

УДК 541.64:678.63

**К ВОПРОСУ О РОЛИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ГИДРИДНОГО
ПЕРЕМЕЩЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ ИНИЦИРОВАНИЯ И ПЕРЕДАЧИ
ЦЕПИ ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ
ЭФИРОВ**

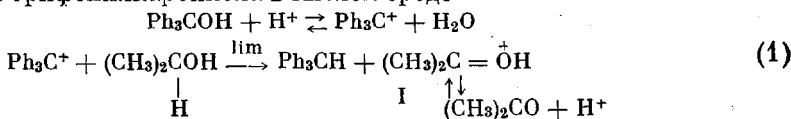
Э. З. Утянокая

Известно, что многие органические реакции идут с передачей атома водорода с парой электронов в один акт к электрофильному центру молекулы без обмена с атомами водорода среды [1]. Представление о межмолекулярных гидридных перемещениях (МГП) сформулировано в [2].

Эфиры как доноры гидрид-иона изучены мало. В работах [3, 4] изучен 1,3-диоксолан и его производные, образующие сравнительно устойчивые 1,3-диоксоленийфторобораты. В качестве акцепторов гидрид-ионов к эфирам исследованы трифенилкарбонийфтороборат [3], триэтилоксонийфтороборат [3], 1,3-диоксолениевые соли с анионами BF_4^- [4], ClO_4^- [5].

Льюисовские кислоты — галогениды металлов катализируют реакции гидридного перемещения [1, 6].

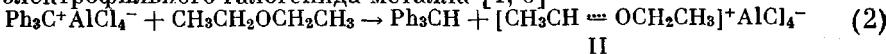
Кинетика и механизм реакций гидридного перемещения в кислых средах изучены на примере реакции восстановления трифенилкарбинола и его производных изопропиловым спиртом, а также рядом других спиртов и эфиров в водной серной кислоте [7, 8]. Показано, что лимитирующая стадия этого процесса — передача гидрид-иона от α -углеродного атома изопропилового спирта к трифенилкарбониевому иону, образующемуся при протонизации трифенилкарбинола в кислой среде



Прямыми продуктами гидридной передачи от спиртов считаются катион карбоксониевой соли I, который быстро обменивается протоном со средой с образованием соответствующего кетона или альдегида. Протонизованная форма спирта $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+\text{H}_2$ нереакционноспособна в данной реакции. Ана-

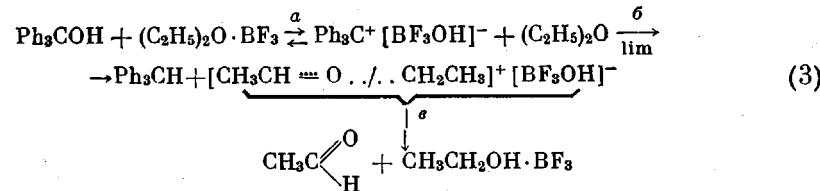


логично протекает восстановление трифенилхлорметана эфиром в присутствии электрофильного галогенида металла [1, 6]



Соединение II, «не могло быть выделено как продукт окисления соответствующего эфира до ожидаемой соли карбоксония, что не является неожиданным при незначительной стабильности вторичной карбоксониевой соли алифатического альдегида» [3]. Конечными продуктами этой реакции считались $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и ацетальдегид, карбоксониевой солью которого является соединение II [6]. Трудность выделения ацетальдегида в условиях реакции не позволяла четко его идентифицировать, поскольку он полимеризуется.

Нами проводилось исследование реакции восстановления трифенилкарбинола в гомогенных условиях в среде BF_3 — диэтиловый эфир [9].



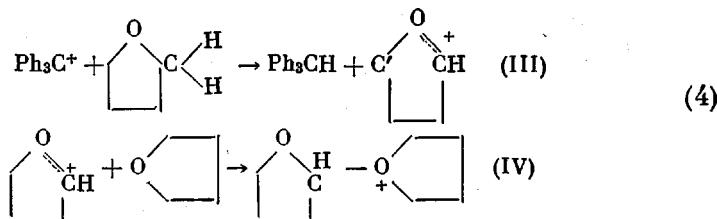
Качественная идентификация продуктов (ацетальдегида и спирта) проведена хроматографически непосредственно в реакционной смеси. Количественное определение ацетальдегида проведено путем спектрофотометрического титрования отобранных проб 2,4-динитрофенилгидразином [10]. Подобрав такие условия проведения реакции, при которых после завершения реакции гидридного перемещения (о чем можно судить по исчезновению характерной для Ph_3C^+ иона окраски раствора) скорость дальнейшей полимеризации выделившегося ацетальдегида еще пренебрежимо мала, мы оттитровали столько ацетальдегида, сколько было введено в реакцию трифенилкарбина.

Результат титрования свидетельствует либо о том, что связь C—O разорвана и весь продукт уже находится в виде ацетальдегида, либо о том, что в карбоксониевом ионе связь C—O настолько ослаблена, что он титруется в виде соответствующего альдегида. На основании экспериментальных данных, имеющихся в литературе представлений относительно лимитирующей стадии процесса гидридного перемещения и литературных данных относительно неустойчивости подобных алкилиденоксониевых солей [3, 4, 11] мы пришли к заключению, что лимитирующая стадия процесса — стадия *b*, а стадия *c* — быстрая. Рассматривая только исходные и конечные продукты этой реакции, можно констатировать, что когда молекула диэтилового эфира отдает гидрид-ион акцептору, происходит разрыв эфирной связи.

