

УДК 541.64:547.473-314

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ТРИТИЛИЕВЫХ СОЛЕЙ

*A. K. Хомяков, E. B. Людвиг, A. T. Гореликов,
H. H. Шапелько*

Методами ПМР-, УФ- и ИК-спектроскопии показано, что процесс инициирования полимеризации β -пропиолактона осуществляется за счет реакции гидридного перехода, скорость которой мало зависит от природы противоиона. При относительно небольших концентрациях мономера процесс полимеризации протекает при некоторой остаточной концентрации тритилиевых ионов, зависящей от исходной концентрации мономера. Эта остаточная концентрация обусловлена наличием реакции взаимодействия ацилиевых ионов с трифенилметаном, которая подтверждена кипетически и спектрально.

Процессы катионной полимеризации лактонов, как было показано ранее [1], в том случае, когда инициирование протекает достаточно быстро, а обрыв кинетической цепи отсутствует, характеризуются наличием двух основных реакций: реакции роста цепи и реакции обратимого связывания ацильных ионов карбонильными группами мономера и полимера. Вместе с тем в опубликованной по настоящее время литературе отсутствуют какие-либо сведения о механизме инициирования катионной полимеризации лактонов в присутствии тех или иных инициаторов.

Таблица 1

Сравнение константы равновесия K реакции (4) со значениями $\Delta\nu$
для ряда соединений

Вещество	K , л/моль (25° CH_2Cl_2)	$\Delta\nu$, см^{-1}	Вещество	K , л/моль (25° CH_2Cl_2)	$\Delta\nu$, см^{-1}
Вода	12,0	—	1,3-Диоксолан	0,063	58
ТГФ	1,6	90	2-Фенил-1,3-диоксолан	0,044	56
Диэтиловый эфир	0,23	73	ПЛ	$\sim 10^{-3}$ *	34
2-Метил-1,3-диоксолан	0,24	61			

* Оценена из линейной зависимости K от $\Delta\nu$.

Цель настоящего исследования — выяснение механизма стадии инициирования в процессе катионной полимеризации лактонов под действием тритилиевых солей спектральными методами. Относительная легкость синтеза этих солей с различными анионами, их стабильность и возможность контролировать процесс инициирования спектрально привлекли за последние годы к инициаторам этого типа большое внимание исследователей.

Согласно литературным данным, взаимодействие трифенилметильного катиона с кислородсодержащими соединениями* может происходить двояко: как путем при-

* Инициирование полимеризации винильных мономеров протекает только при соединением мономера по двойной связи [2–6].

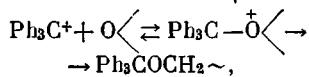
Таблица 2

Химические сдвиги спектров ПМР соединений в различных растворителях

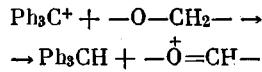
Растворитель	Ph ₃ C ⁺ A ⁻ (A ⁻ : SbCl ₆ ⁻ , AsF ₆ ⁻ , BF ₄ ⁻)		Ph ₃ CH		Ph ₃ COCH ₂ CH ₃		III		поли-ПЛ		КП		поли-КП					
	<i>a</i>		<i>g</i>		<i>e</i>		<i>o</i>		<i>e</i>		<i>u</i>		<i>n</i>					
	орто	мета	пара	P ₃ C	CH	P ₃ C	OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₂ CO	OCH ₃	CH ₂ CO	OCH ₃	(CH ₂) ₃	OCH ₂			
CH ₂ Cl ₂	7,65	7,85	8,23	7,25 (M)	5,60 (<i>c</i>)	7,25 (<i>r</i>)	—	—	1,20 (<i>r</i>)	4,28 (<i>r</i>)	3,55 (<i>r</i>)	4,30 (<i>r</i>)	2,60 (<i>r</i>)	2,64 (M)	~4,7 (M)	4,06 (<i>r</i>)	2,30 (<i>r</i>)	~1,5 (M)
CHCl ₃	(<i>d</i>)	(<i>r</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	
CH ₃ NO ₂	7,72	7,87	8,25	7,27 (M)	5,60 (<i>c</i>)	—	—	—	—	—	3,50 (<i>r</i>)	—	2,60 (<i>r</i>)	—	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)	(<i>c</i>)
	7,70 *	7,89 *	8,30 *	7,30 ** (<i>r</i>)	5,70 ** (<i>c</i>)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Раствор Ph₃C⁺A⁻ в (CH₂Cl)₂ [3].** Растворы Ph₃CH и Ph₃CO(CH₂)₂CH₃ в CCl₄ [8].*** Раствор поли-ПЛ в (CH₂Cl)₂ [13] (в скобках указана мультиплетность: *d* — дублет, *r* — тройплет, *m* — мультиплет, *c* — синглет, *n* — квартет).

