

УДК 541.64:678.74

ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ  
АЦЕТАЛЕЙ АРИЛАЛКИЛКАТИОНАМИ

*Н. И. Васильев, В. И. Иржак, В. И. Карцовник,  
Н. С. Ениколопян*

В процессе полимеризации превращение кислот Льюиса в активные центры протекает непременно через стадию ионизации. Арилалкилкationы уже находятся в ионной форме, поэтому можно ожидать значительного упрощения стадии инициирования в случае их использования в качестве катализаторов полимеризации. Однако и в этом случае кроме наиболее вероятного пути — присоединения карбониевого иона к атому кислорода цикла — возможны и другие. Например известно, что при инициировании полимеризации тетрагидрофурана (ТГФ) трифенилметилгексахлорантимонатом катализатор не присоединяется к кислородному атому, а отрывается  $\alpha$ -гидрид-ион от мономера, превращаясь в трифенилметан, рост же полимерной цепи начинается от катиона мономера [1]. Исключение этой побочной реакции, так же как и других, конкурирующих с реакцией присоединения молекулы инициатора к кислородному атому, имеет большое значение. Например, при полимеризации триоксана включение арилалкилкationа в полимерную цепь повышает термическую стабильность полиформальдегида вследствие появления добавочного количества концевых стабильных групп. Особую важность приобретает наличие реакции отрыва гидрид-иона при инициировании полимеризации полифункциональными катализаторами, поскольку в этом случае вообще ликвидируется возможность полифункционального катализа, а также и получения таким образом привитого полимера. Однако путь инициирования посредством отрыва гидрид-иона при полимеризации циклических ацеталей скорее исключение, чем правило, поскольку триарилкарбониевые ионы являются хорошо известными акцепторами гидрид-ионов [2]. При полимеризации циклических ацеталей, инициируемой моноарилалкилкationами, можно ожидать несколько иную картину: во-первых, наличие нескольких атомов кислорода в молекуле ацетала должно сказываться на способности атома водорода отщепляться в виде гидрид-иона, во-вторых, моноарилалкилкationы должны быть акцепторами гидрид-ионов в меньшей степени.

В данной работе мы исследовали реакцию моно- и триарилалкилкationов с кислородсодержащими циклами, а также полимеризацию триоксана на комплексе  $SbCl_5$  с полихлорметилированным полистиролом (ПХМС), представляющим пример полифункционального катализатора.

Экспериментальная часть

Хлорметилирование толуола и мезитилена проводили по методике [3]. *n*-Метилфенилметиленхлорид, т. кип. 98—100°/20 мм;  $n_D^{20}$  1,5375; 2,4,6-три-метилфенилметиленхлорид, т. кип. 119—23°/16 мм; т. пл. 49—50° [4].

Хлорметилирование полистирола проводили по методике [5]. В зависимости от продолжительности реакции были получены продукты с разной степенью хлорметилирования, хорошо растворимые в тех же растворителях, что и полистирол.

Полимеризацию триоксана в присутствии тритилюксилорида ПХМС, или *n*-метилфенилметиленхлорида с катализатором  $\text{SnCl}_4$  или  $\text{SbCl}_3$ , проводили по общепринятой методике как в открытых реакторах в атмосфере аргона, так и в вакууме; концентрация мономера — 4–7 моль/л, инициатора —  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, растворитель — бензол, 50°.

Реакцию арилалкилгексахлорантимонатов  $\text{R}^+\text{SbCl}_6^-$  ( $\text{R} = \text{MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2, \text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2, \text{Ph}_3\text{C}$ ) с основаниями (ТГФ, диоксолан и триоксан). Смесь эквимолярных количеств  $\text{RCl}$ ,  $\text{SbCl}_3$  и основания (было выяснено, что порядок внесения реагентов не имеет значения) в абсолютном гептане выдерживали 2 суток при комнатной температуре или нагревали 3–4 часа при 50° при перемешивании, затем разлагали 2 ч. раствором соды, экстрагировали эфиrom, экстракт сушили  $\text{MgSO}_4$ , отгоняли эфир и остаток после отгонки летучих компонентов в вакууме (нагрев при ~100° и  $1 \cdot 10^{-3}$  мм) анализировали на хроматографе ХЛ-4 с колонками с апизоном М и на спектрофотометре «Хитачи» в суспензии гексахлорбутадиена. В случае тритилюксилорида продукты реакции идентифицировали по т. пл.

