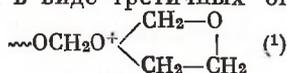


И. С. МОРОЗОВА, В. В. ИВАНОВ, М. А. МАРКЕВИЧ,
Р. Д. САБИРОВА, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОЯН

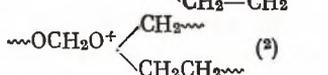
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИЭТИЛОКСОНИЙТЕТРАФТОРБОРАТА
С АЦЕТАЛЯМИ**

Строение активных центров при полимеризации диоксолана (ДО) предполагается как в виде третичных оксониевых ионов — алкилированного диоксолана



или алкилированного поли-

диоксолана



так и в виде карбоксолиевого

иона $\sim\text{O}^+=\text{CH}_2$ (3). Первые две структуры предлагаются по аналогии со структурами активных центров, установленными при полимеризации циклических эфиров (4) и сульфидов (5). Однако в случае ДО такие доказательства отсутствуют. Независимо от строения активного центра взаимодействие его с противоионом соответствует распаду на молекулярные формы (3).

Настоящая работа предпринята с целью установления структуры активных центров при полимеризации ДО в виде третичных оксониевых

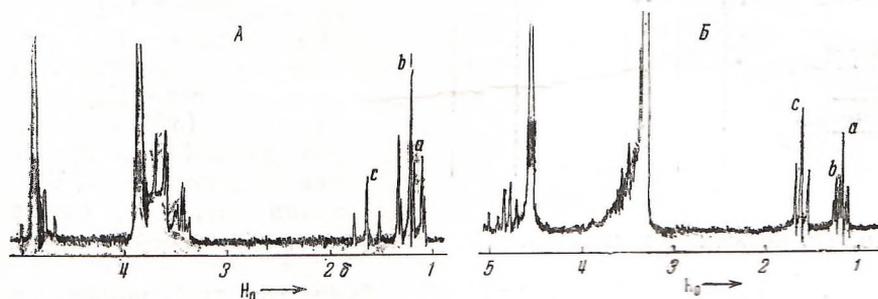
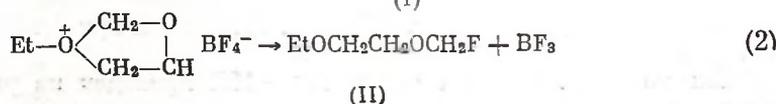
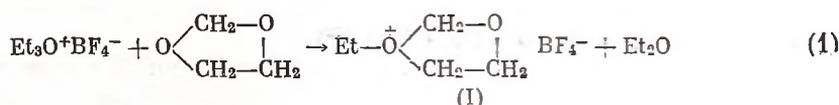
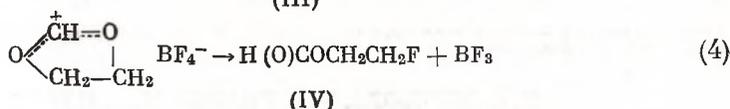
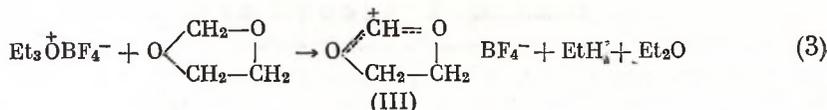


Рис. 1. Спектры я.м.р. реакционных систем, растворитель CH_2Cl_2 , 34° : А — 60 Мгц, $[\text{ДО}]=1$ мол/л, $[\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-]=0,1$ мол/л, время реакции 120 мин; Б — 100 Мгц, $[\text{МЛ}]=1$ мол/л, $[\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-]=0,1$ мол/л, время реакции 90 мин; а-с — объяснения в тексте

ионов. Было изучено взаимодействие $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ с ДО и метилалем (МЛ), которое может приводить к их алкилированию. МЛ был выбран как соединение, моделирующее ацетальную полимерную цепь. Измерения проводили методом я.м.р. спектроскопии в растворе CH_2Cl_2 при 34° С. Спектры указанных систем приведены на рис. 1.