соединения по кислороду с возможным дальнейшим инициированием, приводящим к образованию концевой эфирной группы

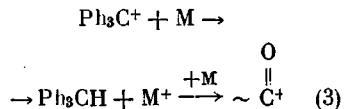
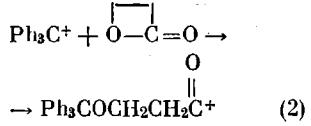
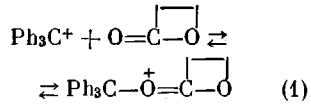


так и за счет реакции гидридного перехода с образованием трифенилметана

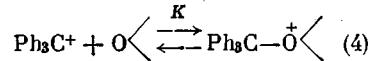


Первый путь предполагается в реакции тритилиевого иона с эпоксидами [7], второй был доказан методом ЯМР для процессов инициирования полимеризации тетрагидрофурана [8], 1,3-диоксолана [9] и триоксана [10].

Рассматривая эти процессы для случая взаимодействия Ph₃C⁺ с β-пропиолактоном (ПЛ), обладающим двумя различными атомами кислорода, следовало учесть следующие три возможные реакции:



Вероятность реакции (1) оценивали следующим образом. В табл. 1 известные из литературы [11] константы равновесия реакции



сопоставлены со значениями сдвигов частоты дейтерированного метанола $\Delta\nu$ под влиянием соответствующего кислородсодержащего соединения [12]. Согласно данной таблице, константа K для ПЛ должна быть малой, ввиду чего реакцию (1) можно не принимать во внимание при рассмотрении взаимодействия тритилиевого иона с ПЛ. Очевидно, что реакции (2) и (3) представляют собой два возможных направления стадии инициирования при полимеризации ПЛ с тритилиевыми солями.

В качестве основного метода для исследования процесса инициирования лактонов использован метод ПМР. Для расшифровки ПМР-спектров полимеризующихся систем и идентификации продуктов реакции лактонов с тритилиевыми солями нами были предварительно определены химические сдвиги сигналов протонов тритилиевых солей с различными противоионами, лактонов и полилактонов, а также трифенилметана и этилтрифенилметилового эфира. Химические сдвиги указанных соединений, полученные в растворителях различной полярности, приведены в табл. 2. На рис. 1 показаны типичные спектры тритилиевой соли в растворе хлористого метиленса и нитрометана. Спектр характеризуется хорошо разрешенными сигналами тритильного катиона: дублет, дублет, триплет для *ортос*-, *мета*- и *пара*-протонов соответственно. Переход от одного противоиона к другому практически не оказывает влияния на химические сдвиги этих сигналов. В то же время изменение полярности среды приводит к заметному изменению этих сдвигов (табл. 2). Отсутствие сигналов в области $\delta=7,25$ м. д. говорит о том, что соль не содержит примесей Ph_3CCl или Ph_3COH . Как следует из данных табл. 2, инициирование по реакции присоединения (2) может быть установлено по наличию триплетного сигнала с $\delta \approx 3,08$ м. д., в то время как для гидридного переноса по реакции (3) характерно наличие синглетного сигнала с $\delta=5,6$ м. д. Сигналы ароматических протонов продуктов, образующихся при инициировании по реакциям (2) и (3), практически одинаковы (мультиплет в области 7,25 м. д.).

Спектр ПЛ, полимеризующегося без растворителя под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ (рис. 2), рассмотренный с учетом сказанного выше, свидетельствует о том, что взаимодействие Ph_3C^+ с ПЛ идет по реакции гидридного переноса. В ходе реакции наблюдается уменьшение сигналов Ph_3C^+ (*а*) и появление сигналов Ph_3CH (*б*, *в*). В результате этой реакции практически вся тритилиевая соль превращается в трифенилметан. Процесс полимеризации ПЛ проявляется в спектре по уменьшению и полному исчезновению сигнала CH_2CO -группы мономера (*з*) и появлению и росту сигнала (*ж*) — эта же метиленовая группа в полимере. Сигналы OCH_2 -групп в мономере в полимере практически совпадают (*и*, *и*).

