

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КАРБАНИОНОВ  
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ  
[МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ]**

**Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантахер, С. С. Медведев**

При исследовании полимеризации и сополимеризации в присутствии органических соединений щелочных металлов было показано, что состав сополимеров и строение полимерной цепи зависят от природы щелочного металла и среды [1—4]. Так, например, состав ряда сополимеров резко меняется при переходе от натрий- к литийорганическим соединениям, а также при замене аминных или эфирных сред углеводородными растворителями.

Полученные результаты объясняли возрастанием полярности связи при переходе от  $\text{LiR}$  к  $\text{NaR}$ . Особенности полимеризации в присутствии литийорганических соединений в углеводородных средах рассмотрены как результат того, что вследствие относительно малой полярности связи  $\text{LiR}$  в актах роста цепи, наряду с карбанионной компонентной, значительную роль играет также литиевая компонента катализатора. Особенно резко этот эффект наблюдается для мономерных пар, в которых одним из компонентов является соединение с двумя сопряженными двойными связями, из которых одна преимущественно взаимодействует с литиевой, а вторая с карбанионной компонентой катализатора. В условиях типичной анионной полимеризации (например, в присутствии  $\text{NaR}$  в эфире) реакция роста цепи определяется только взаимодействием мономера с карбанионом и, соответственно, реакционная способность мономера определяется только его электроноакцепторными свойствами.

При исследовании кинетики полимеризации стирола в присутствии литийорганических соединений было показано, что скорость полимеризации резко возрастает при замене углеводородных растворителей амином, эфиром, тетрагидрофураном, а также при переходе от  $\text{LiR}$  к  $\text{NaR}$  [1, 4, 5]. Даже в полярных средах скорость полимеризации стирола в присутствии  $\text{NaR}$  была значительно выше, чем при полимеризации в присутствии  $\text{LiR}$ . Отсюда следует, что строение карбанионной компоненты катализатора (распределение электронного облака, величина избыточного заряда) не только в углеводородных, но и в полярных растворителях для  $\text{LiR}$  и  $\text{NaR}$  различно. Представлялось интересным проверить это заключение о различном строении карбанионной компоненты катализатора в различных условиях не только кинетическими, но и другими методами.

Как известно, превращение соединений жирноароматического ряда в соответствующие карбанионы бензильного типа приводит к сдвигу полосы поглощения в длинноволновую область спектра и к появлению цветности. В связи с этим нами было проведено исследование электронных спектров поглощения карбанионов, образованных путем полимеризации стирола в присутствии литийорганических соединений и натрия при комнатной температуре в различных средах. При полимеризации стирола в этих условиях образуются так называемые «живущие» полимеры с окрашенным карбанионом бензильного типа на конце полимерной цепи.

Измерение оптической плотности  $D$  растворов проводили в кварцевой кювете (слой поглощения 2 мм) на спектрофотометре СФ-4, аналогично методике, описанной в работе Астафьева [6]. Заполнение кюветы исследуемым раствором проводили в условиях, исключающих попадание влаги и кислорода. Очистка исходных веществ описана в предыдущей работе [4]. При исследовании спектра карбанионов в среде тетрагидрофурана, вследствие взаимодействия этого растворителя с литийалкилами, тетрагидрофуран вводили в систему после проведения полимеризации.

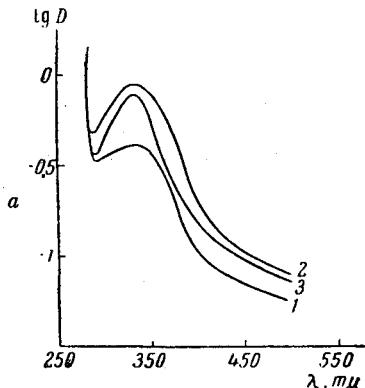


Рис. 1

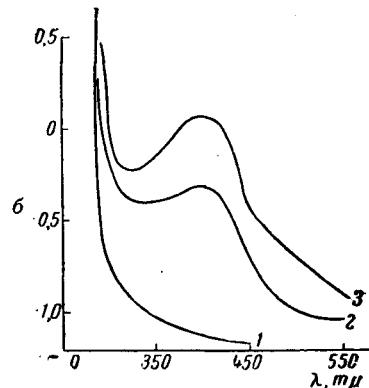


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость оптической плотности от  $\lambda$ :

*a* — для литийполистирола в разных средах: 1 — толуол; 2 — 70% толуола, 30% триэтиламина, 3 — 80% толуола, 20% тетрагидрофурана  
*b* — для растворителя (1) и натрийполистирола в разных средах: 1 — 70% толуола, 30% триэтиламина; 2 — толуол; 3 — 70% толуола, 30% триэтиламина

стирола. Вследствие прозрачности растворителя в исследуемой области (рис. 1, б, кривая 1) оптическую плотность раствора определяли по отношению к оптической плотности воздуха при концентрации карбанионов ниже  $10^{-8}$  моль/л. Для каждого раствора определяли зависимость  $\lg D$  от длины волны  $\lambda$ , что позволяло оценить  $\lambda_{\max}$  — область максимального поглощения для данной системы. Полученные данные приведены на рис. 1, а и б и в следующей таблице.

