

УДК 541.64 : 547.42

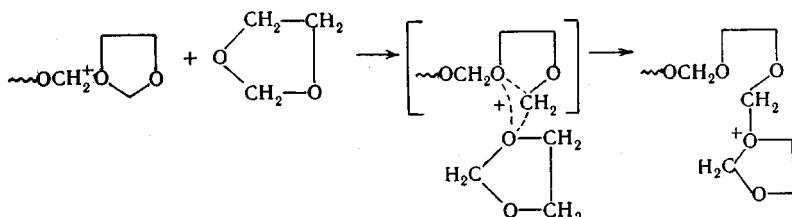
**К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ**

Б. А. Розенберг, А. И. Ефремова, Н. С. Ениколопян

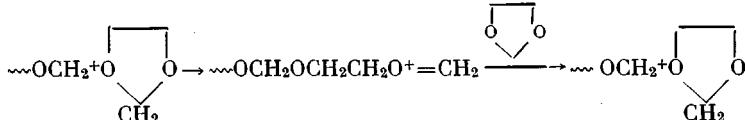
На основании собственных и литературных данных сделан вывод о том, что активными центрами полимеризации циклических ацеталей являются карбоксониевые ионы. Предложен модифицированный механизм S_N1 реакции роста цепи, основной чертой которого является синхронное образование карбоксониевого иона в переходном состоянии.

Изучение природы активных центров при полимеризации циклических ацеталей было предметом многочисленных работ [1–18]. Однако до настоящего времени этот вопрос окончательно не выяснен и остается дискуссионным. Представления о природе активных центров и механизме реакции роста цепи при полимеризации циклических ацеталей можно суммировать следующим образом.

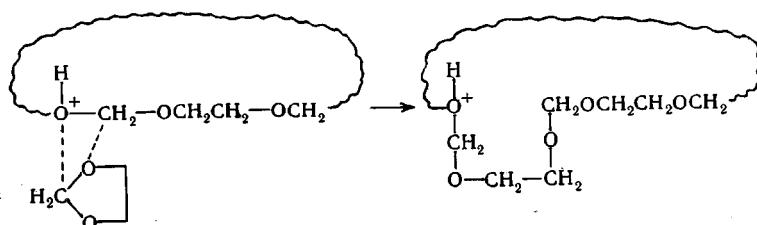
I. Активный растущий центр (третичный оксониевый ион) и рост цепи представляют собой синхронную бимолекулярную реакцию [1–3] нуклеофильного замещения (механизм S_N2)



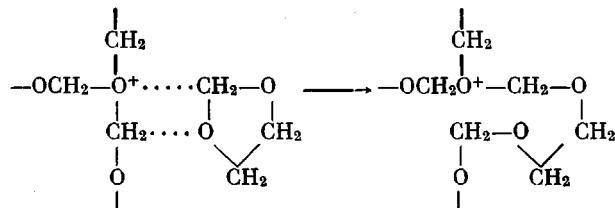
II. Активный растущий центр представляет собой карбоксониевый ион, и рост цепи осуществляется по механизму S_N1 [4–10]



III. Активный растущий центр представляет собой макроциклический диалкилоксониевый ион (иницирование протонными кислотами, и акт роста цепи осуществляется за счет синхронного переноса электронов в четырехчленном цикле в переходном состоянии [11, 12] с последующим внедрением мономера по связи C–O⁺)



IV. Близким к предыдущему является активный центр и механизм роста цепи, предложенный в работах [13–15] и поддержанный в работе [16]. В отличие от случая III, активный центр представляет собой полимерный триалкилоксониевый ион, и акт роста цепи осуществляется через четырехчленное циклическое переходное состояние



Имеются также представления о полимеризации циклических ацеталей с участием различного типа активных центров, которые по существу являются комбинациями приведенных выше механизмов [17, 18].

Все приведенные механизмы полимеризации циклических ацеталей в основном постулированы, так как при этом в большинстве случаев отсутствует какая-либо аргументация в пользу выбранного механизма. Все приводимые доказательства неоднозначны, носят косвенный характер и зачастую их можно трактовать с разных позиций.

