

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1974

УДК 541.64:543.422:546.86

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ГЕКСАХЛОРСУРЬЯНОЙ КИСЛОТЫ

*В. П. Волков, Э. Ф. Олейник, Ю. Н. Смирнов,
Б. А. Комаров, А. И. Ефремова, Б. А. Розенберг,
Н. С. Ениколопян*

При исследовании электронных спектров окисневых и карбониевых солей гексахлорсурьмяной кислоты установлено, что полоса поглощения $\lambda_{\text{макс}}=272 \text{ нм}$ обусловлена электронными переходами в свободном анионе SbCl_6^- и в ионной паре $\text{R}^+\text{SbCl}_6^-$ и не зависит от природы катиона. Природа катионной части соли сильно влияет на стабильность аниона SbCl_6^- .

Показано, что карбоксониевые соли, являющиеся активными центрами в реакциях полимеризации циклических ацеталей, либо образующиеся при инициировании полимеризации тетрагидрофурана тритилем гексахлорантимонатом, неустойчивы и обратимо распадаются на молекулярные формы.

Органические соли гексахлорсурьмяной кислоты нашли широкое применение в качестве катализаторов катионной полимеризации винильных мономеров [1–3] и гетероциклов [4–9]. Эти соли обладают характерным поглощением в УФ-области спектра, что и было использовано для изучения механизма реакций активных растущих центров с различными компонентами реакционной среды при полимеризации циклических простых эфиров и ацеталей. Наблюдаемые спектральные изменения были приписаны изменению природы растущих катионов [7].

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование электронных спектров поглощения ряда карбониевых, оксониевых и аммониевых солей гексахлорсурьмяной кислоты и дана интерпретация наблюдавшихся полос поглощения. С использованием сделанного отнесения полос проведено спектрофотометрическое исследование реакций указанных солей с линейными и циклическими эфирами и ацеталями, и на основе полученной информации сделаны некоторые выводы о механизме элементарных стадий при катионной полимеризации циклических эфиров и ацеталей под действием органических солей гексахлорсурьмяной кислоты.

Экспериментальная часть

Спектрофотометрические исследования проводили на дувлучевых спектрофотометрах типа СФД-2, а также типа «Хитачи» EPS-3 с использованием цилиндрических цельнопаянных кварцевых кювет с толщиной поглащающего слоя 0,1–1 см. Заполнение кювет проводили в вакууме ($<10^{-3} \text{ torr}$).

Электропроводность измеряли в специальных кварцевых кюветах ($l=1 \text{ см}$) с платиновыми электродами с использованием источника постоянного тока.

Тритиевые соли с анионами SbF_6^- , SbCl_6^- и BF_4^- получали по методикам, описанным в работах [9–11] соответственно.

Метоксиметилгексахлорантимонат (ММГХА) синтезировали по методике [12], диоксоленийгексахлорантимонат – по методике [5].

Триэтилоксонийгексахлорантимонат (ТОГХА) и тетрафторборат синтезировали по методу Меервейна [13]. Тетраэтиламмоний- и тетрабутиламмонийгексахлорантимонаты (ТБАГХА) получали по методике [14]. Тетрабутиламмонийгексафторантимонат приготавливали из тетрабутиламмонийфторида и гексафторсурьмяной кислоты в 40%-ной фтористоводородной кислоте, т. пл. 220–221°.

Пятихлористую сурьму (ПС) очищали фракционированием в вакууме над пятиокисью фосфора. Метокситетрахлорид сурьмы получали из ПС и диметилсульфита [15]. Диэтокситрихлорид сурьмы синтезировали из ПС и этилацетата [16]. Треххлористую сурьму (ТС) очищали трехкратной перекристаллизацией из сухого четыреххлористого углерода. Растворители, эфиры и ацетали очищали по методикам [17].

