

УДК 541(64+24):543.422.25

© 1991 г. М. С. Клигштейн, З. З. Рожкова, А. А. Дегтярева,  
В. С. Куц, В. В. Магдинец**ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ  
КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНОКСИДА  
МЕТОДОМ ЯМР**

Изучен фотолиз трифенилсульфонийгексафторфосфата в различных растворителях и процесс катионной полимеризации пропиленоксида, инициированный кислотой Бренстеда, образующейся при фотолизе указанной сульфониевой соли. В исследуемом процессе не происходит восстановления трифенилсульфонийгексафторфосфата, а образующийся на конечной стадии осадок представляет собой не разложившийся под действием света фотоинициатор. С увеличением полярности среды и уменьшением концентрации трифенилсульфонийгексафторфосфата наблюдается повышение скорости его фотолиза и понижение скорости полимеризации пропиленоксида. На основании интерпретации спектров ЯМР  $^1\text{H}$  показано, что для полимерной цепи продукта полимеризации преимущественной, как и для мономера, является *gosh*-конформация.

В процессах фотохимически инициированной катионной полимеризации гетероциклических соединений с раскрытием цикла широко используются сульфонные инициаторы [1–3]. В работе [4] сообщалось об обратимости реакции фотолиза диалкилфенацилсульфониевых солей. Недавно [5] было сообщено о возможности регенерации триарилсульфониевой соли. Образование на конечной стадии фотохимически инициированной катионной полимеризации пропиленоксида (ПО) в присутствии трифенилсульфонийгексафторфосфата (ТСГФ) кристаллического осадка белого цвета определило наш интерес к изучению его превращения в этом процессе. Отметим также отсутствие в литературе данных относительно структуры и конформации полипропиленоксида (ППО), образующегося в процессе фотохимически инициированной катионной полимеризации ПО в присутствии ТСГФ.

В связи с этим цель настоящей работы — изучение кинетики фотолиза ТСГФ и фотоинициированной катионной полимеризации ПО, а также влияние некоторых факторов на ход этих процессов.

Фотолиз ТСГФ проводили в ацетоне- $d_6$ , дихлорметане- $d_2$  и трихлорметане- $d$ , полимеризацию ПО — в массе и растворе. Инициатор, растворители и мономер очищали по известным методикам [6–8]. Влажность по Фишеру растворителей, инициатора и ПО была  $\leq 0,01$  вес.%. Источником света служила ртутно-кварцевая лампа ДРТ-1000 с интенсивностью света, равной  $9,2 \text{ Вт/м}^2$  на расстоянии 20 см. Для получения стабильного пучка света лампу помещали в кожух, охлаждаемый проточной водой постоянной температуры 298 К, с отверстием для выхода пучка света.

Для изучения фотолиза инициатора и кинетики полимеризации ПО использовали метод ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$ ). Фотолиз инициатора и полимеризацию ПО проводили в кварцевых ампулах для ЯМР (диаметр 5 и 10 мм), которые заполняли исходными свежеоочищенными веществами в атмосфере азота. Плотно закрытую ампулу устанавливали в термостате из кварцевого стекла, заполненном дистиллированной водой, и облучали лампой, установленной на заданном расстоянии. Останавливали полимеризацию добавлением в ампулу водного раствора аммиака.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (90,13 МГц),  $^{13}\text{C}$  (22,66 МГц),  $^{19}\text{F}$  (84,79 МГц) и  $^{31}\text{P}$  (36,47 МГц) снимали с помощью радиоспектрометра «Bruker СХР-90». В качестве внутреннего стандарта для определения хим. сдвигов в спектрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  использовали тетраметилсилан. Параметры сбора и обработки данных для спектров  $^1\text{H}$ :  $SI=16 \text{ К}$ ,  $TD=8 \text{ К}$ ,  $D1=3 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ ; для спектров  $^{13}\text{C}$ :  $SI=16 \text{ К}$ ,  $TD=8 \text{ К}$ ,  $D1=8 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ , релаксационная задержка  $D0=3 \text{ с}$ . Параметры спектров, полученных в режиме полной шумовой развязки:  $-12 \text{ дБ}$ , 20 Вт; параметры спектров, полученных с применением импульс-

