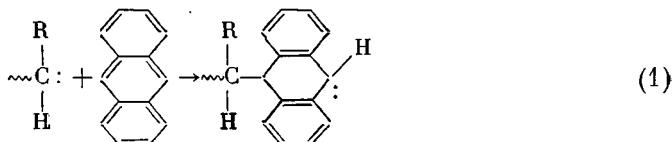


УДК 66.095.264+661.715.5

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ КАРБАНИОНАМИ «ЖИВУЩИХ»  
ПОЛИМЕРОВ И МНОГОЯДЕРНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ  
СОЕДИНЕНИЯМИ**

***A. A. Арест-Якубович***

В предыдущих статьях [1, 2] было показано, что некоторые ароматические углеводороды (нафталин, антрацен) способны присоединяться к карбанионам «живущих» полимеров (в частности, полистирола и полибутидаена):



В других случаях (полистирол — 9,10-диэтилантрацен (ДЭА), поли- $\alpha$ -метилстирол — антрацен) реакция присоединения ароматической компоненты не имеет места, что было объяснено в основном действием стерических факторов.

В настоящей статье излагаются результаты дальнейшего исследования систем последнего типа, а также более подробно обсуждаются некоторые детали механизма взаимодействия ароматических углеводородов с «живущими» полимерами.

**Полученные результаты**

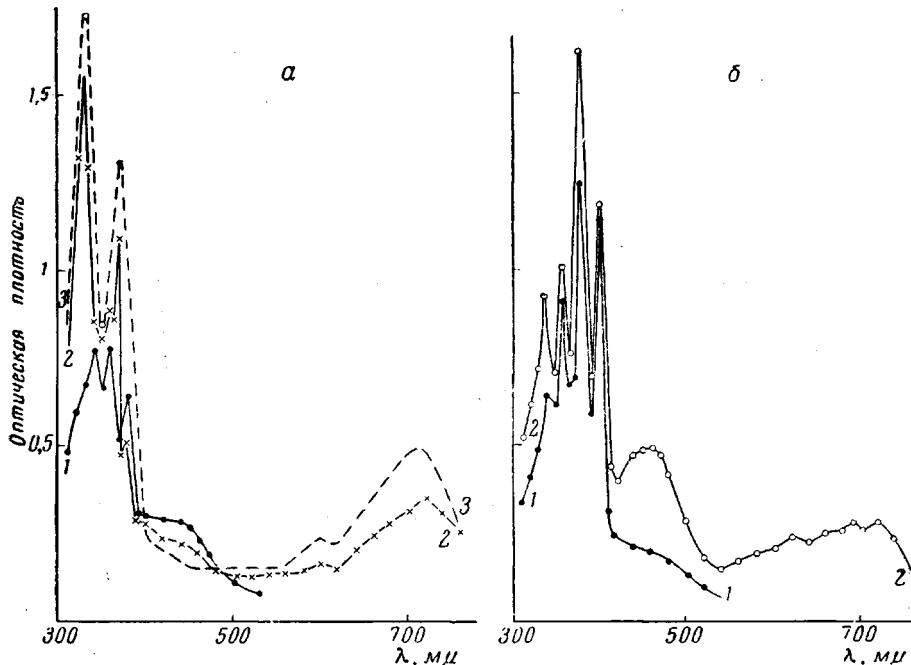
Методика работы была описана ранее [2]. Все опыты проводили при комнатной температуре в тетрагидрофуране (ТГФ). Было найдено, что спектр системы антрацен — поли- $\alpha$ -метилстирол состава 1 : 1 (здесь и в дальнейшем имеются в виду «живущие» полимеры), который через 1 час после смешения является простой суммой спектров компонентов (рисунок *a*, кривая 1), через сутки приобретает совершенно другой вид (рисунок *a*, кривая 2): в нем, наряду с небольшим горбом при 440 мк, характерным для продукта присоединения антрацена [2], появляются резкие максимумы при 327 и 369 мк и значительное поглощение около 720 мк. При этом пики свободного антрацена (340, 357 и 377 мк) заметно ослабляются, а еще через 2–3 дня почти исчезают.

Новый спектр отличается от обычных спектров поглощения карбанионов, имеющих один довольно широкий максимум в области 300—500 мк [3], но очень напоминает спектр однозарядного анион-радикала антрацена (рисунок *a*, кривая 3, построена по данным [4]), который также имеет максимумы при 327, 369 и 720 мк.