Результаты и их обсуждение

Исследование электронных спектров ряда гексахлорантимонатов с органическими катионами Ph_3C^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ показало, что все эти соли характеризуются наличием полосы с максимумом поглощения 272 нм (рис. 1, 2). Аналогичный результат для ТОГХА был получен также в работах [5, 7]. Кроме того, имеются данные об электронных спектрах по-

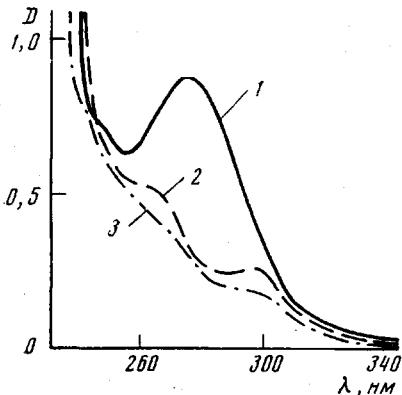


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения тритилиевых солей в CH_2Cl_2 при $[\text{Ph}_3\text{C}^+\text{A}^-] \approx 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, где $\text{A}^- = \text{SbCl}_6^-$ (1), SbF_6^- (2), BF_4^- (3)

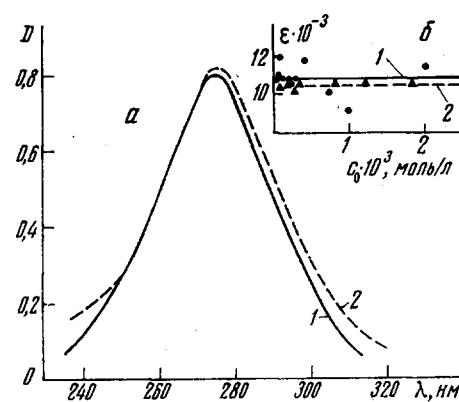


Рис. 2

Рис. 2. Спектры поглощения (а) и зависимость ε от концентрации соли c_0 (б) ТОГХА (1) и ТБАГХА (2) в CH_2Cl_2 при $[\text{TOGХA}] = 1,8 \cdot 10^{-4}$ и $[\text{TBAGХA}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л

глощения $\text{H}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ и ее неорганических солей [18–20], которые также поглощают при $\lambda_{\max} = 272$ нм. Эти данные дают основание считать, что положение полосы поглощения гексахлорантимонатов в области $\lambda_{\max} = 272$ нм не зависит от природы катиона. Обнаружено также, что поглощение оксониевых и аммониевых солей с анионами BF_4^- и SbF_6^- в УФ- и видимой областях спектра отсутствует.

Коэффициент экстинкции ТОГХА $\varepsilon = 10\ 800 \pm 800$ не зависит от концентрации соли в диапазоне $2 \cdot 10^{-5}$ – $2,24 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 2), что соответствует изменению степени диссоциации в интервале 0,29–0,93 ($K_d^{20} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Аналогичный результат получен и для ТБАГХА (рис. 2); $\varepsilon = 10\ 400 \pm 200$ при варьировании концентрации соли от $1,68 \cdot 10^{-5}$ до $2,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, что соответствует изменению степени диссоциации соли в интервале 0,18–0,8 ($K_d^{20} = 0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) *.

Эти результаты дают основание сделать вывод, что образование ионных пар или других ионных ассоциатов не изменяет ни интенсивности, ни тем более положения полосы $\lambda_{\max} = 272$ нм, т. е. электронные переходы,

* Константы диссоциации солей определены А. Т. Пономаренко.

обусловливающие эту полосу, не связаны с электростатическим взаимодействием между анионной и катионной компонентами солей в ионных парах.

Таким образом, полоса поглощения гексахлорантимонатов $\lambda_{\max}=272 \text{ нм}$ обусловлена электронными переходами в самом анионе SbCl_6^- (как в свободном ионе, так и в ионной паре).

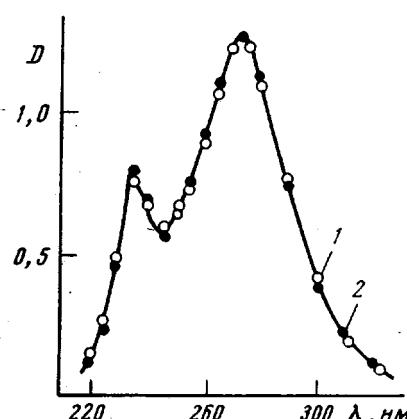


Рис. 3. Спектры поглощения ПС (1) и ММГХА (2) с концентрациями $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

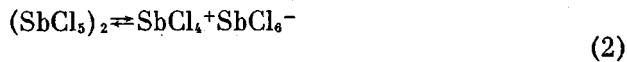
нных обстоятельства: ε_{272} значительно ниже, чем для оксониевых и аммониевых солей; спектр поглощения этой соли практически не отличается от спектра ПС той же концентрации (рис. 3). Очевидный вывод из этих наблюдений состоит в том, что в растворе хлористого метилена ММГХА распадается на молекулярные формы по реакции



причем равновесие практически нацело сдвинуто вправо. Этот вывод полностью согласуется с аналогичным заключением, сделанным на основании кинетических данных при полимеризации циклических ацеталей в присутствии катализаторов $\text{R}^+\text{SbCl}_6^-$ [24, 22].