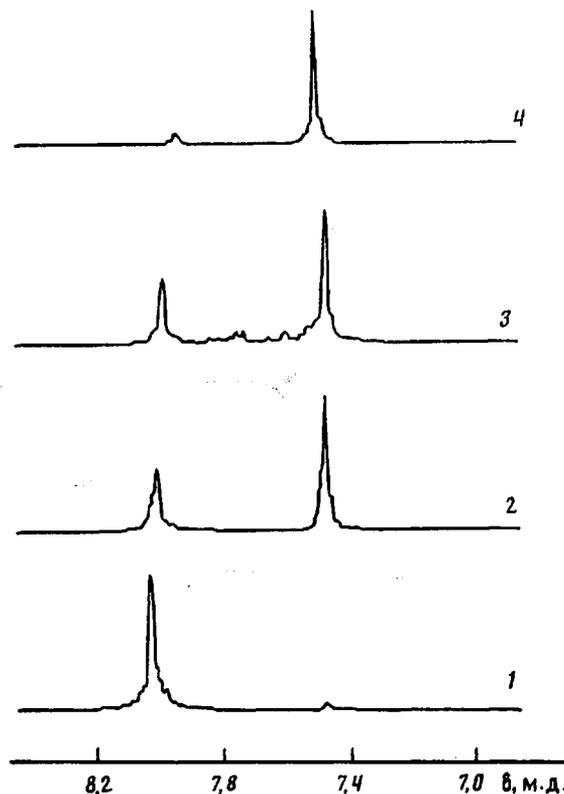


Рис. 1. Спектры  $^1\text{H}$  ТСГФ в дихлорметане- $\text{d}_2$ . Продолжительность облучения 0 (1), 10 (2), 30 (3) и 60 мин (4)

ной методики [9, 10]:  $DA = \tau = 3 \cdot 10^{-3}$  с,  $-10$  дБ, 20 Вт, развязка от протонов выключается в течение первого интервала  $\tau$  до облучения спиновой системы первым  $180^\circ$ -ным импульсом  $^{13}\text{C}$ . Для получения количественной информации при изучении процесса фотохимически инициированной катионной полимеризации ПО в ампулу вводили ацетилацетонат хрома (введение парамагнитных центров частично снимает ядерный эффект Оверхаузера, увеличивая точность интегрирования). Относительная погрешность интегрирования в спектрах  $^{13}\text{C}$  не превышает 1%. Параметры сбора и обработки данных в спектрах  $^{19}\text{F}$ :  $Sf = 16$  К,  $TD = 16$  К,  $D1 = 4 \cdot 10^{-6}$  с, релаксационная задержка  $D0 = 2$  с, в качестве внутреннего стандарта для определения химических сдвигов использовали гексафторбензол. Параметры спектров  $^{31}\text{P}$ :  $Sf = 8$  К,  $TD = 8$  К,  $D1 = 3,6 \cdot 10^{-6}$  с,  $D0 = 1$  с, стандартом для определения хим. сдвигов служила ортофосфорная кислота (85%-ный раствор в  $\text{D}_2\text{O}$ , внешний стандарт).

В работе [1], посвященной изучению процесса фотоинициированной катионной полимеризации под действием трифенилсульфониевых инициаторов методом ЯМР  $^1\text{H}$  и методом газожидкостной хроматографии была проведена идентификация продуктов фотоллиза.

В наших исследованиях в ходе полимеризации с увеличением вязкости среды наблюдалось образование кристаллического вещества. Образовавшийся осадок отделяли от реакционной массы и после соответствующей очистки проводили идентификацию по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . При этом оказалось, что спектры ЯМР исходного раствора инициатора (ТСГФ) и выделенного осадка полностью идентичны. Это потребовало более детального изучения процесса превращения инициатора при фотоллизе и полимеризации ПО.

