

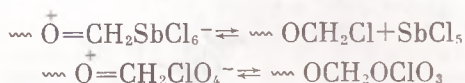
УДК 542.97:541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. А. КОМАРОВ, Б. А. РОЗЕНБЕРГ,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Полимеризация циклических ацеталей сопровождается реакцией диссоциации активных растущих центров на молекулярные формы, что с кинетической точки зрения равносильно их обратимой дезактивации. Например, для противоионов ClO_4^- и SbCl_6^- ⁽¹⁾ эти реакции можно записать следующим образом:



Положение равновесия этих реакций определяется стабильностью противоиона. Так, для такого слабонуклеофильного и слабоосновного противоиона

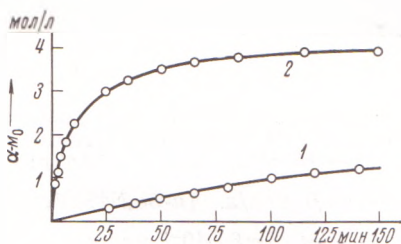


Рис. 1

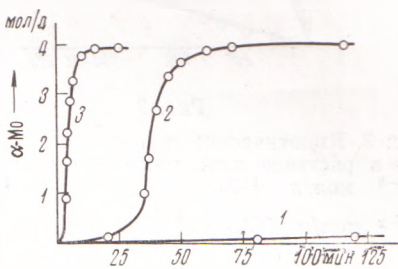


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации 1,3-диоксолана в растворе хлористого метилена при 20°С, $M_0=5,0$ мол/л, $[\text{CH}_3\text{O}^+=\text{CH}_2\text{SbCl}_6^-]=1 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $[\text{n-Bu}_4\text{NSbF}_6^-]$, мол/л: 1 — 0, 2 — $1,26 \cdot 10^{-3}$, α — степень превращения

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации 1,3-диоксолана в растворе хлористого метилена при 20°С, $M_0=5,0$ мол/л, $[\text{PhN}^+=\text{NPhClO}_4^-]$, мол/л: 1 и 2 — $4 \cdot 10^{-5}$, 3 — $2 \cdot 10^{-3}$, $[\text{n-Bu}_4\text{N}^+\text{SbF}_6^-]$, мол/л: 1 и 3 — 0, 2 — $1,48 \cdot 10^{-3}$

на, как SbF_6^- , подобная реакция диссоциации на молекулярные формы практически отсутствует.

Нами обнаружено, что небольшие добавки нейтральной соли со стабильным противоионом $\text{n-Bu}_4\text{N}^+\text{SbF}_6^-$, которая сама по себе не ведет полимеризацию 1,3-диоксолана, резко увеличивают скорость полимеризации 1,3-диоксолана, инициированной солями $\text{CH}_3\text{O}^+=\text{CH}_2\text{SbCl}_6^-$ (рис. 1) и перхлоратом азобензола * (рис. 2). Аналогичный результат был получен при полимеризации тетрагидрофурана под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ в присутствии добавок $\text{n-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ ⁽²⁾. Наблюдаемый эффект связан с увеличением

* Перхлорат азобензола как инициатор полимеризации кислородсодержащих гетероциклов применен нами впервые. Механизм его действия основан на отрыве гидрид-иона от молекулы мономера. На основании полученных результатов перхлорат азобензола может быть рекомендован как активный инициатор катионной полимеризации гетероциклов, по эффективности не уступающий стабильным карбониевым солям.

концентрации активных растущих центров вследствие подмены нестабильного противоиона на стабильный.

Активный растущий центр можно создать непосредственно в реакционной среде из двух компонентов, каждый из которых не в состоянии иницировать процесс полимеризации*. Один из компонентов является источником катиона, а другой — аниона для создания активной частицы, например, по реакции



В качестве KCl были использованы галоидалкилы с достаточно поляризованной связью C—Cl, такие как CH_3OCH_2Cl и $CH_3OC\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ Cl \end{smallmatrix}$, а в качестве X — ClO_4^- и SbF_6^- . Результаты опытов по полимеризации 1,3-диоксолана и тетрагидрофурана на указанных двухкомпонентных каталитических системах приведены на рис. 3 и 4.

