

УДК 541.64.543.422 : 547.538.141.546.814

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ α -МЕТИЛСТИРОЛА,
СТИРОЛА И ПОЛИСТИРОЛА С SnCl_4**

Т. Б. Богомолова, А. Р. Гантмажер, Е. Б. Людвиг

При рассмотрении результатов исследования кинетики катионной полимеризации стирола, α -метилстирола и других углеводородных мономеров с каталитическими системами на основе SnCl_4 , предполагают образование различного типа комплексов с участием катализатора и мономера [1—3]. Существенно было установить непосредственными физическими методами, существуют ли комплексы катализатор — мономер в таких системах.

Авторы работы [4] наблюдали в УФ-спектрах системы SnCl_4 — стирол — хлористый этилен полосу поглощения с максимумом 305 мк, которую они относили к π -комплексам катализатора с мономером. Однако рассматриваемая работа была проведена в условиях, не исключающих возможности попадания следов влаги в систему, поэтому было неясно, участвует ли вода в образовании комплексов.

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому исследованию влияния воды и природы растворителя на процесс комплексообразования SnCl_4 с мономерами — стиролом и α -метилстиролом и оценке состава и устойчивости образующихся комплексов.

Экспериментальная часть

Стирол и α -метилстирол после перегонки в вакууме над гидридом кальция обрабатывали $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ с последующей переконденсацией. Мономеры дозировали из стеклянных тонкостенных шариков или путем переконденсации в вакууме из ампул со стеклянными мембранными; катализатор вводили в тонкостенные стеклянные шариках; перед дозировкой перегнанный катализатор дополнительно высушивали над P_2O_5 .

Хлористый этил пропускали через концентрированный водный раствор хлористого кальция для очистки от следов спирта, затем высушивали пропусканием через серную кислоту и хранили над гидридом кальция в стеклянной ампуле с сильфоновым краном. Непосредственно перед дозировкой в реакционную ампулу хлористый этил подвергали дополнительной осушке пропусканием через колонку с натриевой проволокой. Циклогексан, предварительно высущенный гидридом кальция и натриевой проволокой, перегоняли и хранили в стеклянной ампуле с сильфоновым краном над $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$. Воду дозировали из стеклянных шариков; при концентрациях, меньших 10^{-3} моль/л, — в растворе бензола.

Заполнение ампул проводили на дозировочной установке после их предварительной тренировки в вакууме с периодическим прогревом в течение нескольких часов при остаточном давлении 10^{-3} — 10^{-4} мм. Спектры снимали при комнатной температуре на приборе СФ-4 в кварцевых кюветах, спаянных с ампулами. Заполнение кювет производили переливанием растворов из ампул в условиях вакуума.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены электронные спектры поглощения системы SnCl_4 — стирол — хлористый этил при постоянной концентрации мономера (0,05 моль/л) и переменной концентрации катализатора. Согласно полученным данным, в спектрах этой системы наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом 294—296 мк. Аналогичные данные полу-

чены для системы SnCl_4 — α -метилстирол — хлористый этил. При замене галоидалкильного растворителя — хлористого этила на углеводородный — циклогексан электронные спектры поглощения не менялись.

Для выяснения вопроса о влиянии воды на образующиеся комплексы был проведен ряд опытов, в которых в сухую неполимеризующуюся систему мономер — катализатор в разных растворителях вводили добавки воды. Вода, введенная в небольших количествах, способных вызвать полимеризацию [$(\text{H}_2\text{O}) \ll [\text{SnCl}_4]$], не приводила к изменению спектра в области