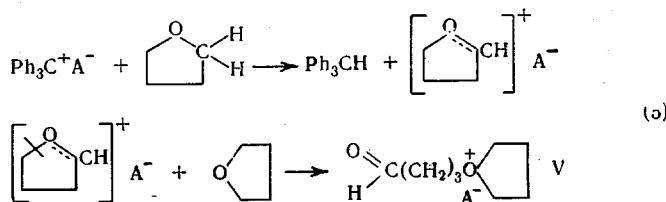
Циклические эфиры так же, как и алифатические, обладают способностью отдавать гидрид-ион акцептору [12]. Обращает на себя внимание тот факт, что многие обычные катализаторы полимеризации циклических эфиров либо известны как акцепторы гидрид-ионов (Ph_3CBF_4 [3], $[\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}]X$ [12]), либо могут быть рассмотрены как потенциальные акцепторы (RCOBF_4 , $\text{F}_3\text{B}:\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \square \\ \diagdown \end{array}$). Обычными катализаторами полимеризации циклических эфиров являются галогениды Фриделя — Крафтса (BF_3 , SbCl_5 , SnCl_4), образующие с эфирами комплексы-эфираты. В комплексах типа $\text{F}_3\text{B} : \text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ -\delta \\ \square \\ +\delta \end{array}$ атом кислорода имеет оксониевое строение. Следует ожидать, что так же, как и третичные оксониевые соли $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$, комплексы BF_3 с эфирами сами по себе могут быть акцепторами гидрид-ионов. По-видимому, таких же свойств можно ожидать и у протонизованных форм некоторых циклических эфиров (например, $\text{H}-\overset{+}{\text{O}} \begin{array}{l} \diagup \\ \square \end{array}$). На этом основании было высказано предположение [9], что гидридные перемещения играют важную роль в катионной полимеризации циклических эфиров в реакциях инициирования и передачи цепи. Подобные предположения ранее уже рассматривались для некоторых катализаторов [13—17] в отношении тетрагидрофурана (ТГФ), но широкого распространения эти взгляды пока не получили. Мы полагаем, что с указанных позиций можно дать простое объяснение многим экспериментальным фактам, с трудом поддававшимся интерпретации с точки зрения ранее принятых представлений относительно механизма инициирования и передачи цепи. В настоящем сообщении высказанное предположение подтверждается рассмотрением литературного материала.

Для диэтилового эфира гидридное перемещение не останавливается на стадии образования карбоксониевого иона, а приводит к разрыву эфирной связи. Для циклических эфиров разрыв связи С—О тем более вероятен, так как при этом дополнительно выделяется энергия напряжения цикла (5,5 ккал/моль для ТГФ [15, 18]; 26,2 ккал/моль для окиси этилена [18]). Разрыв наиболее вероятен для сильно напряженных циклов (производных α-окси и оксациклогубтана).

В работах [15, 16] показано, что инициирование полимеризации ТГФ солью трифенилкарбония осуществляется путем отрыва гидрид-иона от ТГФ. Предполагается, что дальнейшая реакция образовавшегося иона с мономером приводит к образованию оксониевого иона типа IV по схеме



В карбоксониевом ионе III связь C'—O уже ослаблена, и дальнейший разрыв ее, вероятнее всего, происходит легче, чем отрыв гидрид-иона. Поэтому при обсуждении стадии инициирования необходимо принять во внимание возможность разрыва этой связи. В сравнительно малополярных средах разумнее всего полагать, что в состав активированного комплекса реакции гидридного перемещения входит противоион. Характер образующихся продуктов зависит от устойчивости противоиона. При малоустойчивом противоионе (AlCl_4^- , BF_3OH^-) при раскрытии цикла образуются только простые продукты присоединения (аналогично (2) и (3)). При устойчивом анионе (BF_4^- , PF_6^-) и инициировании в присутствии большого избытка мономера по отношению к катализатору образующийся при раскрытии цикла в активированном комплексе карбониевый ион может координировать с мономером с образованием оксониевого соединения типа V по схеме



Возможно, что механизмы, представленные уравнениями (4) и (5), существуют одновременно. В работе [17] рассмотрена схема восстановления Ph_3C^+ тетрагидрофураном, согласно которой продуктами реакции являются Ph_3CH , протонизованная форма ТГФ и дигидрофуран. По нашему мнению, образование дигидрофурана связано с распадом карбоксониевого иона ТГФ на протон и дигидрофуран вследствие побочной реакции элиминирования, обычно сопровождающей нуклеофильное замещение. Процессы такого рода вряд ли играют роль при инициировании, но важны в реакциях передачи цепи.

В ряде случаев показано, что при использовании в качестве катализаторов кислот Льюиса не всегда требуется участие протонно-донорного сокатализатора [19–24], и добавки воды лишь замедляют скорость инициирования [22] и уменьшают число активных центров [23, 24]. Реакцией инициирования в таких случаях считают образование внутренней оксониевой соли [25], полагая, что она построена как цвиттер-ион [19], [23–26].

Основность и энергия С—О-связи для некоторых эфиров

Соединение	pK _b [27]	- pK _a [28]	- ΔH _f ⁰ газ, ккал/моль	E (C—O)
	10,0 [29]	—	117,7 *	89,3
	7,3	—	12,2 [39]	***
	7,5	—	71,2 [40]	91,3
(CH ₃) ₂ CHOCH(CH ₃) ₂	7,2 [28]	4,30	73,2 [41] 117,2 [40]	87,1 87,0
C ₄ H ₉ OCH ₂ OC ₄ H ₉	—	—	—	—
	—	—	36,6 **	88,0
CH ₃ OCH ₃	—	3,83	44,3 [39]	84,0
C ₂ H ₅ OCH ₂ H ₅	5,2	3,59	58,9 [43]	86,3
	5,6	3,22	87,5 [43]	89,2
	5,0	2,08	—	—

* Энталпия образования и теплота испарения взяты из [37], при расчете ΔH_f⁰ газ учтена теплота плавления, рассчитанная по формуле Гамбilla [38].

