

А. Н. ШУНИК, Н. В. ПТИЦЫНА, К. И. ЗАМАРАЕВ, К. С. КАЗАНСКИЙ
**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ Я.М.Р. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ПРИ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОКИСИ ПРОПИЛЕНА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 28 V 1971)

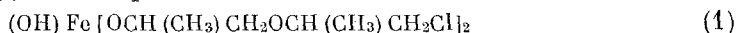
Стереоспецифическая полимеризация асимметрических эпоксидов широко исследуется, однако механизм этих процессов далек от ясности⁽¹⁾. Сложный стереоизомерный состав и широкое молекулярновесовое распределение образующихся полимеров, значительные вариации скорости при изменении среды и введений различных добавок указывают на сложный механизм полимеризации. При исследовании полимеризации эпоксидов в присутствии гидроксидалкоголята железа (III) было обнаружено подавление роста цепи такими электроподпорными добавками, как диоксан, тетрагидрофуран, ацетонитрил и т. п.⁽²⁾. Такое поведение, как следовало из анализа кинетических данных, могло быть обусловлено конкуренцией между эпоксидом и другими донорами в координационной сфере металла. Для получения непосредственной информации о такого рода взаимодействиях в указанной системе были исследованы спектры ядерного магнитного резонанса. В связи с парамагнетизмом Fe (III) взаимодействующий с ним донор испытывает значительный парамагнитный сдвиг, что позволяет надежно фиксировать комплексобразование и изучать его закономерности.

Целью данной работы являлось исследование комплексобразования двух доноров — тетрагидрофурана и окиси пропилена с катализатором, а также анализ на этой основе полученных ранее кинетических данных.

Методическая часть. Окись пропилена (ОП), тетрагидрофурана (ТГФ) и метилхлорид (МХ), являющийся растворителем, выдерживали над CaH₂ и перегоняли на высокоэффективной колонке. В случае ТГФ были приняты специальные меры для удаления перекисей, в частности длительное кипячение с FeSO₄. Вещества были хроматографически чистыми и имели влажность по Фишеру ниже 10⁻³ мол/л. Катализатор, синтезированный согласно^(3, 4), дозировали в атмосфере сухого аргона, контроль дозировки осуществляли взвешиванием. Летучие компоненты вводили путем конденсации паров из калиброванного объема, полученный раствор разливали в ампулы для я.м.р. при помощи «наука».

Спектры протонного магнитного резонанса снимали на спектрометре HA-100 («Varian», США). Химические сдвиги протонов ТГФ при комплексобразовании измеряли в условиях быстрого химического обмена⁽⁵⁾ по методике, описанной в работе⁽⁶⁾. Выполнение условий быстрого обмена в опытах по измерению сдвигов контролировалось дополнительно шириной линий я.м.р.⁽⁷⁾. В качестве эталона использовался сигнал МХ. Методика исследования комплексобразования ОП с катализатором описана ниже.

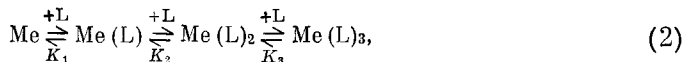
Результаты и обсуждение. Используемый катализатор, согласно данным⁽³⁾, имеет строение неполного алкоголята



и, следовательно, может обладать, как минимум, тремя координацион-

ными вакансиями, доступными для электронодонорных молекул. Вхождение таких молекул в координационную сферу металла может, по-видимому, существенно влиять на активность и специфичность катализатора. Наличие комплексообразования отчетливо проявляется в спектрах я.м.р. системы катализатор — ТГФ в МХ.

Результаты исследований зависимости наблюдаемого парамагнитного сдвига β -СН₂ протонов ТГФ от его концентрации представлены на рис. 1. Такой характер изменения сдвига может быть объяснен существованием в исследуемой системе трех комплексов, ступенчато образующихся по схеме:



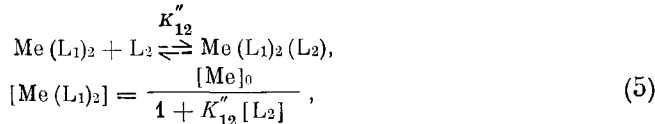
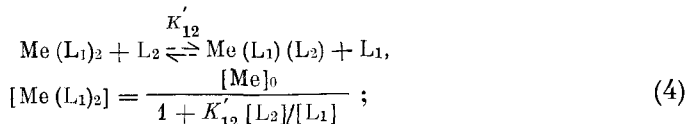
где Me — металл катализатора, L — ТГФ. В условиях избытка лиганда (в данной серии опытов $[\text{Me}] / [\text{ТГФ}] = 10^{-2}$) уравнение для сдвига имеет вид:

$$\delta_0 = \frac{1}{[\text{L}]} \sum_{i=1}^3 \delta_i^0 [\text{Me(L)}_i] = \frac{1}{[\text{L}]} \sum_{i=1}^3 \frac{\delta_i^0 \prod_{j=1}^i K_j [\text{L}]^i}{1 + \sum_{i=1}^3 \prod_{j=1}^i K_j [\text{L}]^i}, \quad (3)$$

