

УДК 541.64:542.952

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ  
 $(C_6H_5)_3C^+SbF_6^-$  НА СИСТЕМЕ, МОДЕЛИРУЮЩЕЙ РАЗРЫВ  
 АЦЕТАЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*В. В. Иванов, О. А. Плечова, Р. Д. Сабирова,  
 Л. В. Компаниец, В. М. Новоторцев, Н. С. Ениколопян*

Работа посвящена исследованию механизма катализитического действия карбониевой соли  $(C_6H_5)_3C^+SbF_6^-$  в реакции алкооксильного обмена между метилалем (М) и этилалем (Э). Продуктом реакции является метоксиэтоксиметан. Рассматриваемая реакция моделирует разрыв ацетальных связей при полимеризации циклических ацеталей.

**Методика эксперимента**

Реакцию проводили в хлористом метилене при 20°, во всех опытах использовали эквимольные количества М и Э, анализ реакционной смеси осуществляли хроматографически, при обработке кинетических данных пользовались начальными скоростями реакции. М и Э очищали так же, как в работе [1], окончательную осушку осуществляли сплавом калия с натрием, хлористый метилен очищали и сушили согласно методике [2]. Чистоту  $(C_6H_5)_3C^+SbF_6^-$  и использованных в качестве добавок тритилметилового \* и тритилэтилового \*\* эфиров проверяли спектроскопически. В опыте с добавкой воды использовали бидистиллят. Дозировка веществ осуществляли намораживанием на вакуумной установке или в токе сухого аргона, перед заполнением ампулы обрабатывали раствором катализатора и чистым растворителем.

**Результаты и их обсуждение**

Спектрофотометрические измерения на длине волн 412 нм, соответствующей максимуму поглощения  $(C_6H_5)_3C^+$ , показали, что для кинетических кривых падения концентрации  $(C_6H_5)_3C^+$  ( $c$ ) после добавления исходных веществ характерно наличие двух четко разделяющихся во времени участков: быстрого «скачка» и последующего значительно более медленного участка (рис. 1). С скачком полностью завершается за время около 10–15 мин., при этом с уменьшается на 10–30 %. Время завершения второго участка порядка суток. Величина скачка пропорциональна концентрации ацеталей А. Изменение  $c$  на втором участке описывается уравнением

$$-\frac{dc}{dt} = kc[A],$$

где [A] – концентрация ацеталей в добавленной эквимольной смеси М с Э. По-видимому, величина скачка определяется равновесием с участием А (уравнения (I)–(VII)); возможны также реакции с микропримесями, находящимися в растворе катализатора и вносимыми в него при добавлении исходных А. Отметим, что за время 1–2 мин., необходимое

\* Синтезировано В. П. Волковым.

\*\* Синтезировано Е. Ф. Разводовским.

для определения начальных скоростей реакции, с уменьшением не более, чем на 10–15%.

Как и в случае льюисовых кислот [1, 3, 4], образование метоксиэтоксиметана под действием  $(C_6H_5)_3C^+SbF_6^-$  происходит без периода индукции. Как видно из рис. 2, реакция характеризуется первым порядком по катализатору и вторым — по  $[A]$ . Величина константы скорости составляет  $\sim 80 \text{ л}^2/\text{моль}^2\cdot\text{сек}$ .

Согласно развитым за последнее время представлениям (см., например, [5]), первая стадия инициирования карбониевыми солями состоит либо в присоединении иона  $(C_6H_5)_3C^+$  к мономеру, либо представляет собой реакцию гидридного переноса от молекулы мономера к иону  $(C_6H_5)_3C^+$  с образованием  $(C_6H_5)_3CH$ .

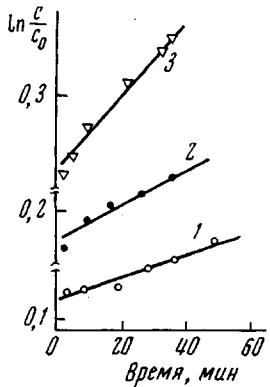


Рис. 1

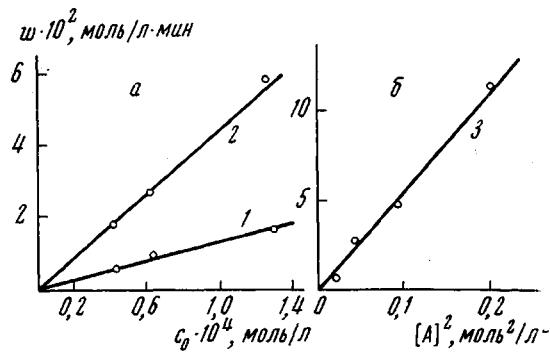
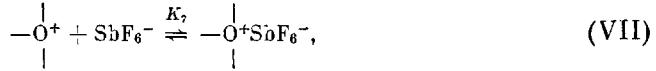
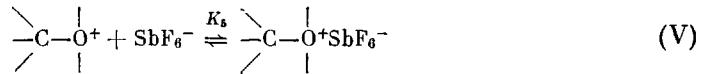
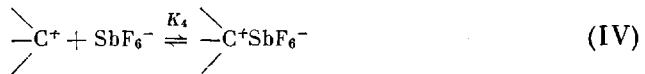