При использовании в каталитической системе вместо солей серебра соли тетрабутиламмония ($n-Bu_4N^+SbF_6^-$) реакция полимеризации 1,3-диоксола-

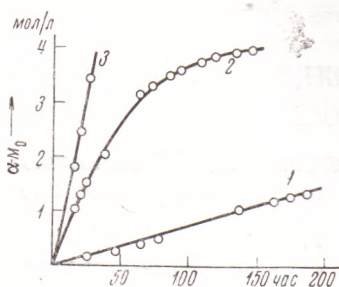


Рис. 3

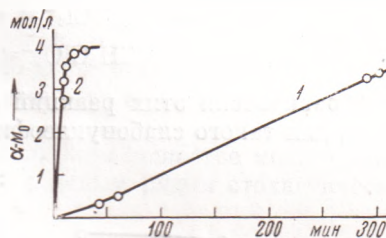


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации тетрагидрофурана (1, 3) и диоксолана (2) в растворе хлористого метилена при 20° С: 1 — $M_0=7,0$ мол/л, $[AgClO_4]=6 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $[CH_3OCH_2Cl]=4,85 \cdot 10^{-3}$ мол/л, 3 — $M_0=12,3$ мол/л, $[AgSbF_6]=3 \cdot 10^{-2}$ мол/л, $[CH_3OC\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ Cl \end{smallmatrix}]=0,118$ мол/л, 2 — $M_0=5,0$ мол/л, $[n-Bu_4N^+SbF_6^-]=1,5 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $[CH_3OCH_2Cl]=0,145$ мол/л, $[SbCl_3]=6,7 \cdot 10^{-2}$ мол/л

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации тетрагидрофурана (1) и 1,3-диоксолана (2) в растворе хлористого метилена при 20° С: 1 — $M_0=12,3$ мол/л, $[AgSbF_6]=3 \cdot 10^{-2}$ мол/л, $[CH_3OCH_2Cl]=0,13$ мол/л, и 2 — $M_0=5,0$ мол/л, $[AgClO_4]=4 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $[CH_3OCH_2Cl]=2,74 \cdot 10^{-3}$ мол/л

на не идет, что свидетельствует о недостаточной поляризации C—Cl-связи в используемых галоидалкилах (Ph_3CCl , CH_3OCH_2Cl , $CH_3OC\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ Cl \end{smallmatrix}$) для разрыва ее под действием тетрабутиламмониевого катиона. Однако в присутствии треххлористой сурьмы, которая сама по себе не иницирует полимеризацию 1,3-диоксолана, но способна в определенной мере ионизировать связь C—Cl в галоидалкилах, наблюдали полимеризацию для системы $n-Bu_4N^+SbF_6^- - CH_3OCH_2Cl$ (рис. 3, 2). В согласии с ожидаемым, этот результат свидетельствует о том, что наиболее эффективным реагентом среди исследованных галоидалкилов является хлорметилловый эфир.

Приведенные выше результаты по иницированию полимеризации кислородсодержащих циклов многокомпонентными системами дают основание считать, что катализатор или непосредственно активный центр полимеризации могут быть получены при соответствующем подборе компонентов из неактивных в полимеризации веществ. Это обеспечивает возможность

* Подобные двухкомпонентные каталитические системы были использованы для иницирования полимеризации кислородсодержащих циклов, однако все они построены так, что либо один, либо оба компонента представляют собой кислоту Льюиса (3-6).

тщательной очистки исходных реагентов, их длительного хранения и простоту дозировки. Кроме того, указанный метод инициирования открывает широкие перспективы для направленного регулирования скорости процесса полимеризации.

Методика эксперимента. Кинетику полимеризации 1,3-диоксолана и тетрагидрофурана изучали dilatометрическим методом. Окончательную очистку и осушку всех реагентов, а также их дозировку в реакционный сосуд осуществляли на высоковакуумной установке. Перхлорат азобензола получали по методике (⁷). Синтез $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{SbF}_6^-$ проводили аналогично описанному в работе (⁸) синтезу $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{SbCl}_6^-$ *. Метоксиметилгексахлорантимоанат ($\text{CH}_3\text{O}^+=\text{CH}_2\text{SbCl}_6^-$) получали в вакууме из хлорметилового эфира и пятихлористой сурьмы в растворе хлористого метилена при -40°C .

Филиал Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
17 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова и др., *Высокомолек. соед.*, **14B**, 743 (1972).
² С. Е. Н. Bawn, R. M. Bell et al., *Polymer*, **6**, 661 (1965). ³ H. Meerwein, D. Delfs, H. Morshel, *Angew. Chem.*, **72**, 927 (1960). ⁴ W. J. Murbach, A. Adicoff, *Ind. and Eng. Chem.*, **52**, 772 (1960). ⁵ Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг и др., *Высокомолек. соед.*, **7**, 188 (1965). ⁶ J. Kuntz, *Am. Chem. Soc., Polymer Preprints*, **9**, 398 (1968). ⁷ Si Jung Yen, H. H. Jaffe, *J. Org. Chem.*, **24**, 717 (1959). ⁸ G. Cowell, A. Ledwith, *J. Chem. Soc., B*, **2**, 227 (1970).

* Авторы выражают благодарность В. П. Волкову за помощь в синтезе солей.