Отсутствие реакции (2) в рассматриваемой системе было подтверждено сравнительным анализом ИК-спектров олигомеров лактонов, полученных с тритилиевыми и оксониевыми солями в качестве инициаторов. Образцы оказались спектрально идентичными, трифенилметильные группы обнаружены не были. В то же время при переосаждении олигомеров ПЛ эфиrom из хлороформа в фильтрате обнаружен трифенилметан.

Исследование полимеризации ПЛ в растворе хлористого метиленса или нитрометана при относительно небольших концентрациях мономера (рис. 3 и 4) показало, что в этом случае процесс гидридного переноса не доходит до конца. В обоих растворителях по окончании полимеризации наблюдается некоторая остаточная концентрация ионов Ph_3C^+ , зависящая от условий проведения эксперимента (растворитель, концентрации моно-

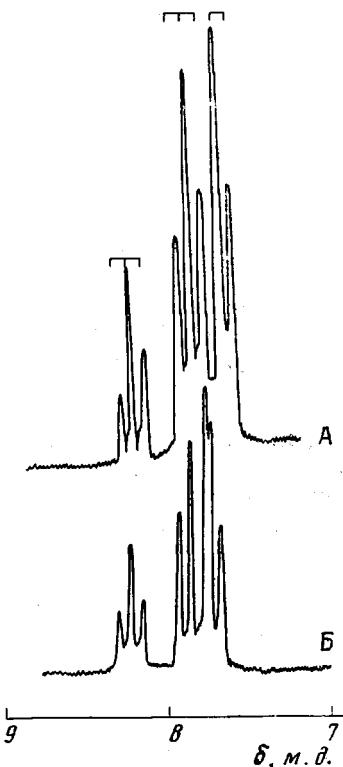


Рис. 1. ПМР-спектры $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{A}^-$ в хлористом метилене А и нитрометане Б; $\text{A}^- = \text{SbCl}_6^-$; SbF_6^- ; AsF_6^- ; BF_4^-

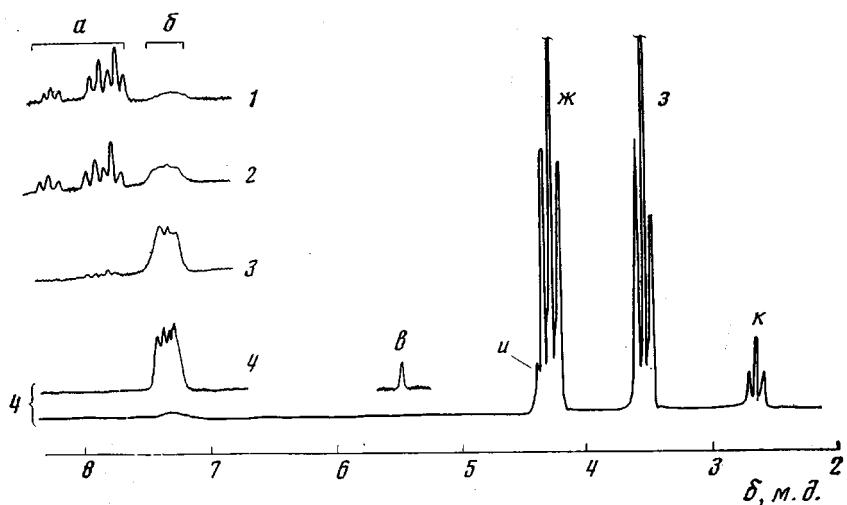


Рис. 2. ПМР-спектры полимеризующегося ПЛ в массе под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ при 0° через 2 (1), 5 (2), 25 (3) и 180 мин. (4) после начала реакции (в тексте, здесь и на рис. 3–5 буквы а–р соответствуют ПМР-спектрам соединений в табл. 2)

мера, инициатора и др.). О присутствии в системе ионов Ph_3C^+ по окончании полимеризации свидетельствует также наличие в растворе после осаждения полимера влажным эфиром наряду с Ph_3CH и Ph_3COH , найденное методом ПМР. Аналогичный результат неполного превращения тритиалиевой соли в растворе получен при исследовании полимеризации ϵ -капролактона (КЛ)* (рис. 5, табл. 2), что говорит об общем характере этого явления при полимеризации циклически сложных эфиров.

