

УДК 542.952/954+547.71.323

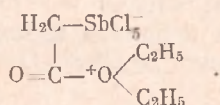
ХИМИЯ

А. К. ХОМЯКОВ, Е. Б. ЛЮДВИГ

ВЛИЯНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ СРЕДЫ НА КАТИОННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ β -ПРОПИОЛАКТОНА

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 4 I 1973)

Целью настоящей работы было рассмотрение влияния полярности среды на строение катализатора и активного центра при катионной полимеризации β -пропиолактона (β -ПЛ) в присутствии инициатора — диэтилпентахлораптимопроацетилоксония (ДЭПХААО)



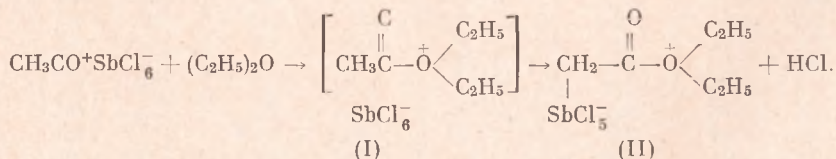
Этот инициатор, синтезированный нами, использовался в предыдущих работах, посвященных механизму катионной полимеризации β -ПЛ⁽¹⁻⁴⁾. В связи с рассматриваемыми вопросами в работе описан способ получения ДЭПХААО, исследована его структура и некоторые характерные реакции.

Синтез инициатора осуществлялся следующим образом*: твердый $\text{CH}_3\text{COSbCl}_6$, полученный предварительно из компонентов (CH_3COCl и SbCl_5) при -78° , промытый хлористым метиленом и высушенный в вакууме, смешивался с тщательно осушенным диэтиловым эфиром в атмосфере сухого аргона. При этом наблюдалось бурное выделение газа, который был сконденсирован в условиях вакуума и идентифицирован как HCl . Образующийся твердый продукт красно-коричневого цвета промывали многократно диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Продукт хорошо растворим лишь в хлористом метиле и хлороформе и плавится с разложением при $108-109^\circ$. Элементный состав его следующий:

Синтезированный инициатор. Найдено %: С 17,30; Н 3,30; Cl 43,10

Цвиттерион (II). Вычислено %: С 17,35; Н 2,90; Cl 42,80

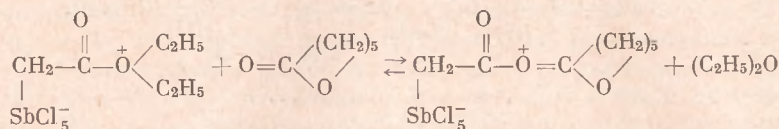
Полученные данные позволили предположить, что в ходе реакции происходят превращения



Как видно, элементный состав полученного продукта хорошо согласуется с элементным составом цвиттериона (II), образующегося в результате реакции. Первая ступень реакции, очевидно, приводит к образованию нестойкого при комнатной температуре продукта, который легко отщепляет HCl (нестойкость соединения I отмечалась ранее Мейервейном⁽⁵⁾).

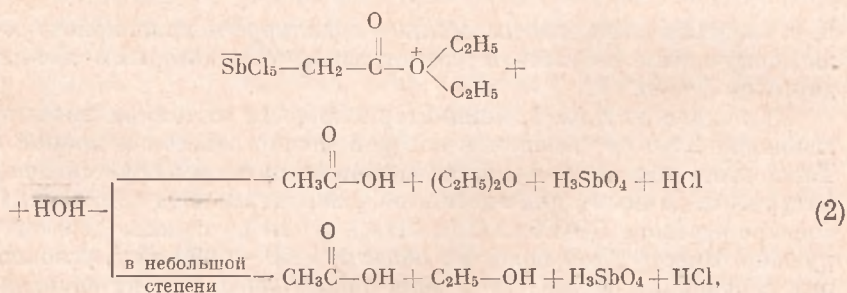
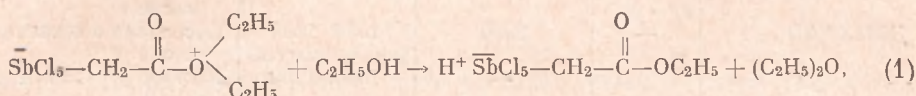
* В связи с очень высокой гигроскопичностью инициатора синтез и последующие исследования его структуры проводились в условиях, исключающих попадание влаги (вакуум, сухой аргон).