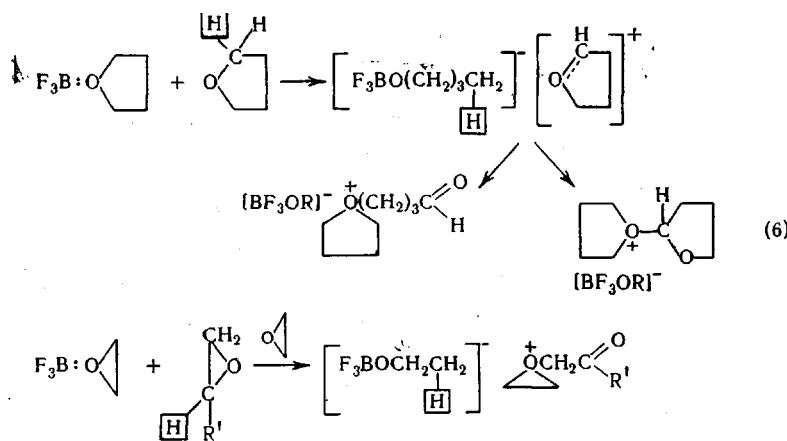
** Теплота образования полиоксиметиленового звена из [42] с учетом теплот фазовых переходов, рассчитанных на основе триоксана.

*** E (C—C) + 2E (C—O) = 231,9 вместо 257,6 в ненапряженной системе.

Такой же механизм постулируется для объяснения сокаталитического действия малых добавок α-окисей на полимеризацию ТГФ [23]. При добавлении к раствору BF₃ в ТГФ другого эфира в количествах, сравнимых с концентрацией BF₃, эфир конкурирует с ТГФ в комплексообразовании с BF₃. С этой точки зрения активным сокатализатором должен быть циклический эфир, имеющий более напряженный цикл, и более основный к BF₃, чем ТГФ. Для наглядности рассмотрения в таблице приведены данные по основности некоторых эфиров, оцененные из ИК-спектров по Горди и величины pK_a, измеренные в серной кислоте. Хотя α-окись менее основна, чем ТГФ, ее сокаталитическое действие объясняют легкостью раскрытия комплекса BF₃ с α-окисью с образованием цвиттер-иона. С этой точки зрения трудно объяснить сокаталитическое действие триоксана на полимеризацию ТГФ [30], так как триоксан гораздо менее основен, чем ТГФ, и имеет ненапряженный цикл.

Известно, что чистый BF₃ вызывает полимеризацию ТГФ с заметной скоростью при концентрациях BF₃ выше 6 мол. % (при 0°) [31, 32]. Поскольку вода замедляет полимеризацию при концентрациях BF₃ < 6 %, когда эффективными сокатализаторами являются α-окиси [23], нет никаких оснований считать её сокатализатором при концентрациях BF₃ > 6 %.

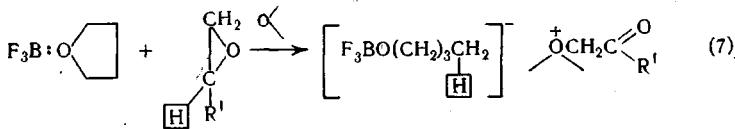
Мы полагаем, что в перечисленных выше случаях инициирование может осуществляться не через цвиттер-ион, а как бимолекулярная реакция гидридного перемещения [7, 8]. В роли акцептора гидрид-иона выступает комплекс циклического эфира с BF₃, в роли донора — свободная молекула эфира, не связанная в комплекс с BF₃.



Гидридное перемещение в данном случае термодинамически выгодно, поскольку раскрывается кольцо акцептора, а в ряде случаев и донора, и карбоксониевый ион может координировать с неподеленной парой электронов атома кислорода мономера. Образующийся оксониевый ион, вероятнее всего, остается в ионной паре с алкохсидным анионом $[BF_3OR]^-$ и далее ведет рост полимерной цепи по оксониевому механизму [24, 26, 29, 33].

Сокаталитическое действие α -окисей и триоксана на полимеризацию ТГФ можно разумно объяснить с позиций инициирования путем гидридного переноса. Сокатализатором может быть тот циклический эфир, истинная реакционноспособность которого как донора гидрид-иона больше, чем у исходного мономера. Можно полагать, что при прочих равных условиях менее основные эфиры будут обладать большей реакционноспособностью как доноры гидрид-иона. Это следует из рассмотрения участия неподеленной пары электронов атома кислорода эфира в стабилизации переходного состояния в карбоксониевой структуре $[H-C' \cdots O \dots C''H_2CH_3]^+A^-$. Связь

$C' \cdots O$ приобретает двойной характер и усиливается, связь $O \cdots C''$ ослабляется. У менее основного эфира меньше энергетические затраты на приобретение связью $C' \cdots O$ двойного характера при гетеролитическом разрыве связи $H-C'$. Обращает на себя внимание тот факт, что сокаталитическим действием обладают эфиры менее основные, чем исходный мономер, т. е. в этих условиях доля сокаталлизатора, связанного в комплекс, мала, весь BF_3 , связан в комплекс с ТГФ. Поскольку для МГП в роли донора требуется свободная молекула эфира, не связанная в комплекс и не protonированная, то α -окись и выступает как донор гидрид-иона по отношению к BF_3 -ТГФ-комплексу как акцептору.



