

УДК 66.095.26.678.742

ГИДРИДНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИАЗОИЗОБУТАНА **М. Г. Краковяк, А. И. Колычов, С. С. Скороходов*

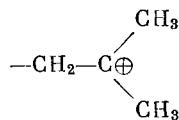
Исследование полимеризации диазоалканов на соединениях бора по природе и количеству концевых групп полимеров дало новые аргументы в пользу катионного характера активных центров в этом процессе [1]. Аналогичные предположения делались и раньше, но лишь на основании некоторых косвенных данных [2, 3].

Цель этой работы — поиски дальнейших доказательств катионного характера полимеризации диазоалканов. Такие доказательства можно было получить, избрав мономер, который позволил бы установить четкую связь между строением конечного полимера и природой полимеризации.

Ранее Коршаком и Сергеевым с сотрудниками [4] при полимеризации 4-метилфенилдиазометана в присутствии эфирата BF_3 было отмечено явление изомеризации активного центра. Авторы предположили гидридную перегруппировку карбониевого иона. Наличие такой перегруппировки в описанном случае не имело прямых доказательств или же прямых аналогий в органической химии как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений. Нами в качестве объекта исследования был выбран продукт полимеризации диазоизобутана в присутствии $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [5]. Выбор объекта основан на следующих соображениях.

1. В модельной реакции дезаминирования изобутиламина в подходящих условиях имеет место частичная перегруппировка изобутильного катиона с миграцией метида или гидрида [6]. В последнем случае образуется третичный бутил-катион.

2. Показано, что изомеризационная катионная полимеризация 3-метилбутиена-1 при низких температурах, несомненно проходящая через замещенный изобутильный катион, дает полимер, строение которого свидетельствует о перегруппировке с образованием третичного алкильного катиона

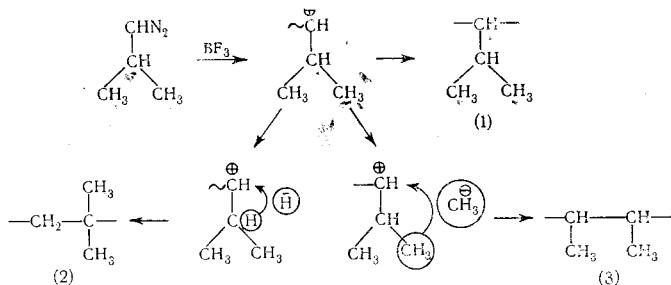


на конце растущей цепи [7].

Следовательно, если полимеризация диазоизобутана (ДАИБ) идет через изобутильный катион (возможно, в составе цвиттер-иона), то основ-

* 2-е сообщение из серии «О механизме полимеризации алифатических диазосоединений».

ная цепь полимера может содержать звенья трех типов:



Звено типа II отличается появлением новой структурной единицы — группы CH_2 , присутствие которой можно установить спектроскопически. Следует иметь в виду два затрудняющих обстоятельства. Во-первых, изобутильный катион может стабилизироваться с отщеплением протона и образованием изобутилена, который, возможно, способен полимеризоваться в присутствии BF_3 в условиях опыта. Возможна в принципе и сополимеризация изобутилена с ДАИБ. В обоих случаях должны образоваться полимеры, содержащие метиленовые группы. Во-вторых, при малом молекулярном весе концевые группы должны будут проявиться в ИК-спектрах и спектрах ПМР, что затруднит отнесение полос поглощения.

Экспериментальная часть *

Диазоизобутан получен по описанной нами методике [1].

Полимеризация ДАИБ. Раствор 3,1 г ДАИБ в 72 мл эфира разделили пополам и обе порции разложили в атмосфере очищенного аргона в присутствии 0,1 мл $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при 0 и -70° . В опыте 0° раствор обесцвеклся уже через сутки. Низкотемпературное разложение шло 5 суток, причем дважды потребовалось добавление катализатора по 0,1 мл, так как реакция затухала. Полностью обесцвекившиеся растворы были тщательно промыты 3%-ным раствором NaOH , водой, разбавленной соляной кислотой (для разложения возможно образующихся азинов), и снова водой до пейтранальной реакции. После отгонки эфира остались желтоватые масла, растворимые в обычных органических растворителях. Полимеры освобождали от низкомолекулярных продуктов, нагревая их при 80° в вакууме ($2 \cdot 10^{-2}$ мм) в течение 10—15 час. Выход полизобутилена, полученного при -70° , равен 0,40 г (37% от теоретич.), полученного при 0° — 0,17 г (15,5% от теоретич.).