Значительно менее определенной является интерпретация коротковолновой полосы поглощения ($\sim 235 \text{ нм}$), возникающей в спектрах гексахлорантимонатов, способных к диссоциации на молекулярные формы. С этой точки зрения особое значение приобретает исследование спектров поглощения ПС и продуктов ее химических превращений с различными кислородсодержащими соединениями.

Полосы поглощения в спектре ПС альтернативно могут быть объяснены либо поглощением молекулярных (SbCl_5 с $\lambda_{\max}=272 \text{ нм}$ и SbCl_4^+ с $\lambda_{\max}=235 \text{ нм}$), либо ионных форм продуктов самоионизации



(SbCl_6^- с $\lambda_{\max}=272 \text{ нм}$ и SbCl_4^+ с $\lambda_{\max}=235 \text{ нм}$)

Коэффициент экстинкции ПС ($\varepsilon_{272}=5700 \pm 600$) точно в два раза ниже коэффициента экстинкции иона SbCl_6^- , что согласуется с практически полной ионизацией ПС по уравнению (2). Кроме того, коэффициент экстинкции полосы $\lambda_{\max}=235 \text{ нм}$ в расчете на ПС $\varepsilon=2800 \pm 400$ также в два раза ниже, чем коэффициент экстинкции единственной полосы поглощения $\lambda_{\max}=238 \text{ нм}$ соли $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NSbCl}_4^-$ и $\varepsilon=5700 \pm 600$, обусловленной поглощением аниона SbCl_4^- . Следует отметить, что положение полос и интенсивность поглощения химически однотипных анионов и катионов, как правило, совпадают [23]. Поэтому этот факт также следует расценивать как-

Следует отметить, что спектральная картина исследованных солей довольно существенно зависит от природы катиона. Так, если спектры ТОГХА, $\text{R}-\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ и ТБАГХА характеризуются лишь одной симметричной полосой поглощения, контур которой хорошо описывается уравнением Гаусса [17], то спектры ТГХА $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3\text{SbCl}_6^-$ и ММГХА являются

весома сложными. Спектр ММГХА (рис. 3) имеет две четко выраженных полосы поглощения при 272 и 235 нм с $\varepsilon_{272}=5700 \pm 600$ и $\varepsilon_{235}=2800 \pm 400$. Следует отметить два важ-

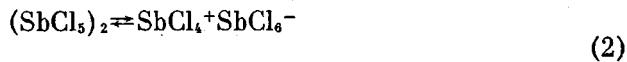
ных обстоятельства: ε_{272} значительно ниже, чем для оксониевых и аммониевых солей; спектр поглощения этой соли практически не отличается от спектра ПС той же концентрации (рис. 3). Очевидный вывод из этих наблюдений состоит в том, что в растворе хлористого метилена ММГХА распадается на молекулярные формы по реакции



причем равновесие практически нацело сдвинуто вправо. Этот вывод полностью согласуется с аналогичным заключением, сделанным на основании кинетических данных при полимеризации циклических ацеталей в присутствии катализаторов $\text{R}^+\text{SbCl}_6^-$ [24, 22].

Значительно менее определенной является интерпретация коротковолновой полосы поглощения ($\sim 235 \text{ нм}$), возникающей в спектрах гексахлорантимонатов, способных к диссоциации на молекулярные формы. С этой точки зрения особое значение приобретает исследование спектров поглощения ПС и продуктов ее химических превращений с различными кислородсодержащими соединениями.