То же относится к сокаталитическому действию триоксана и другим подобным случаям [30, 34].

Межмолекулярное гидридное перемещение связано с ослаблением $C-O$ -связи и может сопровождаться ее разрывом. Вероятность разрыва зависит от энергии $C-O$ -связи. В таблице приведены энталпии образования, отнесенные к газообразному состоянию, и результаты расчета энергий связи. При оценке термохимических энергий связей $E(C-O)$ была использована схема расчета, предложенная в [35]. Термодинамика

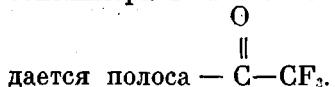
углерода, водорода и кислорода в настоящей работе принятые равными 170,9 [36]; 52,09 и 59,16 ккал/моль соответственно. Рекомендуемые численные значения энергий связи, приведенные в работе [35], пересчитаны с учетом величины теплоты атомизации углерода 170,9 ккал/моль. Скорректированные величины энергий связи равны $E(C-C) = 85$; $E(C-H)_{\text{перв}} = 98,3$; $E(C-H)_{\text{втор}} = 97,4$; $E(C-\bar{H})_{\text{транс}} = 96,6$ ккал/моль.

Окись этилена и ее производные имеют самую низкую энергию C—O-связи, что отражает напряженность их цикла. Можно ожидать, что они будут наиболее реакционноспособны к гидридному разрыву связи. Триоксан имеет большую энергию связи, чем диэтиловый эфир. Еще более высокую энергию связи имеет 1,3-диоксолан. Поэтому вероятность разрыва C—O-связи у 1,3-диоксолана, триоксана и диоксана меньше, чем у диэтилового эфира. В хорошем согласии с наибольшей энергией связи в 1,3-диоксолане находится большая устойчивость 1,3-диоксолений-фтороборатов по сравнению с нециклическими солями типа $\left[\begin{array}{c} \text{OR} \\ | \\ \text{HC} \\ | \\ \text{OR} \end{array} \right] \text{BF}_4$ [3]. С точки зрения энергии связи полиоксиметиленовое звено, будучи донором гидрид-иона, будет разрываться с неменьшой вероятностью, чем триоксан.

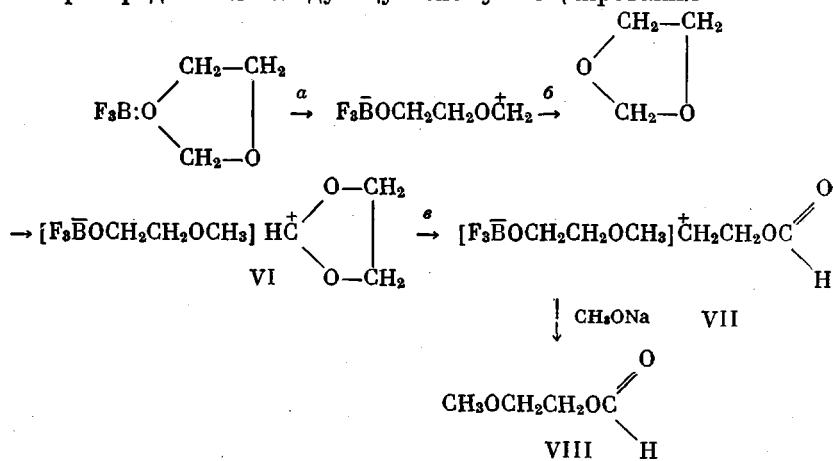
В пользу инициирования путем гидридного перемещения свидетельствует следующее.

1. Кинетические данные работы [24], где показано, что наиболее вероятная схема инициирования включает бимолекулярную реакцию мономера с его комплексом с BF_3 .

2. Обнаружение карбонильных групп в ИК-спектрах полимеров замещенных α -окисей [24, 44, 45]. В работе [44] показано, что в ИК-спектре сополимера ТГФ с окисью трифторпропилена (катализатор FeCl_3) наблю-



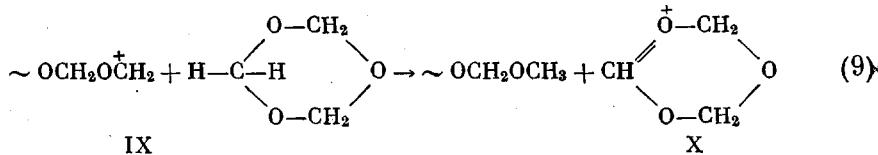
3. Предложенная схема подтверждается работой [46], в которой доказано участие комплекса BF_3 ·диоксолан в стадии инициирования полимеризации 1,3-диоксолана с $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ -комплексом. Выделением продукта VIII доказано раскрытие кольца, соответствующее схеме отрыва гидрид-иона. Авторы предложили следующую схему инициирования



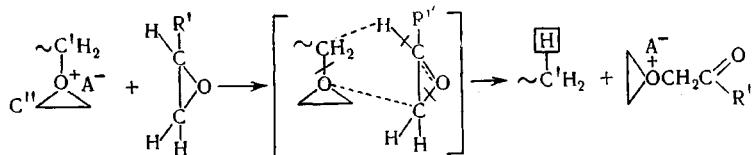
Хотя в работе ничего о гидридном перемещении не говорится, продукт стадии b — его фактический результат. Выделение продукта VIII говорит либо о том, что в системе уже есть раскрытая форма VII, либо о том, что карбоксониевый ион VI раскрывается под действием NaOCH_3 . Способность подобных ионов к такому раскрытию известна [4]. В любом случае эти данные свидетельствуют о передаче гидрид-иона от диоксолана

к комплексу $\text{BF}_3\text{-диоксолан}$. Образование продукта VI может быть рассмотрено как протекающее в один акт межмолекулярное гидридное перемещение с раскрытием кольца акцептора гидрид-иона, а возможно и донора, и в предположении о цвиттер-ионе на стадии *a* нет необходимости.

