

Э. Ф. ОЛЕЙНИК, О. А. ПЛЕЧОВА, В. М. НОВОТОРЦЕВ, Л. В. КОМПАНИЕЦ,  
В. П. ВОЛКОВ, Е. Ф. РАЗВАДОВСКИЙ,  
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОВ С КАРБОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

Согласно современным представлениям, активным началом в полимеризации кислородсодержащих соединений на карбониевых и оксониевых солях является катионная часть катализатора (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). В настоящей работе исследовано взаимодействие иона  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  с рядом циклических эфиров и ацеталей: окисью этилена (ОЭ), окисью пропилена (ОП),  $\beta$ -пропиолактоном ( $\beta$ -ПЛ), диоксоланом (ДО), триоксаном (ТО) и тетраоксаном (ТТО) в

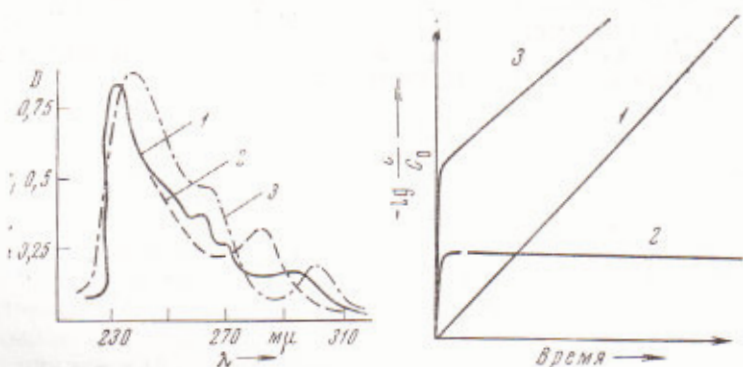


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения солей  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{A}^-$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $[\text{Ph}_3\text{C}^+\text{A}^-] \approx 3 \cdot 10^{-4}$  мол/л, где  $\text{A}^-$  — следующие ионы: 1 —  $\text{SbF}_6^-$ ; 2 —  $\text{SbCl}_6^-$ ; 3 —  $\text{BF}_4^-$

Рис. 2. Типы кинетических кривых взаимодействия ионов  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  с кислородсодержащими циклами.  $C$  — текущая концентрация  $\text{Ph}_3\text{C}^+$ ,  $C_0$  — исходная концентрация соли

растворе хлористого метилена. Исследовать такие взаимодействия непосредственно в процессе полимеризации трудно из-за возможной реакции полимера с катализатором или образования отдельной полимерной фазы, что приводит к появлению в системе новых равновесий типа полимер  $\rightleftharpoons$   $\rightleftharpoons$  мономер (<sup>3</sup>).

В связи с этим исследованы растворы с низкими концентрациями солей (от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  мол/л); концентрации мономеров были либо ниже равновесных, либо такими, чтобы количество образующегося полимера было мало и раствор оставался гомогенным. Специальными исследованиями, проведенными совместно с А. Т. Пономаренко, показано, что в рабочем интервале концентраций соли диссоциированы практически полностью, и в присутствии небольших добавок мономера (до 0,2 мол/л) электропроводность системы менялась мало.

Электронные спектры поглощения растворов  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  показаны на рис. 1. Длинноволновая часть спектра всех трех солей, характеризующая поглощение иона  $\text{Ph}_3\text{C}^+$ , одинакова (<sup>4</sup>), различаются они в области 230—290 мк. В этой же области различны спектры продуктов реакции взаимодействия соли с мономерами ( $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{H}$ ,  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{OR}$  и

др.). За скоростью реакции взаимодействия  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  с циклами следили спектрофотометрически по изменению характерных максимумов поглощения карбоний-иона 412 и 435 мк.

