

ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛАРОМАТИЧЕСКИХ ИНИЦИАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

A. A. Арест-Якубович, A. P. Гантмахер, C. С. Медведев

В последнее время появился ряд работ по исследованию полимеризации в присутствии инициаторов типа натрийнафталина; на таких системах был получен ряд интересных результатов [1—4]. Катализическая система образуется в результате перехода электрона от атома щелочного металла к молекуле ароматического соединения, обладающего достаточным средством к электрону [5]:



Такая реакция легко протекает в присутствии растворителей электронодонорного типа, т. е. растворителей, молекулы которых содержат гетероатомы, обладающие неподеленной электронной парой. Таким образом, обычно применяемый раствор инициатора содержит сольватированные катионы металла и ароматические отрицательные ион-радикалы. Согласно принятой схеме [3, 6], полимеризация инициируется путем перехода избыточного электрона с ароматического ион-радикала на молекулу мономера с образованием нового ион-радикала. В обычных системах на достаточно ранней стадии радикальные концы ион-радикалов рекомбинируют, и образующиеся дианионы растут до исчерпания мономера:



При этом в отсутствие обрывающих цепь примесей образуются «живущие» полимеры, сохраняющие свою активность в течение неопределенного долгого времени. Если равновесие (2) полностью сдвинуто вправо и отсутствуют реакции передачи цепи, то образуются практически монодисперсные полимеры, степень полимеризации которых легко можно контролировать при помощи простого соотношения $P_n = 2 \cdot M/K$ (P_n — степень полимеризации, M и K — число молей заполимеризованного мономера и инициатора соответственно [4, 6, 7]).

Процесс полимеризации в присутствии описанных систем протекает обычно с очень высокой скоростью. Это в значительной степени обусловлено присутствием сильно сольватирующих растворителей [обычно применяются тетрагидрофуран (ТГФ) или диметоксиэтан (ДМЭ)], ускоряющее действие которых на процессы анионной полимеризации было показано во многих работах [8, 9]. Высокие скорости крайне затрудняют проведение кинетических измерений; имеются лишь две кинетические работы: по полимеризации α -метилстирола в ТГФ при низких температурах [10] и по полимеризации стирола в диоксане [11], обладающем меньшей сольватирующей способностью, чем ТГФ.

В работах по исследованию взаимодействия между щелочными металлами и ароматическими соединениями [5, 12—14] основное внимание было обращено на изучение свойств образующихся продуктов, а не на общие

характеристики реакции. Отмечается, что сдвигу равновесия (1) вправо благоприятствуют увеличение числа бензольных ядер в ароматическом углеводороде [12] и присутствие электронодонорных растворителей, сольватирующих образующие ионы [3, 13, 14]. Неоднократно высказывалось мнение, что наличие таких растворителей является необходимым условием протекания процесса, поскольку энергетика процесса определяется выигрышем энергии сольватации катиона и, возможно, аниона [3, 14]. В соответствии с этим мнением исследования полимеризации в присутствии металлароматических инициаторов проводили только в электронодонорных растворителях. Кроме того, подавляющее большинство работ [1, 7, 10, 11] было проведено с натрийнафталином. Однако последние работы показывают, что строение исходного ароматического соединения может оказывать существенное влияние на процесс. Так, было показано [6], что в присутствии натрийдифенила в ТГФ образуется полистирол с более узким молекулярно-весовым распределением, чем в присутствии натрийнафталина, что связано с более полным смещением равновесия (2) вправо в случае дифенила.

В связи с этим представлялось интересным исследовать общие условия протекания реакции (1) с целью синтеза металлароматических комплексов различного строения и изучения механизма полимеризации в присутствии таких инициаторов в различных средах.

Результаты

Нами исследовалось взаимодействие щелочных металлов с ароматическими соединениями в различных средах. Все операции проводили в условиях высокого вакуума или в токе азота, освобожденного от следов воды и кислорода. Фильтрование растворов комплексов в электронодонорных растворителях проводили через фильтры Шотта в высоком вакууме.

Натрий и калий применяли (кроме особо оговоренных случаев) в виде металлического зеркала, полученного возгонкой металла в вакууме. Литий освобождали от поверхностной пленки и нарезали под слоем чистого растворителя на кусочки, имеющие блестящую поверхность. ТГФ многократно обрабатывали металлическим натрием; перед применением его перегоняли при низкой температуре в присутствии натрийантрацена. Толуол и октан очищали по описанной в [15] методике.