На рис. 1 приведены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ТСГФ ( $c = 0,2$  моль/л) в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : до и после облучения в течение 10, 30 и 60 мин. Сигнал с хим. сдвигом 8,04 м.д. в исходном спектре соответствует ТСГФ. В процессе фотоллиза наблюдается уменьшение интенсивности сигнала с хим. сдвигом 8,04 м.д. и появление сигналов с хим. сдвигом 7,69 м.д., 7,63 м.д. и 7,49 м.д., интенсивность которых растет с увеличением времени облучения. Отнесение этих сигналов к дифенилсульфиду, бензолу и дифенилу было проведено путем добавления в ампулу перечисленных выше веществ с последующим измерением и сравнением спектров. Аналогичные результаты получили в спектрах  $^{13}\text{C}$ , добавляя в измерительную ампулу дифенилсульфид,

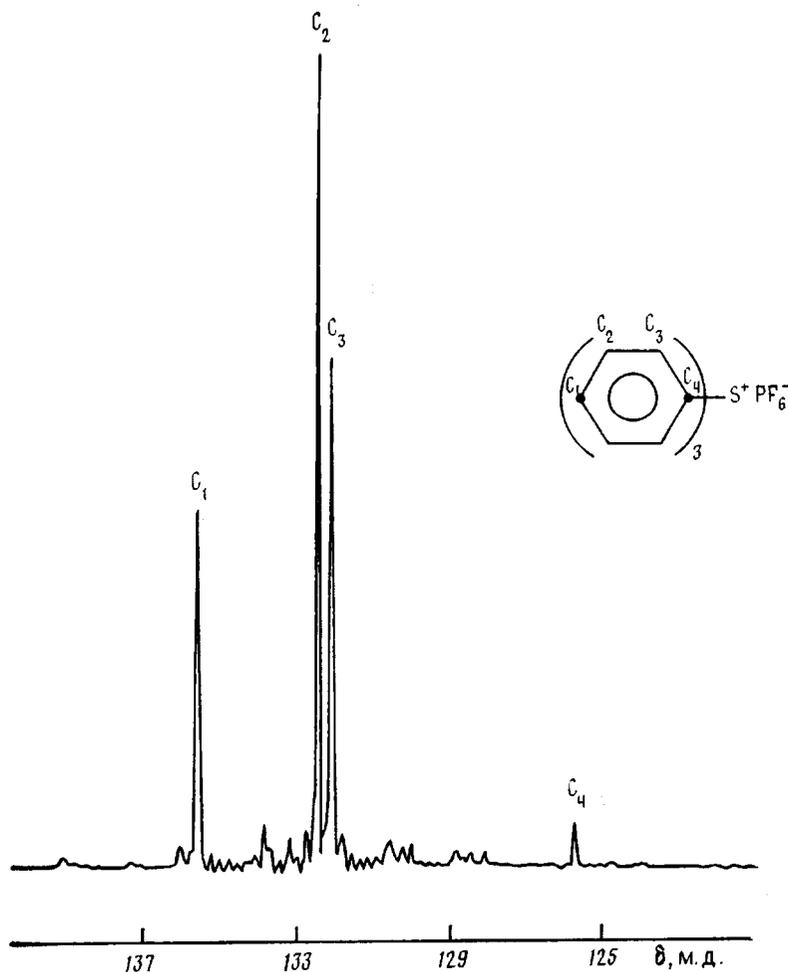


Рис. 2

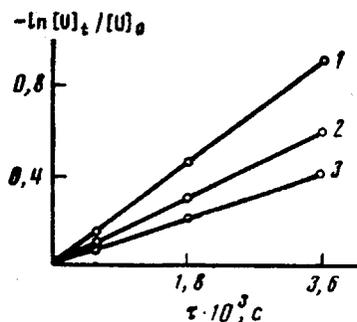
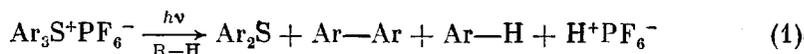