Спектр системы ДЭА — полистирол (в отношении 1 : 1), вначале являющийся суммой спектров компонентов (рисунок *b*, кривая 1), через несколько суток также начинает изменяться. В нем, помимо пика при 460 мк, обусловленного присоединением к активным центрам небольшой

части ДЭА, появляются характерные для ион-радикала ДЭА линии 336 и 377 м $\mu$  и заметное поглощение в красной области. По приблизительной оценке, в ион-радикалы переходит около 30 % от исходного ДЭА.

Для проверки предположения о возникновении ароматических ион-радикалов описанные системы были исследованы методом ЭПР\*. Оказалось, что при комнатной температуре в них действительно появляется сигнал, причем его интенсивность изменяется во времени симбатно изменениям



Спектр поглощения систем: *a* — антрацен — поли- $\alpha$ -метилстирол (состава 1 : 1):  
1 — через 1 час после смешения; 2 — через сутки после смешения; 3 — спектр ион-радикала антрацена по [4]

*b* — ДЭА — полистирол (состава 1 : 1):

1 — через 1 час после смешения; 2 — через 10 дней после смешения

в спектре (отсутствие в исходном «живущем» полимере сигнала, обусловленного остатками инициатора, проверялось в каждом опыте).

Так, в системе поли- $\alpha$ -метилстирол — антрацен слабый сигнал ЭПР появляется уже через 0,5 часа после введения антрацена, а через двое суток концентрация парамагнитных частиц достигает величины одного порядка с исходной концентрацией антрацена. В системе полистирол — ДЭА через 2 часа после смешения появляется слабый сигнал; через двое суток он усиливается и продолжает усиливаться в течение последующих 3—5 дней. Концентрация парамагнитных частиц составляет к этому времени около 10 % от исходного ДЭА.

Что касается системы полистирол — антрацен, то здесь до отношения 1 : 1 происходит присоединение антрацена [1, 2]; образующиеся продукты, как и следует ожидать, не дают сигнала ЭПР (как по нашим, так и по литературным [5] данным). При введении антрацена в количестве до 2 : 1 сигнал ЭПР не появляется даже через 14 дней; при значительном избытке антрацена (6 : 1) через 5—7 дней появляется сигнал, интенсивность которого соответствует переходу в ион-радикалы ~1 % карбанионов. При этом в оптическом спектре почти никаких изменений не наблюдается.

\* Измерения спектров ЭПР производились А. Котовым, которому автор приносит свою благодарность.

Описываемые процессы не связаны с изомеризацией «живущего» полистирола, протекающей при его длительном хранении [6], так как они завершаются за 5–7 дней, пока в наших условиях, как показали контрольные опыты, изомеризация еще не проявляется в заметной степени. Кроме того, эти же явления наблюдаются с «живущим» поли-*a*-метилстиролом, который не подвергается изомеризации [6].

### Обсуждение

Переход электрона в системах «живущий» полимер — ароматический углеводород. Полученные результаты показывают, что в системах полистирол — ДЭА и поли-*a*-метилстирол — антрацен ароматическая компонента приобретает избыточный электрон и превращается в ион-радикал. Донорами электронов в данном случае, по всей вероятности, являются карбанионы полимеров, поскольку растворы антрацена или ДЭА в ТГФ сохраняются в течение долгого времени без изменений.



В отличие от реакций присоединения (1), способных конкурировать с реакциями роста цепи при анионной полимеризации стирола или бутадиена в ТГФ, реакции типа (2) протекают, по крайней мере при комнатной температуре, несравненно медленнее. Поэтому реакции (2) не сказываются на кинетике полимеризации, хотя и приводят в конечном счете к дезактивации «живущего» полимера.

Реакция (2) должна протекать тем легче, чем больше средство к электрону у ароматики и чем оно меньше у остающегося радикала. Более строго условия перехода электрона в растворе можно оценить из полярографических потенциалов, учитывающих сольватационное взаимодействие. В табл. 1 приведены некоторые литературные данные о величинах элек-

Таблица 1  
Электронное средство (относительно нафталина)

	Средство к электрону, эв			$\frac{[\text{I}]}{\varepsilon'_{1/2}}$
	[7]	[8]	[9]	
Нафталин	0	0	0	0
Антрацен	0,78	0,81	0,68	0,62
Радикалы:				
бензил	0,83	0,99	1,05	—
дифенилметил	1,35	—	—	—
трифенилметил	1,79	—	1,41	1,55

тронного средства (первые три столбца) и о потенциалах полуволны в смеси 96 % диоксан-вода (последний столбец). Для удобства сравнения различных методов за условный нуль принята величина средства к электрону нафталина (и его потенциал полуволны).

