

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 10

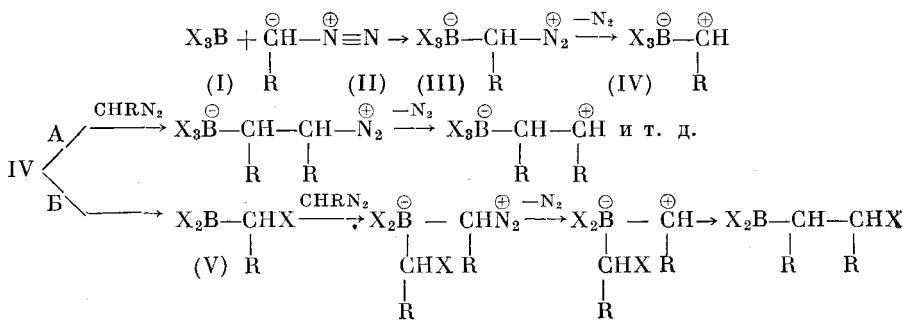
УДК 66.095.26

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

М. Г. Krakovskij, E. B. Anufrieva, S. S. Skorokhodova

Катализитическое разложение диазоалканов, протекающее с выделением азота и образованием полиметиlena или полиалкилденов, представляет собой своеобразный случай координационно-ионной полимеризации.

Механизм полимеризации в наибольшей степени был изучен для случая диазометана и катализаторов типа BX_3 , где X — галоген, алкил, арил, алкоксил, ацил [1—3]. В настоящее время обсуждаются следующие две основные схемы механизма полимеризации:



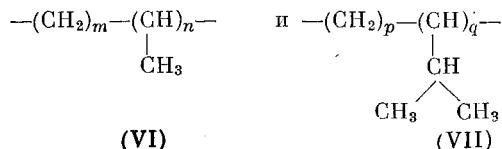
Первые стадии — общие для обеих схем. Принимается, что при координации молекулы диазоалкана II с молекулой катализатора BX_3 I образуется неустойчивый диазониевый цвиттер-ион III, который очень легко теряет молекулу азота, и возникает бор-карбониевый цвиттер-ион, бор-илид IV. Илиды с положительным зарядом на углероде до сих пор никем выделены не были, однако Губо и Роведдер [4] при взаимодействии газообразных CH_2N и BF_3 выделили фторметилдифторбор $\text{F}_2\text{BCH}_2\text{F}$, образовавшийся, по их мнению, в результате анионотропной перегруппировки бор-илида $\overset{\ominus}{\text{F}}_3\text{B} — \overset{\oplus}{\text{CH}}_2$. Впоследствии существование бор-илидов былокосвенно подтверждено по продуктам их перегруппировки [5].

Предполагается, что образовавшийся илид IV дальше может реагировать двояко: А) IV своим положительным концом вызывает катионную полимеризацию [3, 6, 7]. В этом случае трудно объяснить раздвижение зарядов в полимерном цвиттер-ионе. По предположению Девиса [3] заряды на концах растущей макромолекулы стабилизируются сольватными оболочками из сильно поляризованных молекул диазометана; Б) цвиттер-ион IV претерпевает анионотропную перегрупировка, в результате которой один из заместителей при боре перемещается в виде аниона к карбониевому углероду, образуя нейтральную молекулу трехзамещенного бора V, вновь выступающую в роли катализатора. Многократное повторение этого процесса и представляет собой реакцию роста, в результате которой образуется полимер [1, 2].

Однозначным следствием «перегрупировочного» механизма является образование связи С—Х на одном из концов каждой макромолекулы. Эта связь не принимает в последующих стадиях полимеризации никакого участия. Если действительно осуществляется перегрупировочный механизм, то разрушение в конечном полимере всех связей В—С путем соответствующей химической обработки привело бы к полимеру, имеющему по одной группе Х на макромолекулу. Образование таких концевых групп ранее было установлено экспериментально [1, 8]. Таким образом, точная количественная оценка соответствия числа концевых групп числу макромолекул в полимере дала бы прямые сведения о механизме реакции.