Сразу следует исключить из рассмотрения механизм IV, так как он находится в явном противоречии с обнаруженным нами ингибирующим влиянием полиацеталей и низкомолекулярных линейных ацеталей на скорость полимеризации циклических ацеталей [19]. Кроме того, этот механизм предполагает, что активные центры типа I должны быть совершенно нереакционноспособны. Заметим, что активные центры типа I обязательно должны быть в полимеризационной системе, и их концентрация будет определяться соотношением концентраций и основностей мономера и полимера. Для того чтобы полимеризация 1,3-диоксолана протекала исключительно на полимерных ониевых ионах с самого начала процесса и характеризовалась максимальной начальной скоростью, необходимо, как показывает простой расчет, чтобы основность полимера по крайней мере на три порядка превышала основность мономера. Это требование существенно превышает действительное соотношение основностей мономера и полимера в ряду циклических ацеталей [20].

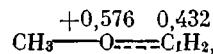
В явном противоречии с фактами находится и механизм III. В работе [2] было показано, что при полимеризации 1,3-диоксолана в присутствии хлорной кислоты количество концевых этоксильных групп в полимере (полимеризацию останавливали добавкой этилата натрия) практически соответствует концентрации катализатора. Кроме того, с точки зрения механизма внедрения III невозможно объяснить автокатализический характер полимеризации циклических ацеталей под действием протонных кислот [21]. С другой стороны, факт образования макроциклов может быть легко объясним, с позиций авторов [1, 2, 22], участием функциональных групп полимерной макромолекулы в реакции со своим активным центром. Поэтому механизмы III и IV, как противоречащие экспериментальным данным, из дальнейшего рассмотрения исключены.

Различить механизмы I и II на основании только кинетических данных по полимеризации циклических ацеталей не представляется возможным. Однако нижеследующие экспериментальные факты свидетельствуют в пользу того, что активный центр при полимеризации циклических ацеталей представляет собой карбоксониевый (аллоксикарбониевый ион) $\cdots \text{O}^+=\text{CH}_2$, и рост цепи осуществляется по механизму II.

1. Метоксиметилгексахлорантимонат, являющийся низкомолекулярной моделью активного растущего карбоксониевого иона, может быть синтезирован по реакции $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl} + \text{SbCl}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^+\text{CH}_2\text{SbCl}_6^-$ и выделен как

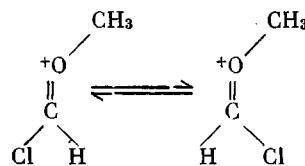
и триалкилоксоневые соли в виде бесцветных весьма гигроскопичных кристаллов. О высокой стабильности алcoxиметильных катионов свидетельствуют также данные Тафта с сотр. [23, 24], которые при масс-спектрометрическом исследовании алcoxиметильных катионов нашли, что энергия стабилизации метоксиметильного катиона в газовой фазе довольно высока и составляет 68 ккал/моль.

Эйзнер и Ерусалимский [25] провели квантово-химический расчет распределения π -электронной плотности в метоксиметильном катионе. Результаты расчета таковы:



длина связи $\text{C}_1=\text{O}$ равна 1,22 Å (как в карбоксильной группе), а не 1,36 Å, как в простой эфирной связи. Это означает, что связь C_1-O имеет по существу характер двойной связи, т. е. метоксиметильный катион лучше всего должен описываться следующей предельной структурой карбоксониевого иона: $\text{CH}_3\text{O}^+=\text{CH}_2$.

В полном согласии с этим теоретическим выводом находятся экспериментальные данные Ола и Боллингера [26], которые методом ЯМР обнаружили *цис-транс*-изомерию в метоксихлорметильном катионе



Очевидно, что карбоксониевые ионы вследствие высокой резонансной стабилизации термодинамически весьма устойчивы (в отличие от карбониевых ионов).