Исследование взаимодействия щелочных металлов с ароматическими соединениями в угле в одородных средах. Было показано, что при комнатной температуре натрий сохраняет блестящую поверхность при контакте с раствором нафталина или фенантрена в толуоле или октане в течение нескольких дней. В присутствии нафталина через несколько месяцев наблюдается лишь небольшое потемнение поверхности металла. При соприкосновении с углеводородным раствором антрацена натрий довольно быстро (20—30 мин.) покрывается черной пленкой. Реакция, однако, сильно замедляется тем, что образующийся комплекс нерастворим в углеводородной среде и покрывает в виде пленки поверхность твердого металла; поэтому были выбраны условия, когда исходный металл находится в жидким состоянии и реагирующая поверхность обновляется благодаря непрерывному перемешиванию. Было установлено, что натрий выше температуры плавления (110—120°) в среде октана или толуола не образует заметных количеств продуктов взаимодействия с нафталином и фенантреном в течение 5—8 час. Антрацен в этих же условиях реагирует с натрием с заметной скоростью с образованием фиолетово-красного порошка. При более высокой температуре (140—160°) образуется продукт черного цвета. Согласно Грэси и Уббелоде [16], комплексы $\text{Na}_x \cdot \text{антрацен}$ имеют красный цвет при $x < 2$ и черный — при $x \geq 2$. Полученные продукты полностью растворяются в ТГФ и триэтиламине с образованием характерных окрашенных растворов.

Калий, взятый в виде эвтектического сплава с натрием (85 % К), жидкого при комнатной температуре, в углеводородной среде быстро реагирует с нафталином и дифенилом с образованием серо-черных порошков. В присутствии бензола сплав сохраняет блестящую поверхность в течение нескольких дней.

Исследование взаимодействия между щелочными металлами и ароматическими соединениями в триэтиламине. Реакция между щелочными металлами и ароматическими соединениями в растворителях меньшей сольватирующей способности, чем ТГФ или ДМЭ, исследована мало. Имеются указания на возможность ее протекания в аминных растворителях [13, 16].

Нами исследовано протекание реакции (1) в триэтиламине при комнатной температуре. Литий с нафталином в этих условиях образует вишнево-красный раствор продуктов взаимодействия; с дифенилом в течение 10 суток не отмечено заметной реакции. Натрий с нафталином и фенантреном образует очень слабо окрашенные растворы; интенсивность окрашивания не увеличивается при стоянии в течение многих дней. С антраценом натрий быстро образует раствор, имеющий характерную окраску, — зеленую в отраженном свете и красную в проходящем. Однако получение концентрированных растворов в этом случае затруднено вследствие очень малой растворимости антрацена и, возможно, образующегося комплекса в триэтиламине.

Зеркало металлического калия в присутствии нафталина покрывается зеленовато-черным налетом образующегося комплекса. Количество продукта постепенно увеличивается, но реакция сильно замедлена вследствие нерастворимости калийнафталина в триэтиламине. Калийнафталин, выделенный из продуктов реакции в ТГФ путем удаления растворителя, также нерастворим в триэтиламине.

Выделение металлароматических комплексов из раствора. Ряд опытов был проведен следующим образом. Окрашенный раствор, образующийся в результате реакции между металлом и ароматическим соединением в среде ТГФ, отфильтровывали и из фильтрата в высоком вакууме удаляли растворитель; полноту удаления последнего контролировали гравиметрически. Оказалось, что натрийнафталин при удалении ТГФ разлагается на исходные компоненты, в то время как натриянтрацен образует стабильные продукты, имеющие (в зависимости от состава) цвет от фиолетово-красного до черного. Уббелоде [16] выделял аналогичным способом также комплексы антрацена с литием и калием. При удалении растворителя из раствора калийнафталина в ТГФ остается черный порошок комплекса состава 1 : 1. Выделенные таким способом комплексы не содержат примесей щелочного металла и эфирного растворителя.

При попытке выделения литийнафталина, однако, оказалось, что даже после длительной откачки в высоком вакууме (35 час.) полностью удалить ТГФ не удается. Это можно связать с известными данными о большой склонности лития к взаимодействию с эфирными растворителями с образованием комплексов типа антрацен · 2Li · 2(C₂H₅)₂O [17], 2C₆H₅Li · LiBr · 2(C₂H₅)₂O [18] и т. д.

Предварительные результаты полимеризации в присутствии металлароматических инициаторов. При исследовании полимеризации стирола в присутствии натрийнафталина оказалось, что она протекает с высокой скоростью не только в среде чистого ТГФ, но и в толуоле с малыми добавками ТГФ (2—4 % от общего количества растворителя). В присутствии натрийантрацена (концентрация ~10⁻³ моль/л) в смеси толуола с триэтиламином (1 : 1) полимеризация стирола при 25° протекает с невысокой скоростью. При повышении температуры реакция значительно ускоряется.