Обнаруженное неполное расходование тритиалиевых солей могло быть обусловлено двумя причинами: относительно медленным инициированием, которое не завершается к концу полимеризации, и наличием реакции регенерации тритильных ионов из трифенилметана. Выбор между ними мог быть сделан, очевидно, при сопоставлении спектральных данных с кинетическими. Тритильный катион поглощает в видимой области с максимумами при длине волны 410 и 430 нм, в то время как продукт взаимодействия его с лактоном (Ph_3CH) в этой области не поглощает. Это позволило исследовать процесс инициирования по изменению оптической плотности D . В одном и том же опыте одновременно фиксировались превращение мономера и изменение оптической плотности при $\lambda=430$ нм. Результаты одного из таких опытов приведены на рис. 6. Как видно из рисунка, время уменьшения оптической плотности до некоторого минимального значения совпадает со временем достижения стационарной скорости (конверсия мономера при этом не превышает $\sim 10\%$). Стационарная стадия процесса соответствует практически неизменной остаточной концентрации тритиалиевой соли. В конце процесса наблюдается некоторое увеличение оптической плотности.

Эти результаты свидетельствуют о том, что неполное расходование тритиалиевой соли не связано с медленным инициированием.

Данные, приведенные на рис. 6 и 7, показывают, что природа противоиона не оказывает существенного влияния на скорость реакции взаимодействия тритиалиевой соли с ПЛ. Существенное понижение скорости полимеризации ПЛ при переходе от противоиона SbCl_6^- к противоионам SbF_6^- и AsF_6^- связано, очевидно, с влиянием противоиона на стадии роста цепи.

* Инициирование полимеризации идет по реакции гидридного переноса.

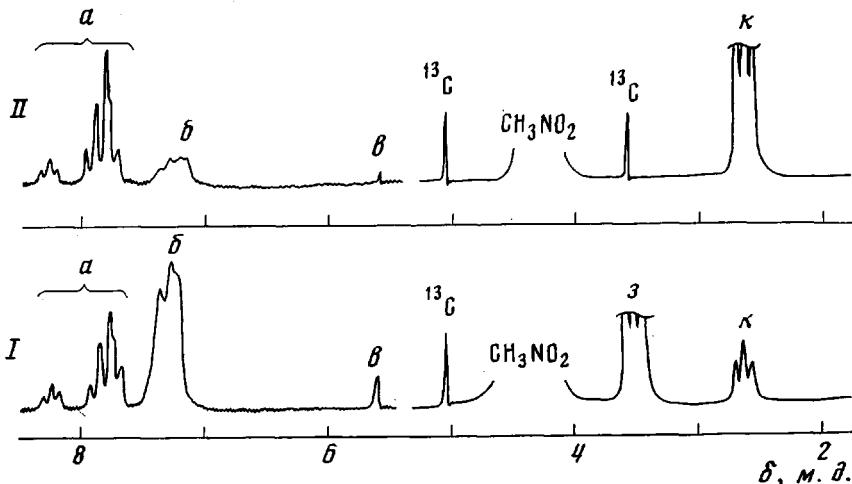


Рис. 3. ПМР-спектры полимеризующейся системы ПЛ – $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^- - \text{CH}_3\text{NO}_2$ при 25° в начале (I) и в конце (II) процесса; $[\text{M}]_0 = 3,82$ моль/л, $c = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л (Здесь и на рис. 4–9 с — концентрация тритилиевой соли)