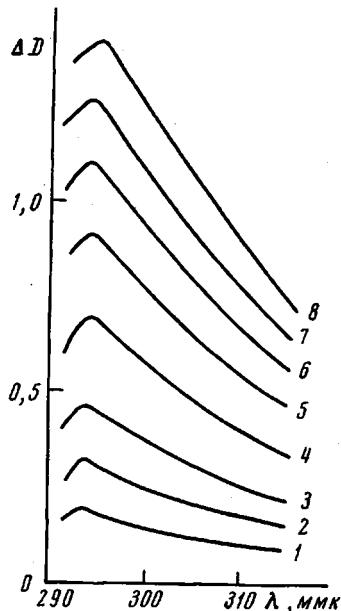


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения системы стирол — SnCl_4 — хлористый этил
 $[\text{SnCl}_4]$, моль/л: 1 — 0,118; 2 — 0,234; 3 — 0,354; 4 — 0,55; 5 — 0,76; 6 — 0,96; 7 — 1,14;
8 — 1,4

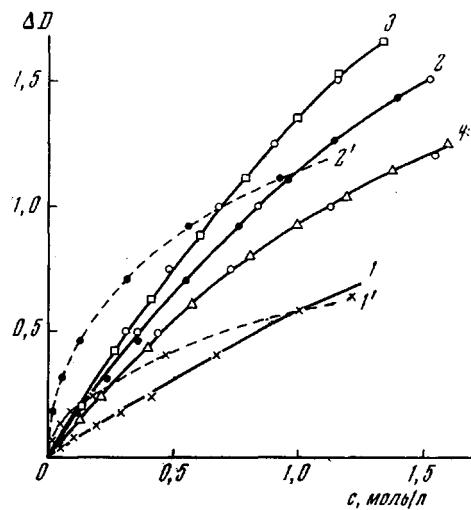


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость ΔD от концентрации мономеров и катализатора
Концентрация стирола 0,05 (2, 3), α -метилстирола 0,04 (4), SnCl_4 0,034 моль/л (1);
растворители: хлористый этил (1, 2) и циклогексан (3, 4). Светлые кружки — расчетные
точки, полученные по соответствующим средним значениям K и ϵ

290—320 мк. При концентрациях воды, сравнимых с концентрацией катализатора, интенсивность полосы поглощения с $\lambda = 295$ мк понижалась, что, по-видимому, обусловлено образованием комплексов вода — катализатор, не поглощающих в изучаемой области. Из приведенных данных следует, что молекулы воды или растворителя не входят в состав комплексов мономер — катализатор, преобладающих в выбранных условиях и определяющих характер УФ-спектров.

Количественный состав, устойчивость и коэффициенты экстинкции комплексов мономеров со SnCl_4 были определены из опытов, проведенных при переменной концентрации одного из компонентов и постоянной концентрации другого.

Зависимости оптической плотности поглощения комплекса ΔD от концентрации одного из компонентов приведены на рис. 2, где ΔD определялась вычитанием из суммарного поглощения поглощений отдельных компонентов. Из рассмотрения кривых рис. 2 видно, что образующиеся комплексы обладают малой прочностью.

Кривые 2—4 на рис. 2 характеризуют зависимость оптической плотности максимума полосы поглощения $\lambda = 295$ мк от концентрации катали-

затора при постоянной концентрации мономера. Кривая 1 на рис. 2 соответствует зависимости ΔD от концентрации мономера при постоянной концентрации катализатора для длины волны 300 мк, так как максимум полосы поглощения комплекса перекрывается очень сильным поглощением мономера при больших концентрациях последнего.

Для определения соотношения компонентов комплекса были дополнительно построены кривые 1' ($\Delta D = f([M]^2)$) и 2' ($\Delta D = f([SnCl_4]^2)$) на рис. 2. Из сравнения начальных участков кривых 1 и 1', 2 и 2' в условиях, когда концентрация комплексов мала, видно, что эти комплексы имеют состав 1 : 1.

Для определения констант равновесия и коэффициентов экстинкции более удобными оказались кривые насыщения, полученные для серии растворов с постоянной концентрацией мономера и различной концентрацией катализатора.

Константа нестойкости комплексов 1 : 1 выражается уравнением

$$K = \frac{[M - X][SnCl_4 - X]}{[X]}, \quad (1)$$

где $[M - X]$ и $[SnCl_4 - X]$ — равновесные концентрации мономера и катализатора в растворе; $[X]$ — равновесная концентрация образующихся комплексов.