В результате исследования реакций  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  с различными циклами мы получили следующие три типа кинетических зависимостей (рис. 2): 1) линейная зависимость  $-\lg(C/C_0)$  от времени (рис. 2, 1), желтая окраска ионов  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  исчезает необратимо. Такое поведение характерно для ОЭ, ОП и ДО; 2) После введения мономера наблюдается (рис. 2, 2) быстрое изменение начальной концентрации ионов  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  (скачок); затем концентрация их остается постоянной в течение продолжительного времени. Это наблюдается для  $\beta$ -ПЛ, ТО, ТТО, а также 1,4-диоксана. 3) Сложная кинетическая зависимость (рис. 2, 3), представляющая сочетание двух указанных выше

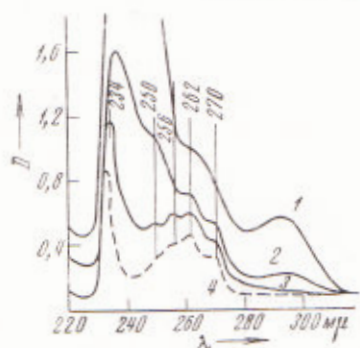


Рис. 3

Рис. 3. Спектры системы  $(\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^- + \text{ДО})$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $[\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-] \approx 4,5 \cdot 10^{-4}$  мол/л,  $[\text{ДО}] \approx 0,15$  мол/л: 1 — до введения ДО, 2 — в течение процесса, 3 — после полного обесцвечивания системы, 4 — спектр  $\text{Ph}_3\text{CH}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $[\text{Ph}_3\text{CH}] \approx 5 \cdot 10^{-4}$  мол/л

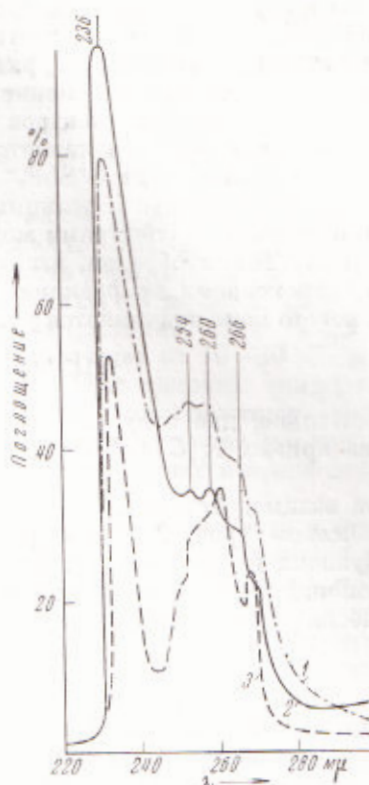
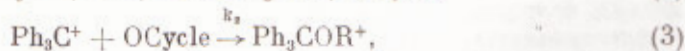
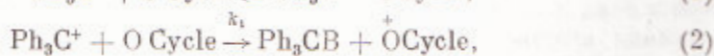
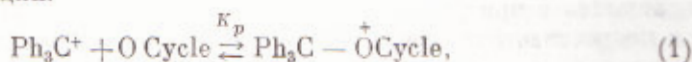


Рис. 4

Рис. 4. Спектры поглощения: 1 — системы  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^- + \text{ОП}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  после ее полного обесцвечивания:  $[\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-]_0 \approx 4 \cdot 10^{-4}$  мол/л; 2 — эфиры  $\text{Ph}_3\text{C}-\text{O}-\text{R}$ ,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{H}$ ; 3 — спектр  $\text{Ph}_3\text{CH}$  (дан для сравнения)

типов, характерна для тетрагидрофурана (ТГФ), а также для линейных ацеталей  $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$  (где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ).

