислоты Льюиса, соли металлов, способных к комплексообразованию; 2) четвертичные аммонийные соли конидина и аммонийные соли, образующиеся при действии на конидин алкилирующих агентов или сильных органических и неорганических кислот.

Для выяснения механизма образования макромолекул была изучена кинетика полимеризации конидина. В качестве катализатора использовали четвертичные аммонийные соли конидина с различными противоионами (Cl^- , Br^- , J^- , ClO_4^-) в метаноле. Выбор растворителя определялся необходимостью создания гомогенной среды. Кинетические кривые полимеризации снимали термометрическим (¹) и весовым методами. Экспериментальные результаты, полученные этими методами, хорошо согласуются между собой. Теплота полимеризации $16,8 \pm 1$ ккал/моль. Рост молекулярного

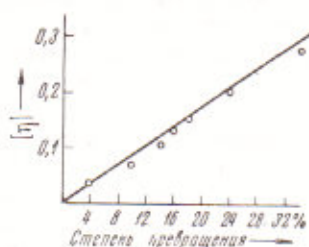


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости от степени превращения. Концентрация катализатора (N-этилконидинийиодид и хлорид) $5,7 \cdot 10^{-2}$ мол/л, концентрация мономера 5,7 мол/л, температура 60°

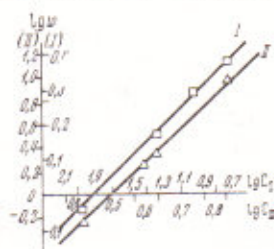


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость при 60° скорости полимеризации от концентрации мономера (I) и катализатора (II). I — концентрация катализатора (N-этилконидинийиодид) $6 \cdot 10^{-2}$ мол/л; II — концентрация мономера 6 мол/л

веса полимера с ростом глубины полимеризации (рис. 1), первый порядок по мономеру и катализатору (рис. 2) и первый порядок по ходу реакции (рис. 3) свидетельствуют о том, что полимеризация протекает по типу «живущих» полимеров, а лимитирующей стадией является реакция роста цепи. Измерение электропроводности растворов катализаторов позволило вычислить степень диссоциации четвертичных аммонийных солей конидина при 40°C при различных концентрациях соли, определить эквивалентную электропроводность ($\lambda_\infty = 113 \text{ см}^2/\text{ом} \cdot \text{моль}$) и константу диссоциации ионных

пар ($K = 0,0018$ мол/л). При этом предполагалось, что изменение электропроводности с концентрацией определяется только изменением степени диссоциации ионных пар.

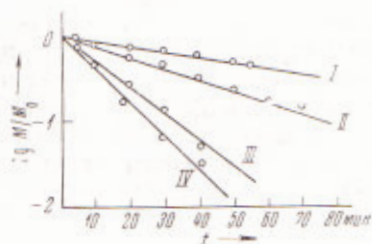


Рис. 3

Рис. 3. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых при $C_0 = 6 \cdot 10^{-2}$ мол/л. N-этилконидинийгалогениды: I — хлорид, II — бромид, III — иодид, IV — перхлорат. $[M] = 6$ мол/л, температура 60°

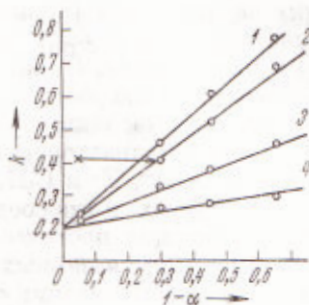
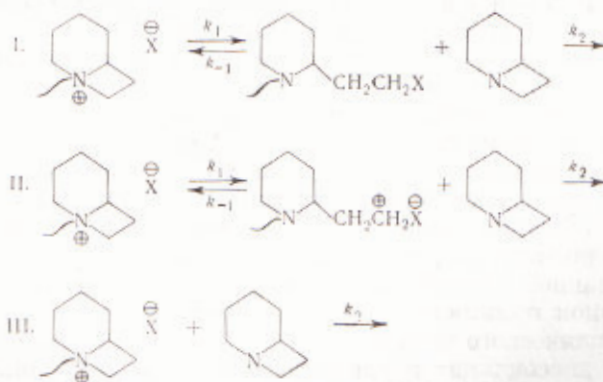


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость константы скорости полимеризации от степени диссоциации катализатора. 1 — ClO_4^- , 2 — I^- , 3 — Br^- , 4 — Cl^- . Крестиком отмечена добавка соли CsJ (10^{-2} мол/л), стрелкой — соответствующая этой концентрации степень диссоциации. $[M] = 6$ мол/л; температура 60°

В литературе обсуждаются три возможных варианта механизма полимеризации азотсодержащих циклов, которые в случае конидина можно представить схемами I, II, III:



I. Первый механизм был предложен для полимеризации триэтилендиамин⁽²⁾ и этиленимином⁽³⁾. Выражение для скорости полимеризации по схеме I имеет вид при полной диссоциации ионных центров

$$w = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} + k_2 [M]} C_0^2 \quad (1)$$

где $[M]$ — концентрация мономера, C_0 — концентрация катализатора. Как видно из уравнения (1), для схемы I возможны два кинетически различных предельных варианта: а) скорость лимитируется раскрытием цикла ($k_2 [M] \gg k_{-1}$), тогда $w = k_1 C_0^2$; б) между ионной формой (четвертичная аммонийная соль) и неионной (2-(β-галондэтил)-пиперидин) устанавливается равновесие, сдвинутое в сторону ионной формы (см. данные по электропроводности), скорость лимитируется реакцией мономера с 2-(β-галондэтил)-пиперидином ($k_2 [M] \ll k_{-1}$), тогда $w = K_p k_2 [M] C_0^2$, где $K_p = k / k_{-1}$.