Полосы поглощения в спектре ПС альтернативно могут быть объяснены либо поглощением молекулярных (SbCl_5 с $\lambda_{\max}=272 \text{ нм}$ и SbCl_4^+ с $\lambda_{\max}=235 \text{ нм}$), либо ионных форм продуктов самоионизации

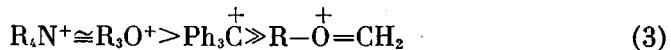


(SbCl_6^- с $\lambda_{\max}=272 \text{ нм}$ и SbCl_4^+ с $\lambda_{\max}=235 \text{ нм}$)

Коэффициент экстинкции ПС ($\varepsilon_{272}=5700 \pm 600$) точно в два раза ниже коэффициента экстинкции иона SbCl_6^- , что согласуется с практически полной ионизацией ПС по уравнению (2). Кроме того, коэффициент экстинкции полосы $\lambda_{\max}=235 \text{ нм}$ в расчете на ПС $\varepsilon=2800 \pm 400$ также в два раза ниже, чем коэффициент экстинкции единственной полосы поглощения $\lambda_{\max}=238 \text{ нм}$ соли $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NSbCl}_4^-$ и $\varepsilon=5700 \pm 600$, обусловленной поглощением аниона SbCl_4^- . Следует отметить, что положение полос и интенсивность поглощения химически однотипных анионов и катионов, как правило, совпадают [23]. Поэтому этот факт также следует расценивать как-

доказательство самоионизации ПС в растворе. Эта реакция становится особенно вероятной в присутствии кислородсодержащих соединений, стабилизирующих за счет сольватации малоустойчивый катион SbCl_4^+ .

На основании спектрофотометрического исследования органических солей гексахлорсурьмянной кислоты можно сделать выводы о сравнительной реакционной способности соответствующих катионов. Коэффициенты экстинкции исследованных солей падают в следующем ряду:



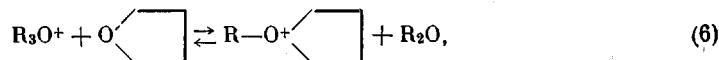
Очевидно, что этот ряд отражает состояние равновесия этих солей в растворе в реакции диссоциации их на молекулярные формы. Если первые две соли совершенно устойчивы в растворе, то карбоксониевая соль практически целиком диссоциирована на молекулярные формы; промежуточное положение занимает тритилиевая соль. Следует отметить, что в указанном ряду увеличивается способность акцептировать гидрид-ион в реакциях



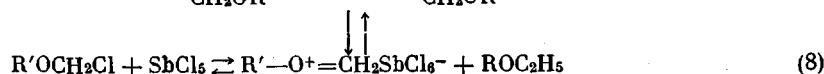
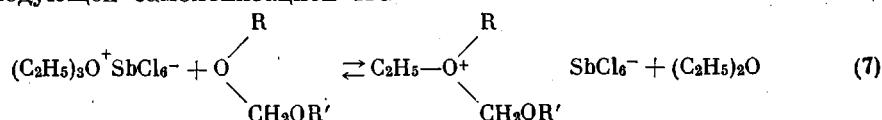
где R^+ — какой-либо катион, R_1 — донор гидрид-иона, причем первые два члена ряда вообще не способны вступать в эту реакцию. Учитывая также то обстоятельство, что катион R_4N^+ не способен алкилировать кислородсодержащие соединения, а для остальных членов ряда эта способность увеличивается слева направо, можно сделать вывод, что реакционная способность этого ряда солей, определяемая электрофильностью катиона, должна возрастать в следующем ряду:



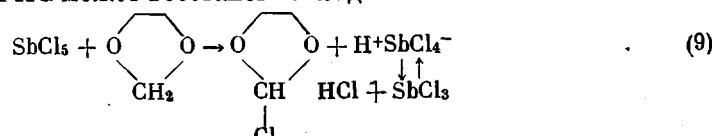
В полном согласии с данными по исследованию строения гексахлорантимонатов находятся результаты спектроскопического исследования взаимодействия этих солей с различными кислородсодержащими соединениями. При взаимодействии ТОГХА с ТГФ происходит реакция переналкирования



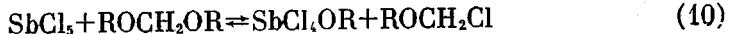
приводящая к образованию активного растущего центра, однако какие-либо спектроскопические изменения при этом отсутствуют. Аналогичный результат получен и при взаимодействии этой соли с ациклическими простыми эфирами (диэтиловый эфир). Иная картина наблюдается при взаимодействии ТОГХА с циклическими и линейными ацеталами (диоксолан, метилаль). При этом в спектре ТОГХА в присутствии ацеталей интенсивность полосы $\lambda_{\text{макс}}=272 \text{ нм}$ падает и появляется новая полоса $\lambda_{\text{макс}}=235 \text{ нм}$ (рис. 4). Наблюдаемые спектральные изменения связаны с диссоциацией образующегося из ацетала карбоксониевого иона на молекулярные формы с последующей самоионизацией ПС