Рис. 2

Рис. 1. Типичные кинетические кривые изменения  $c$  при  $[M] = [3] = 0,15$  (1); 0,3 (2) и 0,45 моль/л (3);  $c_0 = 3,56 \cdot 10^{-5}$  моль/л

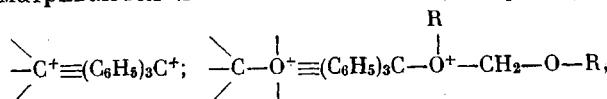
Рис. 2. Зависимости  $\omega$  от  $c_0$  (а) и  $[A]$  (б) при  $[M] = [3] = 0,155$  (1) и 0,31 моль/л (2);  $c_0 = 3,68 \cdot 10^{-5}$  моль/л (3)

Анализ кинетических данных позволяет исключить схему присоединения. Рассмотрим совокупность возможных в системе равновесий

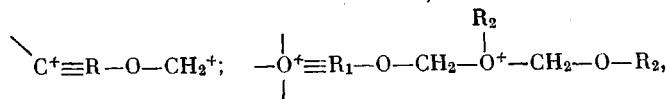


где А — метилаль или этилаль (метоксиэтоксиметан можно не учитывать,

так как рассматриваются лишь начальные стадии реакции)



где  $R$  — метильный или этильный радикал;  $\begin{array}{c} \diagup \\ -C-O / \end{array} \equiv (C_6H_5)_3C-O-R$



где  $R_1$  и  $R_2$  могут быть метильными или этильными радикалами. Как уже было отмечено, за время, необходимое для определения начальной скоро-

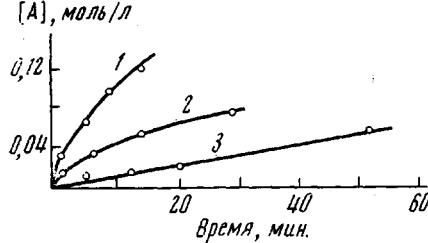


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые образования метоксиэтоксиметана при  $c_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  и  $[M] = [\mathcal{E}] = 0,31$  моль/л:

$$1 - \text{без добавок}; 2 - [H_2O]_0 = 8,73 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; 3 - [(C_6H_5)_3COCH_3]_0 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Рис. 4. Зависимость  $w$  от  $c_0$  в присутствии тритилметилового эфира при  $[M] = [\mathcal{E}] = 0,31$  и  $[(C_6H_5)_3COCH_3]_0 = 1,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л

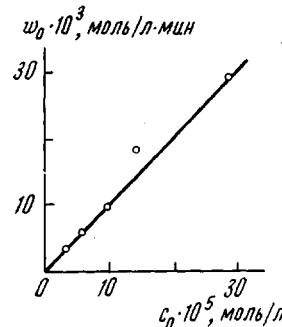


Рис. 4

сти реакции  $w$ , общая концентрация ионов  $\begin{array}{c} \diagup \\ -C^+ \end{array}$  уменьшается не больше, чем на 10–15 %. Поэтому с учетом практически полной диссоциации исходной соли [5] можно принять, что концентрация ионов  $\begin{array}{c} \diagup \\ -C^+ \end{array}$  практически совпадает с исходной концентрацией катализатора  $c_0$ . Поскольку во всех опытах отношение  $[M] : [\mathcal{E}] = \text{const}$ , при кинетической обработке можно считать, что  $M$  и  $\mathcal{E}$  неразличимы [3, 4]. Кинетический анализ схемы (I)–(VII), проведенный с учетом сказанного выше, свидетельствует о том, что первый порядок реакции по катализатору и второй по  $M$  (или  $\mathcal{E}$ ) в схеме присоединения в принципе возможен, если преобладает одна из реакций замещения



или



Для того чтобы получить окончательные аргументы за или против схемы присоединения, нами были проведены опыты с добавками тритилметилового и тритилэтилового эфиров. Введение в систему катализитических количеств любого из эфиров приводит к резкому снижению скорости реакции (рис. 3).