Их среднечисленные молекулярные веса, измеренные методом газовой осмометрии [8], составили соответственно 450 ± 50 ($n = 8-10$) и 320 ± 30 ($n = 5-6$). Полученные продукты по данным элементарного анализа содержат 0,5—1,0% азота.

Попытка сополимеризации диазоэтана и изобутилена. Использовали мольное соотношение диазоэтан : изобутилен = 2,5 : 1, реакцию вели при -70° в условиях полимеризации ДАИБ. Основной и контрольный опыты дали примерно одинаковые выходы полизтиленинов (около 50%), ИК-спектры которых оказались тождественными.

Полимеризация изобутилена. В условиях полимеризации ДАИБ при -70° в течение двух суток после обычных обработок получили низкомолекулярный продукт в виде подвижной жидкости, целиком улетучившейся при $80^\circ / 1$ мм.

ИК-спектры измеряли на спектрометре DS-301 (Япония) с призмой из NaCl . Область 2700 — 3100 см^{-1} дополнительно измеряли на приборе ИКС-14 с призмой из LiF . Образцы полизтилена исследовали в виде пленок на пластинках КВг, образцы полизобутилена — в тонком слое между пластинками КВг. Ввиду затруднений, связанных с измерением толщины таких слоев, для получения сопоставимых данных спектры полизобутилена приводили к одинаковой эффективной толщине методом внутреннего эталона. В качестве эталона была использована полоса 2960 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям $\text{C} - \text{H}$ в группе CH_3 , так как даже в случае изомеризации количество метильных групп в полимере остается постоянным.

Спектры ПМР были измерены на спектрометре JNM-3 при частоте 40 МГц и комнатной температуре. Образцы готовили в виде 10%-ного раствора полимера в CCl_4 .

* При участии М. Н. Горской.

Обсуждение результатов

Полимеризация ДАИБ в эфире в присутствии $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при 0 и -70° привела к неизвестным ранее олигомерным полиизобутиленам, которые мы обозначим как ПИБ₀ и ПИБ₋₇₀. Олигомеры представляют собой вязкие масла, растворимые в обычных органических растворителях.

Исходя из приведенных выше аналогий, появления перегруппированных звеньев следовало ожидать скорее в низкотемпературном образце. Строение основной цепи полимеров, в которой могли быть одновременно представлены звенья 1, 2 и 3, а также концевые группы нескольких типов, можно было доказать, сопоставляя ИК- и ПМР-спектроскопические данные.

Спектры ПМР исследованных образцов ПИБ₋₇₀ и ПИБ₀ (рис. 1) содержат дублетный сигнал при $9, 10 \tau$, отвечающий протонам метильных