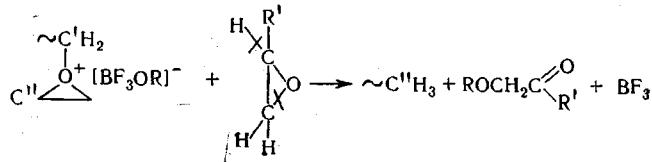
Растущий конец полимерной цепи считают либо третичным оксониевым ионом [18, 24, 26, 29], либо линейным карбониевым [19, 29]. Недавно было доказано [5], что в ходе полимеризации триоксана преобладающая реакция гидридного перемещения — отрыв гидрид-иона от мономера, причем катион X инициирует дальнейшую полимеризацию как с раскрытием кольца, так и без раскрытия



Полагают [5], что акцептором служит линейный карбониевый ион. Существование катионов типа IX предполагается в карбониевых солях формальдегида $[\text{CH}_2=\text{OR}]^+$ [11]. Тем не менее мы склонны полагать, что при растворении таких соединений в избытке триоксана они находятся в сольватированном виде, и в реакцию вступает сольват. С мнением авторов [5] о том, что гидридная передача свойственна только карбониевым ионам, трудно согласиться. Известно, что третичные оксониевые соли ведут себя как акцепторы гидрид-ионов по отношению к эфирам [3]. Логично допустить, что аналогичные третичные оксониевые соли могут по тому же механизму вести реакции передачи цепи на мономер. Впервые идея участия в передаче цепи гидрид-ионного механизма высказана в работе [14]. Можно полагать, что реакция оксониевого иона как акцептора гидрид-иона протекает так, как показано для $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ [3], т. е. в ходе реакции (по-видимому, в активированном комплексе при атаке мономером) разрывается одна из неравноценных связей $\text{O}-\text{C}'$ или $\text{O}-\text{C}''$, алифатический карбониевый ион восстанавливается до $\sim \text{CH}_3$ -группы. Образованный при раскрытии цикла карбониевый ион либо координирует с молекулой эфира



либо взаимодействует с противоионом

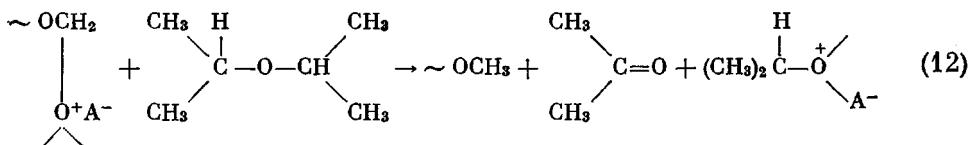


Поскольку активный центр, вероятнее всего, представляет собой ионную пару, не безразлично, какой противоион участвует в реакции передачи цепи [5, 14]. Чем более устойчив противоион, тем меньше вероятность дезактивации активного центра на противоионе. С $[\text{BF}_3\text{OR}]^-$ -анионом можно представить три способа дезактивации: переход на активный центр $[\text{OR}]^-$ или F^- (указано в [25]) и отрыв от $[\text{BF}_3\text{OR}]^-$ гидрид-иона.

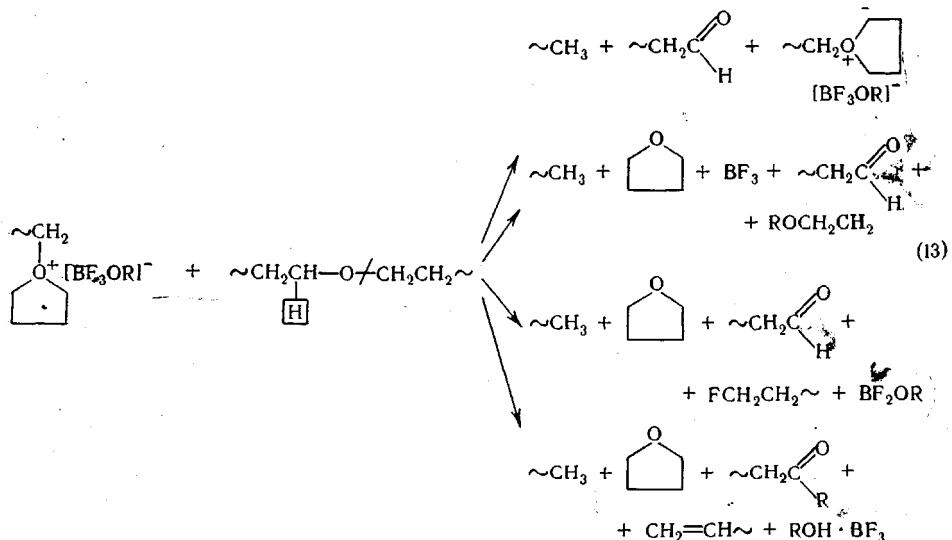
Мы полагаем, что в каждом акте взаимодействия активного центра с мономером происходит конкуренция двух процессов: реакции роста [24, 26, 33] и бимолекулярной реакции передачи цепи на мономер путем от-

рыва от мономера гидрид-иона. Реакция передачи цепи на мономер, по-видимому, в большей или меньшей степени свойственна всем эфирам. Примеры полимеризации, где нет передачи, не многочисленны [14, 18, 20]. Причина кроется не только в микропримесях, но и в природе полимеризующихся мономеров. О протекании гидридной передачи на мономер свидетельствуют данные по сополимеризации двух мономеров. При сополимеризации α -окиси и ТГФ α -окись должна быть более активна как агент передачи цепи. Наличие на концах эпоксидных групп, зависимость молекулярного веса от содержания в исходной смеси α -окиси [45] — все это, вероятнее всего, проявления гидридной передачи.

