

УДК 541.64÷543.422.23

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. С. МОРОЗОВА, Л. А. ХАРИТОНОВА, Б. Л. РЫТОВ, М. А. МАРКЕВИЧ,
Г. В. РАКОВА, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭФИРАТА ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА С ДИОКСОЛАНОМ

Образованию активных центров при полимеризации циклических эфиров и ацеталей на кислотах Льюиса предшествует образование комплекса катализатора с мономером. При полимеризации диоксолана (ДО) на эфирате трехфтористого бора трехфтористый бор равномерно распределен между донорами электронов в данной системе (эфир, ДО, полимер) в соответствии с их основностью и концентрацией.



где Д — донорное соединение.

Кинетические кривые полимеризации ДО на $BF_3 \cdot Et_2O$ имеют S-образный характер (¹, ²). Как было показано (²), добавки полимера и его модельного соединения — метилаля значительно снижают величину индукционного периода. Это может быть связано с отличием констант инициирования при образовании активных центров из соответствующих комплексов, концентрация которых определяется равновесием (I). Поэтому представлялось интересным определить константы равновесия (I) для ДО и метилаля.

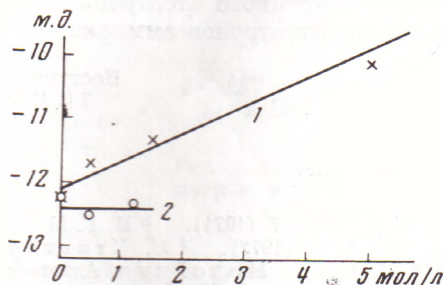


Рис. 1

Зависимость величины химического сдвига F^{19} в системе $BF_3 \cdot Et_2O$ — ацеталь от концентрации ацетала: $[BF_3 \cdot Et_2O] = 0,1$ мол/л, 1 — метилаляль, 2 — диоксолан (C_6F_6 — внешний стандарт, растворитель — хлористый метилен, $28^\circ C$)

изменению химических сдвигов групп CH_3- и CH_2- связанного и свободного эфира (³).

Были получены следующие значения констант (при $20^\circ C$): $4,3 \cdot 10^{-2}$, $10,6 \cdot 10^{-2}$ и 25 для ДО, метилаля и ТГФ соответственно. Величина константы равновесия для ТГФ хорошо согласуется с приведенной в работе (⁴).

Спектры я.м.р. этих же систем были исследованы также на ядрах F^{19} (спектрометр «Tesla», рабочая частота 80 Мгц). Во всех случаях в спектрах проявляется только один сигнал, что связано с быстрым обменом BF_3 между донорами. Как видно из рис. 1, химический сдвиг F^{19} практически не зависит от концентрации ДО и близок к величине химического сдвига $BF_3 \cdot Et_2O$, но линейно зависит от концентрации метилаля. В случае метилаля наряду с равновесием (I) существует, по-видимому, и другая реакция, в результате которой появляется новый тип химически связанного фтора



что приводит к смещению сигнала в сильное поле (химический сдвиг $\text{BF}_3\text{OSCH}_3^-$ равен 10,2 м.д., C_6F_6 — внешний стандарт). В случае же ДО кроме равновесного перекомплексования, вероятно, нет других реакций или скорость их незначительна.

Из значения полученных констант равновесия (I) следует, что при полимеризации ДО в блоке при концентрациях $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ порядка 10^{-2} мол/л в начальный момент времени практически весь BF_3 находится в комплексе с ДО (~95%).

Представляло интерес получить комплекс $\text{ДО} \cdot \text{BF}_3$ в отсутствие других доноров и исследовать его превращения. Был осуществлен синтез этого комплекса: раствор ДО в хлористом метиле (1 мол/л) насыщали эквимолекулярным количеством газообразного BF_3 при -78° . Идентификацию этого комплекса проводили методом я.м.р. на ядрах H^1 : сигналы при 4,296 и 5,228 относятся к протонам $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-$ групп ДО, связанного в комплекс. Спектр я.м.р. не изменяется в интервале температур $-78 \div +20^\circ$ (рис. 2а). Добавки к раствору комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{ДО}$ дополнительных количеств ДО или ТГФ приводят к установлению равновесий аналогичных (I) и смещению сигналов я.м.р. групп протонов ДО и ТГФ (рис. 2б, в). Вычисленные значения химических сдвигов соответствующих групп хорошо совпадают с наблюдаемыми. Расчет был проведен для комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{ДО}$ состава 1:1.

При хранении комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{ДО}$ при 0° из раствора хлористого метилена выпадают белые игольчатые кристаллы, растворимые только в сильнополярных растворителях таких, как нитрометан, сульфолан, что может указывать на ионную структуру этих кристаллов. В работе (5) кристаллам была приписана структура комплекса $\text{ДО} \cdot \text{BF}_3$. Данные элементного анализа полученных нами кристаллов приведены ниже и соответствуют составу $3\text{BF}_3 \cdot 2\text{ДО}$. В маточном растворе этих кристаллов наблюдается повышенное содержание ДО по отношению к BF_3 .