Спектрально было установлено, что концентрация  $\begin{array}{c} \diagup \\ -C^+ \end{array}$  при добавле-

ния тритилиевого эфира в раствор катализатора не уменьшается. Эти факты свидетельствуют против реакции (VIII). В случае реакции (IX) в присутствии тритилиевого эфира должен наблюдаваться второй порядок реакции по концентрации катализатора (из равновесий (I)–(III) и (VII) следует, что  $[-\text{O}^+\text{SbF}_6^-] \sim c_0^2 \text{A}^2 / [-\text{C}-\text{O}]$ ), однако в присутствии тритиляметилового эфира был получен первый порядок по концентрации катализатора (рис. 4). Таким образом, механизм равновесного образования активных центров не может объяснить наблюдаемых экспериментальных данных.

Спектральное исследование системы  $\text{M}$  (1,0 моль/л) –  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$  ( $4,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  после обесцвечивания показало наличие трифенилметана (рис. 5), что свидетельствует о протекании реакции гидридного переноса.

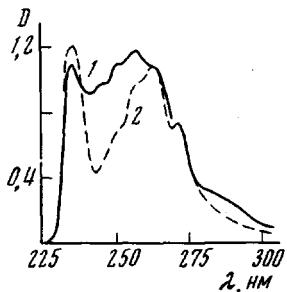


Рис. 5

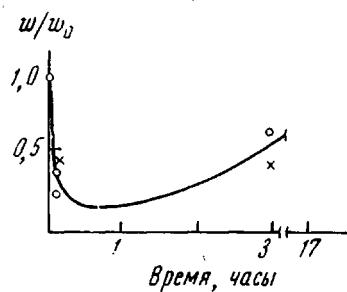


Рис. 6

Рис. 5. УФ-спектры системы  $\text{M} - (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$  после обесцвечивания (1) и трифенилметана (2)

Рис. 6. Зависимость отношения  $w/w_0$  от времени введения второго ацептала. Экспериментальные точки получены при разной последовательности введения  $\text{M}$  и  $\mathcal{E}$  в разных концентрациях.  $w_0$  – скорость реакции при одновременном введении  $\text{M}$  и  $\mathcal{E}$

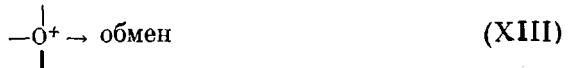
Таким образом, наиболее вероятным в рассматриваемой системе является инициирование с участием реакции гидридного переноса



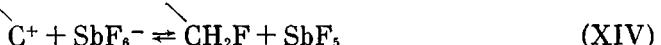
и далее обмен по реакции



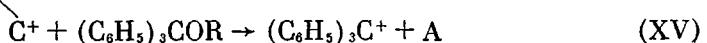
или



Поскольку самоускорение в системе отсутствует, следует принять стационарность по концентрации  $\text{C}^+$ . По-видимому, гибель происходит в результате рекомбинации



В рамках механизма гидридного переноса замедление реакции при добавлении тритилиевого эфира является следствием реакции



Благодаря обратимости реакции (XIV), образующиеся в результате рекомбинации соединения сами представляют собой катализитическую систему, поэтому следовало ожидать сохранения активности системы после ее полного обесцвечивания. Для проверки этого предположения нами были проведены опыты с последовательным введением М и Э через разные промежутки времени. Как видно из рис. 6, активность системы после полного обесцвечивания катализатора (при взаимодействии с любым из А), действительно сохраняется. Интересным является тот факт, что активность катализитической системы проходит через минимум, причем значительное снижение  $w$  наблюдается, когда второй ацеталь вводится всего лишь через 5 мин. после первого. Поскольку за это время концентрация  $\text{C}^+$  изменяется незначительно, наблюдавшая зависимость свидетельствует о том, что противоион играет определяющую роль в установлении концентрации активных центров. Последняя может заключаться в переходе  $\text{SbF}_6^-$  в менее устойчивый по отношению к рекомбинации (XIV) анион  $\text{SbF}_5\text{OR}^-$ .

Авторы выражают благодарность Э. Ф. Олейнику за участие в обсуждении результатов работы.

### Выводы

Изучено взаимодействие карбониевой соли  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$  с ацеталиями на примере модельной реакции алcoxильного обмена. Показано участие в механизме инициирования реакции гидридного переноса.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
30 XI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 186, 625, 1969.
2. A. A. Maguott, M. E. Hobbs, P. M. Gross, J. Amer. Chem. Soc., 63, 659, 1941.
3. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 191, 388, 1970.
4. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 194, 1368, 1970.
5. A. Ledwith, Addition and Condensation Polymer Processes, Washington, 1969, p. 317.