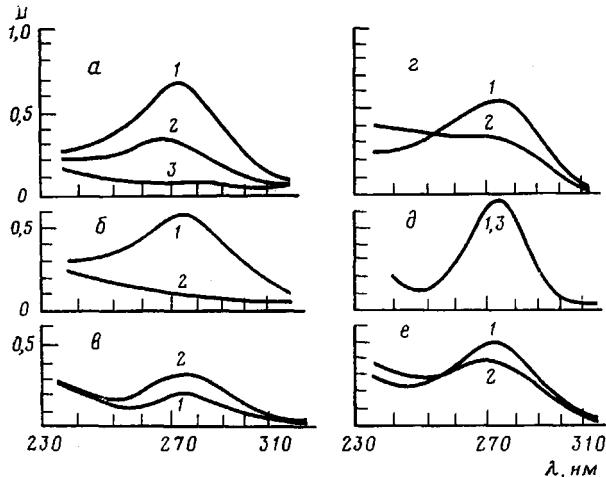


**О СТАБИЛЬНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ С АНИОНОМ  $\bar{\text{SbCl}}_6^-$   
ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОСТЫХ  
ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ**

**Берман Е. Л., Нысенко З. Н., Людвиг Е. Л.,  
Пономаренко В. А.**

Ранее на основании исследований Меервейна [1] оксониевые соли с анионом  $\bar{\text{SbCl}}_6^-$  относили к ряду достаточно стабильных соединений. Совокупность кинетических [2, 3] и спектральных [4] данных, полученных в последнее время при исследовании полимеризации 1,3-диоксолана, показала, однако, что устойчивость оксониевых солей с этим анионом в значительной степени определяется природой катиона. Так, например, оксоние-

вые соли типа  $\sim \text{R}-\overset{+}{\text{O}}-\text{O}^-\bar{\text{SbCl}}_6$  (активные центры при полимеризации 1,3-диоксолана [5]) оказались крайне нестабильны в средах сравнительно низкой полярности даже при температурах, не превышающих  $20^\circ$ .



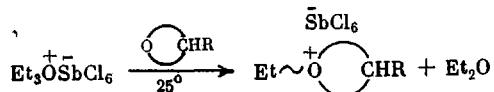
УФ-спектры продуктов взаимодействия  $\text{Et}_3\overset{+}{\text{O}}\bar{\text{SbCl}}_6$  с *a* — эпихлоргидрином (ЭХГ), *б* — окисью этилена (ОЭ), *в* — окисью пропилена (ОП), *г* — 3,3-бис-(хлорметил)оксациклогексаном (БХМО), *д* — ТГФ, *е* — 1,4-диоксаном (ДОК)

$[\text{Et}_3\overset{+}{\text{O}}\bar{\text{SbCl}}_6]=5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{ЭХГ}]=5,1$  моль/л; концентрации циклических эфиров, моль/л:  $[\text{ОЭ}]=6,8$ ,  $[\text{ОП}]=5,1$ ,  $[\text{БХМО}]=4,5$ ,  $[\text{ТГФ}]=5,0$ ,  $[\text{ДОК}]=5,6$ ; 1 — в начале опыта, 2 — через 2 часа, 3 — через 5 час. после начала опыта

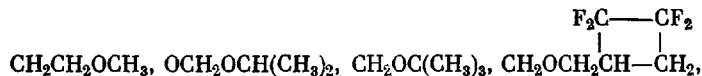
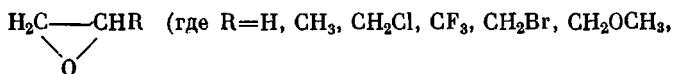
Распад этих центров вызван взаимодействием компонентов ионной пары, сопровождающимся рядом сложных превращений аниона, которые приводят к изменению спектральных характеристик системы [4]. Отличительной особенностью таких систем является резкое уменьшение максимума поглощения при  $272$  нм, характерного для аниона  $\bar{\text{SbCl}}_6^-$ . Поскольку на примере устойчивых оксониевых солей было показано, что положение этого максимума и соответствующие коэффициенты экстинкции мало зависят от природы катиона [6, 7], можно рассматривать УФ-спектроскопию как удобный метод контроля устойчивости оксониевых солей с анионом  $\bar{\text{SbCl}}_6^-$ .

Нами было проведено спектральное исследование стабильности ряда оксониевых ионов с противоионом  $\bar{\text{SbCl}}_6^-$ , образующихся при взаимодействии

вии циклических эфиров с  $\text{Et}_3\overset{+}{\text{O}}\bar{\text{SbCl}}_6$



В качестве объектов исследования были взяты



а также оксациклогубтан, 2-метилоксациклогубтан, 3,3-бис-(хлорметил)оксациклогубтан, тетрагидрофуран, 2-метилтетрагидрофуран, 1,4-диоксан. Большая часть исследуемых ионов является активными центрами при полимеризации соответствующих гетероциклов.

На рисунке представлены УФ-спектры некоторых из указанных систем, снятых через определенные промежутки времени после смешения компонентов. Как в представленных на рисунке, так и во всех иных случаях, за исключением тетрагидрофурана и 2-метилтетрагидрофурана, наблюдается уменьшение максимума поглощения при 272 нм во времени (в течение 3–5 час.). По аналогии с тем, что имело место в случае 1,3-диоксолана [4], можно полагать, что это явление связано со взаимодействием компонентов ионной пары, приводящим к распаду аниона. Обнаруженный факт нестабильности аниона  $\bar{\text{SbCl}}_6$  в присутствии ряда катионов, несомненно, следует учитывать при исследовании полимеризации кислородсодержащих гетероциклов, поскольку, как и в случае 1,3-диоксолана, распад оксониевой соли связан с уменьшением концентрации активных центров в системе.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР  
Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
16 I 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willtang, J. Prakt. Chem., 154, 123, 1939.
2. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Г. М. Тарасова, И. С. Морозова, О. А. Плечова, В. А. Волков, Ю. Н. Смирнов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б14, 743, 1972.
3. A. Stolarczyk, S. Slomkowski, P. Kubisa, S. Penczek, IUPAC 23rd Congress, Boston, 1971, Symposium M3, Macromolecular Preprint, v. 1, p. 180.
4. З. Н. Нысенко, Е. Л. Берман, Е. Б. Людвиг, В. А. Пономаренко, J. Macromolec. Sci., A10, 1093, 1976.
5. Е. Л. Берман, А. П. Климов, А. М. Сахаров, З. Н. Нысенко, Е. Б. Людвиг, Г. В. Иса-гулянц, В. А. Пономаренко, Докл. АН СССР, 231, 1388, 1976.
6. S. Penczek, P. Kubisa, Makromolek. Chem., 165, 121, 1973.
7. A. Ledwith, Advances Chem., 91, 317, 1969.