2. Активные центры при полимеризации циклических ацеталей, альдегидов и винильных эфиров существенно отличаются по своей реакционной способности от триалкилоксониевых ионов и имеют более ярко выраженный «карбониевый» характер. Этот вывод можно сделать на основании следующих фактов.

Стирол легко сополимеризуется в присутствии катионных катализаторов с альдегидами [27], винильными эфирами [28], циклическими ацеталями [29, 30], образуя статистические сополимеры. Катионная сополимеризация 3,3-бис-хлорметилоксетана и ТГФ со стиролом [30, 31] дает смесь гомополимеров. Стирол не полимеризуется при инициировании триалкилоксониевыми солями [32]. Кроме того, добавки циклических ацеталей [33], альдегидов [34], винильных эфиров [35] ингибируют полимеризацию ТГФ. Разумно предположить, что в случае полимеризации циклических ацеталей, альдегидов и винильных эфиров активный центр имеет однотипное строение и представляет собой карбоксониевый ион $\sim \text{O}^+=\text{CH} \sim$.

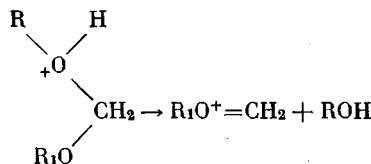
3. Молекулярный вес при полимеризации ацеталей даже в отсутствие каких-либо примесей существенно ниже, чем рассчитанный по формуле $\bar{P}_n=M_0-M/C_0$ (где M_0 и C_0 — начальные концентрации мономера и катализатора), что обычно связывают с протеканием реакций передачи цепи с образованием макроциклов [22] и реакций гидридного переноса, где в качестве акцептора гидрид-иона выступает активный центр, а донора гидрид-иона — компоненты реакционной смеси (мономер, полимер, добавки и пр. [20, 36]). Протекание реакций гидридного переноса при полимеризации циклических ацеталей доказано анализом концевых групп полимера и непосредственно модельными реакциями [2, 20]: $\text{RO}^+=\text{CH}_2+\text{R}_1\text{H} \rightarrow \sim \text{ROCH}_3+\text{R}_1^+$. В качестве модели активного центра были использованы алcoxиметильные катионы с противоионами ClO_4^- и SbCl_6^- , а в качестве

R_1H – мономеры (1,3-диоксолан и триоксан), метилаль и другие кислородсодержащие соединения.

Следует отметить, что триалкилоксониевый ион в условиях полимеризации ТГФ не является акцептором гидрид-иона, и молекулярный вес полимера подчиняется зависимости $\bar{P}_n = M_0 - M/C_0$. Эти факты свидетельствуют в пользу карбоксониевой природы активных растущих центров при полимеризации циклических ацеталей.

4. При исследовании кинетики реакции обмена метилаля с этилалем [37] с образованием смешанного ацетала было обнаружено, что начальная скорость не зависит от абсолютных концентраций метилаля и этилаля, а зависит лишь от соотношения концентраций реагентов. Этот факт согласуется с механизмом S_N1 реакции обмена и не может быть объяснен механизмом S_N2 , при котором начальная скорость должна была бы быть пропорциональной концентрации реагентов.

5. С точки зрения рассматриваемого вопроса исключительно важное значение имеют результаты большого цикла исследований реакции кислотно-катализируемого гидролиза ацеталей, кеталей и ортоэфиров. Исследование кинетики гидролиза, корреляции скорости гидролиза с функцией кислотности среды, стереохимии [38–40] продуктов гидролиза, кинетического изотопного эффекта [39, 41, 42], корреляции реакционной способности ацеталей, кеталей, ортоэфиров в реакции гидролиза и их строения [38, 39], объема активации [43, 44], энтропии активации [39], влияния природы растворителя, скорости реакции гидролиза в присутствии конкурирующих добавок нуклеофильных реагентов [45] и кинетики изотопного обмена [46] позволило с достоверностью установить, что гидролиз ацеталей (кеталей, ортоэфиров) протекает по механизму S_N1 , причем стадией, лимитирующей гидролиз, является мономолекулярное образование карбоксониевого иона путем распада протонированного субстрата



Отметим, что кислотный гидролиз метилхлорметилового эфира также протекает по механизму S_N1 [47].