В инертной среде (толуол) натрийантрацен также инициирует полиме-

ризацию стирола, причем с течением времени наблюдается растворение твердого комплекса. Раствор при этом окрашивается образующимися «живущими» натрийполистирольными анионами. Вследствие отсутствия в системе актов обрыва по мере растворения комплекса число активных центров увеличивается и скорость реакции с течением времени возрастает.

Нами начато исследование механизма полимеризации ненасыщенных соединений в присутствии различных металлароматических комплексов в разных средах.

Обсуждение результатов

Дать точный расчет равновесия реакции (1) в настоящее время невозможно ввиду отсутствия необходимых данных. Однако на основании некоторых простых соображений можно грубо оценить возможность протекания такого взаимодействия в том или ином случае.

Энергетический баланс реакции между щелочным металлом и ароматическим соединением, протекающей с образованием растворимых продуктов, запишется следующим образом:

$$\Delta E = -L - I + A + S_k + S_a + Q, \quad (4)$$

где ΔE — изменение энергии при реакции; L — теплота сублимации металла; I — его потенциал ионизации; A — сродство ароматического соединения к электрону; S_k и S_a — энергии сольватации катиона и аниона и Q — энергия кулоновского взаимодействия между ними. Энтропия при реакции, по-видимому, будет уменьшаться вследствие связывания растворителя при сольватации образующихся ионов, что будет уменьшать константу равновесия реакции (1). Однако если считать, что изменение энтропии не очень сильно зависит от природы металла и ароматического соединения, то относительное положение равновесия (1) для разных металлов и разных ароматических соединений будет определяться в основном тепловым эффектом реакции.

Таблица 1

Некоторые физические константы щелочных металлов

Металл	Теплота испарения [21]		Потенциал ионизации [22], эв	Ионный радиус по Паулину [23], Å
	ккал/моль	эв		
Литий	32,2	1,39	5,37	0,60
Натрий	23,4	1,02	5,09	0,95
Калий	18,9	0,82	4,32	1,33

Энтропии также будет определяться строением образующихся кристаллов.

Величины теплот сублимации и потенциалов ионизации щелочных металлов известны и приведены в табл. 1 (вместо теплоты сублимации можно взять теплоту испарения, так как теплоты плавления этих металлов $< 0,05$ эв). Величины сродства ароматических соединений к электрону (A) рассчитывали в ряде работ [19, 20]. Хотя абсолютные значения, полученные разными авторами, различны, разности сродства различных углеводородов, характеризующие их относительную реакционную способность, получаются примерно одинаковыми. Значения сродства к электрону некоторых ароматических соединений относительно бензола, т. е. разности $A - A_{C_6H_6}$, рассчитанные по данным работ [19] и [20], приведены в табл. 2.

Из остальных трех членов уравнения (4) наибольшее значение имеет член S_k . Энергия кулоновского взаимодействия в данном случае, по-видимому, мало зависит от выбора реагентов.

Величины S_a , по-видимому, невелики по сравнению с S_k . Эти величины уменьшаются с увеличением размера анионов. Например, по литературным данным [20], S_a меняется от 3,81 эв для бензола до 2,62 эв для антрацена в смеси 75% диоксана и 25% воды.

Величину S_k трудно оценить количественно. По-видимому, она определяется в первую очередь взаимодействием катиона с неподеленной электронной парой гетероатома растворителя. Существование подобного взаимодействия неоднократно предполагалось при обсуждении механизма полимеризации в присутствии эфирных добавок [9, 24]. Величина S_k должна понижаться по мере увеличения ионного радиуса металла и уменьшения основности растворителя. В этой связи можно отметить следующее наблюдавшееся нами явление. При откачке растворов металлароматических комплексов в ТГФ в высоком вакууме при комнатной температуре оказалось, что комплексы, содержащие калий, теряют практически весь ТГФ за 30 мин., из комплексов, содержащих натрий, ТГФ удаляется через 5—7 час., и, наконец, из раствора литийнафталина весь ТГФ не был удален даже через 35 час.

Из этих данных видно, что энергия взаимодействия с ТГФ растет с уменьшением ионного радиуса металла.

Необходимо отметить, что природа растворителя может оказывать влияние не только на положение равновесия реакции (1), но и на ее кинетику. Так, реакция между натрием и антраценом в октане при комнатной температуре протекает очень медленно вследствие нерастворимости образующихся продуктов.