Рис. 3

Рис. 2. Спектр  $^{13}\text{C}$  ТСГФ в дихлорметане- $\text{d}_2$

Рис. 3. Фотолиз ТСГФ в ацетоне- $\text{d}_6$  (1), в дихлорметане- $\text{d}_2$  (2) и в трихлорметане- $\text{d}$  (3)

бензол и дифенил. Тем самым был подтвержден механизм фотолиза, предложенный в работе [1]:



На рис. 2 представлен спектр  $^{13}\text{C}$  насыщенного раствора в ацетоне- $\text{d}_6$ . Согласно работе [1], приняты следующее отнесение линий: сигнал с хим. сдвигом 135,56 м.д. соответствует *пара*-положению углеродного атома  $\text{C}_1$ ; 132,43  $\text{C}_2$  — *мета*-положению; 132,04  $\text{C}_3$  — *орто*-положению и 125,72  $\text{C}_4$  — *пара*-положению. В работе [1] было показано, что при степени конверсии, равной 25%, в смеси присутствуют вторичные продукты фотолиза ТСГФ. В силу низкой концентрации этих продуктов детальное изучение их по спектрам  $^{13}\text{C}$  не проводили.

На рис. 3 приведены результаты изучения процесса фотоллиза ТСГФ в различных растворителях: ацетоне-d<sub>6</sub> (прямая 1), дихлорметане-d<sub>2</sub> (прямая 2) и трихлорметане-d (прямая 3). Для расчета констант скорости распада ТСГФ использовали уравнение

$$[U]_t = [U]_0 e^{-K_p t}, \quad (2)$$

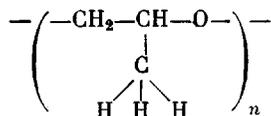
где  $[U]_0$  — исходная концентрация инициатора,  $[U]_t$  — концентрация инициатора в момент времени  $t$ ,  $K_p$  — наблюдаемая константа скорости распада [11].

Было найдено, что  $K_p$  в  $CD_3COCD_3$  равна  $2,3 \cdot 10^{-4}$ , в  $CD_2Cl_2$  —  $1,6 \cdot 10^{-4}$ , в  $CDCl_3$  —  $1,2 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Наблюдаемые различия значений констант распада могут быть объяснены влиянием полярности среды, поскольку диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  убывает в ряду  $CD_3COCD_3 > CD_2Cl_2 > CDCl_3$ . Сравнение значений  $K_p$ , полученных нами и приведенных в работе [12], где при концентрации инициатора  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л константа его распада в дихлорметане была определена равной  $4,32 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>, свидетельствует о влиянии исходной концентрации инициатора на скорость его фотоллиза. Чем выше концентрация инициатора, тем медленнее проходит его распад, поскольку в процессе фотоллиза образуется дифенилсульфид, коэффициент поглощения которого в коротковолновой области УФ-излучения выше, чем у исходного инициатора.

Представляло интерес также рассмотрение поведения аниона  $PF_6^-$  в процессе фотоллиза. Было получено прямое подтверждение предположения работы [4] о том, что анион  $PF_6^-$  не распадается в процессе фотоллиза; были использованы как спектры ЯМР <sup>31</sup>P, где наблюдается мультиплет из семи линий с хим. сдвигом 43 м.д. и константой спин-спинового взаимодействия  $J_{P-F} = 707,6$  Гц, так и спектры <sup>19</sup>F, где наблюдается дублетный сигнал с хим. сдвигом 91,19 м.д. и той же константой. При облучении в течение 10, 30 и 60 мин как положение линий, так и значения констант спин-спинового взаимодействия не изменяются.

На рис. 4 показан спектр <sup>13</sup>C ТСГФ ( $c = 0,2$  моль/л) в смеси ПО:  $CD_2Cl_2 = 80 : 20$ . При такой концентрации ТСГФ в спектрах <sup>13</sup>C сигналы, соответствующие этому соединению, не наблюдаются, поэтому кинетику процесса фотоллиза ТСГФ изучали по спектрам <sup>1</sup>H, а кинетику процесса фотохимически инициированной катионной полимеризации ПО — по спектрам <sup>13</sup>C. Метод ЯМР дает возможность получения информации о локальной конформации полимерной цепи [13]. При интерпретации спектров полимеров следует прежде всего сформулировать ряд упрощающих предположений, а именно: связи в конформерах полимерной цепи ППО имеют расположение, характерное для заторможенной или почти заторможенной конформации; конформация, наиболее предпочтительная для мономерного фрагмента, сохраняется и в полимерной цепи. Однако и при условии выполнения этих упрощающих предположений расшифровка спектров растворимых полимеров — достаточно трудоемкая задача.