Образовавшаяся ПС может восстановиться до ТС



Кроме того, в присутствии ацеталей возможны реакции замещения хлора типа [24]



Последняя реакция приводит к образованию соединений сурьмы, полосы поглощения которых смещаются по мере замещения атомов хлора на

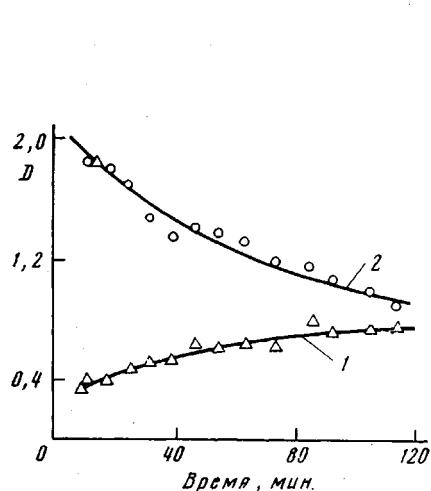


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика изменения спектра поглощения системы $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л ТОГХА – 5 моль/л 1,3-диоксолан в CH_2Cl_2 при 20° и $\lambda = 235$ (1) и 272 нм (2)

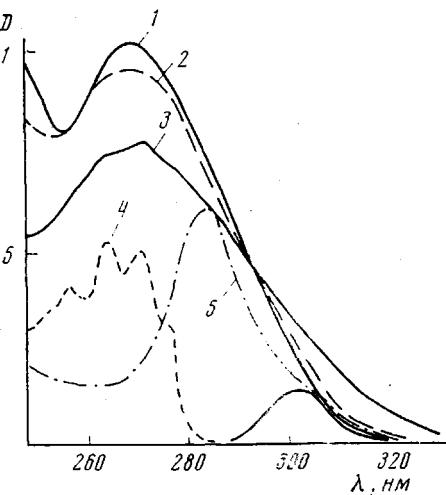


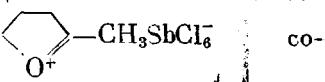
Рис. 5

Рис. 5. Спектры поглощения системы ТГХА – МТ в CH_2Cl_2 :
1 — [ТГХА] = $6,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 — ТГХА – МТ (0,1 моль/л); 3 — спектр системы после обесцвечивания; 4 — [ТФМ] = $6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 5 — разностный спектр, полученный при вычитании поглощения ТФМ из спектра 3

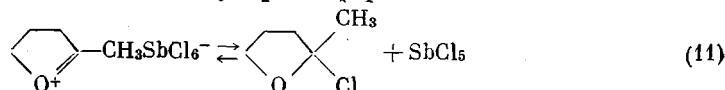
алкоксигруппы в коротковолновую область спектра [18, 20]. Аналогичные спектральные изменения наблюдаются при взаимодействии ТОГХА с винилбутиловым эфиром и ацетальдегидом. При этом, как и в случае с ацеталами, промежуточно образуются карбоксониевые соли, дальнейшие превращения которых аналогичны реакциям (8) – (10).

Следует отметить, что присутствие ацеталей совсем не влияет на контур полосы поглощения $R_sN^+SbCl_6^-$; это означает, что первичная реакция переалкилирования в этой системе отсутствует. Этот факт указывает также на ошибочность механизма превращения комплексного аниона, предложенного Симсом [25]. По нашему мнению, начальной стадией превращения комплексных анионов должна быть реакция распада ионной пары на молекулярные формы по уравнению (8).