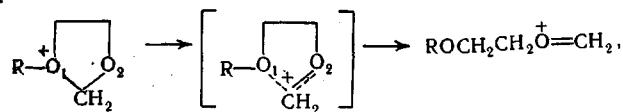
Все известные в настоящее время реакции нуклеофильного замещения ацеталей, протекающие не только в водных, но и в органических средах с гетеролитическим разрывом связи C–O, идут через образование алcoxикарбониевых ионов. Сюда, в первую очередь, относятся реакции ацилирования, являющиеся промежуточной стадией хорошо известного превращения ацеталей в α -галоидные эфиры при взаимодействии с хлорангидридами кислот [48]. Через стадию образования α -алcoxикарбониевых ионов протекает получение α, β -ненасыщенных эфиров [49]. В присутствии BF_3 ацетали реагируют с кетонами [50]. При этом с хорошим выходом образуются эфиры β -алcoxикарбониевых кислот.

Алcoxикарбониевые или карбоксониевые ионы являются реакционноспособными соединениями, легко атакуют электронодонорные группы, об разуя связь C–C. Так, Шенберг и Праевский наблюдали реакцию ацеталей с диазоуксусным эфиром в присутствии кислоты Льюиса [51].

Через образование карбоксониевых ионов протекают реакции переацетилирования при взаимодействии спирта и ацетала в присутствии кислоты. Кинетические исследования [52] показали, что реакция имеет первый порядок по кислоте и ацеталю и не зависит от концентрации спирта, что соответствует механизму S_N1 .

Особо следует подчеркнуть, что в отличие от других известных реакций замещения S_N1 у насыщенного атома углерода (например, гидролиз

галоидалкилов [53]) гидролиз и другие реакции нуклеофильного замещения в ряду ацеталей, кеталей и ортоэфиров сохраняют механизм S_N1 при широком варьировании экспериментальных условий химического строения субстрата и реагента [39, 45]. Такая стабильность механизма удивительна, и по нашему мнению, связана со спецификой образования карбоксониевого иона в переходном состоянии. Можно полагать, что в случае реакции нуклеофильного замещения ацеталей (в том числе и реакции полимеризации) переходное состояние является квазибимолекулярным с синхронным разрывом связи $C=O_1$ и образованием связи $C=O_2$.



т. е. формально реакция протекает по механизму S_N1 , фактически — по квазимеханизму S_N2 . Такой подход позволяет объяснить относительно низкие энергии активации и высокие предэкспоненциальные множители в реакциях нуклеофильного замещения ацеталей [39]. Он сочетает низкие требования к геометрии переходного состояния, что характерно для реакций, протекающих по механизму S_N1 , с низкими энергиями активации, характерными для реакций, протекающих по механизму S_N2 .