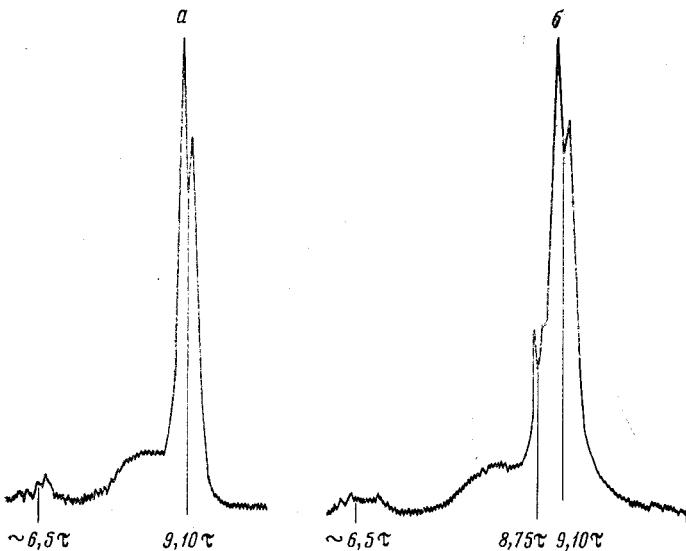


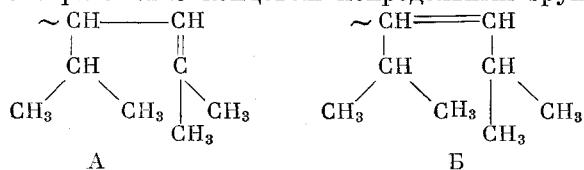
Рис. 1. Спектры ПМР полиизобутиленов: *a* — ПИБ₀; *b* — ПИБ₋₇₀

групп; размытый, частично замаскированный сигнал при $8,5 \tau$ (протоны метиновых групп) и совокупность более слабых линий в области $6,0—7,0 \tau$, которые могут быть связаны с образованием в полимере концевых гидроксильных групп и структур типа $\text{>} \text{CH}—\text{N}=\text{N}—\text{CH} \text{<}$.

В отличие от ПИБ₀ в спектре ПИБ₋₇₀ воспроизведимо появляется дублетный сигнал при $8,75 \tau$. Отсутствие этого сигнала в спектре ПИБ₀ нельзя объяснить плохим разрешением, так как все остальные линии спектра разрешены лучше, чем у ПИБ₋₇₀. Можно предположить, что линия $8,75 \tau$ обусловлена изменением химического сдвига метильных протонов за счет влияния концевых групп различных типов.

1. Возможны группы типа $\sim \text{CHX}—\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Эти группы не могут вызывать наблюдаемого изменения химического сдвига метильных протонов, находящихся в γ -положении, так как слишком удалены от них.

2. Возможно образование концевых непредельных групп двух типов:



В структуре А линия метильных протонов при двойной связи сместились в область $8,1-8,5 \tau$, что не согласуется с наблюдаемым спектром ($8,75 \tau$). Образование структуры Б вообще значительно менее вероятно, чем А, но не может быть полностью исключено на основании спектра ПМР. В ИК-спектрах и ПИБ₀ и ПИБ₋₇₀ отсутствуют полосы при $3030-3010 \text{ cm}^{-1}$ (=CH—) и при $1680-1620 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), что свидетельствует об отсутствии или очень низком содержании двойных связей [9].

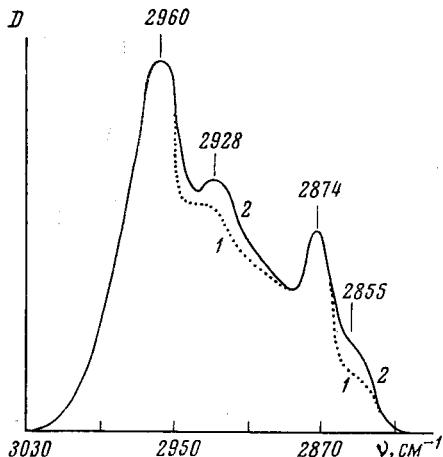
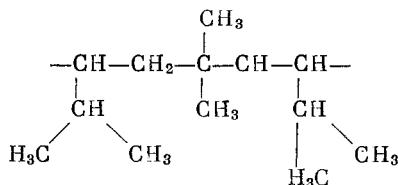


Рис. 2. ИК-спектры полиизобутилидено: 1 — ПИБ₀; 2 — ПИБ₋₇₀

бутилиденовые звенья I, и в результате метиленовых протонов с протоном соседней метиновой группы сигнал при данном разрешении должен иметь вид дублета, что и наблюдается в спектре



Отнесение сигнала $8,75 \tau$ к протонам метиленовой группы подтверждается данными ИК-спектроскопии. Спектр ПИБ₋₇₀ отличается от ПИБ₀ усилением поглощения в области 2928 и 2855 cm^{-1} (образцы ПИБ получены в параллельных опытах, рис. 2). Эти полосы характерны для групп CH₂ в предельных углеводородах и полиуглеводородах [9, 10]. Малое различие в интенсивностях при 2928 и 2855 cm^{-1} для образцов ПИБ₀ и ПИБ₋₇₀ объясняется суммарным низким содержанием групп CH₂ в ПИБ₋₇₀, что хорошо согласуется с данными ПМР.

