

Е. Л. БЕРМАН, А. М. САХАРОВ, Э. М. ГАЛИМОВ, А. П. КЛИМОВ,
Г. В. ИСАГУЛЯНЦ, В. А. ПОНОМАРЕНКО

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО ЦЕНТРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИОКСОЛАНА. КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ^{13}C
(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 25 II 1977)

Измерение кинетического изотопного эффекта (к.и.эф.) позволяет достаточно верно судить о структуре переходного состояния θ . В связи с этим для выяснения структуры активного центра при полимеризации 1,3- диоксолана (ДОЛ) ранее ⁽²⁾ нами было проведено измерение к.и.эф. при полимеризации ДОЛ, меченного ^{14}C по ацетальному атому. Небольшая величина к.и.эф. (4,7%) позволила сделать вывод об отсутствии разрыва ацетальной связи в присоединяющемся мономерном звене, что свидетельствует о циклической оксониевой структуре активного центра. Согласно принятой в литературе точке зрения, рост цепи на циклическом оксониевом ионе представляет собой реакцию нуклеофильного замещения при α -углеродном атоме этого иона. Такой механизм предполагает отсутствие предварительной координации мономера с активным центром. В соответствии с этим большое различие в массах исходной молекулы мономера и переходного состояния обуславливает существенный вклад в значение к.и.эф. от отношений масс и моментов инерции изотопных молекул.

Рассмотрим это положение подробнее. Выражение для отношения констант скоростей роста цепи двух изотопных форм можно представить следующим образом:

$$\frac{k^*}{k} = \left(\frac{MM^{*\neq}}{M^*M^\neq} \right)^{3/2} \left(\prod_i \frac{J_i}{J_i^*} \prod_j \frac{J_j^{*\neq}}{J_j^\neq} \right)^{1/2} \times \left[\prod_i \frac{\sin h(u_i/2)}{\sin h(u_i^*/2)} \prod_i \frac{\sin h(u_j^{*\neq}/2)}{\sin h(u_j^\neq/2)} \right] \quad (1)$$

Первые два множителя представляют собой отношения масс и моментов инерции исходного и переходного состояний для двух изотопных форм, третий множитель выражает вклад в к.и.эф. от изменения в частотах колебаний при изотопном замещении. (1)

Расчет к.и.эф. в предположении, что в переходном состоянии не происходит разрыва связи, учитывает только влияние масс и моментов инерции. Поскольку масса переходного состояния значительно превосходит массу ДОЛ, в уравнении (1) удобно разделить вклады от исходного и переходного состояний. Вклад от ДОЛ может быть рассчитан точно (см. табл. 1). При расчете переходного состояния предполагали, что активный центр вместе с молекулой присоединяющегося мономера находится на конце статистического сегмента с, двумя вращательными степенями свободы. Поступательные степени свободы переходного состояния не учитывали, так как поступательному движению последнего статистического сегмента соответствует вращение предпоследнего; при этом из-за увеличения массы движущейся системы двоякое изотопное замещение меняет соответствующий

член на величину, не превышающую ошибки опыта. Для получения к.и.эф. с учетом двух внутренних вращательных степеней свободы переходного состояния для изотопа ^{14}C при массе статистического сегмента равной двум массам ДОЛ значение $\Pi (J^{14}/J^{12})^{1/2} \cdot (M^{14}/M^{12})^{3/2}$ следует умножить на 0,982. Удвоение массы статистического сегмента приводит к множителю 0,988, мало отличающемуся от первого. При значительном увеличении массы сегмента этот множитель стремится к единице. Таким образом, для ДОЛ с изотопом ^{14}C в ацетальной группе следует ожидать значение к.и.эф. без разрыва связи от 5 до 6,5% в зависимости от массы статистического сегмента.

Если стадии роста цепи предшествует координация мономера на активном центре, массы исходного и переходного состояний близки, и в этом случае следует ожидать нулевой вклад от масс и моментов инерции.

