

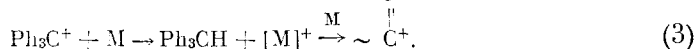
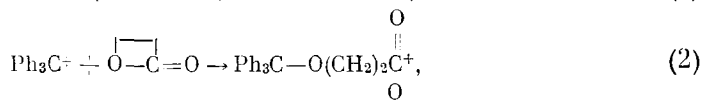
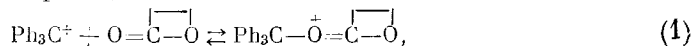
А. К. ХОМЯКОВ, А. Т. ГОРЕЛИКОВ, Н. Н. ШАПЕТЬКО,  
Е. Б. ЛЮДВИГ

# О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ β-ПРОПИОЛАКТОНА ТРИТИЛИЕВЫМИ СОЛЯМИ

(Представлено академиком Б. А. Долгополом 17 II 1975)

Целью настоящего исследования было выяснение механизма стадии иницирования в процессе катионной полимеризации β-пропиолактона (ПЛ) под действием тритилиевых солей ( $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{A}^-$ ).

Согласно литературным данным, взаимодействие трифенилметильного катиона с кислородсодержащими соединениями может происходить двояко — как путем присоединения по кислороду с возможным дальнейшим иницированием, приводящим к образованию концевой эфирной группы  $\text{Ph}_3\text{C}^+ + \text{O} \rightleftharpoons \text{Ph}_3\text{C}-\text{O}^+ \rightarrow \text{Ph}_3\text{C}-\text{O} \sim$ , так и за счет реакции гидридного перехода с образованием трифенилметана  $\text{Ph}_3\text{C}^+ + -\text{O}-\text{CH}_2- \rightarrow \text{Ph}_3\text{CH} + -\text{O}=\text{CH}-$ . Первый путь предполагается в реакции тритилиевого иона с эпоксидами <sup>(1)</sup>, второй был доказан методом я.м.р. для процессов иницирования полимеризации тетрагидрофурана <sup>(2)</sup>, 1, 3-диоксолана <sup>(3)</sup> и триоксана <sup>(4)</sup>. Рассматривая эти процессы для случая взаимодействия с ПЛ, обладающим двумя различными атомами кислорода, следовало учесть следующие три возможные реакции:



Очевидно, что реакции (2) и (3) представляют собой два возможных направления стадии иницирования при полимеризации ПЛ с тритилиевыми солями. Известно, что существование тритилиевых солей в растворе может быть связано с наличием следующей системы равновесий <sup>(5)</sup>:



Вследствие высокой диэлектрической проницаемости ПЛ <sup>(6)</sup> ( $\epsilon=42,8$ ) равновесие  $K_1$  в смеси ПЛ —  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\epsilon \approx 18$  при  $[\text{M}]_0=4$  мол/л) полностью смещено вправо, что подтверждается кинетическими данными по полимеризации ПЛ под действием  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$  и  $\text{SbCl}_5$  в хлористом метиле; с другой стороны, можно полагать, что равновесие  $K_2$  при  $\epsilon \approx 18$  будет смещено в сторону свободных ионов даже при сравнительно высоких концентрациях тритилиевых солей ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мол/л) <sup>(7)</sup>.

Взаимодействие тритилиевого иона с ПЛ исследовалось методами я.м.р., у.-ф. и и.-к. спектроскопии. Приготовление образцов проводилось в условиях вакуума. Спектры я.м.р. снимались на приборе «JEOL» JNM-PS-100 на частоте 100 Мгц. Химические сдвиги измерялись относительно тетраметилсилана или растворителя как внутреннего стандарта. У.-ф. спектры снимались на приборе «Perkin — Elmer-450». И.-к. спектры получены на приборе УИ-20.

Спектры я.м.р.  $^1\text{H}$ . Опубликованные в литературе данные по спектрам я.м.р.  $^1\text{H}$  тритилиевых солей (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>) получены в различных условиях, затрудняющих их сопоставление. В настоящей работе получены и сопоставлены (см. табл. 1) спектры солей  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{A}^-$ , где  $\text{A}^- = \text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  и  $\text{BF}_4^-$  в двух различных растворителях — хлористом метиле и нитрометане.

