

УДК 541.64 : 547.421

К ВОПРОСУ О ПРОТЕКАНИИ ПРОЦЕССА ГИДРИДНОГО ПЕРЕХОДА  
ПРИ ИНИЦИРОВАНИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
АЦЕТАЛЕЙ ОКСОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

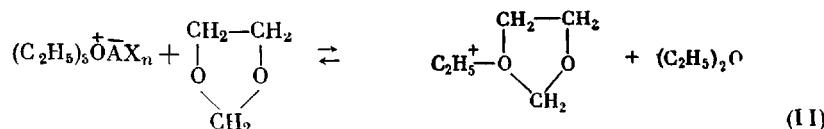
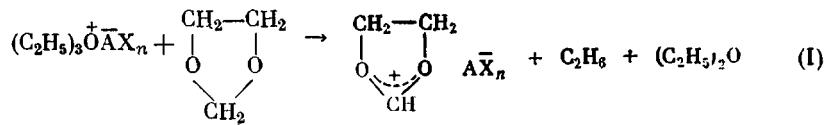
*З. Н. Нысенко, Е. Л. Берман, Е. Б. Людвиг,  
А. П. Климов, В. А. Пономаренко, Г. В. Исагулянц*

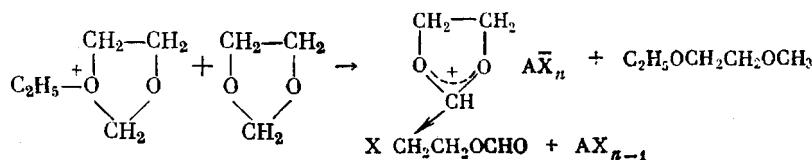
Изучена стадия инициирования полимеризации 1,3-диоксолана под действием  $(C_2H_5)_3^+OSbCl_6^-$ . С использованием метода модельных реакций в условиях, максимально приближенных к полимеризующейся системе, а также метода меченых атомов (процесс инициировали  $(C_2H_5)_3^+OSbCl_6^-$ , меченный  $C^{14}$ ) показано, что протекание процесса гидридного перехода не наблюдается на начальных стадиях процесса.

Механизм процессов полимеризации ацеталей в течение нескольких лет был предметом многочисленных исследований и дискуссий. Несмотря на это, основные вопросы этого механизма нельзя считать выясненными и в настоящее время. В частности, требуют более глубокого исследования вопросы механизма инициирования полимеризации 1,3-диоксолана и концентрации активных центров. В работах [1, 2] эти вопросы связываются воедино выдвигаемым авторами представлением о том, что ряд необратимых процессов, протекающих в стадии инициирования, определяет концентрацию активных центров в системе. Рассматривая частный случай полимеризации 1,3-диоксолана под действием тритиевых солей, наиболее характерной реакцией которых является реакция гидридного переноса, авторы приходят к выводу о том, что эта реакция имеет общий характер и присуща также процессам инициирования полимеризации 1,3-диоксолана другими соединениями, в частности триалкилоксониевыми солями.

Известно, что оксониевые соли при определенных условиях могут выступать в качестве акцепторов гидрид ионов по отношению к эфирам [3] и замещенным ацеталям [4].

По аналогии авторы работ [2, 5] предполагали, что инициирование полимеризации 1,3-диоксолана протекает с передачей гидрид ионов по схемам





Цель настоящей работы — выяснение роли реакций гидридного перехода в инициировании полимеризации 1,3-диоксолана.

При исследовании системы 1,3-диоксолан —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbCl}_6$  в условиях полимеризации нами был использован метод меченых атомов. Полимеризацию инициировали солью, меченной  $\text{C}^{14}$ , и обрывали на разных стадиях превращения. Полимер переосаждали и исследовали его активность. Полученные данные приведены ниже.

Выход полимера в % от равновесного	13,5	51,5	100
Активность полимера в % от исходной активности катализатора	24 *	31,6	36,8
			37,4

Как видно, активность полимера во всех случаях составляла примерно  $\frac{1}{3}$  от исходной активности инициатора. Эти данные показывают, что одна этильная группа инициатора входит в полимерную цепь. Полученный результат полностью отвергает обе вышеупомянутые схемы реакции, по которым активные этильные группы должны были бы войти лишь в состав низкомолекулярной фракции продуктов реакции. Дальнейшее исследование системы проводили методом ГЖХ. При этом были приняты меры к тому, чтобы в хроматограф вводилась не реакционная смесь, которая при повышенной температуре может претерпевать разложение, а отконденсированные от нее летучие продукты. Анализ полученных хроматограмм показал, что в системе отсутствуют продукты, возникающие в результате реакции гидридного переноса — этан и  $\beta$ -хлорэтилформиат. Совокупность полученных данных дает основание для вывода о том, что стадия инициирования полимеризации 1,3-диоксолана триалкилоксониевыми солями осуществляется без участия реакции гидридного перехода. Следует отметить, что приведенные данные не исключают в принципе возможности протекания этой реакции на более поздних стадиях процесса. Критическое рассмотрение опубликованных экспериментальных данных приводит к выводу о том, что если такие реакции и имеют место, то вклад их сравнительно невелик и они не могут определять основное направление процесса.

