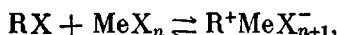


**О СОКАТАЛИЗЕ В КАТИОННЫХ РЕАКЦИЯХ
РАЗРЫВА АЦЕТАЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ**

***В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Г. М. Тарасова,
И. С. Морозова, О. А. Плечова, В. П. Волков,
Ю. Н. Смирнов, Н. С. Ениколопян***

Исследование сокаталитических эффектов в катионной полимеризации кислородсодержащих гетероциклов дает ценную информацию о механизме этих процессов. Типичным сокаталитическим эффектом является ускоряющее действие эпоксидов и других веществ, проявляющееся при полимеризации тетрагидрофурана под действием кислот Льюиса [1, 2] и трифенилметилгексахлорантимоната [3]. В настоящей работе сделана попытка расширить круг известных сокаталитических систем на реакции, в которых происходит разрыв ацетальных связей.

В соответствии с общими представлениями [4] о возможности образования катионов по реакции



где X — галоид, было найдено, что полимеризация диоксолана и алcoxильный обмен метилаля с этилалем под действием пятихлористой сурьмы существенно ускоряется добавками α -хлорметилового эфира или HCl

Сокаталитическое действие CH_3OCH_2Cl и HCl^* в реакциях разрыва ацетальных связей

Опыт, № **	Система	Катализатор, моль/л	Добавка, моль/л	Начальная скорость, моль/л·сек	
				катализатор без добавки	катализатор + добавка
1	Диоксолан (6 моль/л) в CH_2Cl_2	$SbCl_5$ ($3 \cdot 10^{-3}$)	CH_3OCH_2Cl ($8,7 \cdot 10^{-2}$)	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$
2	Диоксолан (6 моль/л) в CH_2Cl_2	$SbCl_5$ ($5 \cdot 10^{-3}$)	HCl	Не выше $7 \cdot 10^{-4}$	Выше $2 \cdot 10^{-3}$
3	Метилаль + этилаль (0,7 : 0,7 моль/л) в CH_2Cl_2	$SbCl_5$ ($1,9 \cdot 10^{-3}$)	HCl	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
4	Метилаль + этилаль (0,6 : 0,6 моль/л) в бензоле	$SnCl_4$ ($3 \cdot 10^{-3}$)	CH_3OCH_2Cl ($3,5 \cdot 10^{-1}$)	$8 \cdot 10^{-4}$	Выше $2 \cdot 10^{-2}$
5	Диоксолан (6 моль/л) в CH_2Cl_2	$(C_2H_5)_3O^+ SbCl_6^-$ ($1 \cdot 10^{-3}$)	CH_3OCH_2Cl ($6,8 \cdot 10^{-2}$)	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$
6	Диоксолан (5,8 моль/л) в CH_2Cl_2	$(C_2H_5)_3O^+ SbCl_6^-$ ($1,7 \cdot 10^{-3}$)	CH_3OCH_2Cl ($4,3 \cdot 10^{-1}$)	$1,9 \cdot 10^{-4}$	Выше $6 \cdot 10^{-2}$
7	Метилаль + этилаль (1,4 : 1,4 моль/л) в CH_2Cl_2	$(C_2H_5)_3O^+ SbCl_6^-$ ($8 \cdot 10^{-4}$)	CH_3OCH_2Cl ($3,5 \cdot 10^{-1}$)	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
8	Триоксан (1 моль/л) в бензоле	$CH_3OCH_2^+ SbCl_6^-$ ($2 \cdot 10^{-3}$)	CH_3OCH_2Cl ($5 \cdot 10^{-2}$)	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$

* CH_3Cl насыщали сухим HCl.

** Опыты 2—4, 7, 8 — дозировка веществ в сухом аргоне, хроматографический метод; опыты 1, 5, 6 — дозировка веществ в вакууме, дилатометрический метод.

(таблица, опыты 1—3). Подобный эффект наблюдается и в случае четыреххлористого олова (опыт 4). Во всех изученных случаях добавки в отсутствие катализатора неактивны. Несколько неожиданным, на наш взгляд, явилось заметное ускорение рассматриваемых реакций при совместном действии $(C_2H_5)_3O^+SbCl_6^-$ и CH_3OCH_2Cl (рис. 1, 2, опыты 5—7). Можно предположить два возможных механизма совместного действия оксониевой соли и хлорметилового эфира.

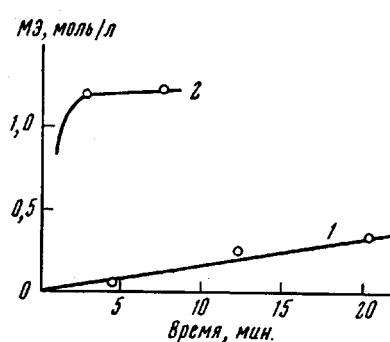


Рис. 1

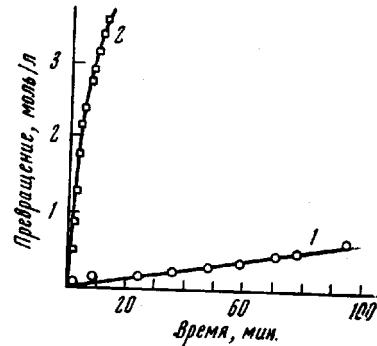
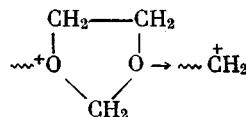


