

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{BF}_3\text{--H}_2\text{O}$

© 2021 г. Т. В. Гриневиц^{1*}, М. Л. Придатченко¹, А. Н. Щеголихин²

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: grin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 26.03.2021;
после доработки 17.04.2021;
принята в печать 20.04.2021

Исследовалась полимеризация аллилглицидилового эфира под действием каталитической системы $\text{BF}_3\text{--H}_2\text{O}$. Методом масс-спектрометрии показано, что реакция идет с получением олигодиолов с полидисперсностью, не превышающей 1.1. Отмечено, что полученные олигодиолы при комнатной температуре неустойчивы и переходят из вязкотекучего состояния в стеклообразное. Методом ИК-спектроскопии показано, что процесс стеклования сопровождается исчерпанием двойной связи с сохранением гидроксильных групп.

Ключевые слова: аллилглицидиловый эфир, ионная полимеризация, диолы, масс-спектрометрия.

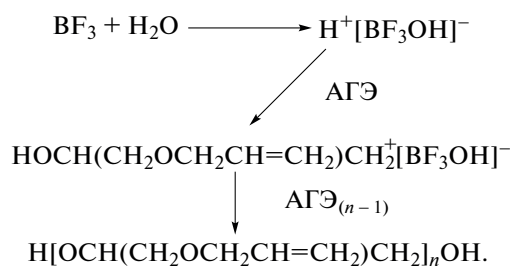
DOI: 10.31857/S0207401X21120050

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее исследование продолжает серию работ, посвященных получению олигоэфирдиолов с функциональными группами в полимерной цепи в заданном диапазоне молекулярных масс ($M_n = 500\text{--}2000$) с полидисперсностью не выше 1.3. Данный класс соединений может рассматриваться в качестве полифункциональных сшивающих агентов, соединений для формирования концевых групп, а также для проведения реакций полимераналогичного превращения по функциональным группам полимерной цепи с целью создания материалов с новым комплексом свойств.

В качестве объекта исследований была выбрана катионная полимеризация аллилглицидилового эфира (АГЭ) под действием каталитической системы $\text{BF}_3\text{--H}_2\text{O}$. Аллилглицидиловый эфир имеет в своем составе реакционноспособные эпоксидную и виниловую группы. В рамках данной работы стояла задача проведения полимеризации по эпоксидной группе, не затрагивая двойную связь.

Как было показано ранее для каталитической системы $\text{BF}_3\text{--H}_2\text{O}$ реакция полимеризации оксиранов идет на активном центре типа $\text{H}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{R})]_n^+[\text{F}_3\text{BO}\text{--}\text{OH}]^-$ путем внедрения мономера по диссоциированной ионной паре кислоты Льюиса — гидроксил диола с получением линейных продуктов с концевыми OH -группами [1, 2]:



Для исследования состава продуктов реакции был применен метод масс-спектрометрии, позволяющий выявить тонкие особенности механизма полимеризации, рост цепи, формирование функциональных групп. Данный метод в настоящее время широко применяется при работе с биомолекулами высокой степени сложности [3–5] и практически не использовался в работах, связанных с исследованием процессов синтеза полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию полимеризации АГЭ проводили в стеклянном реакторе с мешалкой и термометром при комнатной температуре. В реактор с растворителем добавляли катализатор и воду. Раствор перемешивали, и затем из емкости с мономером в реакционную смесь прикапывали фиксированный для данной M_n объем мономера. Остановка

