

И. С. МОРОЗОВА, Е. Ф. РАЗВОДОВСКИЙ, А. В. НЕКРАСОВ, М. А. МАРКЕВИЧ,
А. А. БЕРЛИЦ, С. П. ПЕТРОСЯНЦ, В. А. АФАНАСЬЕВ, В. С. БОГДАНОВ,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОЯН

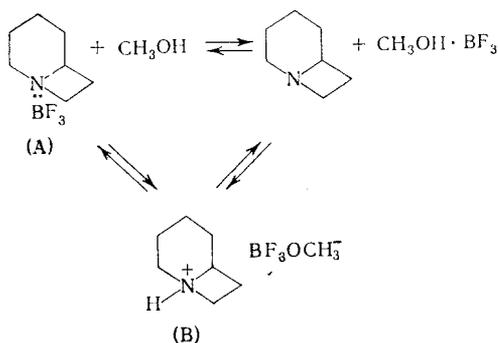
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНОГО ЦЕНТРА ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КОНИДИНА НА КОМПЛЕКСЕ КОНИДИН — ТРЕХФТОРИСТЫЙ БОР В МЕТАНОЛЕ

Эфират трехфтористого бора является одним из самых распространенных катализаторов при катионной полимеризации. Однако высокая лабильность комплексов трехфтористого бора с кислородными циклами не позволяет сделать однозначных выводов о природе активного центра в ходе полимеризации. Благодаря более высоким донорным свойствам азота по сравнению с кислородом гидроксилсодержащие вещества и вода не влияют на полимеризацию азотных циклов, инициируемую эфиратом трехфтористого бора, что позволяет исследовать более детально акты инициирования и роста цепи. Последнее было продемонстрировано (¹) при полимеризации азотного цикла — конидина.

Было показано (¹), что полимеризация конидина на четвертичных аммонийных солях конидина протекает по типу «живой» без обрыва кинетической цепи с быстрым инициированием. Однако при полимеризации конидина в метаноле под действием бромгидрата конидина и комплекса конидина с трехфтористым бором (КТБ) наблюдается ярко выраженный индукционный период (²), молекулярный вес полимера растет пропорционально корню квадратному из степени завершенности реакции, начальных концентраций мономера и инициатора, что характерно для кинетической схемы, включающей медленное образование активных центров.

Целью настоящей работы было исследование природы активного центра при полимеризации конидина на комплексе конидин — трехфтористый бор (КТБ) в метаноле.

Сопоставление хода кинетических кривых при полимеризации конидина на конидий гидробромиде и КТБ наводит на мысль о единой структуре активного центра. Можно предположить, что образование активного центра при использовании в качестве катализатора КТБ протекает в метаноле по следующей схеме:



Для подтверждения предполагаемой структуры активного центра был использован метод я.м.р. на ядрах H¹, B¹¹, F¹⁹. Комплексообразование и

образование ионов в системе должно изменять параметры спектров я.м.р.: химический сдвиг и константу спин-спинового взаимодействия. Я.м.р. на ядрах H^1 позволяет установить изменения, происходящие с конидином: изменение валентности азота в цикле и образование катиона конидина; я.м.р. на ядрах F^{19} и B^{11} дает возможность наблюдать за структурой и превращениями КТБ, т. е. за анионом.

Для установления строения активного центра были исследованы протонные спектры следующих систем: I — конидин в бензоле; II — КТБ в бен-

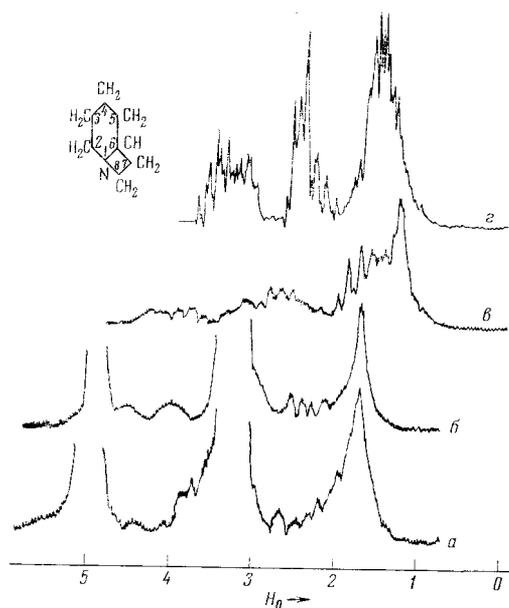


Рис. 1

Рис. 1. Спектры я.м.р. на ядрах H^1 : а — конидин — бромистый водород (1:1) в метаноле; б — КТБ в метаноле; в — КТБ в бензоле; г — конидин в бензоле, 25° С