Разность электронного средства пары антрацен — радикал *a*-метилстирола, вследствие наличия в последнем метильной группы, меньше, чем в паре антрацен — стирольный (бензильный) радикал (где она равна, согласно табл. 1, 0,2–0,4 эв). Поэтому переход электрона от карбаниона

$\alpha$ -метилстирола к антрацену требует менее 10 ккал. По этой же причине переход электрона от стирольного карбаниона к ДЭА потребует несколько больше, чем 0,2—0,4 эв, т. е. приблизительно 10—20 ккал. Наконец, для отрыва антраценом электрона от карбаниона антрацена (продукт присоединения антрацена по реакции (1), имеющий структуру дифенилметильного типа [2]) потребуется 0,7—0,9 эв т. е. ~20 ккал.

Сопоставление этих числовых данных с результатами наблюдений, приведенное в табл. 2, обнаруживает наличие явной корреляции между ними.

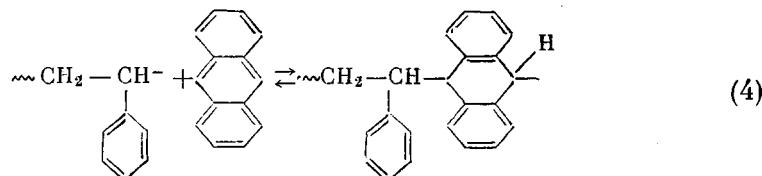
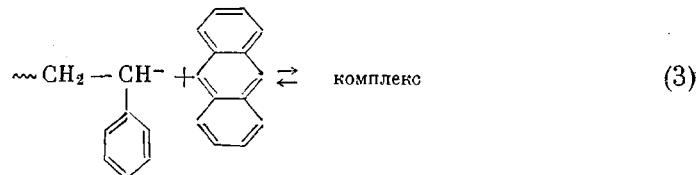
Таблица 2

Относительная скорость перехода электрона

Система карбанион—ароматика	Энергия пере- хода, ккал	Наблюданная степень перехода
$\alpha$ -Метилстирол — антра- цен	<10	за 1—2 дня ~ 100%
Стирол—ДЭА	10—20	5—7 дней ~ 10—30%
Антрацен—антрацен	~20	Незначительная при избытке антрацена

Полимерные радикалы, образующиеся по реакции (2), претерпевают далее необратимые превращения, что также способствует сдвигу равновесия (2) вправо. Пути исчезновения радикалов специально не исследовались.

О механизме взаимодействия между антраценом и «живущим» полистиролом. Некоторые явления, связанные с присутствием антрацена в полимерных системах, в частности влияние его на кинетику полимеризации стирола и на спектр «живущего» полимера, были отмечены также другой группой авторов [5, 11], трактовка которых, однако, существенно отличается от нашей. Согласно [5], в системе антрацен — полистирол имеет место либо образование комплекса по типу переноса заряда, либо обратимое присоединение антрацена с образованием ковалентной связи:



Оба предположения представляются малообоснованными. Выше было показано, что в системе полистирол — ДЭА имеет место переход электрона от карбаниона к ДЭА. Поскольку антрацен имеет большее сродство к электрону, чем ДЭА, то в системе полистирол — антрацен значительно более вероятно было бы ожидать не образования комплекса переноса заряда, а полного перехода электрона, чего в действительности не наблюдается. Маловероятным также кажется предположение о полной и легкой обратимости реакции присоединения (4).

По существу наиболее серьезным доводом авторов [5] в пользу предположения о полной обратимости реакций остается отсутствие значительных изменений в спектре при повторной полимеризации стирола на системе антрацен — полистирол. Этот момент был подробно обсужден ранее

[2], где было показано, что он вполне объясним и на основе наших представлений.