Рассмотрим спектр ПО в  $CD_2Cl_2$ , приведенный на рис. 5. Используя обозначения рис. 5 и принимая, что фрагмент ППО имеет вид



и соответствует спиновой системе AA'BC<sub>3</sub>, провели анализ спектра <sup>1</sup>H ПО и получили следующие значения констант спин-спинового взаимодействия: <sup>2</sup>J<sub>AA'</sub> = 5,1 Гц, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 2,4 Гц, <sup>4</sup>J<sub>AC</sub> = 0,2 Гц, <sup>3</sup>J<sub>A'B</sub> = 3,8 Гц, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> = 5,02 Гц. Такое соотношение между значениями геминальных и вицинальных констант J<sub>HH</sub> (<sup>2</sup>J<sub>AA'</sub> и <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>) характерно для локальной *gash*-конформации полимерного фрагмента [14]. Анализ спектров ПО в  $CD_2Cl_2$  <sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H показал, что в процессе полимеризации образуется продукт, имеющий как линейную, так и циклическую структуру с различным числом звеньев полимерной цепи и различным характером взаимного расположения («голова — голова», «хвост — хвост», «голова — хвост»).



Рис. 4. Спектры  $^{13}\text{C}$  ТСГФ в смеси ПО:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2=80:20$ . Продолжительность облучения 0 (1), 10 (2), 30 (3), 60 (4), 120 мин (5) и 60 мин (6) по методике «тест присоединенных протонов»

Как уже описывалось выше, выход продукта в реакции фотохимически инициированной катионной полимеризации определялся по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$ . На рис. 4 приведены спектры  $^{13}\text{C}$  реакционной смеси после облучения в течение 10, 30, 60 и 120 мин.

Обычно для отнесения сигналов в спектрах  $^{13}\text{C}$ , в частности для определения числа протонов у соответствующего углеродного атома, используется нерезонансная развязка. Однако зачастую точное отнесение сигналов осложняется из-за перекрывания остаточных мультиплетов или за счет эффектов второго порядка, обусловленных протон-протонными взаимодействиями. В спектре 1 на рис. 4 (спектр получен в режиме полной