Простые алифатические эфиры могут быть агентами передачи цепи [45, 47]. Одним из возможных механизмов, по которому может протекать передача, является МГП, идущее с разрывом эфирной связи. Такие процессы приведут к появлению на концах полимерной цепи функциональных групп соответствующих эфиров, например

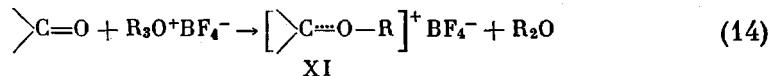


Если передатчик более сильное основание, чем исходный мономер, (например в случае передачи на простые эфиры при полимеризации триоксана) и концентрация передатчика сравнима с концентрацией катализатора (BF_3), то более активными должны быть менее основные эфиры (дизопропиловый), а не более основные) $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ как это предполагали ранее [34, 47]. Обычно концентрация передатчика гораздо больше концентрации BF_3 , и способность к передаче по МГП определяется истинной реакционноспособностью молекулы, которая больше у менее основного эфира. У дизопропилового эфира отрыв гидрид-иона облегчен тем, что донором является третичный атом углерода. Качественно это согласуется с экспериментом [47]. Разумно полагать, что в роли донора гидрид-иона могут выступать α - CH_2 -группы полимерной цепи, при этом следует ожидать расщепления, аналогичного наблюдаемому нами на диэтиловом эфире

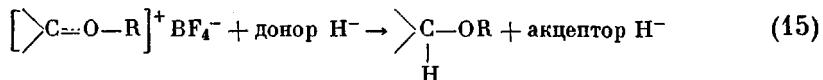


Такие реакции могут быть ответственными за уменьшение молекулярного веса полимера и разрушение катализатора [48].

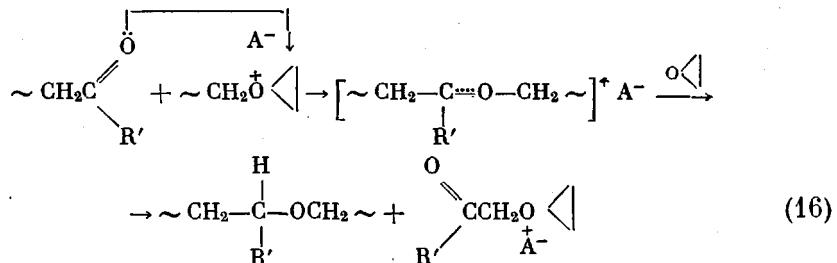
Показано, что некоторые карбонильные соединения алкилируются до третичных карбоксониевых солей [4]



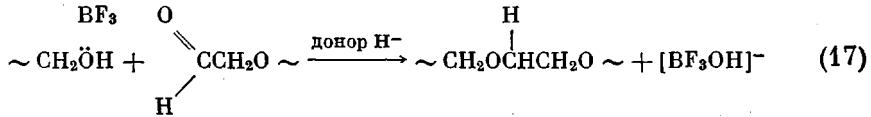
Катионы типа XI образуются при отщеплении гидрид-иона от молекулы эфира. Следовательно, есть основания полагать, что в присутствии донора гидрид-иона такой катион может быть обратно восстановлен до эфира



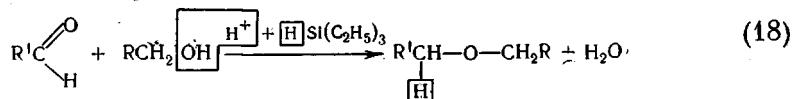
Если в роли третичной оксониевой соли представить растущий конец полимерной цепи, в роли карбонильного соединения — кетонный (альдегидный) конец полимерной цепи, в роли донора гидрид-иона — молекулу мономера или полимера, то реакции (14) и (15) приведут к соединению концевых групп цепей



Можно также полагать, что активными в реакции соединения цепей будут концевые OH-группы в полимере



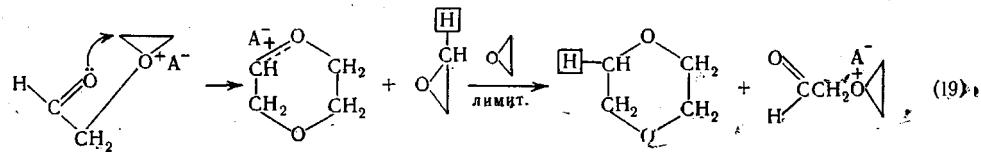
О том, что подобные процессы конденсации действительно могут протекать, свидетельствуют данные работы [49]. Показано, что алифатические альдегиды под действием CF_3COOH как катализатора и донора гидрид-иона $\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ реагируют с алифатическими спиртами с образованием простых эфиров, причем в отсутствие донора гидрид-иона эта реакция не протекает