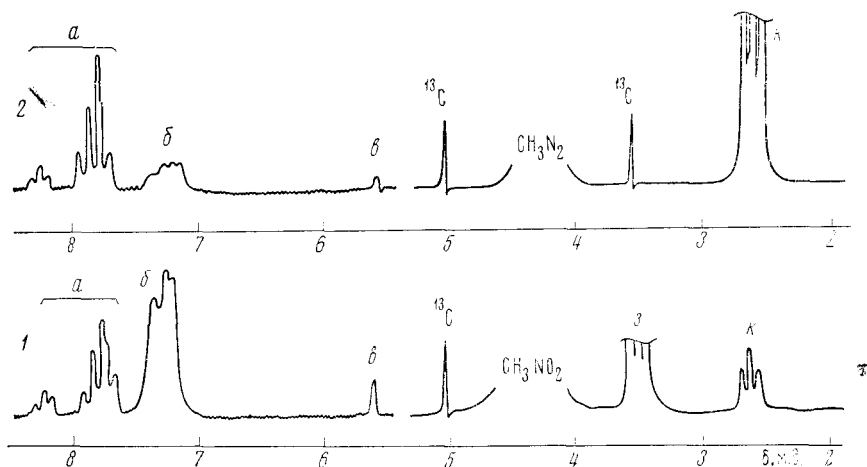
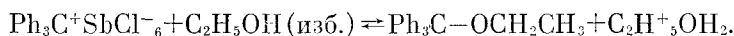


Рис. 1. Спектры я.м.р.  $^1\text{H}$  полимеризующейся системы  $\text{ПЛ} - \text{Ph}_3\text{CBF}_4 - \text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , в начале (1) и в конце (2) процесса; концентрация мономера  $[\text{M}]_0 = 3,82$ , концентрация инициатора  $[\text{C}] = 7 \cdot 10^{-2}$  мол./л. Буквы на спектрах см. в табл. 1

Как видно из табл. 1, сдвиги сигналов *о*-, *м*-, *п*-протонов трифенилметильного катиона практически не зависят от структуры аниона и несколько изменяются при увеличении полярности растворителя.

Для идентификации сигналов ароматических протонов концевых групп  $\text{Ph}_3\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ , могущих возникнуть по реакции (2) был снят спектр системы с модельной реакцией в растворе хлористого метилена



Это равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования эфира. Химические сдвиги  $\text{Ph}_3\text{CH}$  и  $\text{Ph}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ , приведенные в табл. 1, показывают, что иницирование по реакции (2) может быть установлено по наличию триплета при 3,08 м.д., а иницирование по реакции (3) — по наличию синглета при 5,6 м.д.

Таблица 1

Химические сдвиги ( $\delta$ , м.д.) спектров я.м.р.  $^1\text{H}$  соединений в различных растворителях

| Растворитель             | $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{A}^-$<br>$\text{A}^- = \text{SbCl}_6^-, \text{SbF}_6^-, \text{BF}_4^-, \text{AsF}_6^-$ |        |        | $\text{Ph}_3\text{CH}$ |             | $\text{Ph}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ |                |               | ПЛ             |                          | поли-ПЛ        |                          |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|------------------------|-------------|---------------------------------------|----------------|---------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|
|                          | а                                                                                                                  |        |        | б                      | в           | г                                     | д              | е             | ж              | з                        | и              | к                        |
|                          | орто-                                                                                                              | мета-  | пара-  | $\text{Ph}_3\text{C}$  | $\text{CH}$ | $\text{Ph}_3\text{C}$                 | $\text{OCH}_2$ | $\text{CH}_3$ | $\text{OCH}_2$ | $\text{CH}_2\text{CO}_2$ | $\text{OCH}_2$ | $\text{CH}_2\text{CO}_2$ |
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 7,65                                                                                                               | 7,85   | 8,23   | 7,25 м.                | 5,60        | 7,25 м.                               | 3,05           | 1,20          | 4,28           | 3,55                     | 4,30           | 2,60                     |
| $\text{CH}_3\text{NO}_2$ | 7,72                                                                                                               | 7,87   | 8,25   | 7,27 м.                | 5,60        | 7,30 ***                              | 3,68 ***       | —             | —              | 3,50                     | —              | 2,60                     |
|                          | 7,70 *                                                                                                             | 7,89 * | 8,30 * | 7,30 ***               | 5,70 ***    | —                                     | —              | —             | 4,30 **        | 3,56 **                  | 4,33 **        | 2,60 **                  |

\* Раствор  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{A}^-$  в  $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$  (<sup>13</sup>).

\*\* Раствор поли-ПЛ в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (<sup>9</sup>).