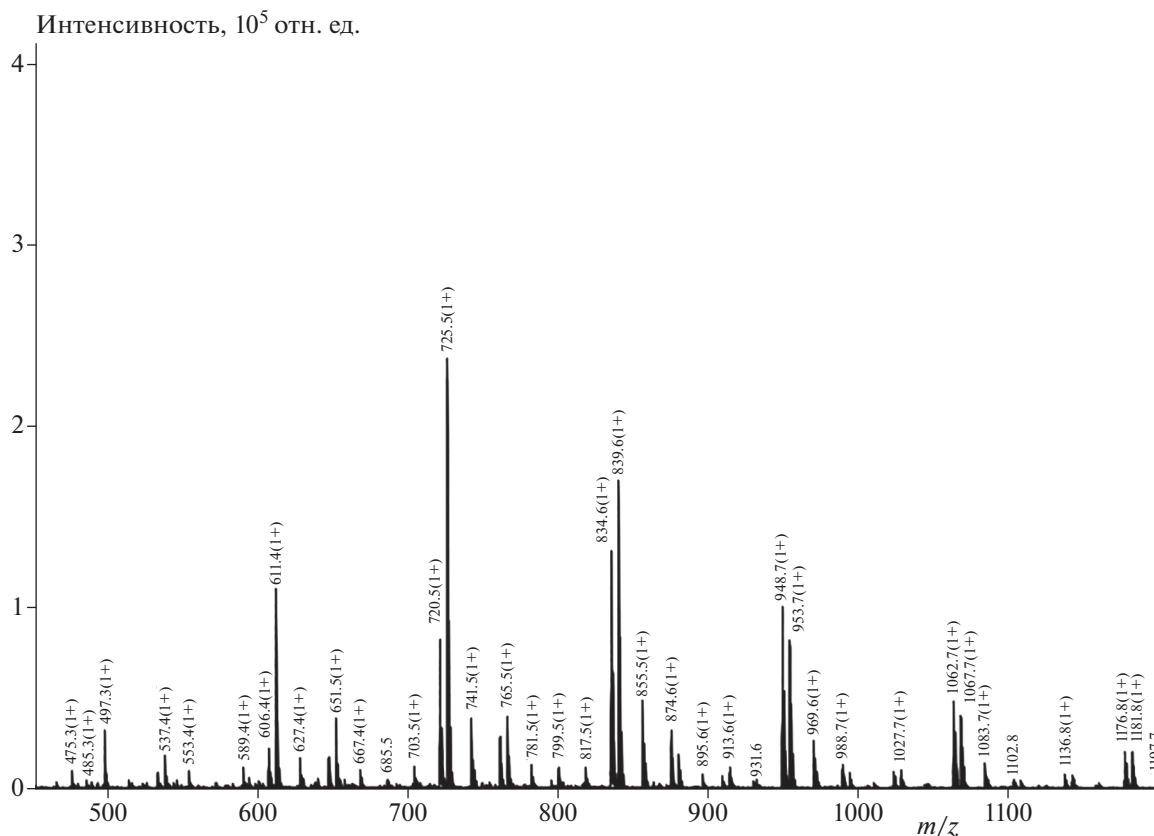


Рис. 1. Масс-спектры продуктов полимеризации аллилглицидилового эфира в присутствии каталитической системы $\text{BF}_3\text{--H}_2\text{O}$ в растворе CH_2Cl_2 при $T = 20^\circ\text{C}$; $V_{\text{об}}$, мл: 8.00 (АГЭ), 0.16 (H_2O), 0.07 ($\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2$), 10.00 (CH_2Cl_2), скорость подачи мономера – 0.05 мл/мин.

реакции и отмывка катализатора проводилась водой. Аллилглицидиловый эфир и $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (каталог “Acros Organics”, номера 102945000 и 174561000 соответственно) применялись без дополнительной подготовки, а CH_2Cl_2 выдерживался в течение недели над CaH_2 и перегонялся над ним же.