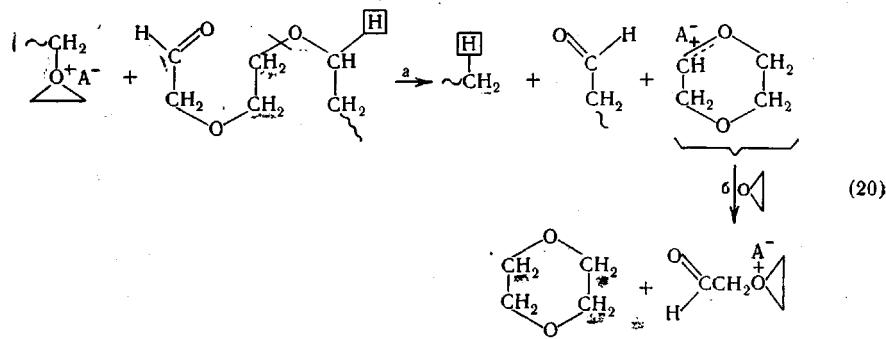
По существу реакции (17) и (18) аналогичны и отличаются только тем, что в (18) — катализатором являются ионы H^+ и отщепляется вода, а в (17) — катализатор BF_3 и отщепляется $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$. Подобную аналогию мы уже наблюдали в реакции ионизации трифенилкарбинола под действием H^+ и BF_3 [9]. Процесс соединения концевых групп цепей наблюдался при полимеризации ТГФ [23]. По такому механизму, вероятнее всего, действует метилформиат как агент передачи цепи [47]. Если альдегидный конец цепи прореагирует с растущим концом собственной полимерной цепи по реакции (16), то образуется макроциклическая молекула.

Образование циклов — общее явление при полимеризации циклических эфиров [26, 50]. В работе [51] предложен механизм образования циклов реакцией передачи цепи через полимер с разрывом. Реакция МГП является еще одним из возможных механизмов, по которому может протекать циклизация. Таким образом, можно полагать, что реакции передачи цепи по механизму МГП могут приводить как к разрыву эфирной связи мономера и полимера, так и к соединению концевых групп цепей, образованию метоксильных, альдегидных и других концевых групп и их конденсации, образованию новых активных центров и их дезактивации. В этом смысле они близки к реакциям передачи цепи с разрывом [51].

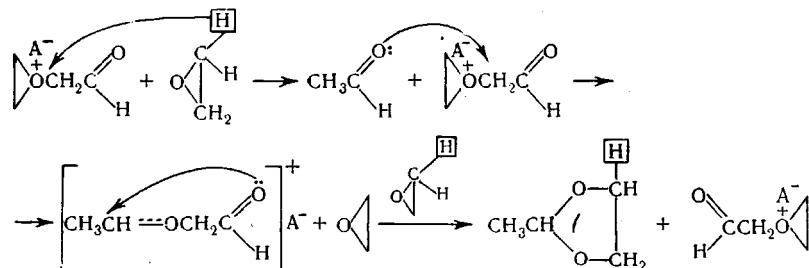
С этой точки зрения можно объяснить некоторые особенности реакции передачи цепи при полимеризации окиси этилена [26], как-то: образование диоксана, которое происходит, по-видимому, по нескольким механизмам, в том числе и по МГП, при передаче цепи на мономер



и полимер (деполимеризация)



нулевой порядок реакции по мономеру в конце процесса, когда преобладает образование диоксана по реакции (20) (лимитирующей является стадия *a* отрыва гидрид-иона от полимера, мономер расходуется в нелимитирующую стадию *b*); параллельный рост цепей и образование диоксана при всех исходных концентрациях мономера; образование двух молекул полимера на каждую молекулу катализатора (с SnCl_4); образование ацетальдегида и 2-метилдиоксолана



Рассматривая механизм инициирования полимеризации, катализируемой диэтилэфиратом BF_3 , необходимо упомянуть точку зрения, согласно которой каталитическое действие эфирата связывают с возможностью его

равновесной диссоциации [21]: $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3 \rightleftharpoons (C_2H_5)^+ + + [(C_2H_5)OBF_3]^-$. Как доказательство приводится работа [52], в которой меченные C_2H_5 -группы были обнаружены на концах полимерной цепи при полимеризации алкилвинилового эфира, инициируемой меченым BF_3 эфиратом. $C_2^*H_5$ -группы могли попасть в полимер, вероятнее всего, в результате передачи цепи на диэтиловый эфир, тем более, что автор подчеркнул большую роль передачи цепи в изучаемой реакции. Один из возможных типов передачи — МГП на диэтиловый эфир как донор гидрид-иона. Таким образом, этилкатионы могут попадать в полимерную цепь, но не в результате равновесной диссоциации эфирата, а в результате неравновесной реакции их образования в полимеризующейся системе, в том числе по механизму гидридного перемещения. Эфират как катализатор играет единственную роль — быстро и равновесно передает BF_3 молекуле реагента. Ранее такой вывод был сделан в отношении ионизации гамметовских индикаторов в среде эфирата [53—55].

В заключение автор выражает благодарность М. И. Виннику и А. А. Арест-Якубовичу за ценные советы и В. И. Пепекину за помощь в расчете энергий связи.

Выводы

- Инициирование и передача цепи при полимеризации циклических эфиров могут происходить как взаимодействие акцептора гидрид-иона — инициатора или активного центра с донором — свободной молекулой эфира.

- Комплекс кислоты Льюиса с циклическим эфиром является акцептором гидрид-иона.