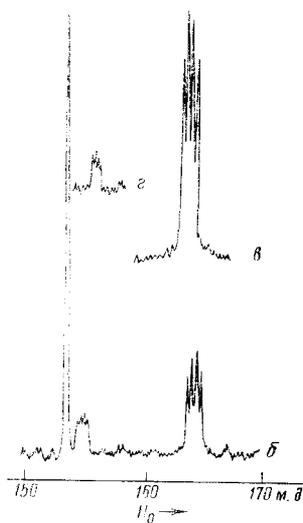


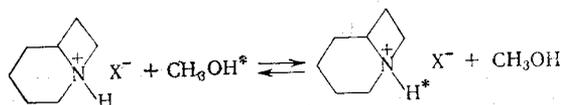
Рис. 2

Рис. 2. Спектры я.м.р. на ядрах F^{19} , б, в — то же, что на рис. 1. г — $K+BF_3OCH_3^-$ в метаноле, 35° С, $CFCl_3$ — внешний стандарт

золе; III — КТБ в смеси метанол — бензол; IV — КТБ в метаноле; V — конидиний гидробромид в метаноле.

В спектре H^1 системы II (рис. 1в) можно выделить три области 0,9–2,15 δ; 2,15–3,5 δ; 3,5–4,6 δ, относящихся к протонам в положениях 3, 4, 5, 7, 2, 6, 8 соответственно: по сравнению со спектром системы I (рис. 1а) положение сигналов от протонов 3, 4, 5 не изменилось, а сигналы от протонов 7 и 2, 6, 8 сдвинулись в слабое поле соответственно на 0,2 и 1 м.д., как и следовало ожидать в результате комплексообразования азот — бор. По мере увеличения доли метанола в системе III, все группы сигналов сдвигаются в сторону еще более слабого поля и при этом теряют тонкую структуру. В спектре системы IV (рис. 1б) сигналы протонов 3, 4, 5 сдвинуты на 0,3 м.д. по сравнению с системой II, а сдвиг остальных групп невозможно оценить из-за наложения сигналов $-OCH_3-$ и $-OH-$ групп метанола.

Спектры систем IV и V идентичны (рис. 1, а, б), что указывает на одинаковую природу катиона в обеих системах. Отдельный сигнал протона ионизированной формы конидина не наблюдается, вероятно, из-за быстрого обмена:



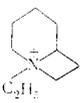
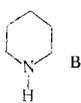
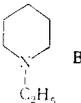
где $X^- = Br^-$, $CH_3OBF_3^-$. В этом обмене, по-видимому, участвует только катион.

Таким образом, данные спектров H^1 подтверждают предполагаемую структуру иона конидиния.

Спектры F^{19} систем IV, II и $K^+BF_3OCH_3^-$ в растворе метанола приведены на рис. 2. В спектре системы КТБ — метанол наблюдается три сигнала: синглет (153,3 м.д.), относящийся к комплексу $BF_3 \cdot CH_3OH$, и два квартета (154,6 м.д., $J_{B-F} = 12$ Гц, 152,5 м.д., $J_{B-F} = 17$ Гц), относящиеся

Таблица 1

Химические сдвиги F^{19} комплексов BF_3 с аминами и аниона $BF_3OCH_3^-$ (концентрация комплексов 1 мол/л, растворитель — метанол, $CFCl_3$ — внешний стандарт, $35^\circ C$)

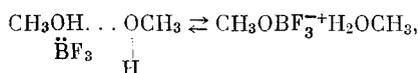
Соединение	$F_3B : NR_3$		$BF_3OCH_3^-$		$BF_3 \cdot CH_3OH$
	δ , м.д.	J , Гц	δ , м.д.	J , Гц	δ , м.д.
$K^+BF_3OCH_3^-$ *			155,5	12	
 $BF_3OCH_3^-$			156,1	12	
 BF_3	162,5	17	154,6	12	153,3
То же **	161	16,6			
 BF_3	159	17,8	154	12	153,1
 BF_3	155,5	17,5	153,1	12	151,9

* Насыщенный раствор.