Оптические плотности связаны с концентрацией комплекса следующим образом:

$$\Delta D = \varepsilon l[X], \quad (2)$$

где ε — коэффициент экстинкции, l — толщина кюветы в сантиметрах, ΔD — оптическая плотность поглощения комплекса при длине волны максимума полосы.

При образовании малопрочных комплексов и условии $[SnCl_4] \gg [M]$ уравнение (1) приобретает вид

$$K = \frac{[M - X][SnCl_4]}{[X]} \quad (3)$$

Из уравнения (2), (3) следует соотношение

$$\frac{[M]l}{\Delta D} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{K}{\varepsilon} \frac{1}{[SnCl_4]}, \quad (4)$$

которое является уравнением прямой.

Определение констант равновесия и коэффициентов экстинкции донорно-акцепторных комплексов состава 1 : 1, исходя из наклона прямых и отрезков, отсекаемых ими на оси ординат, было предложено Бенеши и Гильдебрандом. На рис. 3 даны прямые Бенеши — Гильдебранда, а в таблице приведены значения K и ε , определенные из этих зависимостей. Кроме того, величины K и ε были рассчитаны путем аналитического решения уравнения (3) (таблица). Расчетные точки хорошо ложатся на экспериментальные кривые.

При спектрофотометрическом изучении полимеризующейся системы стирол — $SnCl_4$ — H_2O было замечено, что поглощение, возникшее при добавлении катализатора к мономеру, не исчезает по мере исчерпывания мономера, а уменьшается и сдвигается в более коротковолновую область. Это могло быть связано с образованием комплексов $SnCl_4$ с полимерной цепью. В работе японских авторов [4] также указывалось, что полистирол образует π-комpleксы с $SnCl_4$, максимум поглощения которых приходится на 298 мк. Нами были сняты спектры растворов полистирола с добавками и без добавок $SnCl_4$, а также спектры модельных соединений — изопропилбензола и бензола со $SnCl_4$, которые приведены на рис. 4. При добавлении $SnCl_4$ к раствору дважды переосажденного полистирола возни-

кает пик поглощения с максимумом 276 мкм (кривая 1). Спектры модельных систем обнаруживают следующие максимумы полос поглощения: SnCl_4 — изопропилбензол — 274 мкм (кривая 2), SnCl_4 — бензол — 266 мкм (кривая 3). Следовательно, пик 276 мкм относится к π-комплексам SnCl_4 с полимерной цепью. В спектре поглощения раствора непереосажденного полистирола без добавок SnCl_4 наблюдаются также пики слабой интенсивности — 291,5 и 295 мкм.

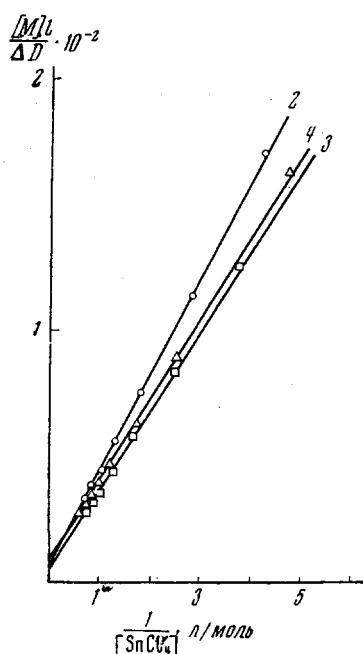


Рис. 3

Рис. 3. Прямые Бенеши — Гильдебранда для оценки K и ϵ ; номера прямых и обозначение точек соответствуют рис. 2

Рис. 4. Спектры поглощения комплексов SnCl_4 с полистиролом (1), изопропилбензилом (2) и бензолом (3)

Концентрация донора 1 моль/л, акцептора 0,03 моль/л (для полистирола — моль на литр заполимеризованного мономера), растворитель — хлористый этил