Авторы [5] полностью исключают возможность анионной сополимеризации антрацена со стиролом, несмотря на то, что они наблюдали постепенное исчерпывание антрацена при полимеризации стирола в его присутствии. Для объяснения этого факта авторы [5] вынуждены предположить, что параллельно основному процессу анионной полимеризации стирола в системе протекает сополимеризация антрацена со стиролом по радикальному механизму. При этом время жизни радикальных цепей при комнатной температуре должно было составить 10—30 мин. и более.

Отметим, что данные о кинетике полимеризации стирола в присутствии антрацена, приведенные в [5], удовлетворяют уравнению

$$\frac{\omega}{n \cdot C} = \frac{k_{11}}{k_{12}/21} \cdot \frac{C}{A}, \quad (5)$$

которое вытекает из более строгого уравнения (1) в [2] при  $k_{21} \ll k_{11}$  ( $\omega$  — скорость полимеризации,  $n$ ,  $C$  и  $A$  — концентрации активных центров, стирола и антрацена,  $k_{11}$ ,  $k_{12}$  и  $k_{21}$  — константы соответствующих актов роста при сополимеризации,  $M_1$  — стирол).

Обсчет данных [5] по (5) дает  $k_{12}/k_{21} \approx 2 \cdot 10^5$  (при  $28^\circ$ ); в [2] было для  $20^\circ$  оценено значение  $k_{12}/k_{21} \geq 10^4 - 10^5$ . Согласно [5], скорость расходования антрацена равна  $10^{-5} - 10^{-6}$  моль / л · сек; тогда расчет на основании схемы сополимеризации, данной в [2], дает  $k_{21} \approx 10^{-2} - 10^{-3}$  и  $k_{12} \approx 10^2 - 10^3$  л / моль · сек. Это согласуется со сделанным в [2] выводом о том, что величины  $k_{12}$  и  $k_{11}$  должны быть одного порядка ( $k_{11} = 500 - 600$  л / моль · сек [5]).

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность С. С. Медведеву и А. Р. Гантмахер за интерес к работе и обсуждение результатов.

### Выводы

1. Методом спектроскопии и ЭПР исследовались некоторые системы, содержащие «живущие» полимеры и многоядерные ароматические соединения.

2. Показано, что в системах антрацен — поли- $\alpha$ -метилстирол и ДЭА — полистирол в ТГФ при комнатной температуре имеет место переход электрона от полимерного карбаниона на ароматическую компоненту с образованием соответствующего ион-радикала.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
15 XI 1962

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 139, 1351, 1961.
2. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Сб.: Карбоновые высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, 87.
3. И. В. Астафьев, А. И. Шатеништейн, Оптика и спектроскопия, 6, 631, 1959.
4. P. Balk, G. J. Hoijtink, J. W. H. Schreurs, Recueil trav. chim., 76, 813, 1957.
5. S. N. Khanna, M. Levy, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., 58, 747, 1962.
6. G. Spach, M. Levy, M. Szwarc, J. Chem. Soc., 1962, 355.
7. N. S. Hush, J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., 51, 600, 1955.
8. J. R. Hoyland, L. Goodman, J. Chem. Phys., 36, 21, 1962.
9. М. В. Базилевский, Б. П. Кирсанов, Ж. структ. химии, 4, 100, 1964.
10. G. J. Hoijtink, Recueil trav. chim., 74, 1525, 1955.
11. M. Levy, F. Cohen-Bosidan, Polymer, 1, 517, 1960.

**INTERACTION BETWEEN THE CARBANIONS OF «LIVING» POLYMERS  
AND FUSED AROMATIC COMPOUNDS**

***A. A. Arrest-Yakubovich***

**S u m m a r y**

It has been shown by spectroscopy and ESR methods that in the systems anthracene-poly- $\alpha$ -methylstyrene and 9,10-diethylanthracene-polystyrene, where addition of the aromatic moiety to the growing chain end is sterically hindered, an electron is removed from the carbanion of the polymer at room temperature (solvent — tetrahydrofuran), a stable aromatic ion-radical being formed. Electron transition proceeds to a very low degree in the system anthracene — polystyrene and then only on large excess ( $\sim 6:1$ ) of anthracene. Certain aspects of the interaction between aromatic hydrocarbons with «living» polymers have been discussed. It has been shown that the concept according to which anthracene takes part in the anionic copolymerization is in better agreement with the facts and does not lead to such contradictory corollaries as does the hypothesis of the formation of easily dissociable interaction products.