Однако при достаточно длительном контакте антрацен может полностью прореагировать с натрием. В ТГФ, растворяющем комплексы, равновесие устанавливается очень быстро.

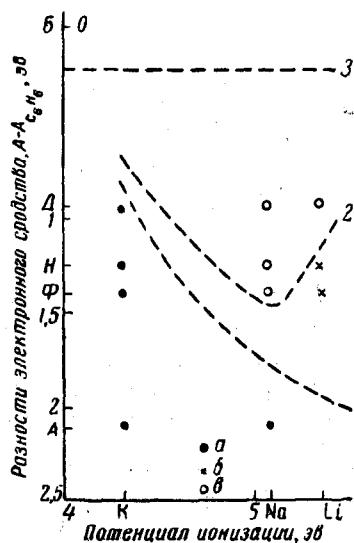
Таким образом, можно ожидать, что в ряду литий < натрий < калий и в ряду бензол < дифенил < нафталин < фенантрен < антрацен способность к образованию металлароматических комплексов будет увеличиваться в указанном направлении. Так, натрий в ТГФ реагирует с бензолом лишь при низких температурах [25], с дифенилом реакция останавливается при равных концентрациях нейтрального и ионизированного углеводорода [26], с нафталином и фенантреном реакция легко протекает в ТГФ, но почти не идет в триэтиламине. С антраценом же реакция идет и в инертной среде.

Зависимость реакционной способности металла от его ионизационного потенциала наглядно видна из наших данных. Так, если натрий в инертной среде из вышеуказанных углеводородов реагирует лишь с антраценом, то калий легко образует комплексы с нафталином и даже дифенилом. Однако в присутствии электронодонорных растворителей ожидаемая последовательность реакционной способности металлов калий > натрий > литий может нарушаться за счет влияния энергии сольватации катиона, которая, как указывалось выше, увеличивается в обратном порядке. Так, согласно нашим данным, в триэтиламине натрий не взаимодействует с нафталином и фенантреном, а литий реагирует с нафталином. Шленк [12] наблюдал, что в эфире натрий не реагирует с дифенилом, очень плохо реагирует с нафталином и плохо с фенантреном (даже в течение нескольких месяцев реакция не доходит до конца). Литий в этих же условиях полностью реагирует с дифенилом в течение 14 дней, нафталином и фенантреном — в течение 8 дней. В недавно опубликованной работе [27] сообщается, что в эфирных средах при -30° натрий реагирует с бензолом и толуолом хуже, чем литий и калий.

Зависимость условий протекания реакции между щелочными металлами и ароматическими углеводородами от различных факторов можно суммировать при помощи диаграммы (см. рисунок). По оси абсцисс располагаются щелочные металлы в порядке увеличения ионизационного потенциала, по оси ординат — ароматические углеводороды в порядке уменьшения сродства с электрону (взяты средние значения табл. 2); для большей наглядности углеводороды расположены в порядке, обратном росту электронного сродства. Линия 1 ограничивает область протекания реакции в углеводородной среде. Это — область наиболее благоприятных сочетаний.

ний (малый ионизационный потенциал или высокое сродство к электрону). При применении сольватирующих растворителей круг взаимодействующих веществ расширяется, причем тем больше, чем больше сольватирующая способность растворителя.

Средняя линия 2 ограничивает область взаимодействия в триэтиламине и, по-видимому, в эфире. В ТГФ взаимодействуют все щелочные металлы с большинством ароматических углеводородов. Только бензол реагирует лишь при низких температурах [25, 27], поэтому линия 3, ограничивающая область протекания реакции в ТГФ, проведена несколько ниже бензола.



Условия образования металлароматических комплексов в различных средах при комнатной температуре:

Б — бензол, Д — дифенил, Н — нафталин, Ф — фenantрен, А — антрацен. Образование комплексов наблюдалось: а — в октане; б — в триэтиламине; в — в ТГФ

Схема, разумеется, дает весьма неполную картину, хотя бы потому, что мы не располагали ароматическими соединениями, которые заполнили бы промежуток между бензолом и дифенилом (разница в сродстве к электрону ~ 1 эв).

Из рисунка видно, что индивидуальные различия в проведении металлов в наибольшей степени сказываются в инертных средах. В электронодонорных средах эти различия уменьшаются, причем разница в поведении металлов тем меньше, чем больше сольватирующая способность растворителя. Введение электронодонорных добавок оказывает наибольшее активирующее действие на литий; реакционная способность калия меньше меняется с изменением среды; натрий занимает промежуточное положение. Различия в активности ароматических углеводородов также наиболее резко проявляются в инертных средах и сглаживаются в электронодонорных. В растворителях с наибольшей сольватирующей способностью (ТГФ, ДМЭ) различия как в поведении ароматических углеводородов, так и в поведении щелочных металлов весьма незначительны.