- Гидридное перемещение может сопровождаться разрывом С—О-связи и образованием альдегидных (кетонных) групп. По механизму межмолекулярных гидридных перемещений может происходить соединение концевых групп цепей.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
16 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Н. Дино, Г. Питерсон, Дж. Сайнес, Успехи химии, 30, 801, 1961.
- P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1531, 1944.
- H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel, K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem., 635, 38, 1960.
- H. Meerwein, K. Bodenbenniger, P. Borner, F. Kunert, K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem., 632, 38, 1960.
- V. Jaacks, H. Frank, E. Grünberger, W. Kern, Makromolek. Chem., 115, 290, 1968.
- Синтезы органических препаратов, т. I. Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 423.
- P. D. Bartlett, Y. D. McCollum, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1441, 1956.
- С. Г. Энтилис, Г. В. Эппле, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 136, 667, 1961.
- Э. З. Утянская, Докл. АН СССР, 184, 893, 1969.
- Ф. Критч菲尔д, Анализ основных функциональных групп в органических соединениях, изд-во «Мир», 1965.
- F. Klages, H. Träger, E. Mühlbauer, Chem. Ber., 92, 1819, 1959.
- H. Meerwein, H. Allendorfer, P. Beekmann, Fr. Kunert, H. Morschel, F. Pawellek, K. Wunderlich, Angew. Chemie, 70, 211, 1958.
- C. E. H. Bawn, C. Fitzsimmons, A. Ledwith, Proc. Chem. Soc., 1964, 391.
- C. E. H. Bawn, R. M. Bell, C. Fitzsimmons, A. Ledwith, Polymer, 6, 661, 1965.
- C. E. H. Bawn, R. M. Bell, A. Ledwith, Polymer, 6, 95, 1965.
- Y. Kuntz, J. Polymer Sci., B4, 427, 1966.
- P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, Advances Polymer Sci., 4, 528, 1967.
- Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, В. кн. Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 222.
- W. Kern, V. Jaacks, J. Polymer Sci., 48, 399, 1960.
- Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2035, 1964.

21. T. Higashimura, T. Miki, S. Okamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 2067, 1965.
22. Г. В. Ракова, В. И. Кузисцова, Н. С. Ениколопия, Докл. АН СССР, **180**, 1402, 1968.
23. Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхов, Я. И. Эстрин, С. Г. Энелис, Высокомолек. соед., **A10**, 315, 1968.
24. Я. И. Эстрин, С. Г. Энелис, Высокомолек. соед., **A10**, 2589, 1968.
25. H. Meegwein, D. Delfs, H. Morshel, Angew. Chemie, **72**, 927, 1960.
26. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, изд-во «Мир», 1966, стр. 341, 366.
27. Г. Н. Горшкова, З. Б. Баринова, В. Т. Александров, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, серия химии, 1968, 312.
28. Э. М. Арнетт, В. кн. Современные проблемы физической органической химии, изд-во «Мир», 1967, стр. 302.
29. J. Jamashita, T. Tsuda, M. Okada, Sh. Jwatsuki, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 2121, 1966.
30. J. Furukawa, Polymer, **3**, 487, 1962.
31. R. C. Burrows, B. F. Crowe, J. Appl. Chem., **6**, 465, 1962.
32. W. J. Murgbach, A. Adicoff, Industr. and Engng Chem., **52**, 772, 1960.
33. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965, стр. 180, 302, 337, 350.
34. Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон, Химия и технология полиформальдегида, изд-во «Химия», 1968, стр. 156, 148.
35. K. Laidler, Canad. J. Chem., **34**, 626, 1956.
36. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, изд-во АН СССР, 1962.
37. G. F. Palffrey, В. кн. Дж. Ф. Уоркер «Формальдегид», Госхимиздат, 1957, стр. 172.
38. W. R. Gambill, Chem. Eng., **65**, 147, 1958.
39. I. H. S. Green, Quart. Rev., **15**, 125, 1961.
40. С. М. Скуратов, С. А. Стрепихеев, С. М. Штехер, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, **117**, 263, 1957.
41. A. Uhliř, J. Uhliřová, I. Kolinský, V. Ružička, J. Pašek, Chem. průmysl., **14**, 470, 1964.
42. G. S. Parks, H. P. Mosher, J. Polymer Sci., A1, 1979, 1963.
43. Справочник химика, т. I, изд-во «Химия», 1966, стр. 860.
44. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 340.
45. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, Г. Н. Горшкова, В. С. Богданов, Высокомолек. соед., **A11**, 182, 1969.
46. Y. Yamashita, M. Okada, K. Suyama, Makromolek. Chem., **111**, 277, 1968.
47. V. Jacks, H. Baader, W. Kegn, Makromolek. Chem., **83**, 56, 1965.
48. D. Sims, J. Chem. Soc., 1964, 864.
49. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, Н. М. Лойм, Г. В. Баркалова, Докл. АН СССР, **179**, 1106, 1968.
50. V. Jacks, Makromolek. Chem., **99**, 300, 1966; **101**, 33, 1967.
51. Е. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Успехи химии, **35**, 714, 1966.
52. J. P. Kennedy, J. Polymer Sci., **38**, 263, 1959.
53. P. Lopour, M. Marek, Collect. Czechosl. Chem. Commun., **32**, 473, 1967.
54. R. S. Satchell, D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc., B, 1967, 36.
55. Э. З. Утыанская, М. И. Винник, Ж. физ. химии, **42**, 384, 1968.

ON THE ROLE OF INTERMOLECULAR HYDRIDE TRANSFER MECHANISM IN INITIATION AND CHAIN TRANSFER DURING CATIONIC POLYMERIZATION OF CYCLIC ETHERS

E. Z. Utyanskaya

Summary

Initiation and chain transfer in polymerization of cyclic ethers can occur by interaction of the acceptor hydride ion, which is either an initiator or propagating center with the donor representing a free ether molecule. A complex of Lewis acid with cyclic ether acts as acceptor of the hydride ion. Hydride transfer is accompanied by breaking of the C—O bond to form aldehyde (ketone) groups. The hydride transfer mechanism can play a part in linking of chain end groups and in formation of cycles.