В этих системах возможны следующие реакции: а) для ДО





б) для МЛ возможны аналогичные реакции, которые мы будем обозначать как (1'), (2'), (3'), (4') с образованием соответственно: $\text{CH}_3(\text{Et})\text{O}^+\text{SCH}_2\text{OCH}_3$, BF_4^- , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{F}$ (V) и CH_3OEt ; $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}^+\text{BF}_4^-$ (VI), EtH и Et_2O ; $\text{H}(\text{O})\text{COCH}_3$ (VII), CH_3F и BF_3 ; в) для обоих случаев возможна реакция



Химические сдвиги большинства веществ реакции (1)–(4), (1')–(4') и (5) известны (табл. 1).

В указанных условиях для обеих систем реакция (5) не основная: в спектрах реакционных смесей сигналы EtF появляются лишь на глубо-

Т а б л и ц а 1
Химические сдвиги отдельных групп вещества (δ)

Вещество	CH_3	CH_2	CH_2-CH_2	CH^+	$\text{H}(\text{O})$ $\text{CO}-$
$\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$	1,65	4,83			
Et_2O	1,07	3,37			
$\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$	1,36	4,18			
EtOCH_3	1,06	3,32			
$\text{EtOCH}_3 \cdot \text{BF}_3$	(*) 1,39	4,23			
EtF	3,79				
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$	(*) 1,49	4,63			
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}^+\text{BF}_4^-$	(*) 3,31	4,51			
$\text{H}(\text{O})\text{COF}$	(*) 4,64			9,10	
$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$		4,85	3,85		8,10
$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2^+\text{A}$ (10)			5,50	9,38	
$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{R}$ (*)			3,56–3,40		

ких стадиях взаимодействия, когда 50–60% исходной соли уже израсходовано на другие реакции; кроме того, концентрация EtF не превышает 10% от исходной концентрации соли.

Спектры исследованных нами систем не содержат полос в области 8,1–9,4 δ , которые отвечали бы ионным продуктам реакций гидридного переноса – III, VI (реакции (3) (3')) или продуктам дальнейшего превращения этих ионов – IV, VII (реакции (4), (4')) соответ-

ственно, что позволяет нам исключить реакции гидридного переноса из рассмотрения.

В спектре системы $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ – ДО наблюдаются три триплета этильных групп – *a*, *b*, *c* (рис. 1А). Положение триплета *c* соответствует исходной оксониевой соли; наличие триплета *a* означает распад I на молекулярные формы II и BF_3 ; триплет *a* не может относиться к этильной группе I, так как она должна поглощать в той же области спектра, что и исходная соль (11); появление BF_3 в системе подтверждается положением триплета *b* эфира, которое соответствует не свободному, а частично комплексованному эфиру (см. табл. 1). Отношение интенсивностей триплетов *b* и *c* в пределах ошибки интегрирования соответствует теоретическому для Et_2O и II. Наличие BF_3 подтверждают данные спектров я.м.р. на ядрах F^{19} : по ходу реакции мы наблюдали уширение и смещение сигнала, соответствующего аниону BF_4^- (151,6 м.д., CFCl_3 – внешний стандарт) в сторону более сильного поля, т.е. в сторону сигнала, соответствующего поглощению системы ДО – $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (12).

Квартеты метиленовых протонов этильных групп II и эфира, а также сигналы протонов группы – CH_2CH_2 – II (система A_2B_2) накладываются в области 3,3–3,8 δ (см. рис. 1А, табл. 1). Сигнал при 4,8 δ можно отнести к протонам группы – OCH_2F (13, 7).