Турбидиметрические кривые снимали на фотоэлектрическом турбидиметре ФЭТ, у которого выводы на гальванометр были подсоединенны к самописцу ЭПП-09 со шкалой 10 м.е., шунтированному магазином сопротивлений Р-32. В термостатируемую кварцевую кювету заливали горячий раствор полимера в диметилформамиде (ДМФ) с 2 вес. % дифениламина, и при постепенном понижении температуры происходило осаждение полимера. Разность токов фотоэлементов, являющуюся функцией оптической плотности раствора полимера, записывали на ЭПП-09. Концентрация полимера в ДМФ — 0,02 г/дл, скорость падения температуры — 1,5 град/мин., сопротивление шунта — 1200 ом, число оборотов мешалки — 96 об./мин.

### Результаты и их обсуждение

Данные о выходе трифенилметана при реакции тритилюксилорантимоната с кислородсодержащими соединениями приведены ниже.

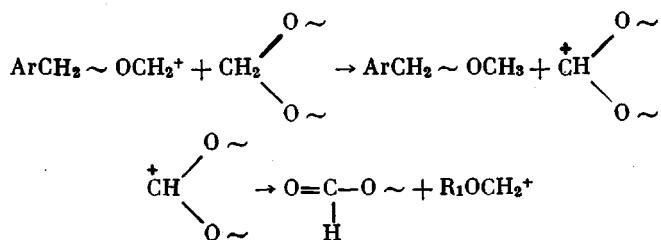
Основание	ТГФ	диэтиловый эфир	диоксолан	метилаль	триоксан
Выход $\text{Ph}_3\text{CH}$ , %	10 [1]	75 [6]	58 [7]	5	0

Обращает на себя внимание тот факт, что интенсивность отрыва гидрид-иона триарилметильным катионом уменьшается не только при переходе от циклических оснований к их линейным аналогам, но также и по мере увеличения числа атомов кислорода в молекуле. Последний факт кажется удивительным, поскольку ацетали должны быть более вероятными донорами гидрид-иона из-за большей стабильности образующегося катиона. Однако в случае триоксана не происходит какой бы то ни было реакции, и тритилюксилорантимонат из реакционной смеси выделен в виде трифенилкарбинола количественно. Это явление аналогично понижению основности в ацеталах и особенно в триоксане по сравнению с эфирами.

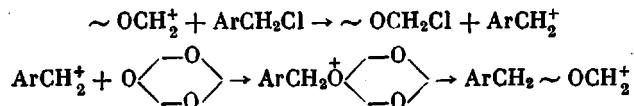
Меньший выход трифенилметана при реакции с линейными основаниями по сравнению с циклическими скорее всего можно объяснить понижением энергии свободных колебаний С—О—С-связи в циклах, что имеет существенное значение для триарилалкилкатаиона с большими стерическими затруднениями. Следующим условием для отрыва гидрид-иона, по-видимому, является плоское, удобное для подхода  $\text{Ph}_3\text{G}^+$ , строение цикла. Поэтому неплоский циклический *n*-диоксан, аналогично триоксану, не является донором гидрид-иона в этой реакции [8].

