

УДК 541.64:547.78 ГРНТИ 31.25.19

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ОКСАЗОЛИНОВ, ИНИЦИИРУЕМОЙ СУЛЬФОНИЛГАЛОГЕНИДАМИ

А.Н. Блохин¹, А.Б. Разина², М.П. Курлыкин², А.В. Теньковцев^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, *Институт Химии*

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
Санкт-Петербург

На примере модельных соединений метансульфонилгалогенидов и паратолуолсульфонилгалогенидов показана возможность эффективного иницирования катионной полимеризации 2-оксазолинов сульфонилагалогенидами. Исследована кинетика полимеризации 2-этил-2-оксазолина, иницируемой сульфонилагалогенидами. Установлено, что иницирование метансульфонилгалогенидами замедлено, в то время как иницирование паратолуолсульфонилгалогенидами протекает быстро. Методом сравнения кинетических кривых определено, что полимеризация протекает преимущественно по механизму живых цепей.

Ключевые слова: катионная полимеризация, кинетика полимеризации, оксазолины, 2-этил-2-оксазолин, сульфонилагалогениды, полиоксазолины.

2-оксазолины способны полимеризоваться под действием катионных инициаторов с раскрытием цикла и образованием N-ацилированных полиэтилениминов. Возможность полимеризации 2-оксазолинов была обнаружена в середине 60-х годов [1–4]. Поли(2-оксазолин)ы привлекают внимание исследователей благодаря таким свойствам, как биосовместимость и водорастворимость, позволяющим использовать эти полимеры в различных биомедицинских приложениях. Живая полимеризация 2-оксазолинов позволяет контролировать молекулярную массу синтезируемых полимеров, получать блок-сополимеры и полимерные продукты со сложной архитектурой.

Было показано, что в качестве инициаторов катионной полимеризации 2-оксазолинов могут выступать кислоты Бренстеда [5], кислоты Льюиса [3], алкилгалогениды [6], иод [7]. Известно, что эффективно иницируют полимеризацию 2-оксазолинов алкильные эфиры сульфокислот [8], однако о возможности применения галогенангидридов сульфокислот для этой цели до настоящего времени не сообщалось. Лёгкость введения сульфонилагалогенидной группы в структуру различных соединений позволяет существенно расширить круг объектов, способных быть инициаторами. В соответствии с этим целью настоящей работы являлось установление возможности иницирования катионной поли-

меризации 2-алкил-2-оксазолинов сульфонилгалогенидами, получение значений кинетических параметров процесса полимеризации и определение механизма полимеризации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для описания катионной полимеризации 2-оксазолинов были предложены два возможных механизма роста цепи (рис. 1). Оксазолиновый катион, образующийся в результате инициирования, может продолжать рост цепи, взаимодействуя с молекулами мономера (рост по механизму живых цепей), либо подвергаться атаке противоиона. В этом случае ковалентно связанные концы цепей способны реиницировать полимеризацию (рост по механизму псевдоживых цепей).

