

УДК 542.952/954+547.71.323

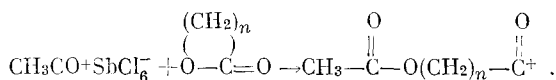
ХИМИЯ

Б. Г. БЕЛЕНЬКАЯ, Е. Б. ЛЮДВИГ, А. Т. ГОРЕЛИКОВ,
Н. Н. ШАПЕТЬКО

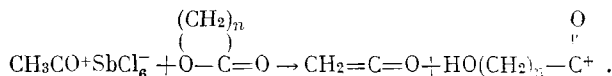
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦИЛИЕВЫХ СОЛЕЙ С ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ИНИЦИИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТОНОВ

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 16 V 1975)

Ацилиевые соли, например $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbCl}_6^-$, в свете представлений о механизме катионной полимеризации лактонов (¹, ²) могли рассматриваться как модели лактоновых активных центров, а процесс инициирования полимеризации — как следующая реакция:



Однако при исследовании этого процесса были получены данные, заставившие предположить, что акт инициирования сопровождается разложением ацилиевой соли с выделением кетена по реакции:



В настоящей работе это взаимодействие рассмотрено на модельных реакциях $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbCl}_6^-$ и $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ с диэтиловым эфиром.

Реакции проводились следующим образом:

1. Твердый $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbCl}_6^-$, полученный предварительно из компонентов (CH_3COCl и SbCl_5) при -78° , промытый хлористым метиленом и высушенный в вакууме при 20° , смешивался с тщательно осушенным диэтиловым эфиром в атмосфере сухого аргона, при этом наблюдалось бурное выделение газа. Образующийся красно-коричневый твердый продукт промывали диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Продукт хорошо растворим в хлористом метиле, нитробензоле, нитрометане, SO_2 , не растворим в малополярных или неполярных средах.

2. Твердый $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$, полученный из компонентов (CH_3COF и SbF_5 во фреоне 113) при -78° , промытый хлористым метиленом и высушенный в вакууме, обрабатывался диэтиловым эфиром при этом как и в (1) наблюдалось бурное выделение газа и образование вязкой маслянистой жидкости красно-коричневого цвета, которая не смешивалась с эфиром. Продукт промывался неоднократно эфиром и высушивался в вакууме. По растворимости продукт аналогичен продукту (1).

Следует отметить, что рассматриваемая реакция не протекает в тех случаях, когда $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbX}_6^-$ находится в растворе (растворитель CH_2Cl_2 , CH_2NO_2 , CCl_4).

Для освобождения от окрашенных примесей продукты реакции растворялись в CH_2Cl_2 и окрашенные примеси осаждались последовательным добавлением гептана. Продукты реакции анализировались методами ¹H-я.м.р. на приборе «JEOL», «JNM-PS-100» и газожидкостной хроматографии.