Таким образом, на основании этих данных можно сделать вывод, что триарилалкилкатаионы вследствие значительных стерических затруднений не могут образовать оксониевых катионов с атомом кислорода простых эфиров и ацеталей, а также инициировать полимеризацию циклических ацеталей со включением арилалкилкатаиона в полимерную цепь. Поэтому реакция отрыва  $\alpha$ -водородного атома от эфиров является для них более вероятной реакцией. Для диарилалкилкатаионов, по данным работы [9], стерические затруднения велики, и они также являются акцепторами гидрид-иона. Что же касается полимеризации триоксана на катализаторах типа  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbX}_5$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}$ ), то можно предполагать, что в акте инициирования принимают участие в основном примеси, которые в количестве  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  моль/л всегда находятся в триоксане при любом способе очистки. Появление же линейных ацеталей, являющихся донорами гидрид-ионов, увеличивает число активных центров, ускоряя тем самым полимеризацию.

В отличие от триарилкарбониевых ионов изученные моноарилкарбониевые ионы полностью присоединяются к атому кислорода и раскрывают цикл без отрыва гидрид-иона. В реакционной смеси хлорметилированных толуола и мезитилена с циклами (ТГФ, диоксолан и триоксан) в присутствии  $SbCl_5$ , хроматографический анализ показал отсутствие *n*-кислола и дурола соответственно. Кроме того, наличие интенсивных полос поглощения простой эфирной группы в ИК-спектрах ( $1150-1060\text{ cm}^{-1}$ ) и бензольного кольца в УФ-спектрах и отсутствие в смеси соответствующих карбонилов свидетельствует о присоединении арилметиленовой группы к кислородному атому. Карбонильные группы ( $1740-1720\text{ cm}^{-1}$ ) появляются при отрыве гидрид-иона катионом  $ArCH_2 \sim OCH_2^+$ .



Разницу в поведении аралкилкатаионов можно продемонстрировать также на примере полимеризации триоксана в присутствии хлорметилированных ароматических углеводородов. Известно, что при катализе полимеризации триоксана  $SnCl_4$  гидридный перенос не наблюдается, на что указывает крайне низкая термическая стабильность ПФА (0—3%) в противоположность полимеру, полученному с  $SbCl_5$  (50—60%) [10]. Внесение в полимеризационную смесь незначительных количеств *n*-толилметиленхлорида или тритилхлорида должно повысить термостабильность полимера в том случае, если они являются агентами передачи, т. е. карбонийный ион имеет возможность инициировать рост полимерной цепи



В нашем случае повышение термической стабильности ПФА происходило только с моноарилкарбониевым ионом (до 25%), в то время как тритилхлорид не вносил никакого изменения.

Приведенные выше результаты позволяют сделать вывод, что полимеризация циклических ацеталей комплексами  $ArCH_2Cl-SbCl_5$  протекает при участии моноарилкарбониевого иона в стадии инициирования с присоединением его к растущей цепи. Следовательно, полимеризация циклических ацеталей на комплексе  $SbCl_5$  с ПХМС должна привести к образованию привитого полимера. Такая полимеризация триоксана протекает более интенсивно и с большими выходами, чем с  $SbCl_5$ . Примечателен тот факт, что с исчезновением темно-вишневой окраски комплекса прекращается и полимеризация. Это дает возможность утверждать, что даже в том случае, когда инициатор находится в готовой ионной форме, скорость инициирования значительно ниже скорости роста и время жизни активного центра мало по сравнению со временем полимеризации.

Для отделения привитого полимера и ПФА от примеси полистирола, адсорбированного ПФА, полимер растворяли в горячем ДМФ и при остывании выделяли смесь полимеров. Элементарный анализ такой смеси дает 42—43% С (вычисленное содержание С составляет для ПФА 40,0%, для сополимера — 42—43%). Ацидолиз полимера с помощью 2 н.  $HCl$  также показывает наличие полиоксиметилированного полистирола.