Для решения этой задачи нами в качестве катализатора был выбран три- α -нафтилбор (ТНБ), так как α -нафтильные группы имеют интенсивные полосы поглощения в УФ-спектре и поэтому могут быть количественно определены даже при очень малом их содержании в полимере.

ТНБ ранее применялся только для полимеризации диазометана [3]. По нашим данным, в этом случае образуется высокомолекулярный полиметилен ($M_{виск}$ 575 000), растворимый только при повышенных температурах, что затрудняет его исследование. При попытке получения растворимых полимеров полимеризацией диазоэтана или диазоизобутана в присутствии ТНБ было установлено, что процесс разложения этих диазосоединений идет крайне медленно; при этом полимеры образуются с ничтожным выходом. Однако при сополимеризации диазоэтана и диазоизобутана с диазометаном в эфирном растворе на ТНБ при 0° нами были получены растворимые сополимеры типа



Сополимеры типа VI ранее были получены на других катализаторах [9, 10], сополимеры типа VII ранее не были известны.

Для легкорастворимых фракций полученных сополимеров и были измерены молекулярные веса и содержание α -нафтильных групп.

Методика и результаты эксперимента *

Синтез алифатических д'иазосоединений. N-Нитрозо-N-метилмочевина и N-нитрозо-N-этилмочевина были приготовлены по Ариду [11]. N-Нитрозо-N-изобутилмочевина получена нитрованием N-изобутилмочевины в уксусно-кислом растворе при действии NaNO_2 (аналогично способу [9]).

Найдено, % N 29,7; 29,5.
 $C_5H_{11}N_3O_2$. Вычислено, % : N 28,9.

Эфирные растворы диазометана, диазоэтана и диазоизобутана, полученные по Арндту [42], переконденсировали в вакууме из ампулы, охлаждавшейся до -20° , через ловушку, заполненную натриевой проволокой, в ампулу, охлаждавшуюся жидким азотом. Затем ампуле с диазоалканом давали нагреться до комнатной температуры и вытесняли диазоалкан аргоном. Концентрации растворов диазоалканов определяли титрованием с бензойной кислотой.

Три-*α*-нфтилбор был синтезирован по Брауну [13] и имел т. пл. 204—206° (по литературным данным, т. пл. 206—207°).

Сополимеризация диазометана и диазоэтана. В снабженную мешалкой колбу с охлажденным до 0° раствором 2,8 г (0,05 моля) диазоэтана в 70 мл эфира в противотоке аргона ввели раствор 0,04 г ($\sim 0,0001$ моля) ТНБ в 10 мл эфира. Затем к свободному тубусу подсоединили ампулу с раствором 1,9 г (0,045 моля) диазометана в 75 мл эфира, охлаждаемым до 0° , и в течение 40 мин. аргоном передавали его в колбу. При этом началось выделение пузырьков азота, прекратившееся через 3 часа, хотя реакционная смесь содержала еще 0,014 моля диазоалканов, которые были разложены бензойной кислотой. Раствор, содержащий немного набухшего полимера, сконцентрирован и переосажден в 10-кратный объем метанола.

* При участии М. Н. Горской.

Выпавший каучукоподобный полимер отфильтровали и высушили; выход 0,825 г. ИК-спектр полученного вещества аналогичен ИК-спектру сополимера диазометана в диазоэтане, полученного на триметилборате [9], а его растворимость в хлороформе при комнатной температуре свидетельствует о наличии не менее 15 метильных групп на 100 атомов углерода [9]. После фракционирования и многократного переосаждения из сополимера VI была выделена фракция, в которой количество α -нафтильных группировок, судя по УФ-спектрам поглощения, при дальнейших обработках не менялось.