Мономер, хлористый этил, хлористый метилен, диэтиловый эфир очищали как описано ранее [6]. Пятихлористую сурьму очищали многократной перегонкой в вакууме. Триэтилоксонийгексахлорантимонат получали взаимодействием в вакууме эфирата пятихлористой сурьмы с хлористым этилом по методике Meerweina [7]. При получении меченого  $\text{C}^{14}$  триэтилоксонийгексахлорантимоната использовали меченный  $\text{C}^{14}$  диэтиловый эфир. Активность  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbCl}_6$  —  $2,85 \cdot 10^9 \text{ расп/мол} \cdot \text{мин}$ .  $\beta$ -Хлорэтилформиат синтезировали по методике [8].

Процесс полимеризации 1,3-диоксолана при использовании меченого катализатора (при  $20^\circ$ ) обрывали на разных стадиях превращения смесью  $\text{NH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}$ . Это исключало возможность попадания в полимер низкомолекулярных примесей с меткой при взаимодействии их с активным концом полимерной цепи. После переосаждения из раствора хлористого метиlena гептаном на холоде полимер откачивали до постоянного веса, готовили раствор его в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , разбавляли хлорбензолом, так как  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  является гасителем сцинтиляции, и определяли его удельную активность на жидкостном сцинтиляционном счетчике Isocap-300 в толуольном растворе с добавками

\* При низком выходе полимера заниженное значение активности его может быть связано с потерей низкомолекулярной фракции, так как удельная радиоактивность низкомолекулярной фракции выше из-за повышенного относительного содержания меченых концевых групп.

2,5-дифенилоксазола (ППО) (10 г/л) и 1,4-ди-2-(5-фенил)оксазолинбензола (ПОПОП) (0,05 г/л). Активность исходной соли также определяли в смеси толуол — хлористый метилен — хлорбензол — ППО и ПОПОП в тех же соотношениях. Эффективность счета в образцах определяли по калибровочной кривой, полученной методом отношения счета в двух каналах внешнего стандарта [9]. Общую активность полимера находили умножением удельной активности на выход полимера.

**Исследование паровой фазы реакционной системы 1,3-диоксолан —  $(C_2H_5)_3OSbCl_6$ .**

После выдерживания системы 1,3-диоксолан (0,7 моль/л) —  $(C_2H_5)_3OSbCl_6$  (0,02 моль/л) в течение 2 час. вакуумную ампулу с реакционной смесью, снабженную разбиваемым клапаном, подсоединяли к капиллярной вакуумной линии, соединенной с хроматографом, систему вакуумировали, клапан разбивали, и газовая фаза с потоком газа-носителя подавалась в хроматограф ЛХМ-8МД (силикагель КСК-2, 4 м, 40°, 30 см<sup>3</sup>/мин. He).

**Исследование жидкой фазы реакционной системы 1,3-диоксолан —  $(C_2H_5)_3OSbCl_6$ .** Жидкую фазу после окончания полимеризации 1,3-диоксолана (2,32 моль/л) под действием  $(C_2H_5)_3OSbCl_6$  (5·10<sup>-3</sup> моль/л, 20°) отконденсировали из системы и исследовали на газожидкостном хроматографе Хром-3 (СКТВ, 1 м, 30°, 60 см<sup>3</sup>/мин). Полученная хроматограмма сравнивалась с хроматограммой искусственной смеси: 1,3-диоксолан — хлористый метилен — β-хлорэтилформиат; концентрация 1,3-диоксолана в смеси была равна его концентрации в исследуемой системе, а β-хлорэтилформиат был взят в концентрации, равной концентрации инициатора. Условия хроматографирования одинаковы.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР  
Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
7 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Penczek, P. Kubisa, Makromolek. Chem., 165, 121, 1973.
2. S. Penczek, Makromolek. Chem., 175, 1217, 1974.
3. H. Meerwein, V. Hederlich, H. Morschel, K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem., 635, 38, 1960.
4. H. Meerwein, K. Bodenbennner, P. Borner, K. Kunert, K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem., 632, 1, 1960.
5. F. B. Jones, P. H. Plesh, Chem. Commun., 21, 1231, 1960.
6. Е. Б. Людвиг, Е. Л. Берман, З. Н. Нысенко, В. А. Пономаренко, С. С. Медведев,  
Высокомолек. соед., A13, 1375, 1971.
7. H. Meerwein, J. prakt. Chem., 154, 83, 1939.
8. M. H. Palomaa, T. O. Herna, Ber., 66, 309, 1933.
9. J. A. Baillie, Intern. J. Appl. Radiation Isotopes, 8, 1, 1960.