

Е.Л. БЕРМАН, В.Б. ПОЛЯКОВ, К.Л. МАКОВЕЦКИЙ,
Т.Г. ГОЛЕНКО, Э.М. ГАЛИМОВ

КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ^{13}C ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ С КРАТНОЙ СВЯЗЬЮ

(Представлено академиком Б.А. Долгопловским 30 IV 1987)

Кинетический изотопный эффект (КИЭ) дает важную информацию о строении активных центров и структуре переходного состояния в реакциях аддитивной полимеризации. Известно, что полный разрыв связи в реагирующей молекуле в переходном состоянии дает максимальное значение КИЭ [1]. Изученные ранее реакции ионной полимеризации с раскрытием кислородсодержащего гетероцикла имели различные значения КИЭ ^{13}C [2–5] и отражали изменение геометрии входящего мономерного звена в переходном состоянии и связанную с этими изменениями степень разрыхления эфирной связи.

Целью данной работы является исследование КИЭ ^{13}C анионной и радикальной полимеризации, а также реакции метатезиса мономеров с кратными связями и установление соответствия найденных значений КИЭ полимеризации со структурой переходного состояния.

Полимеризацию исследуемых мономеров проводили с использованием высоковакуумной техники: радикальную полимеризацию метилакрилата (МА) и винилацетата (ВА) в растворе бензола под действием перекиси бензоила (60°C); анионную полимеризацию МА, инициированную бутилцеллозольволятом калия, осуществляли в массе при 25°C ; реакцию метатезиса циклопентена (ЦП) проводили в бензоле под действием инициирующей системы $\text{WCl}_6 - (\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (1 : 2 мольн.) при -30°C ; полимеры фенилацетилен (ФА) получали полимеризацией ФА в бензольном растворе при 20°C под действием WCl_6 .

КИЭ ^{13}C реакций полимеризации исследованы на мономерах с природным содержанием этого изотопа. Поскольку в реакции происходит изменение одной заранее определенной связи, экспериментально найденное отношение констант скоростей изотопного роста цепи пересчитывали в КИЭ при учете общего числа атомов углерода в мономере и атомов углерода реагирующей связи. Отношение констант изотопного роста цепи определяли согласно [3]. Изотопный состав мономеров и полимеров определяли путем количественного окисления их до CO_2 [6] с последующим анализом на дифференциальном масс-спектрометре "Varian" MAT-230 с точностью $\pm 0,1\%$.

В табл. 1 представлены результаты исследования отношений констант скоростей изотопного роста цепи указанных выше мономеров и рассчитанные по этим величинам значения КИЭ.

Рассмотрим в общем виде структуры переходного состояния при анионной и радикальной полимеризации олефинов и их связь с КИЭ. Известно, что карбанионы (и свободные радикалы) находятся в состоянии sp^3 -гибридизации со свободной электронной парой (свободным электроном) на орбитали. В соответствии с этим КИЭ обоих процессов связан с превращением двойной связи в ординарную при движении молекулы мономера по координате реакции к переходному состоянию.

Т а б л и ц а 1

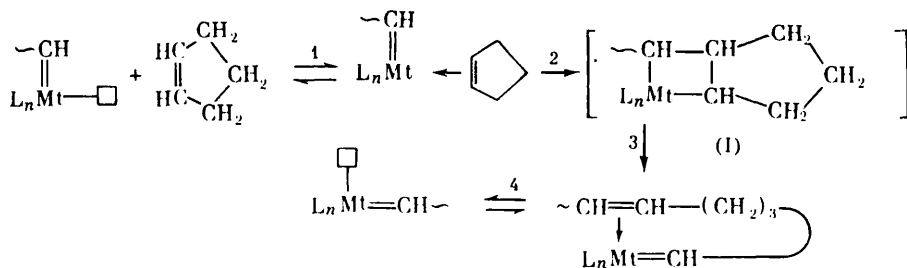
Кинетический изотопный эффект ^{13}C полимеризации мономеров с кратной связью

Мономер	Растворитель $[\text{M}]_0$	Катализатор $[\text{C}]_0$	$t, ^\circ\text{C}$	Конверсия	$-\delta^{13}\text{C}^*, \text{‰}$	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	КИЭ, %
Винилацетат	Бензол 30 мас. %	Перекись бензола 1 мас. %	60	0	53,05		2,2
				0,083	61,77	1,0103	
				0,20	62,05	1,0114	
				0,27	61,78	1,0115	
				0,29	62,08	1,0120	
1,0	52,60	ср. 1,0113					
Метилакрилат	В массе	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}^-\text{K}^+$ $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$	25	0	41,23	1,0092	2,0
				0,098	41,49	1,0109	
				0,38	40,62	1,0102	
				1,0	35,51	ср. 1,0101	
				0	31,12	1,0109	
0,20	40,29	1,0104					
Циклопентен	Бензол $6,5 \cdot \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$\text{WCl}_6 - (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (1 : 2) WCl_6 0,007 моль $\cdot \text{л}^{-1}$	-30	0	17,40		2,4
				0,045	26,46	1,0095	
				0,37	24,94	1,0098	
						ср. 1,0097	
						1,00240	
Фенилацетилен	Бензол $3,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	WCl_6 0,07 моль $\cdot \text{л}^{-1}$	20	0	24,57		0,88
				0,012	26,88	1,00222	
				0,12	26,60	1,00196	
				0,21		ср. 1,00219	

* ^{13}C — отклонение отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ мономера и полимера от $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, принятого для стандарта PDB; $\delta^{13}\text{C} = [(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})/0,0112472 - 1] \cdot 10^3 (\text{‰})$.