Но, несмотря на убедительность доказательства карбоксониевой природы активных центров и механизма S_N1 полимеризации циклических ацеталей, следует отметить, что приведенные выше доказательства — косвенные, и задача установления природы активного центра прямыми методами остается актуальной.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Jaacks, K. Boehlke, E. Eberus, Makromolek. Chem., 118, 354, 1968.
2. K. Boehlke, H. Frank, V. Jaacks, International Symposium on Makromolecular Chemistry, Budapest, 1969.
3. M. Okada, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 65, 691, 1962.
4. Е. А. Берман, Е. Б. Людвиг, В. А. Пономаренко, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., A11, 200, 1969.
5. М. Кучера, Ю. Пихлер, Высокомолек. соед., 7, 3, 1965.
6. D. Weichert, Plaste und Kautschuk, 10, 12, 1963.
7. H. Frommelt, Angew. Chemie, 69, 148, 1957.
8. M. Kučera, E. Spousta, J. Polymer Sci., A2, 3431, 3443, 1964.
9. Y. Jaacks, W. Kern, Makromolek. Chem., 62, 1, 1963.
10. Г. В. Ракова, А. К. Авакян, Л. М. Романов, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 156, 1409, 1964.
11. P. H. Plesh, P. H. Westermann, J. Polymer Sci., C16, 3837, 1968.
12. P. H. Plesh, P. H. Westermann, Polymer, 10, 105, 1969.
13. Е. Б. Людвиг, Е. Л. Берман, З. Н. Нысенко, В. А. Пономаренко, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., A13, 1375, 1971.
14. Е. Б. Людвиг, Е. Л. Берман, З. Н. Нысенко, В. А. Пономаренко, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 186, 1125, 1969.
15. Е. Л. Берман, Е. Б. Людвиг, В. А. Пономаренко, С. С. Медведев, International Symposium on Makromolecular Chemistry, Budapest, 1969.
16. S. Penczek, Makromolek. Chem., 134, 299, 1970.
17. В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 1486, 1966.
18. В. И. Иржак, Диссертация, 1967.
19. Б. А. Розенберг, А. И. Ефремова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 195, 129, 1970.
20. Н. И. Васильев, В. И. Иржак, В. И. Карцовник, Е. Н. Распопова, Г. Ф. Телегин, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 188, 835, 1969.
21. Б. А. Комаров, В. В. Золотухин, Т. И. Пономарева, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Материалы III Всесоюзной конференции по вопросам химии и физико-химии природных полиацеталей, Фрунзе, 1971.
22. Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Успехи химии, 35, 714, 1966.
23. B. C. Ramsey, R. W. Taft, J. Amer. Chem. Soc., 88, 3058, 1966.

24. R. W. Taft, R. H. Martin, F. W. Lampe, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2490, 1965.
25. Ю. Е. Эйнер, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., А12, 1614, 1970.
26. G. A. Olah, J. M. Bollinger, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2993, 1967.
27. А. А. Дургарян, А. О. Агумян, А. С. Григорян, Высокомолек. соед., Б10, 493, 1968.
28. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», 1966.
29. M. Okada, Y. Yamashita, Y. Ishii, Makromolek. Chem., 80, 196, 1964.
30. Y. Yamashita, S. Kozawa, K. Chiba, M. Okada, Makromolek. Chem., 135, 75, 1970.
31. S. Aoki, Y. Harita, T. Otsu, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1922, 1965.
32. Н. С. Ениколопян, В сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 217.
33. А. И. Ефремова, Т. И. Пономарева, Б. Л. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 190, 872, 1970.
34. Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А13, 1636, 1971.
35. Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б14, 547, 1972.
36. H. D. Hermann, E. Fischer, K. Weissermel, Makromolek. Chem., 90, 1, 1966.
37. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 186, 625, 1969.
38. M. M. Kreevoy, R. W. Taft, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3146, 5590, 1955.
39. E. H. Gordes, Progress in Physical Organic Chemistry, v. 4, Ed by A. Streitwieser, Jr., Taft, 1961, p. 1.
40. J. M. Gorman, H. J. Lucas, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5489, 5497, 1950.
41. J. A. Butler, J. Chem. Soc., 1937, 330.
42. C. A. Bunton, V. J. Shiner, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3267, 1961.
43. E. Whalley, Advances Phys. Organ. Chem., 2, 93, 1964.
44. J. Koskikallio, E. Whalley, Trans. Faraday Soc., 55, 809, 1959.
45. J. G. Fullington, E. H. Gordes, J. Organ. Chem., 29, 970, 1964.
46. A. M. Wentle, E. H. Gordes, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3173, 1965.
47. T. S. Jones, E. R. Thornton, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4863, 1967.
48. S. Hünig, Angew. Chemie, 76, 400, 1964.
49. W. L. Howard, I. H. Brown, J. Organ. Chem., 26, 1026, 1961.
50. F. Sorm, J. Smrt, Chem. Listy, 47, 413, 1953; Chem. Abstrs, 49, 175, 1955.
51. A. Schönberg, K. Praefcke, Tetrahedron Letters, 30, 2043, 1964.
52. R. S. Juvet, J. Chin, J. Amer. Chem. Soc., 83, 156, 1961.
53. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, «Мир», 1965.