Таблица 2

Разности величин сродства к электрону
 $A - A_{C_6H_6}$

Соединение	$A - A_{C_6H_6}$ по [19], эв	$A - A_{C_6H_6}$ по [20], эв
Дифенил	1,03	0,85
Нафталин	1,26	1,25
Фenantрен	1,34	1,43
Антрацен	2,04	2,12

Выводы

1. Рассмотрены некоторые общие закономерности, определяющие возможность протекания взаимодействия между щелочными металлами и ароматическими соединениями в различных средах.

2. Показано, что образование металлароматических комплексов может протекать и в отсутствие электронодонорных растворителей, если выбирать металлы с низким ионизационным потенциалом или углеводороды с большим сродством к электрону.

3. Отмечено образование комплексов литийнафталина, натрийантрацена и калийнафталина в триэтиламине.

4. Показана способность полученных металлароматических комплексов инициировать полимеризацию стирола в различных средах.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
8 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2656, 1956.
2. D. H. Richards, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., **55**, 1644, 1959.
3. M. Szwarc, Makromolek. Chem., **35**, 132, 1960.
4. F. Wenger, Makromolek. Chem., **37**, 143, 1960.
5. D. E. Paul, D. Lipkin, S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 116, 1956.
6. F. Wenger, Makromolek. Chem., **36**, 200, 1960.
7. R. Waack, A. Rembaum, J. D. Coombes, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 2026, 1957.
8. Ю. Л. Спирина, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **1**, 1258, 1959.
9. K. F. O'Driscoll, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **35**, 259, 1959.
10. D. J. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., **36**, 1141, 1958.
11. G. Allen, G. Gee, C. Stretch, Симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960, секция II, стр. 178.
12. W. Schlenk, E. Bergmann, Liebig's Ann., **463**, 90, 1928.
13. N. D. Scott, J. F. Walker, V. L. Hansley, J. Amer. Chem. Soc., **58**, 2442, 1936.
14. D. Lipkin, D. E. Paul, J. Townsend, S. I. Weissman, Science, **117**, 534, 1953.
15. Ю. Л. Спирина, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **2**, 1082, 1960.
16. J. P. V. Gracey, A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc., 1955, 4089.
17. Б. М. Михайлов, Н. Г. Чернова, Докл. АН СССР, **74**, 939, 1950.
18. К. А. Кочешков, Сб. Проблемы физической химии, **1**, Госхимиздат, 1958, стр. 156.
19. N. S. Hush, J. A. Pope, Trans. Faraday Soc., **51**, 600, 1955.
20. R. M. Hedges, F. A. Matsen, J. Chem. Phys., **28**, 950, 1958.
21. Справочник химика, Госхимиздат, Москва, 1951, т. 1, стр. 771.
22. Там же, стр. 271.
23. Там же, стр. 288.
24. H. Uelzmann, J. Polymer Sci., **32**, 457, 1958.
25. T. R. Tuttle, S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 5342, 1958.
26. G. I. Hoijtink, E. De Boer, P. H. van der Meij, W. P. Weijland, Rec. trav. chim., **75**, 487, 1956.
27. Е. А. Яковлева, Э. С. Петров, С. П. Соловьев, В. В. Воеводский, А. И. Шатенштейн, Докл. АН СССР, **133**, 645, 1960.

CONDITIONS FOR THE FORMATION OF METALAROMATIC POLYMERIZATION INITIATORS

A. A. Arrest-Yakubovich, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev

Summary

The reaction between alkali metals and aromatic compounds in various media at room temperature has been investigated. Complexes of potassium with naphthalene and diphenyl and of sodium with anthracene have been produced in hydrocarbon media. Lithium—naphthalene, sodium—anthracene and potassium—naphthalene complexes have been observed to form in trimethylamine. (The latter complex is insoluble in this solvent. There is only slight interaction between lithium and diphenyl and between sodium and naphthalene and phenanthrene under the above conditions. Hence it has been shown that the formation of metalaromatic complexes may take place also in the absence of electron donating solvents if a metal with low ionization potential or hydrocarbons with considerable electron affinity be selected. The resultant complexes initiate polymerization of styrene in various media. Certain generalizations in the formation of metal-aromatic complexes in various media are discussed. In particular it has been noted that the deviation of alkali metal activity from the order $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ (Li is often more active than Na) may be explained by the increasing tendency of the cation towards solvation with decrease in its radius.