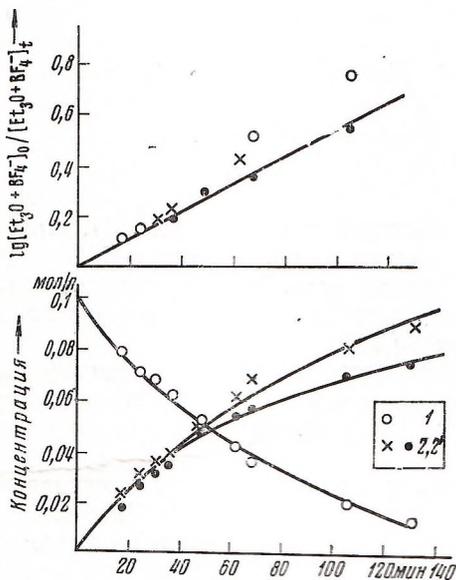
Спектр п.м.р. системы $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ – МЛ приведен на рис. 1Б. Аналогично предыдущему случаю, триплеты *a*, *b*, *c* можно идентифицировать

как сигналы протонов групп CH_3 , EtOCH_3 и Et_2O , частично закомплексованных с BF_3 , и исходной оксониевой соли (см. табл. 1). Отношение интенсивностей триплетов a и b составляет 1,9. Данные спектров я.м.р. на ядрах F^{19} , так же как и в случае ДО, подтверждают появление BF_3 в реакционной системе. Квартеты этильных групп EtOCH_3 и Et_2O накладываются в области 3,5 δ , сигналы группы $-\text{OCH}_3$, МЛ, CH_3OEt , V находятся в области 3,3–3,4 δ (см. рис. 1Б, табл. 1). Сигнал при 4,9 δ , как и в случае ДО, можно отнести к протонам группы $-\text{OCH}_2\text{F}$ V (¹³, 7).

В изученных системах могут присутствовать ионы карбоксона вследствие реакции $\text{ROCH}_2\text{F} + \text{BF}_3 \rightarrow \text{ROCH}_2^+\text{BF}_4^-$, однако их концентрация ниже чувствительности метода, так как в спектрах не наблюдается соответствующих им сигналов (¹³).

Таким образом, данные я.м.р. свидетельствуют, что при взаимодействии $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ с ДО основными реакциями являются реакции (1), (2),

Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия $[\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-]$ (0,1 мол/л) с [ДО] (1 мол/л); растворитель CH_2Cl_2 , 34°: 1 – расход $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$, 2 и 2' – накопление Et_2O и II. Верхний рисунок – зависимость $\lg [\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-]_0 / [\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-]_t$ от времени



причем реакция (2) намного быстрее, чем реакция (1) (в принципе не исключено прямое образование II и BF_3 из $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ и ДО). Подобным образом $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ реагирует и с МЛ.

По изменению интегральных интенсивностей соответствующих триплетов в спектрах п.м.р. была изучена кинетика взаимодействия $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ с ацеталами. Кинетические кривые взаимодействия $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ с ДО приведены на рис. 2. Они спрямляются в координатах $\lg [\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-]_0 / [\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-]_t - t$, соответствующих реакции первого порядка по $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ (в условиях эксперимента концентрация ДО на порядок выше концентрации соли). На глубоких стадиях реакции точки, соответствующие расходу $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ не ложатся на прямую, соответствующую накоплению Et_2O и II, и это связано с протеканием реакции (5). Константа скорости взаимодействия $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ с ДО, рассчитанная по уравнению $W = k[\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-] \cdot [\text{ДО}]$, равна $12 \cdot 10^{-3}$ л·мол⁻¹·мин⁻¹ (34°).

Аналогичные данные по кинетике взаимодействия $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ с МЛ и их обработка по закону реакции первого порядка для соли дают значение константы скорости взаимодействия, равное $8 \cdot 10^{-3}$ л·мол⁻¹·мин⁻¹ (34°), т. е. близкое к соответствующей величине для ДО.

На основании перечисленных выше данных мы считаем возможным предложить следующую схему иницирования полимеризации ДО под действием $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$: вначале происходит образование нейтральных про-

дуктов по реакциям (1), (2), а дальнейшее образование активных центров происходит в результате реакции BF_3 с донорами системы.