где δ_i^0 — сдвиговые постоянные комплексов, а K_i — их константы устойчивости. Значения этих параметров, полученные анализом экспериментальных данных с помощью ЭВМ, составляют: $K_1 = 60$, $K_2 = 140$, $K_3 = 0,14$ л/моль и $\delta_1 = 145$, $\delta_2 = 12$, $\delta_3 = 19$ м.д.

На рис. 1 сплошная линия представляет результат расчета сдвига по уравнению (3) с данными константами. Немонотонный характер изменения K_i и δ_i может указывать на существенную перестройку всей координационной сферы Fe (III) при комплексообразовании с ТГФ. Отметим, что подобные эффекты наблюдались ранее для комплексов различных металлов и объяснялись изменением симметрии координационной сферы (8).

При попытке аналогичного прямого исследования с ОП было обнаружено отсутствие сдвига линий донора, что может быть обусловлено либо медленным обменом, либо отсутствием комплексообразования вообще. В связи с этим для изучения этой системы была использована методика, основанная на фиксации изменений химических сдвигов протонов ТГФ при добавках ОП. ТГФ использовался таким образом в качестве своеобразной ядерной спиновой метки. Концентрация ТГФ в этой серии опытов была постоянной и составляла 0,53 мол/л, что соответствует области устойчивости комплекса 2 : 1. В этих условиях, пренебрегая концентрациями других форм катализатора, при анализе комплексообразования можно рассматривать две вероятных схемы:



где L_1 — ТГФ, L_2 — ОП.

Известно (4), что в условиях быстрого обмена для L_1 парамагнитный сдвиг сигналов я.м.р. его протонов дается уравнением

$$\delta = \delta^0 [\text{Me(L)}_1] / [\text{L}_1]. \quad (6)$$

Вариация концентраций L_1 и L_2 позволяет по изменению химического сдвига сигналов п.м.р. протонов L_1 , пользуясь формулами (4) и (5), определить константы равновесия K_{12}' или K_{12}'' . Иначе говоря, зная термодинамические характеристики одного лиганда, можно получить ту же информацию для ряда других лигандов, недоступных по каким-либо причинам прямому измерению.

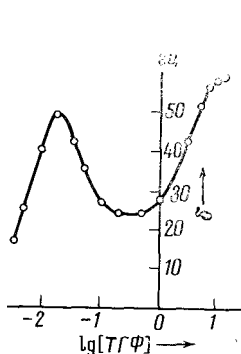


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость химического сдвига β - CH_2 протонов ТГФ от его концентрации. $[\text{Me}]/[\text{TGF}] = 10^{-2}, 30^\circ$

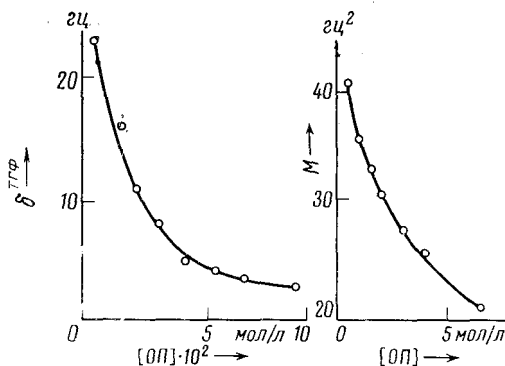
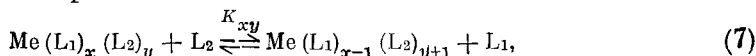


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость химического сдвига (слева) и второго момента (справа) линий я.м.р. β - CH_2 протонов ТГФ от концентрации ОП. Соотношение $[\text{Me}]/[\text{TGF}] = 10^{-2}, 30^\circ$; $[\text{TGF}]$ 0,68 мол/л (слева), 5,0 мол/л (справа)

Изменение химического сдвига β - CH_2 протонов ТГФ в присутствии катализатора и различных концентраций ОП графически изображено на рис. 2. Полученная зависимость не позволяет однозначно выбрать между схемами замещения (4) и присоединения (5), поскольку $[L_1]$ фиксирована, поэтому анализ экспериментальной кривой был выполнен для каждой из этих схем. Вычисленные значения $K_{12}' = 200 \pm 30$ или $K_{12}'' = 390 \pm 40$ л/моль свидетельствуют о значительно большей устойчивости комплексов с ОП по сравнению с соответствующими комплексами ТГФ. На основании имеющихся в литературе данных по донорным свойствам простых эфиров (8), можно было ожидать, что кислород ОП будет взаимодействовать с катализатором слабее, чем в случае ТГФ. Поэтому для объяснения полученного результата возникает необходимость предположить существование какого-то дополнительного взаимодействия между катализатором и ОП, например с привлечением π -электронной системы эпоксида.