Сополимеризация диазометана и диазобутана. К охлажденному до 0° раствору 2,6 г диазоизобутана и 0,005 г ($1,25 \cdot 10^{-5}$ моля) ТНБ в 90 мл эфира в противотоке аргона добавлен раствор 0,37 г (0,0089 моля) диазометана в 20 мл эфира. Немедленно началось выделение азота, сопровождавшееся ослаблением окраски раствора. Реакционную смесь сутки выдерживали при 0°, затем к ней в течение 1 часа добавляли по каплям свежеприготовленный раствор 1,2 г (0,029 моля) диазометана в 35 мл эфира. На другой день непрореагированное диазосоединение было разложено бензойной кислотой, бесцветный раствор с небольшим количеством взвешенного полимера сконцентрирован и переосажден в 10-кратный объем метанола; выпал каучукоподобный сополимер и образовалась эмульсия. Отделенную от осадка эмульсию удалось частично разрушить лишь при многочасовом кипячении. Сополимер в виде вязкой жидкости отделен, повторно переосажден аналогичным образом и высушен при 100°/0,02 лм до постоянного веса. Эта фракция сополимера VII (~0,1 г) и была использована для дальнейших исследований. Ее ИК-спектр соответствует предполагаемому строению сополимера VII и, кроме того, содержит слабые полосы поглощения при 790 и 777 cm^{-1} , отвечающие моно- α -алкилнафталинам [14].

Спектр протонного магнитного резонанса сополимера содержит сигнал метиленовых групп (8,8 τ) и дублет метильных групп (9,2 τ). Размытые сигналы групп СН частично маскируются линией метиленовых групп.

Количество изобутиленовых звеньев в сополимере, вычисленное из соотношения площадей соответствующих пиков, составляет примерно 15 мол. %.

Определение молекулярных весов сополимеров. Молекулярный вес сополимера VI был оценен по универсальному соотношению [15, 16]:

$$\eta_0 \cdot D(M_{\eta D}[\eta])^{1/2} \cdot T^{-1} = A,$$

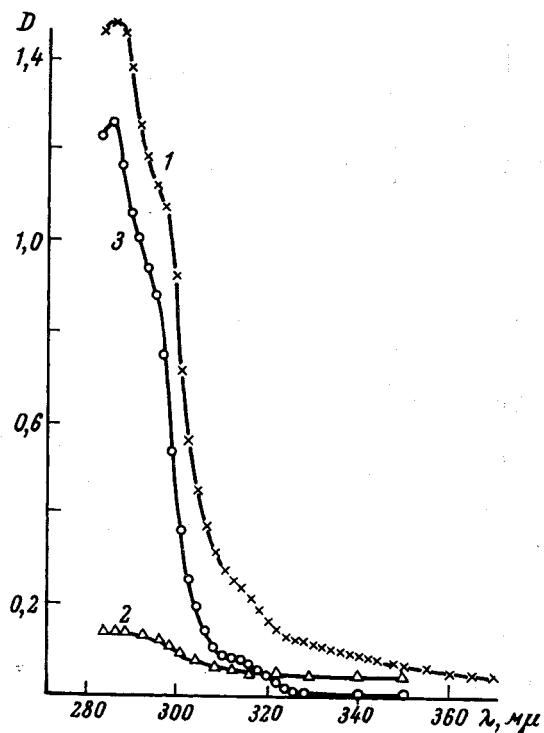
где η_0 — вязкость растворителя, D — коэффициент поступательной диффузии, T — абсолютная температура, $[\eta]$ — характеристическая вязкость, A — постоянная, близкая к $3,4 \cdot 10^{-10}$ эрг/град.

Ниже приведены результаты измерения вязкости и диффузии в двух растворителях и вычисленные на их основании значения $M_{\eta D}$:

Растворитель	гексан	хлороформ
$[\eta]$	5,7	4,7
$\eta_0, \text{ нуаз}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$	$0,57 \cdot 10^{-2}$
D_0	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
$M_{\eta D}$	68000	73000

Таким образом, $M_{\eta D}$ сополимера VI равен ~ 70000.