Далее следует рассмотреть предположение о примесях полиизобутилена или возможного сополимера изобутилена с ДАИБ. Первое предположение отпадает, так как в условиях опыта полиизобутилен не образуется. К тому же метиленовые протоны полиизобутилена не могут дать дублетного сигнала в спектрах ПМР. Показано также, что сополимеризация изобутилена с диазоэтаном * не идет в условиях опыта.

Остается решить, как проявилось бы в спектрах звено III, которое могло образоваться в результате метидного перескока. Спектры ПМР не позволяют решить этот вопрос. В ИК-спектрах ПИБ₀ и ПИБ₋₇₀ в области $1500-1300 \text{ cm}^{-1}$ имеются полосы поглощения при 1387 и 1368 cm^{-1} , от-

* Вместо ДАИБ был взят диазоэтан, так как получающийся в условиях опыта полиэтилиден, как показано нами, групп CH₂ не содержит.

вечающие группировке $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Полоса, характерная для группировки $\text{C}-\text{CH}_3$, должна появиться при $1380-1375 \text{ см}^{-1}$ [9, 11]; такой полосы, однако, не наблюдается, и спектр свидетельствует скорее об отсутствии звеньев типа III.

Таким образом, сумма полученных спектроскопических данных позволяет считать, что при полимеризации ДАИБ в условиях низкой температуры (-70°) в присутствии эфирата BF_3 и в среде эфира растущий конец цепи испытывает типичную для карбониевых ионов перегруппировку с миграцией гидрида. Это определенно свидетельствует о катионной природе активного центра в полимеризации диазоалканов на соединениях бора. Следует подчеркнуть, что в отличие от изомеризационной катионной полимеризации олефинов в данном случае заметный эффект достигается в малополярном растворителе.

Мы благодарны Ю. М. Боярчуку и К. К. Калнинышу за обсуждение ИК-спектров.

Выводы

1. Осуществлен синтез олигомерных полиизобутилidenов при полимеризации диазоизобутана в присутствии эфирата BF_3 при различных температурах.

2. На основании данных ИК-спектроскопии и ПМР можно считать, что полученные при -70° полиизобутилidenы содержат 10—20% изомеризованных звеньев, образование которых объяснено гидридной перегруппировкой активного карбониевого иона на конце растущей цепи.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
16 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, С. С. Скорокходов, Высокомолек. соед., 8, 1681, 1966.
2. S. W. Kantor, R. C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., 75, 931, 1953.
3. A. G. Davies, D. G. Hage, O. R. Khan, J. Sikora, J. Chem. Soc., 1963, 4461.
4. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, П. Ш. Буренко, Высокомолек. соед., 5, 1597, 1963.
5. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, А. И. Колтсев, С. С. Скорокходов, Тезисы докл. XII научн. конф. Ин-та высокомолек. соед., АН СССР, 1965, стр. 32.
6. A. T. Jurewicz, J. H. Bayless, L. H. Friedman, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5788, 1965; J. H. Bayless, T. D. Mendicino, L. Friedman, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5790, 1965.
7. J. P. Kennedy, R. M. Thomas, Makromolek. Chem., 53, 28, 1962.
8. С. И. Кленин, В. Л. Мигдал, С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 8, 882, 1966.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
10. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, F. Ciampelli, Kolloid-Z., 182, 50, 1962.
11. J. P. Kennedy, J. I. Elliot, B. E. Hudson, Makromolek. Chem., 79, 109, 1964.

HYDRIDE REARRANGEMENT AT DIAZOBUTANE POLYMERIZATION

M. G. Krakovjak, A. I. Kol'tsev, S. S. Skorokhodov

Summary

At the first time oligomeric ($n=5-10$) polyisobutylidenes (PIB) has been prepared by diisobutane decomposition in ether medium in presence of $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$ at $0-70^\circ\text{C}$. The PIB (-70°C) samples in difference with ones (0°) contain 10—20% of isomerized units as shown by IR — and NMR — methods. This has been explained by hydride rearrangement of carbon ions of the growing chains.