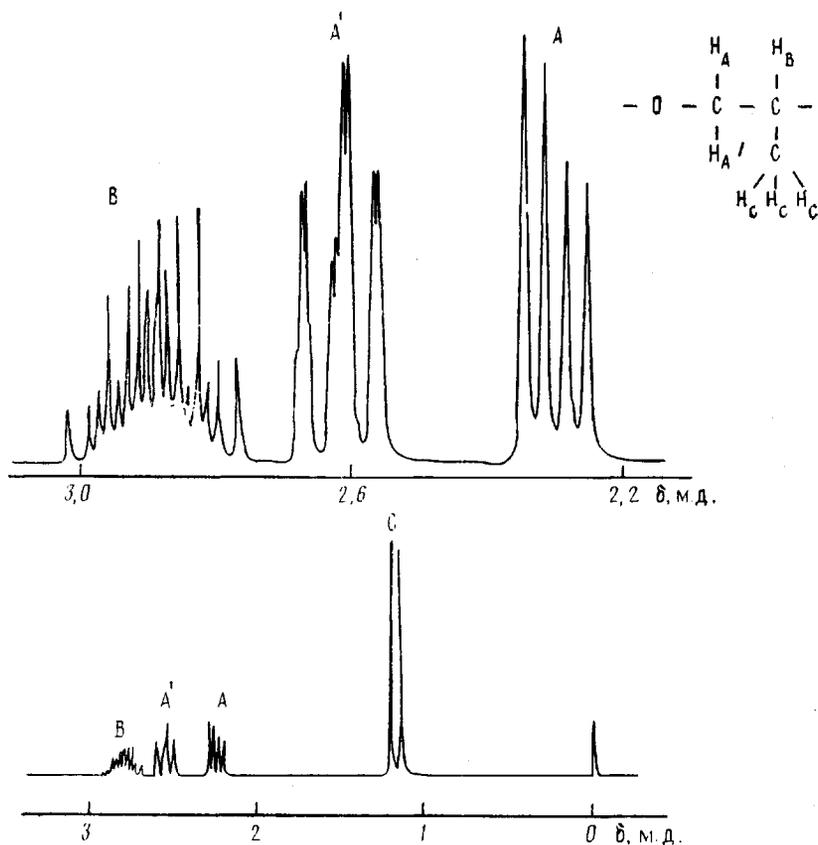


Рис. 5

Рис. 5. Спектр  $^1\text{H}$  пропиленаоксида

Рис. 6. Полимеризация пропиленаоксида в трихлорметане- $d$  (1), в дихлорметане- $d_2$  (2) и в ацетоне- $d_6$  (3). Весовое соотношение ПО : растворитель = 80 : 20

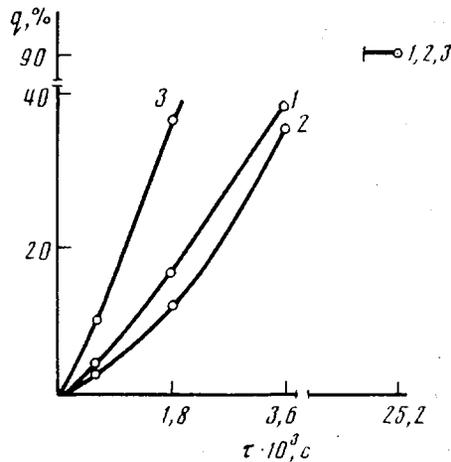
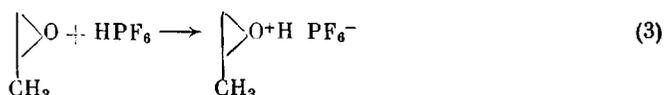


Рис. 6

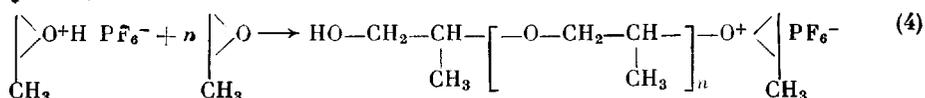
шумовой развязки от протонов) сигнал с хим. сдвигом 18,27 м.д. соответствует  $\text{CH}_3$ -группе ПО, 54,2 м.д. —  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , а сигналы с хим. сдвигами 47,96 и 47,61 м.д.  $\text{CH}$ - и  $\text{CH}_2$ -группам ПО. Спектр 3 на рис. 4 существенно отличается от спектра 1, поскольку, кроме линий исходного мономера, в нем присутствуют линии полимерного продукта. В силу малого различия в хим. сдвигах сигналов, отвечающих исходной смеси и полимерному продукту, спектры ЯМР, полученные в режиме полной шумовой развязки, являются малоинформативными для установления структуры полимера. Поэтому воспользовались методикой, описанной в работах [9, 10] как «тест присоединенных протонов».