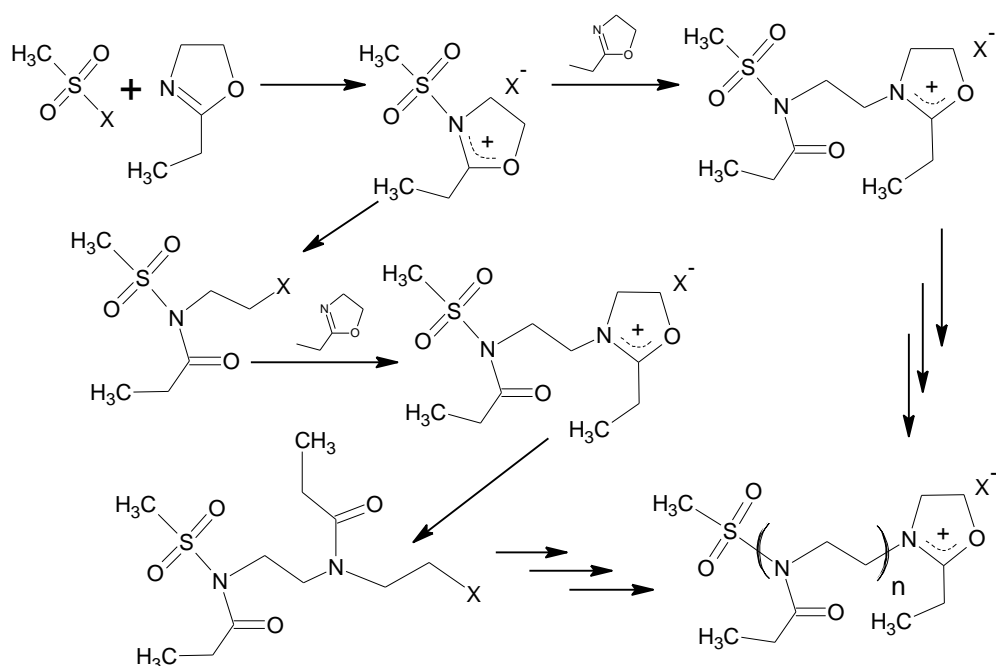


Рис. 1. Механизм полимеризации 2-этил-2-оксазолина, инициируемой сульфонилгалогенидами

В предыдущих работах [9] было показано, что в присутствии галогенидных противоионов (Cl⁻, Br⁻, I⁻) не происходит необратимого обрыва цепи. В этом случае, при условии быстрого инициирования, скорость полимеризации должна подчиняться кинетике первого порядка:

$$\ln \frac{M_0}{M} = k_p [I_0] t, \quad (1)$$

где M – текущая концентрация мономера; M_0 – начальная концентрация мономера; k_p – константа скорости роста цепи; $[I_0]$ – начальная концентрация инициатора; t – время.

Константы скорости полимеризации 2-этил-2-оксазолина в тетрагидрофуране, инициированной тозилхлоридом и тозилбромидом, были измерены при температурах 70, 80, 90 и 100 °С, а также при инициировании тозилфторидом при температурах 90, 100 и 105 °С. Было подобрано оптимальное соотношение концентраций реагентов: $[M_0]/[I_0]=30$. Как видно из рис. 2, зависимость логарифма обратной конверсии от времени имеет линейный характер в случае инициирования TsCl и TsBr, что свидетельствует о постоянстве количества реакционных центров. При использовании в качестве инициатора TsF зависимость логарифма обратной конверсии от времени становится нелинейной, что, учитывая инертность тозилфторида к третичным аминам при комнатной температуре, указывает на медленное инициирование полимеризации с последующим быстрым ростом цепи. Кинетика полимеризации в этом случае может быть описана уравнением (2), учитывающим стадию инициирования:

$$\ln \frac{M_0}{M} = [I_0] \left(k_p t + \frac{k_p}{k_i} \exp(-k_i t) - \frac{k_p}{k_i} \right), \quad (2)$$

где k_i – константа скорости инициирования.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет определить константы скорости роста цепи, приведённые в таблице.

Константы скорости роста цепи (л/моль·с)

Инициатор	температура, °С					
	70	80	90	100	105	110
TsF	0.10×10^{-4}	-	3.8×10^{-4}	14×10^{-4}	33×10^{-4}	-
TsCl	0.42×10^{-4}	2.0×10^{-4}	5.3×10^{-4}	6.1×10^{-4}	-	-
TsBr	2.9×10^{-4}	6.0×10^{-4}	1.3×10^{-3}	1.0×10^{-3}	-	-
MesCl	-	1.31×10^{-4}	1.93×10^{-4}	6.94×10^{-4}	-	25.5×10^{-4}
MesBr	2.67×10^{-4}	6.07×10^{-4}	10.0×10^{-4}	18.1×10^{-4}	-	-

Константы скорости полимеризации 2-этил-2-оксазолина, инициированной мезилхлоридом были измерены при температурах 80, 90, 100 и 110 °С, и при инициировании мезилбромидом при температурах 70, 80, 90 и 100 °С. В обоих случаях наблюдались нелинейные логарифмические зависимости (рис. 3), что было также отнесено к замедленному инициированию.