Полученное соединение II легко вступает в реакции обмена эфира на другие основные кислородсодержащие молекулы. Так была осуществлена реакция взаимодействия его с ϵ -капролактоном (ϵ -КЛ)



Реакция идет при добавлении избытка ϵ -КЛ к твердому ДЭПХААО при комнатной температуре. При этих условиях полимеризация ϵ -КЛ практически не идет. Выделившийся в результате реакции эфир был отконденсирован в вакууме и идентифицирован хроматографически.

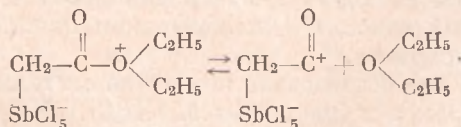
Исследовано также взаимодействие инициатора с этиловым спиртом и водой с последующим хроматографическим анализом летучих продуктов (отконденсация в условиях вакуума до сухого остатка). В первом случае единственный летучий продукт — диэтиловый эфир, во втором — диэтиловый эфир, уксусная кислота и небольшое количество этанола. Эти результаты позволили предположить протекание следующих реакций:



Приведенные результаты являются дополнительным подтверждением цвиттерионной природы полученного инициатора (поскольку в случае

структуры $\left[\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \parallel \text{O} \\ \diagup \text{O}^+ \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array} \right] \text{SbCl}_6^-$ одним из продуктов реакции со спиртом должен был быть летучий этилацетат).

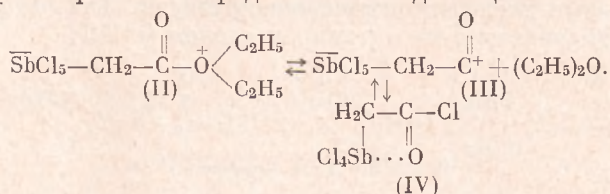
Влияние диэлектрической постоянной среды на структуру инициатора и растущего конца полимерной цепи. Очевидно, что цвиттерион (II), в согласии с представлениями, развитыми ранее (¹⁻⁴), должен в определенной степени диссоциировать в растворе согласно уравнению:



Вместе с тем известно (⁶⁻¹³), что соединения типа RCOMX_n в зависимости от состава и условий могут существовать в двух различных формах —

ионной $\text{RCO}^+\text{MX}_n^-$ и неионной $\text{R}-\overset{\text{X}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O} \dots \text{MX}_{n-1}$. Поэтому при относительно низких значениях диэлектрической постоянной среды состояние

инициатора в растворе можно представить в виде общей схемы:



Очевидно, что в зависимости от условий соотношение форм II и IV должно изменяться (концентрация формы III в любом случае весьма мала). Для подтверждения этой схемы инициатор исследовался с помощью

Таблица 1

Соединение	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}^+=\text{O}} (\text{C}\equiv\text{O}^+)$ (ионная форма)	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (неионная форма)	Примечание
Ацетилхлорид	1810	—	—	
Ацетилгексахлорантимонат	—	2285 2290	1587; 1709 1550; 1620	По (12) Суспензия в вазелиновом масле
ДЭПХААО	—	2360	1550; 1650 (оч. размытая) 1550; 1730	Суспензия в вазелиновом масле Раствор в CH_2Cl_2 (или CHCl_3)

и-к. спектров в твердом состоянии и в растворе малополярного растворителя (полученные результаты сопоставлены с некоторыми литературными данными в табл. 1).

Как видно из табл. 1, инициатор в твердом состоянии имеет полосу поглощения 2360 см^{-1} , наличие которой можно отнести к ионной форме II. Такое отнесение представляется весьма вероятным в сопоставлении с литературными данными для ацетилгексахлорантимонита (см. табл. 1). В и-к. спектре раствора ДЭПХААО (в CH_2Cl_2 и CHCl_3) полосы 2360 см^{-1} не обнаружено. Вместе с тем полосы в области $1550 - 1650 \text{ см}^{-1}$, условно отнесенные к неионной форме (IV), были обнаружены в обоих случаях.

Естественно полагать, что активной в процессе полимеризации является только ионная форма инициатора. Скорость процесса полимеризации в этом случае должна зависеть от соотношения ионной и неионной форм, т. е. от диэлектрической постоянной среды. В согласии с этими соображениями находятся кинетические данные по полимеризации β -ПЛ при вариации исходной концентрации мономера. Ранее (1) было показано, что при вариации концентрации мономера от 2 до 9 мол/л в хлористом метиле начальные скорости не зависят от исходной концентрации мономера, а изменение скорости по ходу процесса описывается выражением

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{k_p CM}{KM_0},$$

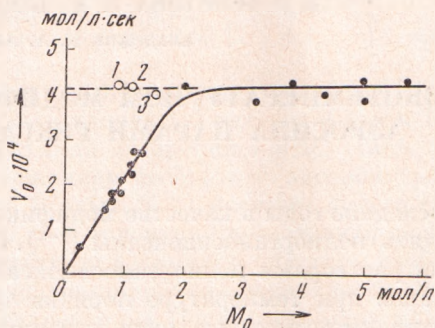
где k_p — константа скорости роста, K — константа равновесия реакции обратимого связывания активных центров мономером и полимером с образованием неактивных ионов, C — концентрация инициатора, M_0 — начальная концентрация мономера.