Среднечисленный молекулярный вес сополимера VII, определенный методом газовой осмометрии [17], оказался равным 1700 ± 300 .



Спектры поглощения растворов в толуоле сополимеров VII (1) ($c = 4,3 \text{ г/л}$), VI (2) ($c = 0,15 \text{ г/л}$) и α -метилнафтилина (3) ($c = 0,46 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$)

Определение содержания α -нафтильных групп в сополимерах. Для определения количества α -нафтильных групп, содержащихся в полученных сополимерах, на спектрофотометре СФ-4 были измерены УФ-спектры поглощения VI, VII и α -метилнафталина (α -МН) в хлороформе, гексане и толуоле (рисунок). Основные количественные измерения УФ-поглощения сополимера VI были выполнены в толуоле при 95° , так как эти условия обеспечивали более быстрое и полное растворение. α -МН был использован в качестве соединения, моделирующего α -нафтильные концевые группы полимеров, так как для моно- α -алкилнафталинов при увеличении алкильного радикала в ряду от C_1 до C_{11} интенсивность и положение

Определение количества концевых X-групп в сополимерах VI и VII

Сополимер	Условия измерения*	Концентрация сополимера		$\lambda, \text{мкм}$	α -МН		$D_\lambda \cdot 10^3$	$D_{335} \cdot 10^3$	$\Delta D \cdot 10^3 = (D_\lambda - D_{335}) \cdot 10^3$	Концентрация α -нафтильных групп, моль/л	Число α -нафтильных групп на 10 макромолекул
		г/л	моль/л		ε	$lg \varepsilon$					
VI	Толуол, 95°	15	$2,14 \cdot 10^{-4}$	284	5430	3,73	143	50	93	$3,4 \cdot 10^{-5}$	1,6
				294	3333	3,52	128		78	$4,7 \cdot 10^{-5}$	2,2
				314	335	2,53	62		12	$7,2 \cdot 10^{-5}$	3,4
VI	Толуол, 95°	6,4	$0,9 \cdot 10^{-4}$	284	5430	3,73	69	24	45	$1,7 \cdot 10^{-5}$	1,9
				294	3333	3,52	56		32	$1,9 \cdot 10^{-5}$	2,1
				314	335	2,53	27		3		
VII	Толуол, 20°	4,3	$2,53 \cdot 10^{-3}$	284	5430	3,74	1480	100	1380	$5,1 \cdot 10^{-4}$	2,0
				294	3800	3,58	1125		1025	$5,4 \cdot 10^{-4}$	2,1
				314	310	2,49	241		141	$9,1 \cdot 10^{-4}$	3,6

* d кюветы = 0,5 см.

ние максимумов поглощения практически не меняются [18—20]. Кривые поглощения сополимеров хорошо совпадают по форме с кривой поглощения α -МН в области 280—320 мкм, но сдвинуты в длинноволновую область на 2—3 мкм. Концентрацию α -нафтильных групп в сополимерах определяли по величине оптической плотности D растворов VI и VII различных концентраций и по коэффициенту поглощения ε раствора α -МН, измеренному в тех же условиях. Расчеты проводили по D и ε , соответствующим максимумам кривых поглощения при 284, 294 и 314 мкм. Чтобы оценить значение D , обусловленное поглощением α -нафтильных групп сополимера, из величины D_λ вычитали величину D_{335} при $\lambda = 335$ мкм, так как при этой длине волны α -МН уже практически не поглощает.