\*\*\* Раствор  $\text{Ph}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  в  $\text{CCl}_4$  (<sup>2</sup>).

Спектр полимеризующейся системы  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{A}^- - \text{ПЛ} - \text{CH}_3\text{NO}_2$  в начале и в конце процесса (рис. 1), рассмотренный с учетом сказанного выше, свидетельствует о том, что взаимодействие  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  с ПЛ осуществляется за счет реакции гидридного перехода. В ходе этой реакции наблюдается уменьшение сигналов  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  (а) и появление и рост сигналов  $\text{Ph}_3\text{CH}$  (б, в). Процесс полимеризации ПЛ проявляется в спектре по уменьшению и полному исчезновению триплета  $\text{CH}_2\text{CO}_2$  (з) и росту триплета (к) — эта же метиленовая группа в полимере. Сигналы  $\text{OSCH}_2$ -групп в мономере и полимере практически совпадают (ж, и). Аналогичная картина наблюдается в растворе хлористого метилена. Согласно спектрам, процесс гидридного переноса не доходит до конца. В обоих растворителях даже после окончания полимеризации наблюдается некоторая остаточная концентрация трифенилметильных ионов. Об остаточной концентрации ионов  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  после окончания полимеризации свидетельствует также наличие в растворе после осаждения полимера влажным эфиром наряду с  $\text{Ph}_3\text{CH}$   $\text{Ph}_3\text{COH}$ , найденное методом я.м.р.

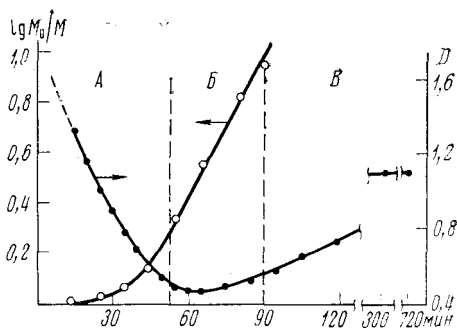
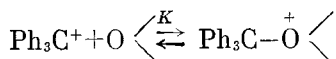


Рис. 2. Изменение оптической плотности  $D$  при  $\lambda$  430 нм и кинетика полимеризации в системе  $\text{ПЛ} - \text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^- - \text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $25^\circ\text{C}$ ;  $[\text{M}]_0 = 3,82$ ,  $[\text{C}] = 4,6 \cdot 10^{-3}$  мол/л

У.-ф. спектры. В табл. 2 известные из <sup>(10)</sup> константы равновесия реакции



сопоставлены с величинами  $\Delta\nu$  сдвига частоты дейтерированного метанола под влиянием соответствующего кислородсодержащего соединения <sup>(11)</sup>. Согласно данным табл. 2, константа  $K$  для ПЛ должна быть малой, в связи с чем реакцию (1) можно не принимать во внимание при рассмотрении изменения у.-ф. спектров в соответствующей системе.

У.-ф. спектры позволяют следить за процессом взаимодействия трифенилметильного иона с ПЛ, так как этот ион поглощает в видимой области с максимумами при 410 и 430 нм <sup>(5)</sup>, а продукты реакций (2) и (3) прозрачны при этих длинах волн.

Из рис. 2 видно, что при введении  $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{SbCl}_6^-$  в раствор ПЛ в хлористом метиле время уменьшения оптической плотности (при  $\lambda$  430 нм) совпадает со временем достижения стационарной скорости процесса (А). Процесс полимеризации на стационарном участке протекает при некоторой практически неизменной остаточной концентрации тритилиевых ионов (В). На поздних стадиях процесса наблюдается заметное возрастание концентрации тритилиевых ионов (В).

И.-к. спектры. В случае, если пнициирование полимеризации ПЛ тритилиевыми солями осуществляется за счет реакции (2) трифенилметильные группы должны входить в состав полимера в качестве его концевых групп. Для анализа на содержание этих групп олигомер — ПЛ, полу-

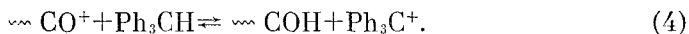
Таблица 2

| Вещество              | $K$ , л/моль<br>$25^\circ\text{C}$ ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$ | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Вода                  | 12,0                                                                   | —                              |
| Тетрагидрофуран       | 1,6                                                                    | 90                             |
| Диэтиловый эфир       | 0,23                                                                   | 78                             |
| 2-Метил-1,3-диоксолан | 0,24                                                                   | 61                             |
| 1,3-Диоксолан         | 0,063                                                                  | 58                             |
| 2-Фенил-1,3-диоксолан | 0,044                                                                  | 56                             |
| $\beta$ -Пропиолактан | $10^{-3}$ *                                                            | 34                             |

\* Оценена из линейной зависимости  $\lg K$  от  $\Delta\nu$ .