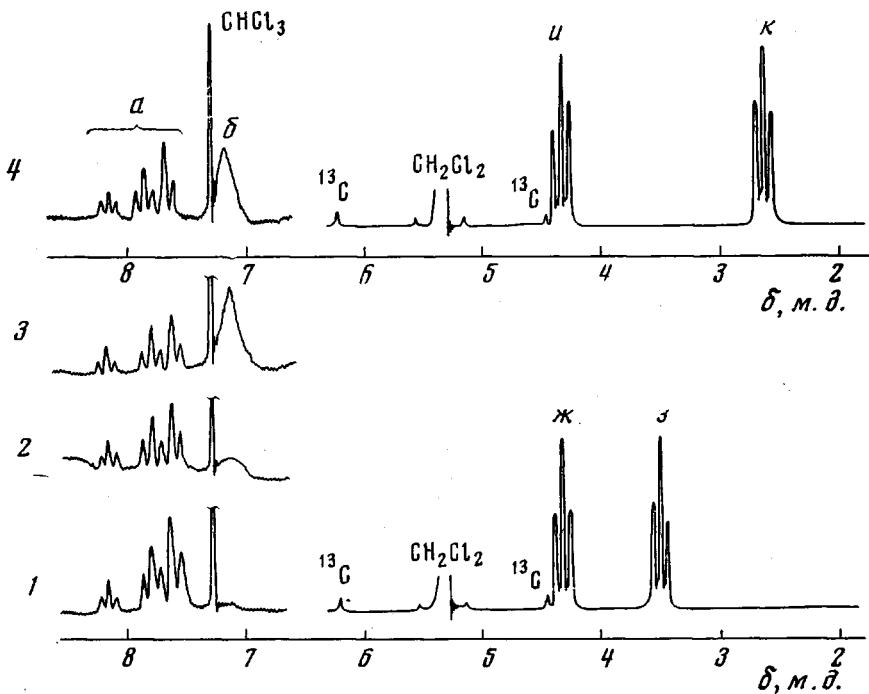
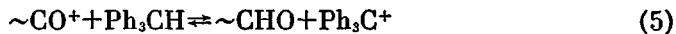


Рис. 4. ПМР-спектры полимеризующейся системы ПЛ – $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^- - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ при 25° ; $[\text{M}]_0 = 3,82$; $c = 9,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л; время от начала процесса: 1 – 3, 2 – 10, 3 – 35, 4 – 90 мин.

Приведенные данные ПМР-, УФ- и ИК-спектроскопии позволяют сделать следующие выводы. 1) Стадия инициирования полимеризации лактонов под действием тритилиевых солей осуществляется за счет реакции гидридного переноса по реакции (3). 2) Реакция гидридного переноса не доходит до конца, что может быть следствием участия трифенилметана в реакции с активными центрами. Можно было предполагать, что в рассматриваемой системе к появлению тритильных ионов может приводить реакция



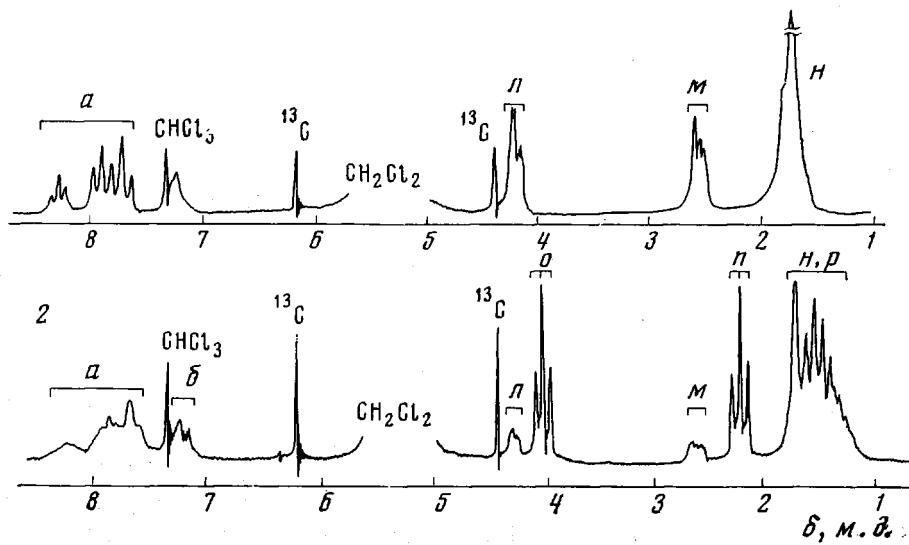
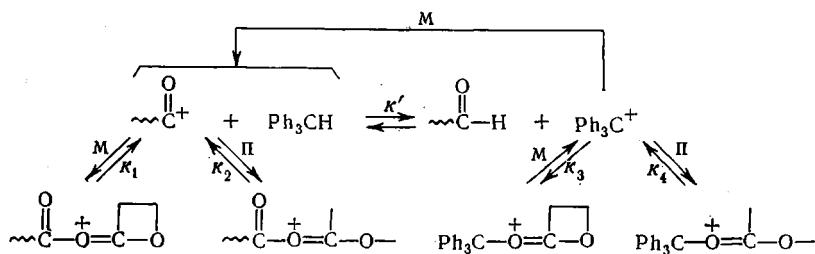