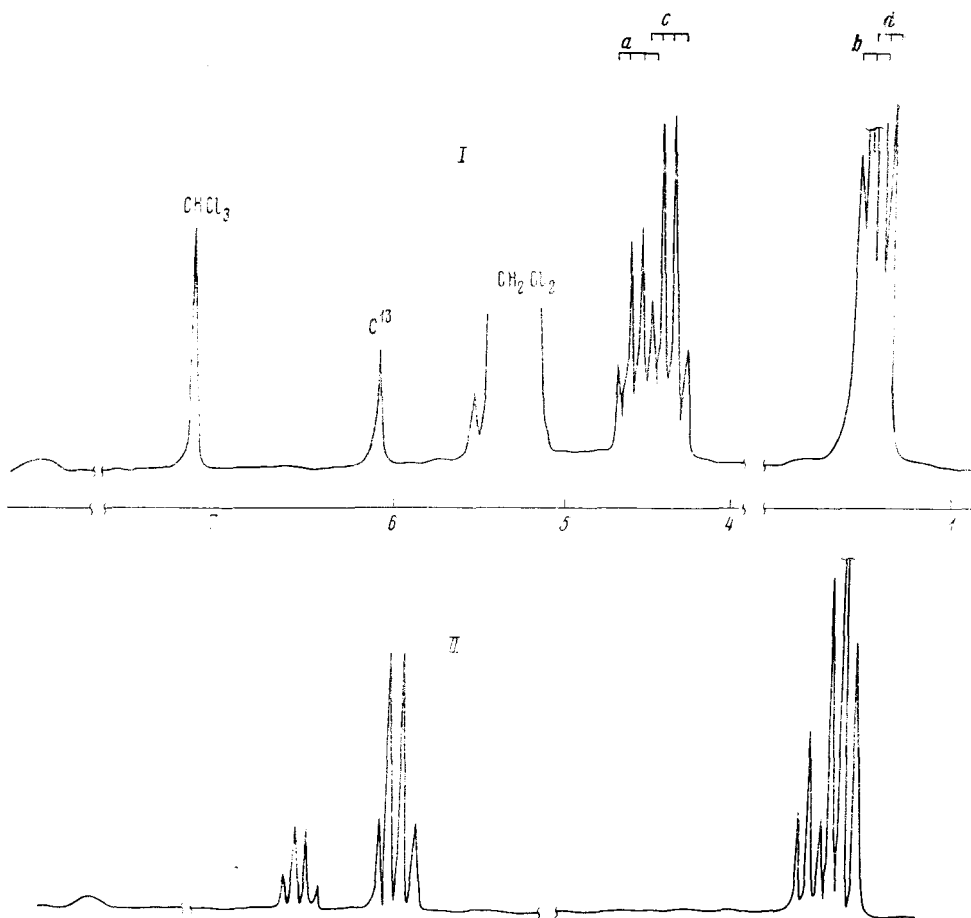


Рис. 1. Я.м.р. спектр летучих продуктов реакции: $\text{CH}_3\text{CO}+\text{SbF}_6^-+\text{эфир}$: I — в CH_2Cl_2 ; II — в SO_2

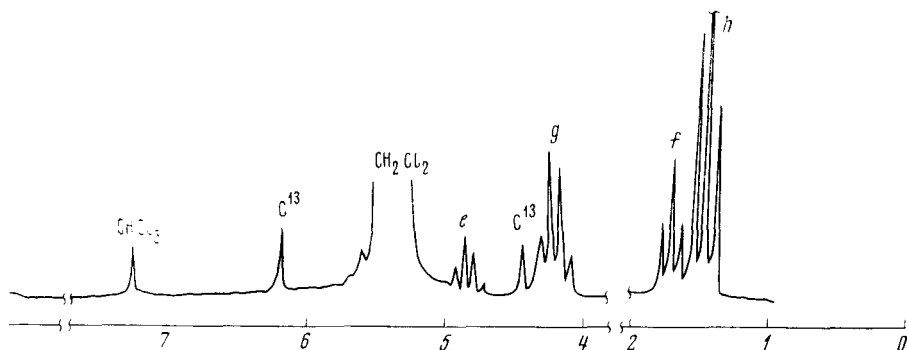


Рис. 2. Я.м.р. спектр летучих продуктов реакции: $\text{CH}_3\text{CO}+\text{SbCl}_6^-+\text{эфир}$

Как видно из рис. 1 и 2, летучие продукты обеих реакций имеют сходные спектры (два квартета и два триплета), свидетельствующие о наличии двух типов этильных групп, причем соотношение между ними изменяется от $\sim 1:4$ для SbCl_6^- до $\sim 1:2$ SbF_6^- . Эти результаты заставили предположить, что летучими продуктами реакции являются два различных соединения, причем пропорции, в которых они образуются, зависят от природы исходных соединений.