Рис. 2

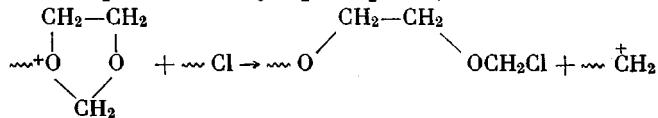
Рис. 1. Кинетические кривые образования метоксиэтоксиметана (МЭ) в реакции метилалия (М) с этилалем (Э) без добавок (1) и с добавкой CH_3OCH_2Cl ($3,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л) (2) (в присутствии одного CH_3OCH_2Cl реакция не идет). Растворитель CH_2Cl_2 , $[M] = [\mathcal{E}] = 1,4$ моль/л, $[(C_2H_5)_3O^+ \cdot SbCl_6^-] = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 20° .

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации диоксолана (Д) без добавки (1) и с добавкой CH_3OCH_2Cl ($6,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л) (2). Растворитель CH_2Cl_2 , $[D] = 6$ моль/л, $[(C_2H_5)_3O^+ \cdot SbCl_6^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

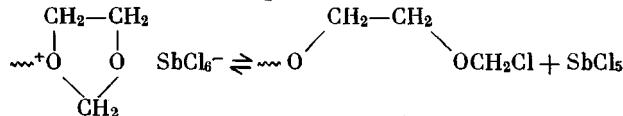
1) При полимеризации и в реакциях разрыва линейных эфирных связей лимитирующим является мономолекулярное превращение оксониевых ионов в карбоксониевые (для конкретности ниже рассматривается полимеризация диоксолана)



В присутствии α -хлорметилового эфира этот переход происходит в результате более быстрой бимолекулярной реакции



2) В результате взаимодействия мономера с исходной оксониевой солью в системе устанавливается равновесие



Введение хлорметилового эфира, приводящее к образованию полимерных цепей с хлорными концевыми группами, $\sim\sim \text{Cl}$, смещает равновесие влево, в сторону образования активных ионных частиц. В настоящее время едва ли можно сделать окончательный выбор между механизмами 1 и 2, однако механизм 2 кажется нам более вероятным.

Исходные вещества. Мономеры и линейные ацетали сушили сплавом калия с натрием, хлористый метилен сушили гидридом кальция, хлорметиловый эфир перегоняли в токе сухого аргона. Чистоту этих веществ контролировали хроматографически. Оксониевую соль переосаждали из хлористого метиlena диэтиловым эфиром, чистоту соли проверяли методом ЯМР. Пятихлористую сурьму очищали многократной перегонкой в вакууме.

Выводы

Установлено, что добавки α -хлорметилового эфира и хлористого водорода ускоряют реакции разрыва эфирных связей, если в качестве катализаторов использовать $SbCl_5$, $SnCl_4$ или $(C_2H_5)_3O^+SbCl_6^-$. Обсуждаются возможные механизмы ускорения.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965.
2. P. Dreyfuss, M. Dreyfuss, Advances Polymer Sci., 4, 528, 1967.
3. J. Kuntz, M. Melchior, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1959, 1969.
4. Fridel-Grafts and Related Reactions, Ed. G. Olah, I. General Aspects, Interscience Publishers, New York — London, 1963.

УДК 541.64 : 536.58

О НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ СМЕШЕНИЯ ПОЛИВИНИЛМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В РАСТВОРЕ

*A. B. Геворкян, Л. X. Симонян, Н. А. Геворкян,
Г. А. Чухаджян*

Исследования, проведенные в последние годы [1—5], свидетельствуют о том, что фазовое разделение в растворах полимеров может иметь место не только при понижении, но и при повышении температуры.

Для неполярных полимеров оно было предсказано теоретически из температурной зависимости параметра межмолекулярного взаимодействия полимер — растворитель χ , Паттерсоном [6, 7] в рамках теории Пригожина [8]. Нижняя критическая температура смешения (НКТС) для таких полимеров лежит вблизи критической температуры системы жидкость — пар растворителя. Имеются, однако, определенные системы полимер — растворитель, где НКТС близка или несколько превышает комнатную температуру [9, 10]. НКТС этого типа обусловлена сильными межмолекулярными взаимодействиями электростатического характера или образованием водородных связей. К числу таких немногочисленных систем, очевидно, можно отнести также растворы поливинилметилового эфира (ПВМЭ) в воде, исследованию которых посвящена данная работа.

Исходный полимер был получен полимеризацией в блоке (в запаянных ампулах) в атмосфере азота при комнатной температуре. В качестве катализатора было использовано хлористое олово.

Фракционирование ПВМЭ ($M_w = 66 \cdot 10^3$) проводили из 3%-ного бензольного раствора n -октаном при 20°.

Молекулярные веса ПВМЭ определяли из измерений характеристической вязкости растворов в бензоле (30°), используя уравнение [11]

$$[\eta] = 7,6 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,60}$$

Характеристическую вязкость растворов определяли с помощью модифицированного вискозиметра типа Уббелоде со временем истечения для бензола ~ 100 сек.