Так как растворимость ПФА и его сополимеров в принципе должна зависеть от химического состава, молекулярного веса и МВР, то полимеры,

отличающиеся друг от друга по этим параметрам, должны осаждаться из ДМФ при разных температурах и с разными скоростями, и это должно сказываться на форме и расположении кривых осаждения в координатах степень мутности (оптическая плотность) — температура. На рисунке приведены кривые осаждения. Они не годятся для расчетов МВР, но для качественного анализа вполне пригодны. Для полимеров, синтезированных в присутствии комплекса и без него (кривые 1 и 2 соответственно), отчетливо видна разница в форме кривых (перегиб, соответствующий осаждению сополимера при 85°), начальной температуре осаждения (106 и 102°) и степени помутнения (устойчивое интенсивное помутнение для ПФА и меньшая интенсивность помутнения для сополимера).

На основании этих данных можно сказать, что полимеризация на комплексе  $SbCl_5 - XMPSC$  дает привитый сополимер. Следовательно, при катализе моноарилалкилкарбониевыми ионами полимеризация циклических ацеталей, в отличие от катализа триарилкарбониевыми ионами, рост макромолекулы инициируется присоединением аралкилкатаиона к кислородному атому цикла.

#### Выходы

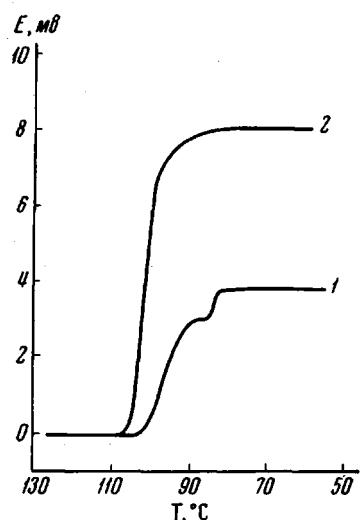
1. Ацетали по сравнению с простыми эфирами являются донорами гидрид-иона в меньшей степени; триоксан вообще не реагирует с тритиогексахлорантимонатом.
2. Полимеризация триоксана на полифункциональном катализаторе (комплекс  $SbCl_5 - PXMCS$ ) приводит к образованию привитого сополимера.
3. Моноарилалкилкатаионы, в отличие от триарилкарбониевых, не являются акцепторами гидрид-ионов и инициируют полимеризацию циклических ацеталей, включаясь в полимерную цепь.

Институт химической  
физики

Поступила в редакцию  
24 VI 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kuntz, J. Polymer Sci., 5, A-4, 193, 1967.
2. W. M. Pasika, J. Polymer Sci., A3, 4287, 1965.
3. K. Hohenlohe-Oehringen, Monatsh., 89, 479, 1958; Chem. Abstrs, 53, 11300d, 1959.
4. B. van Zanten, Sci. Commun., Research Dept., 10, 7, 1960—1961.
5. K. Pepper, N. Paisley, M. Young, J. Chem. Soc., 1953, 4097.
6. Синтетические органические препараты под ред. Г. Гильмана, т. I, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 423.
7. H. Meegwein, H. Hederich, H. Morshel, K. Wanlerlich, Liebigs Ann. Chem., 635, 1, 1960.
8. P. D. Bartlett, J. D. McCollum, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1441, 1956.
9. M. D. Baffle, H. Kenton, E. M. Thain, J. Chem. Soc., 1952, 790.
10. Н. И. Васильев, В. И. Иржак, В. И. Карповник, Е. Н. Распопова, Г. Ф. Телегин, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 188, 835, 1969.



Турбидиметрические кривые осаждения ПФА из ДМФ: 1 — привитый сополимер, 2 — гомоПФА

#### INITIATION OF CYCLIC ACETALS POLYMERIZATION WITH ARYLALKYLICATIONS

*N. I. Vasil'ev, V. I. Irzhak, V. I. Kartsovnik, N. S. Enikolopyan*

#### Summary

Mechanism of initiation of cyclic acetals polymerization with monoarylalkylcations consists in the addition to the oxygen atom. This is in contrast to triarylalkylcations which rapture hydride-ions.