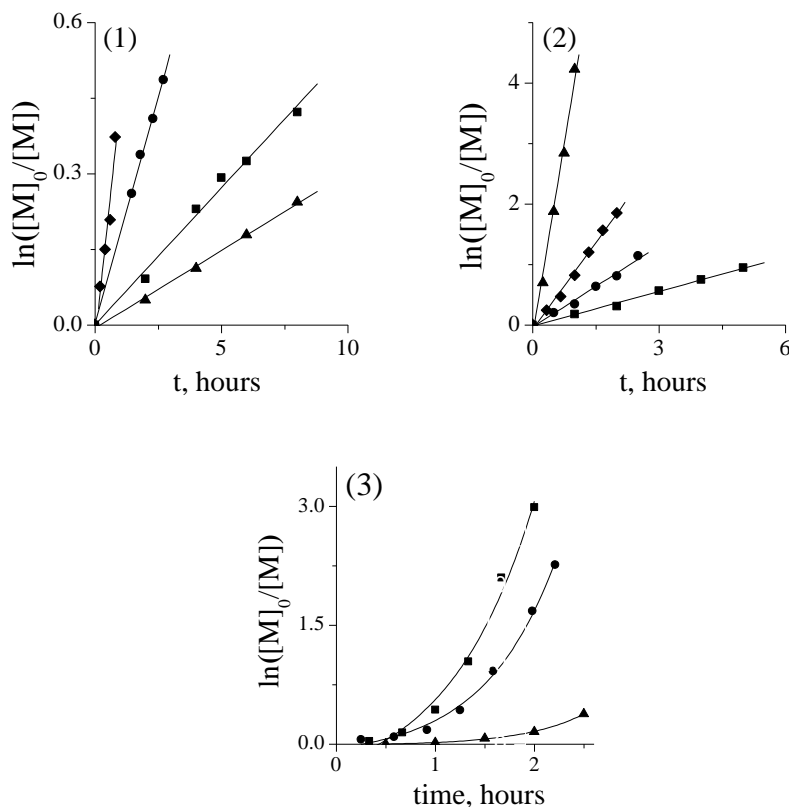


Рис. 2. Зависимости логарифма обратной конверсии от времени для полимеризации 2-этил-2-оксазолина, инициируемой TsF (1), TsCl (2), TsBr (3)

Полученные кинетические зависимости не дают ответа о механизме роста цепи, поскольку реакции, протекающие по механизму живых цепей и по псевдоживому механизму, кинетически эквивалентны. Выбор между этими механизмами может быть сделан при сравнении, например, кинетики полимеризации 2-этил-2-оксазолина, инициируемой тозилхлоридом и теоретически первичным продуктом взаимодействия этого инициатора с мономером – N-(2-хлорэтил)-N-тозилпропионамидом, синтез которого описан в [10]. На рис. 4 приведено сравнение кинетических зависимостей для двух инициаторов – тозилхлорида (температура 70 °С) и мезилхлорида (температура 100 °С). В обоих случаях наблюдается замедление полимеризации, указывающее на изменение структуры реакционных центров. Предположительно в процессе реакции количество ковалентных алкилгалогенидных центров уменьшается, а концентрация более активных ионных центров возрастает.

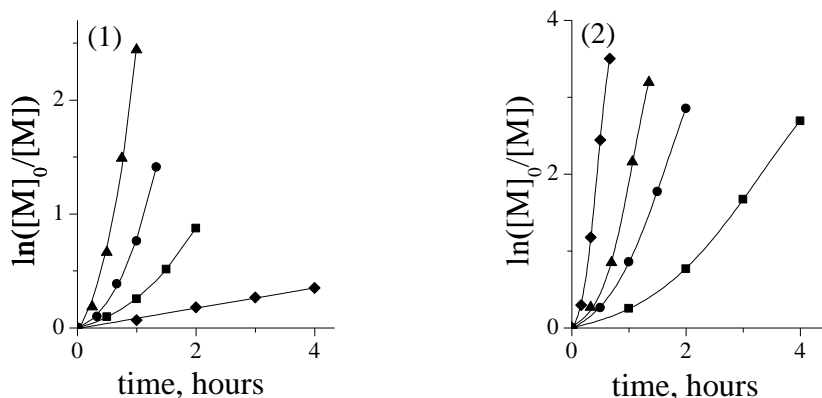


Рис. 3. Зависимости логарифма обратной конверсии от времени для полимеризации 2-этил-2-оксазолина, инициируемой MesCl (1), MesBr (2)

Выбор между реакциями, параллельно протекающими по псевдоживому и живому механизмам, можно сделать также с использованием метода конкурентных реакций.