В таблице приведены определенные таким образом концентрации α -нафтильных групп в обоих сополимерах, а также количество α -нафтильных групп, приходящихся на 10 макромолекул полимера.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что исследованные сополимеры содержат 2—3 α -нафтильные концевые группы на 10 макромолекул. Это количество, видимо, завышено по следующим причинам: 1) измеренный $M_{\eta D}$ сополимера VI для полидисперсных образцов всегда больше M_n ; 2) очистка исследованной фракции сополимера VII от низкомолекулярных α -нафтильных производных, количество которых может быть значительным, была недостаточно надежной из-за трудности переосаждения вещества густо-вязкой консистенции; 3) вычитание D_{335} может быть недостаточным для учета увеличения D_λ , обусловленного рассеянием света макромолекулами полимера, возрастающим с уменьшением λ .

Таким образом, требование перегруппировочного механизма о наличии на конце каждой макромолекулы α -нафтильной группы не выполняется. По этому же механизму обрыв не может быть связан с отщеплением групп X. Следовательно, полученные данные ставят под сомнение решающую роль анионотропной перегруппировки полимерного бор-илида в реакции роста макромолекул полиалкилиденов.

Мы благодарны С. В. Бушину, С. И. Кленину, А. И. Кольцову и А. Н. Черкасову за помощь в исследовании полученных нами полимеров.

Выходы

На примере полиалкилиденов, полученных сополимеризацией диазоэтана и диазоизобутана с диазометаном в присутствии три- α -нафтилбора, установлено, что из десяти макромолекул сополимеров не более трех имеют α -нафтильные концевые группы. Это ставит под сомнение решающую роль анионотропной перегруппировки предполагаемого промежуточного боркарбониевого цвиттер-иона в процессе роста полимерной цепи.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. H. Bawn, A. Ledwith, P. Mattheis, J. Polymer Sci., **34**, 93, 1959.
2. C. E. H. Bawn, A. Ledwith, The Reactions of Diazoalkanes with Boron Compounds, в книж.: Progress in Boron Chemistry, Pergamon Press, N. Y., 1964, v. I, pp. 345—368.
3. A. G. Davies, D. Y. Hare, O. R. Khan, J. Sikora, J. Chem. Soc., 1963, 4461.
4. J. Goubeau, K. H. Rohwedder, Liebig's Ann. Chem., **604**, 168, 1957.
5. H. Jager, G. Hesse, Chem. Ber., **95**, 345, 1962.
6. S. W. Kantor, R. C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 931, 1953.
7. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, П. Ш. Буренко, Высокомолек. соед., **5**, 1597, 1963.
8. J. E. Leffler, B. Y. Lamsey, Proc. Chem. Soc., 1961, 117.
9. G. D. Buckley, N. H. Ray, J. Chem. Soc., 1952, 3701.
10. J. Feltzin, A. J. Restaiono, R. B. Mesrobian, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 206, 1955.
11. Ф. Арндт, Синтезы органических препаратов, т. 2, Изд. иностр. лит., 1949, стр. 373.
12. Ф. Арндт, Там же, стр. 174.
13. Н. С. Бровн, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2793, 1948.
14. M. Broomfield, J. Inst. Petrol., **38**, 424, 1952.
15. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., **28**, 1019, 1958.
16. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Докл. АН СССР, **88**, 49, 1953.
17. С. И. Кленин, В. Л. Мигдал, С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **8**, 882, 1966.
18. Organic Electronic Spectral Data, N. Y.—London, v. I—IV.
19. M. Mikiewicz, J. Inst. Petrol., **38**, 425, 1952.
20. G. B. Arrowsmith, C. H. Jeffery, A. G. Vogel, J. Chem. Soc., 1965, 2072.

ABOUT MECHANISM OF POLYMERIZATION OF ALIPHATIC DIAZOCOMPOUNDS

M. G. Krakovyak, E. V. Anufrieva, S. S. Skorokhodov

Summary

It were prepared copolymers of diazoethane and diazoisobutane with diazomethane in presence of tri- α -naphylboron. Comparison of the molecular weights and α -naphyl groups content showed that no more than 30% of macromolecules had these end groups. This testified that at chain propagation the anionotropic rearrangement of the intermediate boron-carbonium zwitter-ion did not play the decisive role.