Молекулярно-массовый состав олигоэфиров изучали методом масс-спектрометрии в положительной моде на приборе “AmaZon SL” компании Bruker Daltonics (Germany). Ионизацию проводили методом электрораспыления при падении потенциала от 4000 до 500 В. Температура осушающего газа (азот) составляла 160°C . Для накопления ионов параметр, отвечающий за максимальное число ионных зарядов в ловушке, устанавливали равным ICC (Ion Charge Control) = 100000 усл. ед. Полимер растворялся в ацетонитриле компании J.T. Baker (USA), степень очистки – HPLC grade, с добавлением 0.1%-ного раствора муравьиной кислоты фирмы “Fluka Analytical” (Germany), степень очистки – 98%. Гель-хроматографический анализ продуктов реакции выполнен на хроматографе фирмы “Waters” с ультрастирогелевыми колонками с размером пор 100, 500, 1000 Å при

36°C . Анализ полимера на содержание в нем двойных связей осуществляли с использованием метода озонирования [6]. Исследование продуктов полимеризации методом ИК-спектроскопии регистрировали с помощью фурье-ИК-спектрометра Spectrum Two компании PerkinElmer, Inc. (USA) при оптическом разрешении 4 см^{-1} (цифровое разрешение – 1 см^{-1}), усредняя 16 индивидуальных сканов. Спектры жидкого олигодиола АГЭ и твердой пленки сшитого продукта регистрировали в режиме диффузного отражения–поглощения с использованием приставки PE-DRAFT компании PerkinElmer, Inc. (USA) по методике, опубликованной ранее в [7, 8]. Микрокаплю жидкого диола (10 мкл) наносили на поверхность отражающей подложки и распределяли в тонкую жидкую пленку. Спектр отвержденного продукта записывали, используя фрагмент тонкой пленки, помещенный на поверхность отражающей подложки на той же приставке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены масс-спектры продуктов полимеризации АГЭ. Полимеры представле-