Известно [6], что первичным актом инициирования полимеризации ТГФ под действием тритиевые соли является реакция гидридного переноса. Однако дальнейшие пути превращения карбоксониевой соли в активный центр полимеризации являются дискуссионными. При спектральном исследовании этой реакции для предотвращения полимеризации был использован неполимеризующийся гомолог ТГФ – 2-метилтетрагидрофuran (МТ). Как и следовало ожидать, при взаимодействии МТ с ТГХА образование нестабильной карбоксониевой соли

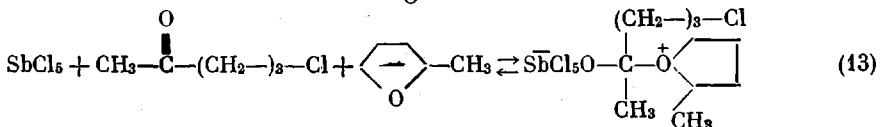
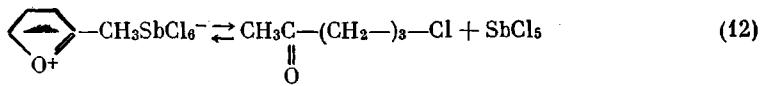


сопровождается ее распадом на молекулярные формы



Этот результат, в свою очередь, сопровождается падением интенсивности поглощения полосы $\lambda_{\text{макс}}=272 \text{ нм}$ (рис. 5). Следует отметить, что при этом, кроме увеличения интенсивности поглощения в коротковолновой области, происходит также увеличение интенсивности поглощения, в области 300–320 нм в спектре отчетливо наблюдается точка инверсии, что свидетельствует об обратном характере последнего процесса. Укажем, что он не связан с поглощением трифенилметана (ТФМ), так как он продолжается и после полного обесцвечивания раствора, когда весь Ph_3C^+ полностью переходит в ТФМ.

Примечательно, что этот процесс сопровождается резким уменьшением электропроводности системы. Одним из возможных путей превращений, объясняющих все эти факты, может служить последовательность реакций



Диссоциация образующегося при этом цвиттер-иона практически отсутствует из-за сильного электростатического взаимодействия зарядов [26].

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ledwith, J. Amer. Chem. Soc., 91, 317, 1969.
2. C. Bawn, C. Fitzsimmons, A. Ledwith, Polymer, 12, 119, 1971.
3. M. Sambhi, Macromolecules, 3, 351, 1970.
4. S. Slomkowsky, S. Penczek, Chem. Commun., 1970, № 20, 1347.
5. P. Kubisa, S. Penczek, Makromolek. Chem., 144, 169, 1971.
6. M. Dreyfuss, L. Westjahl, P. Dreyfuss, Macromolecules, 1, 437, 1968.
7. Е. Б. Людвиг, Е. Л. Берман, З. Н. Нысенко, В. А. Пономаренко, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., A13, 1375, 1971.
8. Э. Ф. Олейник, О. А. Плечова, В. М. Новогорцев, Л. В. Компанеец, В. П. Волков, Е. Ф. Разводовский, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 199, 388, 1971.
9. Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, Э. Ф. Олейник, Б. А. Комаров, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A16, 735, 1973.
10. R. Bowyer, A. Ledwith, D. Sherington, J. Chem. Soc., B, 1971, 1511.
11. H. Dauben, L. Honnen, K. Harmon, J. Organ. Chem., 25, 1442, 1960.
12. Б. А. Комаров, Диссертация, 1973.
13. H. Meerwein, J. prakt. Chem., 147, 257, 1937.
14. G. Cowell, A. Ledwith, J. Chem. Soc., B, 1970, 227.
15. A. Meuwissen, H. Mögling, Z. anorgan. und allgem. Chem., 285, 262, 1956.
16. R. Paul, K. Mulhotra, Z. anorgan. und allgem. Chem., 325, 302, 1963.
17. Б. А. Розенберг, Диссертация, 1971.
18. Г. М. Докар, Б. З. Иофа, Радиохимия, 7, 25, 1965.
19. R. Walton, R. Matthews, C. Jorgensen, Inorg. chim. Acta, 1, 355, 1967.
20. H. Neumann, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2611, 1954.
21. Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A16, 283, 1974.
22. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, О. А. Плечова, Г. М. Тарасова, И. С. Морозова, В. П. Волков, Ю. Н. Смирнов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., B14, 743, 1972.
23. Э. Стрейтвайзер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, «Мир», 1965, стр. 213.
24. Н. И. Васильев, В. И. Иржак, В. И. Карцовник, Н. С. Ениколопян, Тезисы III конференции по вопросам химии и физико-химии природных поликарбонатов, Фрунзе, 1971, стр. 32.
25. D. Sims, Makromolek. Chem., 98, 235, 245, 1966.
26. Е. В. Кочетов, А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 1022, 1966.