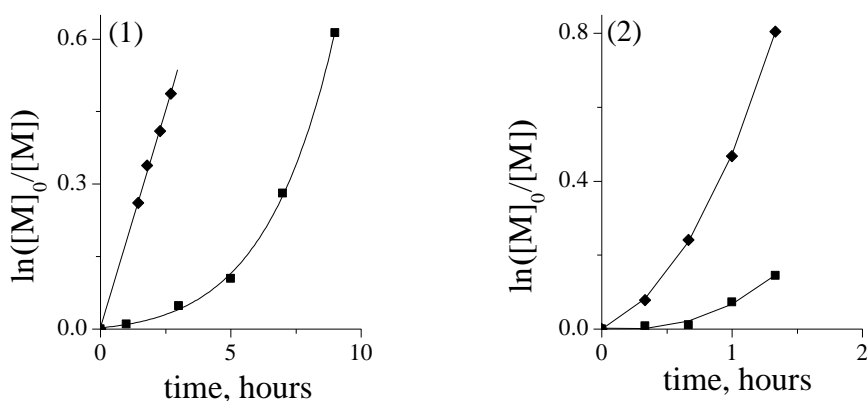


Рис. 4. Сравнение кинетических зависимостей полимеризации 2-этил-2-оксазолина, инициируемой сульфонилхлоридом и первичным продуктом его взаимодействия с мономером для TsCl (1) и MesCl (2)

В случае протекания реакции по псевдоживому механизму увеличение концентрации противоионов не будет сказываться на кинетике полимеризации. В случае полимеризации по механизму живых цепей увеличение концентрации противоионов будет увеличивать скорость обратимого обрыва и, следовательно, влиять на скорость роста цепи. На рис. 5 представлены кинетические кривые полимеризации 2-этил-2-оксазолина, инициируемой тозилбромидом в присутствии тетрамети-

ламмоний бромида и мезилбромидом в присутствии (гексадецил)триметиламмоний бромида при температуре 80 °С.

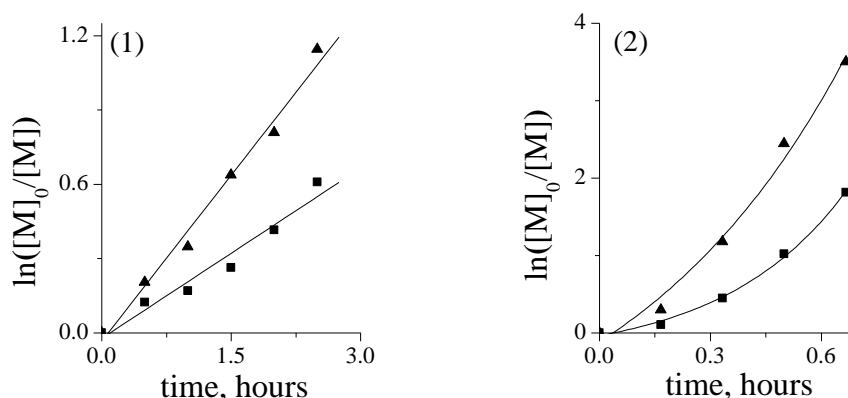


Рис. 5. Сравнение кинетических зависимостей полимеризации инициируемой сульфониламидами в обычных условиях и в присутствии эквивалентных количеств бромид-ионов для TsBr (1) и MesBr (2)

Анализ полученных данных показывает, что добавление эквивалентного количества бромид-ионов в реакционную смесь приводит к уменьшению скорости реакции примерно вдвое в обоих случаях, что свидетельствует о преимущественном протекании реакции полимеризации в отсутствие добавки по механизму живых цепей.

Анализ температурных зависимостей констант скорости роста цепи позволяет определить энергии активации реакции роста цепи, которые составили 125 КДж/моль (тозилфторид), 104 КДж/моль (тозилхлорид), 92 КДж/моль (тозилбромид), 114 КДж/моль (мезилхлорид) и 67 КДж/моль (мезилбромид). Полученные значения близки к энергиям активации полимеризации 2-этил-2-оксазолина с использованием других инициаторов [11,12].

Как было указано выше, инициирование полимеризации метансульфонилгалогенидами протекает со значительно меньшей скоростью по сравнению с пара-толуолсульфонилгалогенидами. При помощи квантово-химических расчётов [13] было показано, что в реакциях аминолиза метансульфонилгалогенидов (Cl, F) в газовой фазе и в воде нуклеофильное замещение протекает по механизму присоединение–отщепление (рис. 6). В этом случае замедление инициирования может быть объяснено электронными эффектами углеводородных заместителей при атоме серы.