Различные типы кинетических кривых можно объяснить совокупностью следующих реакций:



где  $\text{O Cycle}$  — кислородсодержащий цикл, В — фрагмент цикла (чаще всего гидрид-ион  $\text{H}^-$  ( $^{\ominus}$ )), R — ациклический радикал. Противоионы в этих схемах опущены. В схему (1) — (4) для простоты не включены реакции,

приводящие к равновесному образованию карбоксоиновых ионов (так как они кинетически неразличимы с реакцией (1)), а также возможные пути образования  $\text{Ph}_3\text{CB}$  и  $\text{Ph}_3\text{COR}$  (кинетически неразличимые с реакциями (2), (3)). Реакция (1) представляет собой частичный переход  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  в оксоиновые ионные образования. Эта реакция обуславливает наличие скачка в кинетических кривых, относящихся к типам 2 и 3 рис. 2. Отсутствие «скачка» в случаях взаимодействия  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  с ОЭ, ОП и ДО свидетельствует о малой роли равновесия (1) в этих системах. Исходный катализатор реагирует с этими мономерами по уравнениям (2) — (4).

На рис. 3 показано изменение спектра системы  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^- + \text{ДО}$  со временем. Из сравнения спектров (кривые 3 и 4) видно, что основным продуктом такой реакции является трифенилметан. Другая картина наблюдается в системах  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^- + \text{ОЭ}$  и  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^- + \text{ОП}$ . На рис. 4 приведен спектр продукта реакции  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  с ОП (кривая 1), который полностью совпадает со спектрами модельных эфиров  $\text{Ph}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  и  $\text{Ph}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  (кривая 2). Таким образом, взаимодействие с ДО протекает по реакции (2), а с эпоксидами по реакции (3). Скорость расходования трифенилкарбоксоинового иона подчиняется уравнению

$$\lg[C/C_0] = -k_{1(2)}[M]t. \quad (5)$$

Действительно, для этих соединений наблюдается линейная зависимость наклона кривых  $\lg[C/C_0]$  как функции времени от концентрации мономеров.

При взаимодействии трифенилкарбоксоинового иона с ТО, ТОТ,  $\beta$ -ПЛ, 1,4-диоксаном (рис. 2, 2) быстро устанавливается равновесие. Скорости последующих необратимых реакций пренебрежимо малы. Величина скачка пропорциональна концентрации добавляемого мономера. Константы равновесия увеличиваются в ряду

$$\text{ТО} < \text{ТОТ} < \beta\text{-ПЛ} < 1,4\text{-ДО}.$$

В реакциях третьего типа (рис. 2, 3) существенны как равновесные реакции, так и необратимые взаимодействия трифенилкарбония с мономерами. Электронный спектр продуктов реакции  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^- + \text{ТГФ}$  в области 220—300 м $\mu$  не может быть приписан ни к одному из рассмотренных модельных соединений, и, по-видимому, обусловлен существованием смеси продуктов — эфиров и трифенилметана. Совместное решение уравнений (1) и (2) (или (3)) приводит к следующей зависимости:

$$\ln \frac{C}{C_0} + \ln(1 + K_p[M]) = - \frac{K[M]}{1 + K_p[M]} t, \quad (6)$$

где  $K$  есть  $k_1$ ,  $k_2$  или их линейная комбинация. Уравнение довольно хорошо описывает процесс и позволяет определить  $K$  и  $K_p$ .

Добавление в реагирующую систему активных примесей, таких как  $\text{H}_2\text{O}$ , приводит к изменению количественных характеристик (скачок, наклон) кинетических кривых или даже к изменению их вида. Так, примеси  $\text{H}_2\text{O}$  в ТО ведут к тому, что кинетическая кривая из типа 2 (рис. 2) превращается в кривую типа 3 и с течением времени раствор обесцвечивается полностью. Это требует особой тщательности при проведении эксперимента.

Поступило  
17 XII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> C. E. H. Bawn, Pure, Appl. Chem., 16, 285 (1968). <sup>2</sup> A. Ledwith, Adv. in Chem. Ser., 91, 20 (1969). <sup>3</sup> Ал. Ал. Берлин, К. А. Богданова и др., ДАН, 184, 1128 (1969). <sup>4</sup> N. Kalfoglen, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 72, № 6, 2233 (1968). <sup>5</sup> I. Kuntz, J. Polym. Sci., B4, 427 (1966).