Таблица 1

Химические сдвиги протонов в CH_2Cl_2 , м.д. *

Соединение	$-\delta, \text{O}-$	δ, CH_3-	Лит. источник
A **	4,74		
B **	4,54	1,61	
C ***	4,84	1,53	
D ***	4,24	1,69	
		1,45	
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$	4,88	1,75	(3)
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$	4,74	1,62	(3), постоянная работа
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{HO}^+\text{SbCl}_6^-$	4,25	1,45	Настоящая работа
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	4,69	1,45	Настоящая работа

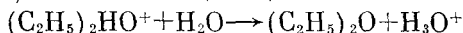
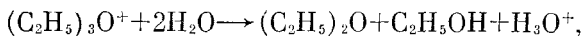
* Химические сдвиги даны относительно ТМС (измерения химических сдвигов проводились относительно растворителя CH_2Cl_2 — 5,33 м.д.).

** А и В — продукты реакции $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ + эфир.

*** С и D — продукты реакции $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbCl}_6^-$ + эфир.

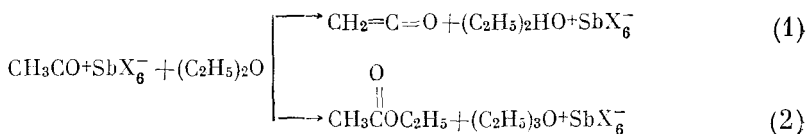
В табл. 1 сопоставлены химические сдвиги протонов, соответствующие нелетучим продуктам реакции, триалкилоксониевым, диалкилоксониевым солям, а также эфиру пятихлористой сурьмы. На основании данных табл. 1 можно заключить, что продуктами реакции в обоих случаях является смесь ди- и триалкилоксониевых солей *.

В соответствии с ожидаемым при гидролизе указанных продуктов методами газожидкостной хроматографии и ^1H -я.м.р. были обнаружены только диэтиловый эфир и этиловый спирт, образующиеся согласно реакциям



Как отмечалось выше, при взаимодействии ацилиевых солей с эфиром наблюдается выделение летучих продуктов. Эти продукты были отконденсированы в условиях вакуума и обработаны водой, подкисленной H_2SO_4 (рН 2,5). Полученный раствор анализировался методом ^1H -я. м. р. и газожидкостной хроматографии. В обоих случаях кроме эфира были обнаружены два соединения — уксусная кислота и этилацетат. Факт обнаружения уксусной кислоты при взаимодействии летучих продуктов реакции с подкисленной водой свидетельствует о присутствии в них кетена (5).

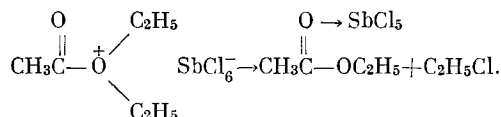
Таким образом, полученные данные свидетельствуют о следующих двух параллельных реакциях взаимодействия ацилиевых солей с диэтиловым эфиром:



Ранее в работе Клагеса и сотр. (6) отмечалось частичное разложение полученной при низких температурах неустойчивой соли $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SbCl}_6^-$ по направлению реакции (1). Основная реакция разложения при этом

* Ранее нелетучему продукту взаимодействия $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbCl}_6^-$ с диэтиловым эфиром приписывалась структура цвиттерионной оксониевой соли (4).

протекала по схеме:



Отличие полученных в настоящей работе результатов от результатов работы (6) связано, по-видимому, с различием в условиях проведения реакции. Очевидно, что направление реакции (1) не может реализоваться в случае ацилиевых солей, в которых отсутствует подвижный водород в α -положении.

Авторы выражают благодарность С. Л. Мунду за помощь в хроматографическом определении продуктов реакции.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
7 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. К. Хомяков, Е. Б. Людви́г, ДАН, т. 201, № 4, 877 (1971); E. B. Ludwig, A. K. Khomyakov, Intern. Symp. on Makromol, Helsinki, July 2-7, Prepr. 1-95, 1972.
- ² E. B. Ludwig, B. G. Betnkaya, J. Macromol. Sci.-Chem., v. A8 (4), 819 (1974).
- ³ P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, Addition and Condensation Polymerization Processes, 1969, p. 335. * А. К. Хомяков, Е. Б. Людви́г, ДАН, т. 244, № 1, 126 (1973).
- ⁵ Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, т. 2, М., «Мир», 1970, стр. 127.
- ⁶ F. Klages, E. Mühbauer, G. Lukasczyk, Ber., B. 94, 1464 (1961).