В настоящей работе исследовано поведение системы в области концентраций мономера < 2 мол/л (растворитель CH_2Cl_2). На рис. 1 представлены начальные скорости процесса как функция исходной концентрации мономера в широком диапазоне изменения концентраций. Как видно, в области низких концентраций мономера (< 2 мол/л) начальные скорости растут с увеличением M_0 (по ходу процесса первый порядок по мономеру сохраняется во всех случаях). Это явление было подтверждено также опытом с разведением реакционной смеси после начала процесса, в результате которого начальная концентрация мономера понижалась с 3,0 до 0,92 мол/л. Сравне-

ние скоростей полимеризации в обоих случаях показало, что процесс после разведения протекает с более низкой скоростью, чем это можно было предположить за счет уменьшения концентрации инициатора.

Одной из возможных причин такого отклонения является изменение диэлектрической постоянной среды (диэлектрическая постоянная β -ПЛ, рассчитанная по его дипольному моменту, равна 24). Для проверки предположения о влиянии диэлектрической постоянной среды процесс полимеризации β -ПЛ при M_0 0,9; 1,4; 1,5 мол/л был проведен в среде нитробензола ($\epsilon = 34,8$). При оценке влияния диэлектрической постоянной учтена двой-

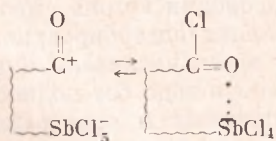
Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации V_0 от исходной концентрации мономера M_0 , 20° С, CH_2Cl_2 , $C = 2,7 \cdot 10^{-3}$ мол/л; 1, 2, 3 — скорость полимеризации (V_0) в присутствии добавки нитробензола 1,73 мол/л (с учетом его электронодонорных свойств)



ственная природа нитробензола — донора электронов, с одной стороны, и полярного соединения — с другой. Для того чтобы разделить эти два влияния, была проведена количественная оценка электронодонорной способности нитробензола аналогично тому, как это делалось для простых и сложных эфиров (²). Найденное таким образом отношение констант $K_2/k_p = 11,1$ сек. (где K_2 — константа равновесия реакции активного центра с нитробензолом). Учитывая это значение, можно получить величину скорости процесса, которая наблюдалась бы в системе, если нитробензол выступал как чисто полярное соединение, не обладающее основными свойствами.

Из рис. 1 (1, 2, 3) видно, что значение скорости в этом случае хорошо совпадает со значением, характеризующим процесс при концентрации мономера выше 2 мол/л.

Эти данные свидетельствуют о том, что диэлектрическая постоянная среды в определенной области концентраций мономера действительно оказывает влияние на процесс, что обусловлено, по-видимому, наличием следующего равновесия:



Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
28 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, ДАН, 201, № 4, 877 (1971).
- ² Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков, Высокомолек. соед., A15, № 9 (1973).
- ³ E. B. Ludwig, A. K. Khomjakov, Intern. Symp. on Macromol., Helsinki, July 2—7, Prepr. 1—95, 1972.
- ⁴ E. B. Ludwig, A. K. Khomjakov, G. S. Sanina, J. Polym. Sci., in press.
- ⁵ Houben — Weil Methoden der Organischen Chemie Sauerstoffverbindungen, 6/3, 343 (1965).
- ⁶ D. Cook, Canad. J. Chem., 37, 48 (1959).
- ⁷ D. Cook, Canad. J. Chem., 40, 480 (1962).
- ⁸ B. P. Susz, J. Wuhrmann, Helv. chim. acta, 40, 722 (1957).
- ⁹ D. Cassimatis, P. Gagnaux, B. P. Susz, Helv. chim. acta, 43, 424 (1960).
- ¹⁰ D. Cassimatis, B. D. Susz, Helv. chim. acta, 44, 945 (1961).
- ¹¹ G. A. Olah, S. J. Kuhn et al., J. Am. Chem. Soc., 84, 2733 (1962).
- ¹² The Friedel — Crafts and Related Reactions, 1, N. Y., 1965.
- ¹³ B. Chevrier, J. M. Carpentier, R. Weise, J. Am. Chem. Soc., 94, 5718 (1972).