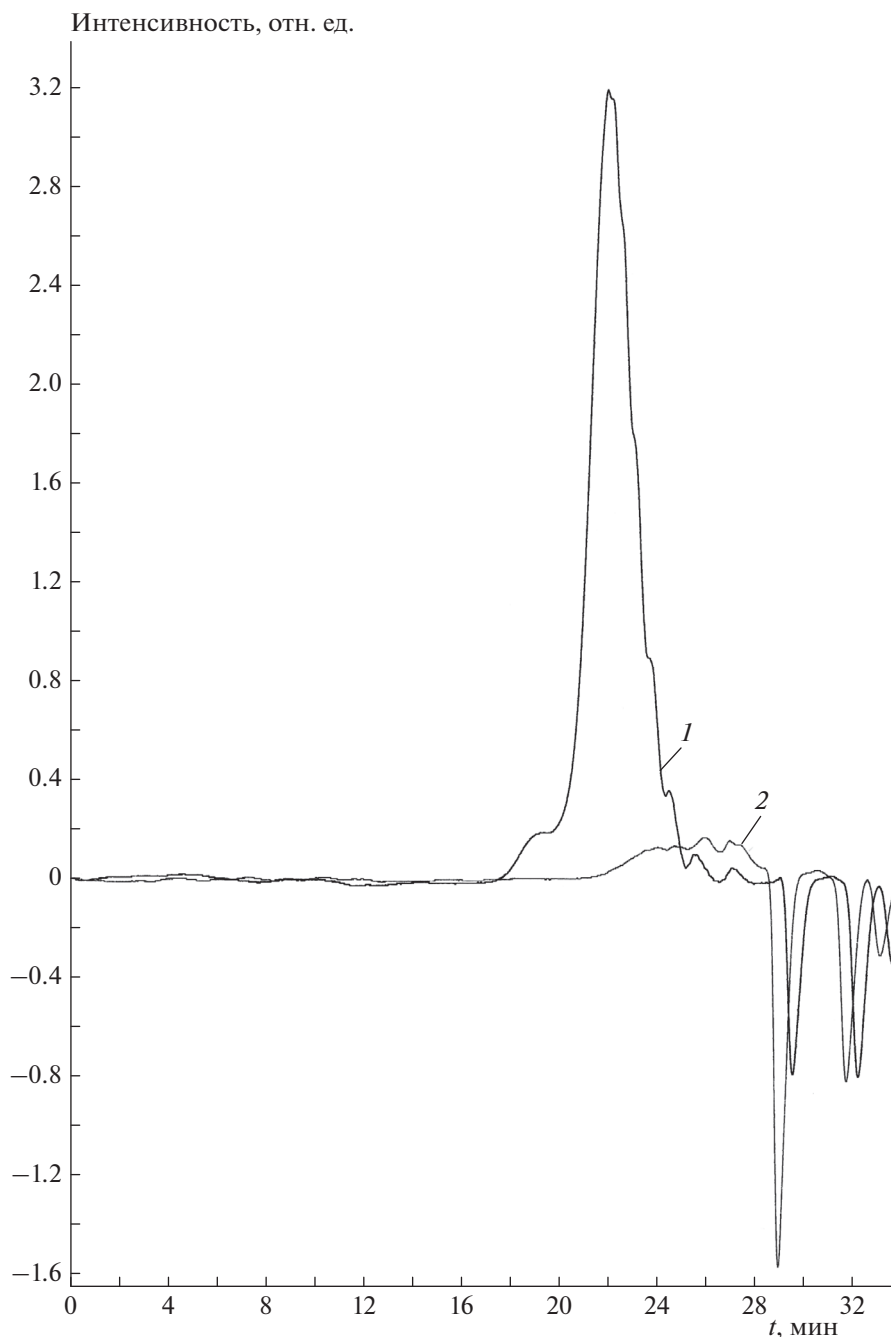


Рис. 2. Гель-хроматограммы олигоэфирдиола АГЭ (1) и продукта его стеклования (2). Условия реакции те же, что и в случае рис. 1.

ны в виде трех серий пиков с шагом $m/z = 114.1$, что соответствует массе мономера. Из масс-спектров видно, что олигомеры являются диолами. Нами были обнаружены три серии пиков с шагом $m/z \approx 114.1$ (ММ АГЭ), которые соответствуют синтезированным диолам с присоединенными ионами Na, OH, K. Таким образом, серия пиков с $m/z = 497.3, 611.4, 725.5, 839.6, 953.7, 1067.7, 1181.8$ соответствует комплексам 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-,

10-членных диолов с ионом Na. На спектре фрагментации сигнала с $m/z = 725.5$ наблюдается уменьшение ММ на $m/z = 42.0$, видимо, за счет отщепления фрагмента боковой цепи с передачей протона и образования продукта $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$. Пики с $m/z = 606.4, 720.5, 834.6, 948.7, 1062.7, 1176.8$ были отнесены к комплексам 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-членных диолов АГЭ с молекулой воды соответственно. Для них на спектре фрагментации

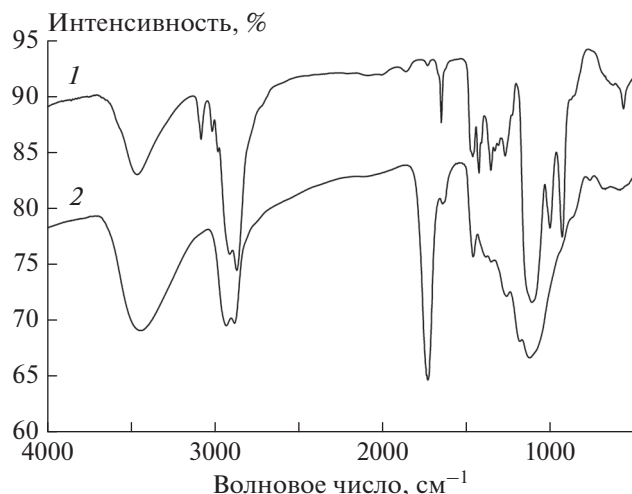


Рис. 3. ИК-спектры олигоэфирдиола АГЭ (1) и продукта его стеклования (2).

сигнала с $m/z = 720.5$ наблюдается отщепление фрагмента с ионной массой $m/z = 17.1$, предположительно иона гидроксила. Пики с $m/z = 627.4, 741.5, 855.5, 969.6, 1083.7, 1197.7$ были нами отнесены к комплексам 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-членных диолов с ионом К. Для них на спектре фрагментации сигнала с $m/z = 741.5$ наблюдается отщепление фрагмента с $m/z = 42.1$ и 20.1 . По данным масс-спектрометрии среднечисленная ММ олигомера, представленного в качестве примера на рис. 1, составляла ~ 850 , а полидисперсность — 1.05. Полученные олигоэфирдиолы АГЭ в данном диапазоне ММ — вязкие жидкости.