Рис. 5. ПМР-спектры полимеризации КЛ в хлористом метилене под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ при 25° в начале (1) и в конце (2) процесса; $[\text{M}]_0=1,0$ моль/л; $c=1,55 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

В присутствии мономера и полимера наличие этой реакции должно приводить к установлению следующей системы равновесий:



где М — мономер, П — полимер; для ПЛ $K_1 \approx K_2 \gg K_3 \approx K_4$. Согласно схеме, введение трифенилметана должно сдвигать равновесие вправо, уменьшая концентрацию ацильных ионов и скорость процесса, а введение альдегида — сдвигать его влево, увеличивая скорость. Увеличение исходной концентрации мономера должно уменьшать остаточную концентрацию тритилиевых ионов. На рис. 8 приведены результаты опытов по влиянию на процесс ацетальдегида и трифенилметана, а на рис. 9 показано влияние исходной концентрации мономера на степень превращения тритилиевой соли по реакции гидридного переноса. Как видно из рисунков, ожидаемые влияния изменения концентраций компонентов в системе на параметры процесса действительно наблюдаются.

Существование реакции (5) было подтверждено также непосредственным опытом. При введении ацетилгексахлорантимоната в раствор трифенилметана в хлористом метилене мгновенно появляется интенсивное окрашивание с максимумами поглощения раствора, соответствующими тритилиевым ионам. Образование тритилиевых ионов по этой реакции было зафиксировано также ПМР-спектрами. Аналогичный результат получен при взаимодействии трифенилметана с полимерным ацильным ионом $\sim\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO}^+$ (лактон предварительно заполимеризован на $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbCl}_6^-$). Поскольку равновесие реакции (5) сильно сдвинуто вправо вследствие большого различия в стабильности участвующих в нем

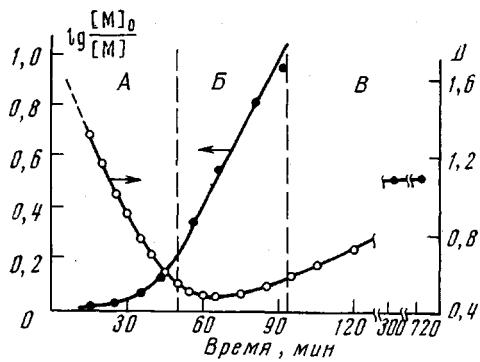


Рис. 6

Рис. 6. Изменение оптической плотности D и кинетика полимеризации в системе ПЛ – $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^- - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ при 25° ; $[M]_0 = 3,82 \text{ моль/л}$; $c = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

Рис. 7. Изменение оптической плотности D в системе ПЛ – $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{A}^- - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ при 25° ; $[M]_0 = 3,82 \text{ моль/л}$; $c = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; $\text{A}^- = \text{SbF}_6^-$ (1) и AsF_6^- (2); полимеризация в выбранных условиях практически не идет

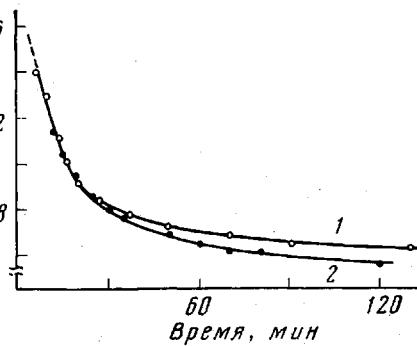


Рис. 7

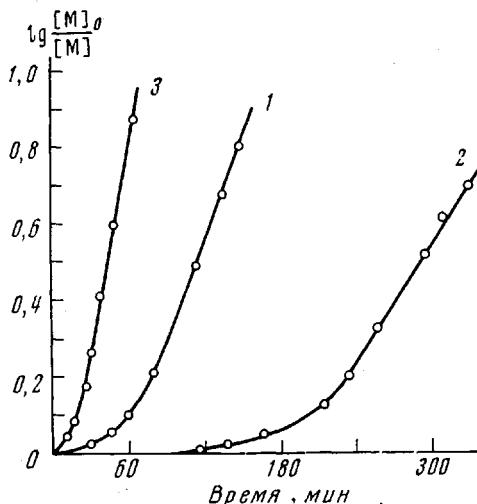


Рис. 8

Рис. 8. Кинетические кривые полимеризации ПЛ в хлористом метилене под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ при 20° в отсутствие добавок (1) и в присутствии $2,13 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ трифенилметана (2) и $2,20 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ацетальдегида (3); $[M]_0 = 3,82 \text{ моль/л}$, $c = 6,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