Изменение положения изотопного атома в реагирующей молекуле практически не меняет вклада первых двух членов в к.и.эф. (табл. 1), тогда как различие в частотах колебаний изотопных форм вносит в к.и.эф. существенный вклад при условии, если это колебание является координатой реакции, т.е. в случае локализованного положения изотопного атома при разрываемой связи. Только в этом случае в третьем члене появляется нескомпенсированный множитель, отличный от единицы, поскольку колебание разрываемой связи исключается из статистической суммы переходного состояния (3). Таким образом, раздельная оценка вкладов масс и колебательных частот позволяет решить вопрос о предварительной координации мономера и степени разрыхленности связи в переходном состоянии.

Нами предпринята попытка разделить эти вклады при сравнении к.и.эф. полимеризующегося ДОЛ с изотопом в ацетальной группе и равномерно меченного мономера. При нулевом вкладе изменения частот величины к.и.эф. практически совпадут, в противоположном крайнем случае, с нулевым вкладом масс и моментов инерции к.и.эф. равномерно меченного ДОЛ должен быть в три раза ниже *. В работе измерен к.и.эф. по ^{13}C на мономере с природным содержанием этого изотопа.



Исходя из полученного в работе (2) значения к.и.эф. ^{13}C , делением на 2 можно получить величину к.и.эф. для ДОЛ, содержащего ^{13}C в ацетальной группе (4). Эта величина равна 2,3%. Таким образом, для ДОЛ с равномерным распределением ^{13}C по трем положениям можно ожидать к.и.эф. от 0,7% (нулевой вклад от изменения масс и моментов инерции) до 2,3% (нулевой вклад изменения частот).

Полимеризацию ДОЛ проводили под действием $\text{Et}_3\text{OSbCl}_6$ в растворе CH_2Cl_2 (полимеризацию тетрагидрофурана (ТГФ) вели в блоке). Условия проведения процесса описаны в (5). Изотопный состав углерода определяли на масс-спектрометре «Varian» MAT-230 с точностью $\pm 0,1\%$. Образцы переводили в CO_2 путем окисления на CuO в токе кислорода в замкнутой циркуляционной установке и анализировали относительно общепринятого стандарта PDB по методике (6). Изотопный состав дается в виде величин $\delta^{13}\text{C}$, представляющих собой выраженное в промилле отклонение отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ образца от отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, принятого для стандарта PDB:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{[^{13}\text{C}/^{12}\text{C}]_{\text{образ}}}{0,0112372} - 1 \right) \cdot 10^3 \quad (\text{‰})$$

* В молекуле мономера с равновероятным распределением меченых атомов третья часть изотопных атомов находится в ацетальной группе.

Таблица 1
Предельная величина вклада масс и моментов инерции в к.и.эф. полимеризации 1,3-дпоксолана при длине полимерного сегмента, стремящейся к бесконечности

Мономер	$\Pi \left(\frac{J^*}{J} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{M^*}{M} \right)^{3/2}$
 ^{13}C ^{14}C	1,0324 1,0654
 ^{13}C ^{14}C	1,0423 1,0861

Мономер	М ₀ мол·л ⁻¹	Со· Ю ³ , мол л ⁻¹	Степень конверс ии а	-δ ¹³ С, ‰	¹³ С/ ¹² С, ‰	Q	^k MM ¹² / ^k MM ¹³
ДОЛ	5,0	0,81	0	28,9 ₇	1,0912	0,9991	100,53 ₁ 100,65 ₃ Ср. 100,59 ₂
			1,00	28,1 ₀	1,0921		
			0,23	32,4 ₆	1,0872	0,9955	
			0,22	33,2 ₁	1,0864	0,9947	
ТГФ	12,3	1,99	0	34,1 ₅	1,0853	1,0004	100,31 ₅ 100,32 ₅ 100,34 ₃ Ср. 100,32 ₈
			1,00	34,5 ₇	1,0849		
			0,25	37,3,	1,0818	0,9972	
			0,19	37,3 ₉	1,0817	0,9971	
			0,18	37, 3 ₀	1,0818	0,9972	

М₀— исходная концентрация мономера; Со— исходная концентрация инициатора Et₃OSbCl₆:

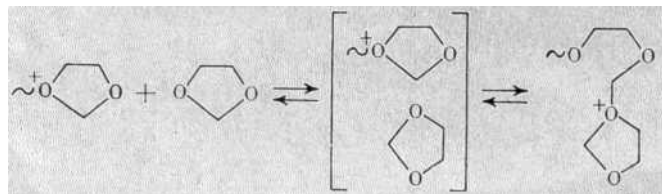
$$\delta^{13}C = \left(\frac{{}^{13}C/{}^{12}C}{{}^{13}C/{}^{12}C}_a - 1 \right) \cdot 10^3; Q = \frac{\left(\frac{{}^{13}C/{}^{12}C}_a \right) \cdot \frac{k_{MM^{12}}}{k_{MM^{13}}}}{\left(\frac{{}^{13}C/{}^{12}C}_{a=1} \right) \cdot \frac{k_{MM^{12}}}{k_{MM^{13}}}} = \frac{\ln(1-a)}{\ln(1-Qa)}$$

Отклонение содержания изотопа ¹³С в различных положениях от равновесного не может превышать нескольких долей процента последовательно, не вносит существенной ошибки в результаты дифференциальных измерений его относительного содержания. Расчет к.и.эф. ¹³С проводили относительно равновесного полимера, но не мономера, что определялось лучшей воспроизводимостью результатов при сжигании веществ одного агрегатного состояния. Существенных различий для мономеров и равновесных полимеров не наблюдается.

Полученное экспериментальное значение 0,6% (см. табл. 2), лежащее на границе ожидаемого интервала 0,7—2,3%, свидетельствует о том, что в данной системе массы и моменты инерции не вносят существенного вклада в к.и.эф., а наблюдаемая его величина практически полностью определяется разрыхлением ацетальной, а не эфирной связи С—О при переходе от мономера к циклическому оксониевому иону.

Полный разрыв ацетальной связи во входящей молекуле мономера (образование линейной карбоксонового иона) вызвал бы в этом случае эффект 1,5—2% (принимая, что для ¹⁴С в случае локализованного положения изотопа у разрываемой связи эффекты такого рода равны 9—12% (3)), т.е. ослабление связи составляет приблизительно 30%.

Отсутствие вклада масс и моментов инерции в к.и.эф. в данной системе свидетельствует о том, что стадия роста цепи при полимеризации ДОЛ представляет собой процесс мономолекулярного превращения комплекса! активного центра с мономером по схеме



При условии, что концентрация комплекса активного центра с мономером составляет незначительную часть общей концентрации активных центров, стадия образования комплекса кинетически неразличима и предложенный механизм согласуется с кинетическими закономерностями полимеризации ДОЛ (⁷).

В литературе представлены многочисленные доказательства оксониевой природы активного центра при полимеризации эфирного аналога ДОЛ — тетрагидрофурана (ТГФ). С этим согласуется относительно небольшое значение к.и.эф. полимеризующегося ТГФ (см. табл. 2). Поскольку 1/2 атомов углерода ТГФ находится в *α*-положении, значение к.и.эф. следует умножить на 2. При сравнении величин к.и.эф. ДОЛ 1,8 % (¹³C в ацетальной группе) и ТГФ 0,65% (¹³C в *α*-положении) видно, что образование активного центра ДОЛ сопровождается большим разрыхлением связи, чем в ТГФ. Очевидно, степень разрыхленности связи в оксониевом ионе определяет его активность во взаимодействии с нуклеофилами. В соответствии с этим активные центры ДОЛ, полимеризующегося под действием систем с «нестабильными» противоионами (SbCl₆, BF₄, BF₃OR и т.д.) реагируют с противоионом, и концентрация их составляет незначительную часть исходной концентрации инициатора (⁷). Подобная реакция при полимеризации ТГФ практически не имеет места.

Институт органической химии
им. П. Д. Зелинского и
Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступила 25 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. Джилкрист, Р. Сторр, Органические реакции и орбитальная симметрия, М., «Мир», 1975, стр. 37. ² Е. Л. Берман, А. П. Климов и др., ДАН, т. 231, № 6 (1976). ³ Л. Меландер, Изотопные эффекты в скоростях реакций, М., «Мир», 1964. ⁴ С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций М., 1956, стр. 55. ⁵ Е.Б. Людвиг, Е. Л. Берман и др., Высокомолек. соед., т. А13, 1375 (1971). ⁶ Э.М. Галимов, Геохимия стабильных изотопов углерода. М., 1968. ⁷ Z. N. Nysenko, E. L. Berman et al, J. Makromol. Sci.-Chem., v. A10, (6), 1087 (1976).