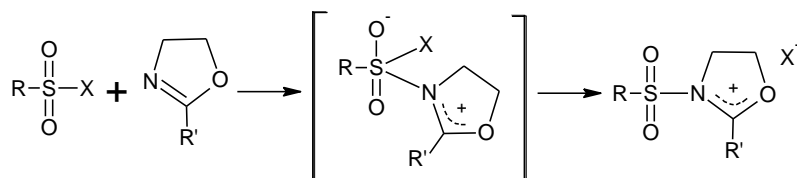


Рис. 6. Механизм «присоединение-отщепление»

Согласно расчётам с анализом заселённостей естественных орбиталей (NBO) по методу B3LYP 6-311G**, заряд на атоме серы составляет +2.12 для TsCl и +1.99 для MesCl. Таким образом, более донорный метильный заместитель дестабилизирует переходное состояние, а более акцепторный фенильный способствует быстрому протеканию лимитирующей стадии присоединения.

С использованием в качестве модельных соединений тозилгалогенидов и мезилгалогенидов показана возможность применения галогенидов сульфокислот для инициирования катионной полимеризации оксазолинов. Определены основные кинетические параметры процесса и установлено, что в выбранных условиях полимеризация протекает преимущественно по механизму живых цепей.

Список литературы

1. Kagiya T., Narisawa S., Maeda T., Fukui K. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett. 1966 V. 4. P. 441–445.
2. Seeliger W., Aufderhaar E., Diepers W., Feinauer R., Nehring R., Thier W., Hellmann H. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1966 V. 78. P. 875–888.
3. Tomalia D. A., Sheetz D. P. // J. Polym. Sci. Part A-1 1966. V. 4. P. 2253–2265.
4. Bassiri T. G., Levy A. J., Litt M. H. // J. of Polym. Sci. Part B: Polym. Lett. 1967. V. 5. P. 871–879.
5. Kagiya T., Matsuda T. // J. Macromol. Sci. Part A. 1971. V. 5, № 8. P. 1265–1271.
6. Saegusa T., Ikeda H. // Macromolecules. 1973. V. 6, № 6. P. 808–811.
7. Guillerm B., Monge S., Lapinte V., Robin J. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 5964–5970.
8. Hoogenboom R., Fijten M., Schubert U. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2004. V. 42. P. 1830–1840.
9. Saegusa T., Ikeda H., Fuji H. // Polym. J. 1972. V. 3, № 2. P. 176–180.
10. Tomalia D. A. Novel sulfonyl imide intermediates // Patent US 4257970. 1981.
11. Kagiya T., Matsuda T., Hirata R. // J. Macromol. Chem. Sci. 1972. V. 6, № 3. P. 451–469.
12. Hoogenboom R., Fijten M.W.M., Brandli C., Schroer J., Schubert U.S. // Macromol. Rapid Commun. 2003. V. 24, № 1. P. 98–103.
13. Lee I., // J. Natl. Acad. Sci., Repub. Korea, Nat. Sci. Ser. 2008. V. 47, P. 1

**MECHANISM AND KINETICS OF 2-OXAZOLINE
POLYMERIZATION INITIATED BY SULFONYL HALIDES**

A.N. Blokhin¹, A.B. Razina², M.P. Kurlykin², A.V. Tenkovtsev^{1,2}

¹ Saint-Petersburg State University, *Institute of Chemistry*
Saint-Petersburg

² Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences
Saint-Petersburg

Model compounds (methanesulfonyl halides and para-toluenesulfonyl halides) were used to illustrate the possibility of initiating cationic polymerization of 2-oxazolines by acyl halides of sulfonic acids. Kinetics of 2-ethyl-2-oxazoline polymerization initiated by sulfonyl halides was studied. Obtained kinetic dependences indicates slow initiation of the polymerization in case of methanesulfonyl halides. Polymerization of 2-ethyl-2-oxazoline was shown to proceed via the living mechanism.

Keywords: *oxazoline cationic polymerization, polymerization kinetics, methanesulfonyl halides, para-toluenesulfonyl halides, 2-ethyl-2-oxazoline, polyoxazolines.*

Об авторах:

БЛОХИН Алексей Николаевич – студент; Институт Химии СПбГУ; e-mail: 44stuff44@gmail.com

РАЗИНА Алла Борисовна – научный сотрудник; Институт высокомолекулярных соединений РАН; e-mail: allarazina@yahoo.com

КУРЛЫКИН Михаил Петрович – ведущий инженер; Институт высокомолекулярных соединений РАН; e-mail: mike_x@mail.ru

ТЕНЬКОВЦЕВ Андрей Витальевич – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией; Институт Химии СПбГУ, Институт высокомолекулярных соединений РАН; e-mail: tenkovtsev@yandex.ru