** Раствор в бензоле.

к аниону $BF_3OCH_3^-$ и комплексу А соответственно. Концентрации ионной формы В и неионного комплекса А зависят от исходной концентрации КТБ. Отнесение сигналов в спектре F^{19} КТБ приведено в табл. 1 и сделано на основании спектров моделирующих систем, приведенных там же, и данных по спектрам F^{19} системы VI $BF_3Et_2O - CH_3OH$.

Спектр F^{19} системы VI содержит два сигнала при 155,7 и 158,3 м.д., которые, согласно данным (3), относятся к комплексам $BF_3 \cdot CH_3OH$ и $HBF_4 \cdot CH_3OH$ соответственно; из данных я.м.р. на ядрах H^1 системы VI следует, что весь BF_3 перекомплексован на метанол. В растворе метанола комплекс $BF_3 \cdot CH_3OH$ можно рассматривать (3) как ионную пару

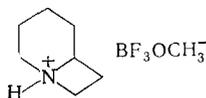


дальнейший сольволиз которого приводит к образованию комплекса $HBF_4 \cdot CH_3OH$ и $B(OCH_3)_3$.

Следует особо подчеркнуть, что в реакции сольволиза аниона принимает непосредственное участие катион $(\text{H}_2\text{OCH}_3)^+$, так как соли с другими катионами, например $\text{K}^+\text{CH}_3\text{OBF}_3^-$, $\text{HNR}_3^+\cdot\text{CH}_3\text{OBF}_3^-$; $\text{CH}_3\text{OBF}_3^- \cdot \text{NR}_4^+$, устойчивы в среде метанола. В спектрах я.м.р. этих солей не обнаружены продукты сольволиза, например BF_4^- . Этот результат представляет существенный интерес для исследований процессов катализа комплексами BF_3 .

Приведенная интерпретация спектра F^{19} системы IV согласуется также с данными спектров B^{11} ; в системе II был найден квартет ($-0,5$ м.д., $J_{\text{B-F}} = 15$ гц) $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ — внешний стандарт) в системе IV квартет становится несимметричным, так что его можно рассматривать как наложение синглета при $+0,9$ м.д. от комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (⁴) и двух квартетов от $\text{CH}_3\text{OBF}_3^-$ и КТБ.

Таким образом, сопоставление параметров спектров я.м.р. на ядрах H^1 , F^{19} и B^{11} реальной системы КТБ в растворе метанола и моделирующих систем подтверждает предложенную структуру катиона и аниона активного центра



Синтез конидина и КТБ проведен по методике (²); синтез комплексов пиперидина и N-этилпиперидина с трехфтористым бором проведен по методике, аналогичной (²); N-этилконидиний с противоионом $\text{BF}_3\text{OCH}_3^-$ — получен по обменной реакции конидиний иодида с $\text{K}^+\text{BF}_3\text{OCH}_3^-$ в метаноле. Абсолютный бензол и абсолютный метанол получали по стандартной методике (⁵).

Спектры протонного резонанса были получены на спектрометре JNM-3H-60 с рабочей частотой 60 Мгц, спектры фторного резонанса были получены на спектрометре «Varian» A-60 с рабочей частотой 56,4 Мгц, спектры борного резонанса были получены на спектрометре 56/19 производства ОКБ ИОХ АН СССР с рабочей частотой 19,27 Мгц.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Ф. Разводовский, А. В. Некрасов и др., ДАН, 198, № 4, 894 (1971).
² А. В. Некрасов, Кандидатская диссертация, 1972. ³ Э. З. Утянская, Кандидатская диссертация, 1972. ⁴ W. D. Phillips, H. C. Miller, E. L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc., 81, 17, 4497 (1959). ⁵ А. Вайсбергер, Э. Проскауэр и др., Органические растворители, ИЛ, 1958.