Рис. 9. Зависимость приведенной остаточной оптической плотности $D_{\text{мин}}/D_0 \cdot 100, \%$ при $\lambda = 430 \text{ нм}$ от исходной концентрации мономера при 25° , $c = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

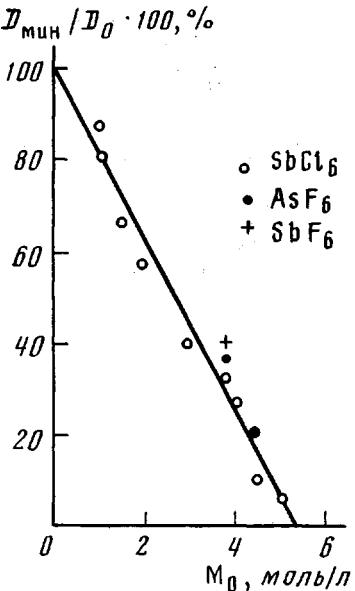


Рис. 9

ионов, наличие обратной реакции может быть обнаружено только при уменьшении концентрации ацильных ионов за счет дополнительной реакции. Исследование методом ПМР реакции взаимодействия ацетальдегида с тритилиевой солью показало, что образование трифенилметана и расходование CH_3CHO в заметных количествах идет только в присутствии мономера, который уменьшает концентрацию ацильных ионов в результате их взаимодействия с карбонильными группами [1].

Факт неполного расходования тритиевые солей за счет обратимой реакции (5) обнаружен впервые. Он не наблюдался при взаимодействии тритиевых солей с другими кислородсодержащими гетероциклами — тетрагидрофураном и 1,3-диоксоланом.

ПЛ и КЛ очищали по методикам [14] и [15] соответственно. Растворители обрабатывались по методике [16]. Синтез и очистка тритиевых солей приведены в работе [15]. Дозировку компонентов проводили в условиях вакуума.

ПМР-спектры снимали на спектрометре «JEOL» JNM-PS-100 с рабочей частотой 100 $M\gamma$. Химические сдвиги определяли относительно растворителя или тетраметилсилина как внутренних стандартов. ИК-спектры снимали в таблетках КBr на приборе UR-20. УФ-спектры получали на автоматическом спектрометре «Perkin — Elmer-450».

Научно-исследовательский
химико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Хомяков, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 201, 877, 1971.
2. T. Higashimura, T. Fukushima, S. Okamura, J. Macromolec. Sci., A1, 683, 1967.
3. T. Kunitake, Y. Matsuguma, C. Aso, Polymer J., 2, 345, 353, 1971.
4. H. S. Sambi, Macromolecules, 3, 351, 1970.
5. C. E. Bawn, C. Fitzsimmons, A. Ledwith, J. Penfold, D. C. Sherrington, J. A. Weighman, Polymer, 12, 119, 1971.
6. G. Sauvet, J. P. Vairon, P. Sigvalt, J. Polymer Sci., 7, A-1, 983, 1969.
7. J. Kuntz, M. H. Melohior, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1959, 1969.
8. J. Kuntz, J. Polymer Sci., 5, A-1, 193, 1967.
9. St. Slomkowski, St. Penczek, Chem. Commun., 1970, N 20, 1347.
10. Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, Э. Ф. Олейник, Б. А. Комаров, Б. А. Розенберг, H. C. Ениколопян, Высокомолек. соед., A16, 735, 1974.
11. St. Penczek, Makromolek. Chem., 175, 1217, 1974.
12. T. Kagiya, Y. Sumuda, T. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 767, 1968.
13. T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, Macromolecules, 7, 256, 1974.
14. A. K. Khomyakov, G. S. Sanina, E. B. Ludwig, J. Polymer Sci., C 42, 289, 1973.
15. E. B. Ludwig, B. G. Belenkaya, J. Macromolec. Sci., A8, 819, 1974.
16. A. K. Хомяков, Диссертация, 1973.