Найдено %: С 20,7; Н 3,2; В 8,8; F 48,8
 $\text{ДО} \cdot \text{BF}_3$. Вычислено %: С 25,4; Н 4,3; В 7,6; F 40,3

$[\text{OSCH}_2\text{CH}_2\text{BF}_4]^+$. Вычислено %: С 22,7; Н 3,2; В 6,8; F 47,5
 $2\text{ДО} \cdot 3\text{BF}_3$. Вычислено %: С 20,5; Н 3,4; В 9,2; F 48,5

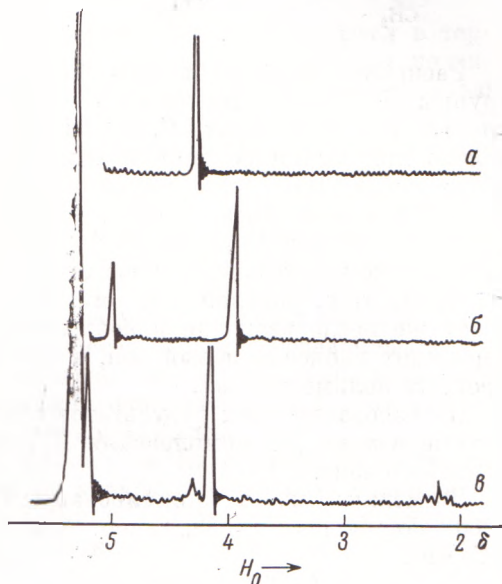


Рис. 2. Спектры я.м.р. комплекса $\text{ДО} \cdot \text{BF}_3$, $[\text{ДО} \cdot \text{BF}_3] = 1$ мол/л (а); системы $\text{ДО} \cdot \text{BF}_3 + \text{ДО}$, $[\text{ДО} \cdot \text{BF}_3] = 0,5$ мол/л, $[\text{ДО}] = 1$ мол/л (б); системы $\text{ДО} \cdot \text{BF}_3 + \text{ТГФ}$, $[\text{ДО} \cdot \text{BF}_3] = 0,5$ мол/л, $[\text{ТГФ}] = 0,1$ мол/л; (растворитель — хлористый метилен, 20°C) (в)

Спектр я.м.р. на ядрах H^1 раствора кристаллов в нитрометане соответствует спектру катиона диоксолиниевого иона

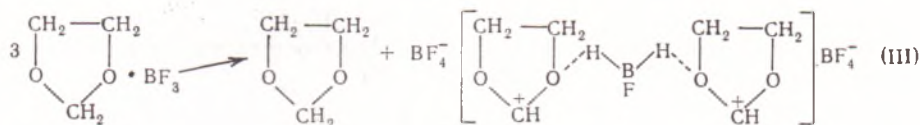


при 9,406 ($-\text{CH}^+-$) и дублет при 5,506 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), $J_{\text{HC}-\text{O}-\text{CH}_2} = 1$ гц, и совпадает с данными (6). Других сигналов в спектре не обнаружили.

Спектр я.м.р. на ядрах F^{19} содержит два сигнала при $-13,1$ и $-11,8$ м.д.

(C₆F₆ — внешний стандарт) с отношением интенсивностей 1:8, т. е. в системе на 8 эквивалентных атомов фтора приходится один неэквивалентный.

Совокупность полученных данных: появление свободного ДО в маточном растворе кристаллов, элементарный анализ, спектров я.м.р. на ядрах H¹ и F¹⁹, — позволяет предложить возможную схему образования кристаллов:

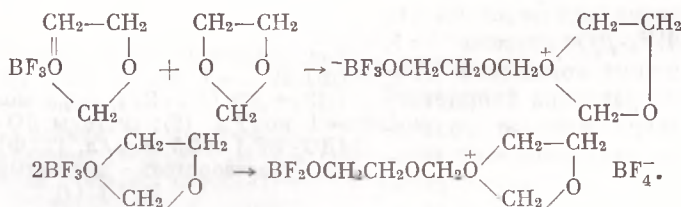


Раскрытие диоксолениевого иона приводит к образованию формиатной группы H—COO—, имеющей характерное поглощение в области 8,1δ в спектре я.м.р. на ядрах H¹. Образование формиатной группы происходит только при иницировании полимеризации ДО на диоксолениевом ионе и не наблюдается при иницировании полимеризации на BF₃·OEt₂, BF₃·TГФ и комплекса ДО·BF₃. Кинетика полимеризации ДО в присутствии кристаллов, содержащих диоксолениевый ион, так же как и в присутствии комплексов BF₃, характеризуется индукционным периодом.

Кроме того, появление формиатной группы наблюдается практически сразу же после введения в полимеризационную систему кристаллов, содержащих диоксолениевый ион, и ее концентрация не меняется по ходу процесса полимеризации.

На основании этих результатов считаем, что реакция иницирования полимеризации ДО комплексами BF₃ не связана с образованием диоксолениевого иона.

Возможным путем иницирования (в отсутствие полимера) является либо мономолекулярное, либо бимолекулярное раскрытие комплекса ДО·BF₃.



Авторы выражают благодарность Э. З. Утянской за помощь при проведении синтеза комплекса ДО·BF₃.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Харитонова, Г. В. Ракова и др., Высокомолек. соед., **A9**, № 12, 2586 (1967). ² А. А. Кузнецов, В. И. Иржак и др., ДАН, **192**, № 6, 1281 (1970). ³ R. A. Craig, R. E. Richards, Trans. Farad. Soc., **59**, 1962 (1963). ⁴ M. Okada, K. Suyama, Y. Yamashita, Tetrahedron Letters, **28**, 2329 (1965). ⁵ J. Juja, O. Masahiko, S. Katsuhiko, Makromol. Chim., **111**, 277 (1968). ⁶ P. Kubisa, St. Penczek, Makromol. Chim., **144**, 196 (1971).