Для изучения конкуренции между молекулами ОП и ТГФ в условиях, близких к условиям кинетических экспериментов, были сняты спектры я.м.р. ТГФ в смесях с ОП различного состава при $[\text{TGF}] = 5$ мол/л и концентрации катализатора $5 \cdot 10^{-2}$ мол/л. При величине соотношения $[\text{TGF}]/[\text{ОП}] < 10$ сдвиг линии протонов ТГФ становится практически равным нулю, но при дальнейшем увеличении концентрации ОП вплоть до $[\text{TGF}]/[\text{ОП}] = 0,725$ наблюдается заметное сужение этих линий. Принимая во внимание приведенные выше данные о комплексообразовании ТГФ с катализатором в присутствии малых добавок ОП, такое поведение линии я.м.р. можно объяснить существованием в исследуемом интервале концентраций нового равновесия:



где, скорее всего, $x = 2$, а $y = 1$. При этом химический сдвиг молекул

ТГФ в обоих комплексах равен нулю, а ширина линий различна. В этом случае зависимость второго момента M_2 сигнала вытесняемой молекулы L_1 от концентрации конкурирующего лиганда L_2 , в предположении лорентцевой формы индивидуальной линии я.м.р. (¹⁰), имеет вид:

$$M_2 = M_2^0 + \frac{\alpha}{1 + K_{xy} [L_1]/[L_2]}, \quad ([L_1], [L_2] \gg [Me]). \quad (8)$$

Здесь M_2^0 — второй момент линии я.м.р. свободного L_1 , K_{xy} — константа равновесия (7), $\alpha = M_2^1[Me]/[L_1]$, где M_2^1 — второй момент сигнала я.м.р. для L_1 , связанного в комплекс с катализатором.

Зависимость второго момента M_2 сигнала β -CH₂ протонов ТГФ от концентрации ОП при постоянных концентрациях ТГФ и катализатора приведена на рис. 2б. Расчет по формуле (8) дает: $K = 1,4$, $M_2^0 = 6$ гц², $\alpha = 40$ гц². Значение константы равновесия в этой области концентраций хорошо согласуется с величиной $K = 0,91$, найденной для аналогичной схемы из кинетических данных (²). Близкое к единице значение константы равновесия соответствует обычным представлениям о донорности ТГФ и ОП, и можно полагать, что в этой области взаимодействие их с металлом осуществляется только посредством электронной пары кислорода.

Полученные данные позволяют заключить, что комплексы, участвующие в равновесии (7), ответственны за кинетику процесса в присутствии донорных добавок, причем для данной пары доноров комплекс $Me(L_1)(L_2)$ более активен. В других случаях это соотношение может быть иным. Возможной причиной изменения активности катализатора под влиянием доноров, находящихся в координационной сфере металла, является изменение характера замещенной связи Fe — O, неблагоприятное для полимеризации.

Выяснение роли, которую может играть в катализе этого типа насыщение первых двух координационных вакансий, требует специальных кинетических исследований, причем следует учесть, что такое насыщение происходит при весьма малых концентрациях донорных молекул. Особый интерес представляет вопрос об участии специфически связанной первой молекулы мономера в механизме роста стереорегуляторных макромолекул, образующихся в данной системе.

Авторы выражают признательность проф. Г. С. Энтелису за интерес к работе и ценные замечания.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Н. Энтелис, К. С. Казанский, Сборн. Успехи химии и физики полимеров, 1970. ² Н. В. Птицына, К. С. Казанский и др., Высокомолек. соед., 14, № 2 (1972). ³ К. С. Казанский, Г. И. Банцырев, С. Г. Энтелис, ДАН, 155, 132 (1964). ⁴ Н. Е. Pruitt, J. M. Baggett, U. S. Pat. 2 706 181 (1955); 2 706 189 (1955). ⁵ А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан, Магнитный резонанс и его применение в химии, М., 1970. ⁶ Г. М. Булгакова, А. Н. Шупик и др., ДАН, 199, № 2 (1971). ⁷ Ю. Н. Молин, Диссертация, Новосибирск, 1968. ⁸ А. А. Гринберг, Введение в химию полимерных соединений, 1966. ⁹ E. M. Arnett, Progr. in Phys. Org. Chem., 1, 223 (1963); J. Jamashita, T. Tsuda, M. Okada, J. Polym. Sci., A 1, 4, 2121 (1966). ¹⁰ J. H. Van Vleck, Phys. Rev., 73, 1249 (1948).