Полученные кинетические данные противоречат обоим вариантам схемы I. Порядок скорости полимеризации по мономеру первый, а не нулевой, как должно быть в варианте а). Согласно обоим вариантам при малых концентрациях катализатора (полная диссоциация, $C_0 = 10^{-3}$ мол/л) порядок по катализатору должен быть вторым и скорость полимеризации должна зависеть от противоиона. Однако наблюдаемый порядок по катализатору близок к первому, а скорость полимеризации не зависит от противоиона при концентрациях катализатора ниже 10^{-3} мол/л. Кроме того, использование в качестве катализаторов четвертичных аммонийных солей конидина с противоионами OH^- , F^- и $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ должно приводить к образованию соединений, неспособных к присоединению к мономеру в условиях реакции. Однако полимеризация протекает с достаточно высокими скоростями и в случае использования указанных выше противоионов.

II. Скорость полимеризации согласно схеме II равна:

$$w = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} + k_2 [M]} C_0.$$

В этом случае также возможны два варианта: а) скорость определяется раскрытием цикла ($k_2 [M] \gg k_{-1}$), тогда $w = k_1 C_0$; б) скорость полимеризации определяется взаимодействием мономера с карбониевым ионом, который находится в равновесии с четвертичной аммонийной солью ($k_2 [M] \ll k_{-1}$), тогда $w = K_p k_2 [M] C_0$. Кинетические данные противоречат варианту IIа, так как порядок по мономеру первый, а не нулевой. Механизмы IIб и III не противоречат кинетическим данным и их весьма трудно различить. Однако тот факт, что полимеризация идет на четвертичных аммонийных солях с противоионами OH^- , F^- позволяет отдать предпочтение механизму III. На рис. 4 приведена зависимость эффективной константы скорости роста от степени диссоциации соли. Из рис. 4 видно, что ионные пары активнее свободных ионов и активность ионных пар растет при увеличении размера противоиона (табл. 1), так же как при анионной полимеризации виниловых мономеров (⁴). Следует заметить, что, если при анионной полимеризации виниловых мономеров активность ионов гораздо выше активности ионных пар, при полимеризации конидина наблюдаемая активность ионов сравнима или даже ниже активности ионных пар. Этому факту можно дать следующее объяснение. Согласно схеме III, при увеличении диссоциации ионной пары уменьшаются стерические препятствия. Последнее обстоятельство облегчает электрофильную атаку мономером, что должно привести к увеличению скорости полимеризации. Однако в случае частично диссоциированной ионной пары (концентрация катализатора $10^{-1} - 10^{-2}$ мол/л) анион принимает участие в образовании (по пуш-пульному механизму) циклического четырехчленного переходного комплекса. Уменьшение степени диссоциации и увеличение размера противоиона способствует образованию такого комплекса. Это подтверждается тем фактом, что введение нейтральной соли CsJ (10^{-2} мол/л) в полимеризационную систему, катализируемую N-этилконидинийхлоридом (10^{-2} мол/л) увеличивает

Таблица 1

Катализатор 	Конц. $C_0 \cdot 10^3$ катализатора, мол/л	E_a , ккал/моль	$\lg A$	r иона, Å	k_p , л/моль·сек (60°)
X = Cl ⁻	6	$14,7 \pm 1,0$	7,3	1,81	0,0047
Br ⁻	6	$13,8 \pm 1,0$	6,7	1,96	0,006
J ⁻	6	$12,2 \pm 1,0$	5,9	2,16	0,0088
ClO ₄ ⁻	6	$11,9 \pm 1,0$	5,6	2,36	0,0105
X = Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , ClO ₄ ⁻	0,1	$11,4 \pm 1,0$	4,8	—	0,004

скорость полимеризации. Введение же CsCl в систему, катализируемую N-этилконициниййодидом (10^{-3} мол/л), не изменяет скорости реакции, поскольку активности ионов и ионных пар в случае противоиона Cl^- одинаковы (рис. 4). При концентрации катализатора 10^{-3} мол/л ионные пары практически полностью диссоциированы и природа противоиона не влияет на скорость полимеризации. Экспериментальные факты подтверждают сказанное.

Возможно, что полимеризация других азотсодержащих циклов (хиу-клинди, триэтилендиамин, (5s) 1-азабицикло-(3,1,0)-гексан и т. д.) протекает аналогично конидину.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967. ² Е. Ф. Разводовский, Л. М. Пущаева, Н. С. Ениколопан, Сборн. Высокомолекулярные соединения, М., 1970, стр. 37. ³ E. Leibnitz, H. G. Köpcke, G. Gawalek, J. Pract. Chem., 6, 289 (1958); T. Perrine, P. Goolsby, J. Polymer Sci. A, 3, 303 (1965). ⁴ D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarcz, J. Phys. Chem., 69, 624 (1965).