#### Зависимость $\lambda_{\max}$ для карбанионов полистирола от природы щелочного металла и среды

| Катион                       | Среда                                | $\lambda_{\max}$ , мк |
|------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| —                            | Толуол (70%) + триэтиламин (30%)     | —                     |
| Li <sup>+</sup>              | Толуол                               | 330                   |
| Li <sup>+</sup>              | Толуол (70%) + триэтиламин (30%)     | 330                   |
| Li <sup>+</sup>              | Толуол (80%) + тетрагидрофуран (20%) | 330                   |
| Na <sup>+</sup> <sup>1</sup> | Толуол                               | 395                   |
| Na <sup>+</sup> <sup>1</sup> | Толуол (70%) + триэтиламин (30%)     | 395                   |

<sup>1</sup> В этих системах растворы карбанионов исследовали в условиях, исключающих присутствие металлического натрия.

Как видно из приведенных данных, переход от соединений LiR к NaR (где R — карбанион полистирола) вызывает сдвиг в электронных спектрах поглощения в сторону длинных волн. Область максимального поглощения для NaR близка к области поглощения свободного карбаниона бензила (см. расчетные литературные данные, приведенные в обзоре [6]). Изменение среды (переход от углеводородных растворителей к амину и тетра-

гидрофурану) не влияет на положение полосы поглощения электронных спектров изученных систем, но вызывает повышение интенсивности поглощения в этой области.

Как указывалось, переход жироароматических соединений в карбанионы бензильного типа вызывает сдвиг максимума поглощения в электронных спектрах в сторону длинных волн. В соответствии с этим можно думать, что увеличение карбанионного характера компоненты  $R$  в соединении  $\text{MeR}$ , обусловленное заменой лития на натрий в соответствующих органических соединениях или изменение среды путем введения электронно-донорных веществ, также может приводить к сдвигу  $\lambda_{\text{макс}}$  в сторону длинных волн. Как следует из полученных данных, при переходе от литий- к натрийорганическим соединениям действительно наблюдается сдвиг области максимального поглощения в сторону длинных волн. Однако введение добавок амина или тетрагидрофурана не влияет на положение максимума поглощения в электронных спектрах этих систем.

Для дальнейшего выяснения особенностей строения карбанионов полистирола в зависимости от условий в дальнейшем будет проведено исследование этих соединений методом инфракрасной спектроскопии и другими физическими методами.

### Выводы

- При переходе от литий- к натрийорганическим соединениям при полимеризации стирола область максимального поглощения в электронных спектрах сдвигается в сторону длинных волн. Наблюдаемое смещение находится в соответствии с предположением о возрастании карбанионного характера компоненты  $R$  в соединении  $\text{MeR}$  при замене лития на натрий в соответствующих органических соединениях.

- Изменение природы растворителя не влияет на положение максимума поглощения в электронных спектрах, а лишь меняет интенсивность поглощения.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
4 XII 1959

### ЛИТЕРАТУРА

- А. А. Коротков, Симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1957.
- Н. Morita, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5853, 1957.
- A. V. Tobolsky, D. Kelly, O. O'Driscoll, C. E. Rogers, J. Polymer Sci., 28, 425, 1958.
- Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1259, 1959.
- D. J. Kelly, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1957, 1959.
- И. В. Астафьев, Кандидатская диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1959.

### ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF CARBANIONS IN THE POLYMERIZATION OF STYRENE WITH ORGANOMETAL COMPOUNDS

*Yu. L. Spirin, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev*

#### Summary

In connection with the observed correlation between the structure of the polymer chain and the nature of the alkaline metal catalyst and the medium a study has been made of the electronic absorption spectra of polystyrene carbanions containing various cationic components.

It has been shown that the transition from organolithium to sodium compounds causes a shift in the absorption maximum in the direction of longer wavelengths. The nature of the solvent does not affect the position of the maximum but affects the intensity of absorption in that region.