Подтверждением такой схемы являются результаты исследования реакции алкоксильного обмена между МЛ и этилаем (ЭЛ) под действием $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$. Концентрации МЛ, ЭЛ и продукта обмена — метоксиэтоксиметана (МЭ) определяли по интегральным интенсивностям сигналов протонов групп $-\text{OCH}_2\text{O}-$ в этих соединениях. Кинетика накопления МЭ

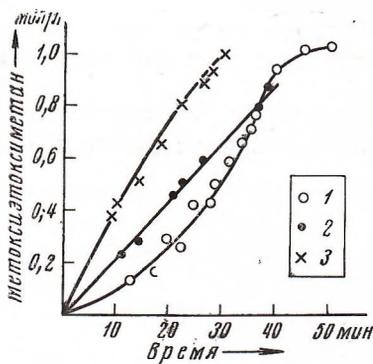


Рис. 3. Кинетические кривые взаимодействия МЛ с ЭЛ под действием $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$: 1 — $[\text{МЛ}] = [\text{ЭЛ}] = 1,4$ $[\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-] = 8 \cdot 10^{-3}$ мол/л; выдерживание смеси $[\text{МЛ}] = 2,8$ мол/л и $[\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-] = 16 \cdot 10^{-3}$ мол/л с последующим разбавлением ЭЛ до концентрации $[\text{МЛ}] = [\text{ЭЛ}] = 1,4$ мол/л, $[\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-] = 8 \cdot 10^{-3}$ мол/л, время выдержки 20 мин. (2) и 60 мин. (3)

имеет S-образный характер (рис. 3). При введении ЭЛ после предварительного выдерживания системы $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ — МЛ возрастает начальная скорость обмена (рис. 3), т. е. в соответствии со сделанными выше выводами концентрация активных центров определяется количеством образовавшегося BF_3 .

Таким образом, совокупность спектральных и кинетических данных свидетельствует о том, что в ацетальных средах оксониевые соли с противоионом BF_4^- практически полностью переходят в молекулярные формы.

Очистка и осушка хлористого метилена, МЛ, ЭЛ и ДО проводилась так же, как в работе (14). $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ был синтезирован по методике (15). Сухая соль дозировалась в сухой камере в стеклянных ампулах, которые затем дегазировали и отпайвали на вакуумной установке. Спектры п.м.р. были получены на спектрометрах JEOL-C60 и JEOL-3H-60 с рабочей частотой 60 Мгц, Varian-NA-100 с рабочей частотой 100 Мгц. Спектры я.м.р. на ядрах F^{19} были получены на спектрометре Varian-A60 с рабочей частотой 56,4 Мгц.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Bocklke, H. Frank, V. Jaaks, Intern. Symp. on Makromol. Chem., Budapest, 1969, Preprint 2/10.
- ² S. Penczek, Makromol. Chem., v. 134, 299 (1970).
- ³ N. S. Enykolo-ruan, JUPAC 23rd Congress, Boston 1971, Symposium M3.
- ⁴ G. Pruckmayr, T. K. Wu, Macromolecules, v. 6, № 1, 33 (1973).
- ⁵ E. J. Goethals, W. Drijvers, Makromol. Chem., v. 165, 329 (1973).
- ⁶ R. A. Craig, R. E. Richards, Trans. Farad. Soc., v. 59, 1962 (1963).
- ⁷ Дж. Поля, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ЯМР высокого разрешения, ИЛ, 1962.
- ⁸ R. F. Vorch, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 5303 (1968).
- ⁹ Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектры ЯМР высокого разрешения, т. 2, М. 1969.
- ¹⁰ A. Stolarczyk, S. Słomkowski et al., JUPAC 23rd Congress, Boston, 1971, Symposium M3.
- ¹¹ Y. Yamashita, M. Okada et al., Makromol. Chem., v. 142, 171 (1971).
- ¹² И. С. Морозова, Л. А. Харитонова и др., ДАН, т. 242, № 1 (1973).
- ¹³ G. A. Olah, J. M. Bolinger, J. Am. Chem. Soc., v. 78, 1682 (1956).
- ¹⁴ Р. Д. Сабирова, Диссертация, М., 1973.
- ¹⁵ H. Meer-weim, E. Battenberg et al., J. Pract. Chem., v. 154, 83 (1939).