На рис. 4 показан спектр  $^{13}\text{C}$  смеси ПО и  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (80 : 20) после фотополимеризации в течение 60 мин, полученный по этой методике (спектр б). В методике используется следующая импульсная последовательность:  $90^\circ (^{13}\text{C}) - \tau - 180^\circ (^{13}\text{C}) - \tau - \text{сбор}$ ; полная развязка от протонов выключается во время первого интервала  $\tau$ , где  $\tau$  — период ожидания, определяемый величиной константы спин-спинового взаимодействия  $\tau = f(J)$ , так что  $\tau \sim 1/J$ . Фаза сигнала и его интенсивность в спектре  $^{13}\text{C}$  для протонсодержащих групп определяется величиной  $\tau \sim 1/J$ , причем сигналы от атомов углерода, входящего в состав групп с четным и нечетным числом протонов, будут в противофазе. В спектре б (рис. 4) сигналы с хим. сдвигом 49,6 м.д. соответствуют  $\text{CH}_3$ -группам, сигналы с хим. сдвигом 68,25; 73,20; 75,51 м.д. —  $\text{CH}$ -группам ПО, а сигналы с хим. сдвигом 67,28; 75,25; 77,03 м.д. —  $\text{CH}_2$ -группам полимерного продукта. Наблюдаемые в спектрах изменения происходят в результате образования активных центров и роста цепи согласно схеме:

иницирование



рост цепи



На рис. 6 представлены кинетические кривые полимеризации ПО в растворителях, которые использовали и при изучении фотолиза инициатора. Как и следовало ожидать, скорость полимеризации в более полярном дихлорметане- $d_2$  ниже, чем в трихлорметане- $d$ . Это объясняется тем, что в соответствии с принятым механизмом полимеризации ее скорость определяется устойчивостью пары растущий ион — противоион, убывающей по мере роста полярности среды. В случае ацетона- $d_6$  наблюдается аномальное повышение скорости полимеризации, которое, вероятно, связано с его фотохимической активностью в реакциях полимеризации [15].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что с увеличением полярности среды имеет место повышение скорости фотолиза инициатора и понижение скорости полимеризации ПО. При этом в ходе реакции происходит выделение в осадок неизрасходованного ТСГФ. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ПО и образующегося при фотоиницировании полимера ПО указывают на то, что *gauche*-конформация элементарного звена полимерного продукта соответствует преимущественно конформации мономера ПО.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crivello J. V., Lam J. H. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 4. P. 977.
2. Дегярева А. А., Магдинец В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 772.
3. Дегярева А. А., Клигштейн М. С., Магдинец В. В. // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 9. С. 979.
4. Crivello J. V., Lam J. H. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 9. P. 2877.
5. Дрягилева Р. И., Иванова Т. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2266.
6. Харченко В. И. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1987. 126 с.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. // Органические растворители. М., 1958. 519 с.
8. Кузавев А. И., Комратов Г. Н., Коровина Г. В., Миронцова Г. А., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 443.
9. Radeglia J. W. // J. Prakt. Chem. 1983. V. 325. № 4. S. 642.
10. Vax A., Sarkar S. K. // J. Magn. Res. 1984. V. 60. № 1. P. 170.
11. Оудиан Дж. // Основы химии полимеров. М., 1974. 614 с.
12. Харченко В. И., Чайко А. К., Магдинец В. В., Пашицкий В. Е., Марковский Л. Н. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 1. С. 29.
13. Schilling F. C., Tonelli A. A. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 15. P. 1337.

14. Libiszowski J., Szymanski R., Penczek S. // Makromolek. Chem. 1989. B. 190. № 6. S. 1225.

15. Калверт Дж., Питтс Дж. // Фотохимия. М., 1968. 671 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
29.06.90

M. S. Kligštejn, Z. Z. Rozhkova, A. A. Deglyareva, V. S. Kuts,  
V. V. Magdinets

NMR STUDY OF PHOTOCHEMICAL INITIATION OF CATIONIC  
POLYMERIZATION OF PROPYLENE OXIDE

S u m m a r y

Photolysis of triphenylsulfonium hexafluorophosphate (TSHP) in various solvents and cationic polymerization of propylene oxide initiated with the Brönsted acid formed as a result of photolysis of this salt have been studied. The reduction of TSHP does not proceed, and the precipitate formed on the finite stage of the process is a photoinitiator not decomposed under the action of light. An increase of polarity of the medium and decrease of the TSHP concentration results in enhancing of the rate of its photolysis and decrease of the rate of polymerization of propylene oxide. Interpretation of the  $^1\text{H}$  NMR spectra shows that both for polymer and monomer *gauche*-conformation is presumable.