При учете общего числа углеродных атомов в молекулах ВА и МА КИЭ составляет величину 2,0–2,2%. Совпадение значений КИЭ анионной и радикальной полимеризации МА дает основание полагать, что катион не вносит существенного возмущения в геометрию переходного состояния при анионной полимеризации МА.

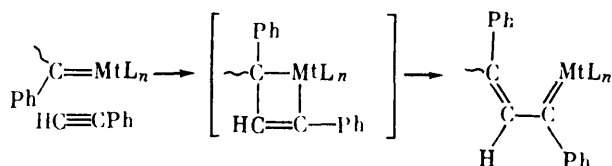
Реакция метатезиса является важным методом получения полимеров с двойной связью в основной цепи. Протекание этой реакции осуществляется путем перераспределения двойных связей циклических мономеров под действием комплексов карбенов с некоторыми переходными металлами. Механизм этой реакции изучен достаточно подробно [7] и может быть представлен следующей схемой, где структура I является переходным состоянием:



Стадия 1 представляет собой координацию мономера на вакантном месте ($-\square$) переходного металла Mt с лигандами L_n ; стадия 2 – образование переходного состояния; 3 – разрыв металлокомплекса одновременно в двух местах с последующей декоординацией кратной связи полимерной цепи, приводящей к новой вакансии (стадия 4).

Наблюдаемое отношение $^{12}k/^{13}k$ реакции метатезиса ЦП равно 1,01 и, очевидно, также связано с превращением в переходном состоянии двойной связи молекулы ЦП в ординарную в металлоциклобутановой структуре. Поскольку координата реакции четырехчленного переходного состояния связана со смещением всех четырех атомов цикла, КИЭ, как и при полимеризации олефинов, связан с обоими реагирующими атомами углерода двойной связи. При учете общего числа атомов углерода в молекуле ЦП и двух атомов углерода реагирующей связи КИЭ метатезиса ЦП равен 2,4%. Таким образом, найденное значение КИЭ ^{13}C метатезиса ЦП согласуется со схемой реакции, включающей металлоциклобутановое переходное состояние.

В [8] постулировано, что полимеризация ФА под действием WCl_6 протекает с участием карбеновых активных центров по механизму, близкому к механизму метатезиса (стадия координации мономера и декоординации кратной связи полимерной цепи опущены):



В настоящей работе при исследовании полимеризации ФА найдено отношение констант изотопного роста цепи $^{12}k/^{13}k$ 1,0022, что при учете нахождения 2 из 8 атомов ФА при реагирующей связи, дает значение КИЭ, равное 0,88%. Эта величина существенно ниже КИЭ полимеризации ЦП, что связано очевидно с различиями в геометрии переходных состояний рассматриваемых систем. Переходное состояние в случае ЦП представляет собой металлоциклобутановое производное, в котором атомы углерода реагирующей связи sp^3 -гибридизованы (ординарная связь), тогда

как в случае ФА оно имеет вид четырехчленного металлоцикла с двойной связью, соединяющей реагирующие атомы углерода.

Таким образом, характерной особенностью реакций радикальной и анионной полимеризации олефинов и метатезиса циклоолефинов является кинетический изотопный эффект ^{13}C , равный 2,0–2,4%. Этот эффект не зависит от природы активного центра полимеризации и связан исключительно с различиями в структуре исходного и переходного состояний, которые в процессе вхождения олефинов в полимерную цепь по различным механизмам определяются превращением реагирующей двойной связи в ординарную. Полимеризация соединения с тройной связью сопровождается меньшим значением КИЭ ^{13}C (< 1%), что может быть объяснено двоевязанностью реагирующей связи в переходном состоянии. Наблюдаемые различия в КИЭ полимеризации двоевязанных мономеров и фенилацетилена хорошо согласуются с изотопическими числами связей углерода, которые соответствуют численному инкременту в отношении статистических сумм изотопнозамещенных и незамещенных молекул (β -фактор) [9].

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР

Поступило
30 IV 1987

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Институт геологии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. Меландер Л., Сондерс У. Скорости реакций изотопных молекул. М.: Мир, 1983.
2. Берман Е. Л., Климов А. П., Сахаров А. М. и др. – ДАН, 1976, т. 231, № 6, с. 1388–1391.
3. Берман Е. Л., Сахаров А. М., Галимов Э. М. и др. – ДАН, 1977, т. 234, № 4, с. 850–954.
4. Берман Е. Л., Сахаров А. М., Галимов Э. М. и др. – ДАН, 1978, т. 239, № 5, с. 1117–1120.
5. Сахаров А. М., Берман Е. Л., Нысенко З. Н. и др. – ДАН, 1980, т. 250, № 1, с. 138–142.
6. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Наука, 1968.
7. Ivin K. J. In: Ring-opening polymerization. N.Y., 1984, vol. 1, p. 121–183.
8. Masuda T., Sasaki N., Higashimura T. – Macromolecules, 1975, vol. 8, № 6, p. 717.
9. Галимов Э. М. Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981, с. 70.