Было установлено, что при комнатной температуре для олигоэфирдиола на основе аллилглицидилового эфира наблюдается переход олигомера из вязкотекучего состояния в стеклообразное. Время “самопроизвольного” перехода составляет от нескольких недель до месяца.

На рис. 2 представлены гель-хроматограмма олигоэфирдиола АГЭ (1) и хроматограмма того же олигомера, перешедшего в стеклообразное состояние (2). При этом продукт в твердофазном состоянии до введения в хроматограф выдерживался в растворе тетрагидрофуран в течение 24 ч. То, что в стеклообразном состоянии продукт не растворялся в ТГФ, указывает на образование сетки и отсутствие реакции роста цепи с получением линейного полимера больших молекулярных масс.

Дополнительно вязкотекучий олигомер был проанализирован методом озонирования. Было показано, что реакция полимеризации идет по эпиксидному кольцу, не затрагивая двойной связи. Об этом свидетельствуют результаты по озонированию образцов полимера и исходного мономера. Для мономера молекулярная масса, вычисленная

из данных по озонированию, составляет 107 ± 8 , что соответствует молекулярной массе аллилглицидилового эфира, равной 114, а для полимера в эксперименте получена величина, равная 108 ± 10 .

Значение полидисперсности, рассчитанное из интенсивности пиков — гомологов в радиочастотной ловушке, может быть не совсем точным, так как набор гомологов ограничен массой в 1000 Да и, кроме того, отклик ловушки в широком диапазоне масс может быть нелинейным. Сравнительный анализ значений полидисперсности, полученных из данных хроматограмм (рис. 2, кривая 1) и масс-спектрометрии, равных соответственно ~ 1.04 и 1.05, указывает на корректность использования метода масс-спектрометрии для определения полидисперсности олигоэфира.

Для ответа на вопрос о том, какие группы олигодиола участвуют в процессе образования сетки, олигоэфир и продукт его стеклования были исследованы методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 представлены ИК-спектры синтезированного олигоэфирдиола АГЭ и отвержденной пленки того же олигоэфира. Из ИК-спектров видно, что стеклование идет за счет исчерпания двойных связей (полосы при 3080, 3014 и 1645 cm^{-1} на рис. 3 (спектр 1)), не затрагивая гидроксильную группу (область 3200–3600 cm^{-1} на рис. 3 (спектры 1 и 2)).

Таким образом, в работе показано, что процесс полимеризации АГЭ в присутствии каталитической системы $\text{VF}_3\text{—H}_2\text{O}$ вода идет с получением полифункциональных олигоэфирдиолов с полидисперсностью, не превышающей 1.1. Использование метода масс-спектрометрии позволяет выявить тонкие особенности механизма полимеризации, рост цепи, формирование функциональных групп.

Работа выполнена по госзаданию № 0082-2019-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гриневиц Т.В., Мешков С.В., Соловьянов А.А // Высокмолекуляр. соединения. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1838.
2. Гриневиц Т.В., Таганов Н.Г., Придатченко М.Л., Берлин А.А. // Докл. РАН. 2017. Т. 472. № 1. С. 40.
3. Aebersold R., Mann M. // Nature. 2016. V. 537. № 7620. P. 347.
4. Кононихи А.С., Захарова Н.В., Юсупов А.Э. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 59.
5. Иванов Д.Г., Пеков С.И., Бочаров К.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 41.
6. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
7. Shchegolikhin A., Lazareva O. // Intern. J. Vib. Spect. 1997. V. 1. № 4. P. 26; www.irdg.org/ijvs
8. Стовбун С.В., Ломакин С.М., Щеголихин А.И., Скоблин А.А., Мельников В.П. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 21.