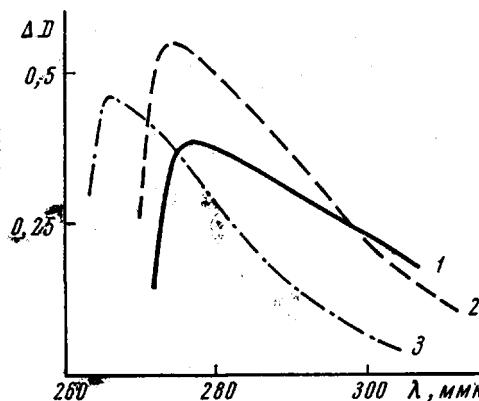


Рис. 4

Поскольку эти пики имеются только в спектре непереосажденного катионного полистирола и отсутствуют в спектрах полистиролов, полученных другим способом, например анионной полимеризацией, их присутствие может быть объяснено либо поглощением следами незаполимеризованшегося мономера, либо конечными двойными связями полимера, которые исчезают при его обработке. Возможно также, что они обусловлены наличием комплексов SnCl_4 с двойными связями этих молекул. Полученные данные свидетельствуют о том, что полосы поглощения с максимумом 291,5, 295 мкм так же, как и пик 298 мкм, наблюдавшийся в [4], не могут быть отнесены к комплексам SnCl_4 с полимерной цепью, как предполагалось в [4].

Значения констант нестойкости и коэффициентов экстинкции
для комплексов SnCl_4 — мономер в хлористом этиле
и циклогексане

Мономер	Растворитель	По кривым насыщения		По методу Бенеши — Гильдебранда	
		K	ϵ	K	ϵ
Стирол	Хлористый этил	3,5	1030	5,6	1430
»	Циклогексан	5,0	1660	6,6	2000
α -Метилстирол	»	2,9	1000	4,2	1250

Из приведенных данных следует, что комплексы SnCl_4 с мономерами отличаются от комплексов, образуемых полимером и низкомолекулярными модельными ароматическими соединениями (максимум полосы поглощения комплекса SnCl_4 — мономер сдвинут приблизительно на 20 мкм в длинноволновую область по сравнению с $\lambda_{\text{макс}}$ комплекса с полимером или модельными соединениями), что связано, очевидно, с участием двойных связей мономеров в донорно-акцепторном взаимодействии этих молекул.

Выводы

1. Определен состав комплексов SnCl_4 — стирол и SnCl_4 — α -метилстирол в области концентраций мономера, меньших 1 моль/л.
2. Определены константы нестабильности и коэффициенты экстинкции комплексов SnCl_4 — стирол и SnCl_4 — α -метилстирол в галоидалкильном и углеводородном растворителях.
3. Показано, что хлорное олово образует комплексы с полистиролом и низкомолекулярными ароматическими соединениями за счет π -электронов бензольного кольца.
4. Установлено различие в природе комплексов SnCl_4 с фенильными кольцами ароматических соединений и мономерами.

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

Поступила в редакцию
18 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН ССР, **156**, 1163, 1964.
2. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **1**, 1333, 1959.
3. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, изд-во «Мир», 1966.
4. T. Higashimura, N. Kanoh, S. Okamura, J. Macromol. Chem., **1**, 109, 1966.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE COMPLEXES FORMED DURING INTERACTION OF α -METHYLSTYRENE, STYRENE AND POLYSTYRENE WITH SnCl_4

T. B. Bogomolova, A. R. Gantmakher, E. B. Lyudvig

Summary

The complexing reaction during interaction of SnCl_4 with styrene and α -methylstyrene has been studied by UV-spectroscopy. It is shown that the complexes formed have 1 : 1 composition, the molecules of water or solvent not present in complexes prevailing under the chosen conditions. Upon passing from alkyl halide solvent to hydrocarbon one, the ratio of the components of the complex does not change. Estimation of the corresponding instability constants and extinction coefficients shows the complexes to be unstable. The investigation of the interaction of SnCl_4 with polystyrene and model compounds testifies to complexing with phenyl rings of aromatic compounds. The comparison of the electron absorption spectra shows that there is a difference in the nature of complexes formed by double bonds of monomers and by phenyl rings of aromatic compounds.