ченный при соотношении катализатор/мономер 1/8 был исследован методом и.-к. спектроскопии. Результаты показали полную идентичность исследованного образца с образцами полимера, полученного под действием других инициаторов. Приведенные данные я.м.р., у.-ф. и и.-к. спектроскопии позволяют сделать следующие выводы: 1) стадия иницирования полимеризации ПЛ под действием тритилиевых солей осуществляется за счет реакции гидридного перехода по схеме (3); 2) реакция гидридного перехода не доходит до конца, что может быть следствием участия трифенилметана в реакции с ацильным ионом.

Гидридный перенос с участием ацильных ионов. Можно было предполагать, что в рассматриваемой системе к появлению тритилиевых ионов может приводить следующая реакция:



Для проверки этого предположения поставлены опыты по полимеризации ПЛ под действием  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$  в присутствии трифенилметана и ацетальдегида. Согласно уравнению (4), введение трифенилметана должно было сдвинуть равновесие вправо, уменьшив концентрацию ацильных ионов и тем самым скорость процесса, а введение ацетальдегида — сдвинуть его влево, увеличив скорость. Кинетические результаты указанных опытов показали, что ожидаемые изменения скорости действительно наблюдаются.

Существование прямой реакции (4) подтверждено также непосредственным опытом. При введении ацетилгексахлорантимоната в раствор трифенилметана в хлористом метиле мгновенно появляется интенсивное окрашивание с максимумами поглощения, соответствующими тритилиевым ионам. Образование тритилиевых ионов по этой реакции было зафиксировано также спектрами я.м.р.

Аналогичный результат получен при взаимодействии трифенилметана с полимерным ацильным ионом  $\sim\text{O}(\text{CH}_2)_2\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}^+$  (лактон предварительно заполимеризован с  $\text{CH}_3\text{COSbCl}_6$ ).

Поскольку равновесие (4) сильно сдвинуто вправо вследствие большого различия в стабильности участвующих в нем ионов наличие обратной реакции может быть обнаружено только при уменьшении концентрации ацильных ионов за счет дополнительной реакции. Исследование методом я.м.р. реакции взаимодействия ацетальдегида с тритилиевой солью показало, что образование трифенилметана в заметных количествах идет только в присутствии мономера, который уменьшает концентрацию ацильных ионов в результате их взаимодействия с карбонильными группами (<sup>12</sup>).

Факт неполного расходования тритилиевых солей за счет обратимой реакции (4) обнаружен впервые. Он не наблюдался при взаимодействии тритилиевых солей с другими кислородосодержащими гетероциклами — тетрагидрофураном и 1,3-диоксоланом.

Поступило  
6 II 1975

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Kuntz, M. H. Melohior, J. Polymer Sci. A-1, v. 7, 1959 (1969). <sup>2</sup> J. Kuntz, J. Polymer Sci., A-1, v. 5, 193 (1967). <sup>3</sup> St. Slomkowski, St. Penczek, Chem. Commun., 1970, 1347. <sup>4</sup> Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков и др., Высокомолек. соед., т. A16, 735 (1974). <sup>5</sup> P. Kubisha, S. Penczek, Macromol. Chem., v. 144, 169 (1973). <sup>6</sup> Г. С. Савина, М. В. Фомина и др., ДАН, т. 221, № 4 (1975). <sup>7</sup> Б. А. Комаров, А. Г. Пономаренко и др., Высокомолек. соед., т. 16A, № 11, 2464 (1974). <sup>8</sup> D. G. Farnuna, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 934 (1964). <sup>9</sup> М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопан, ДАН, т. 188, 624 (1969). <sup>10</sup> St. Penczek, Macromol. Chem., v. 175, 1217 (1974). <sup>11</sup> T. Kagiya, Y. Sumida, T. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 41, 767 (1968). <sup>12</sup> А. К. Хомяков, Е. Б. Любвиц, ДАН, т. 201, 877 (1971). <sup>13</sup> T. Kunitake, Y. Matsuguma, C. Aso, Polymer J., v. 2, 345, 353 (1971).