

УДК 66.095.264

**О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В КАТИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

A. P. Гантмахер, С. С. Медведев

В недавно опубликованных работах Плеша и сотр. [1, 2] на основании ряда интересных наблюдений выдвигается новая концепция «псевдокатионной» полимеризации, согласно которой активные центры в катионной полимеризации представляют собой не ионные пары, а поляризованную связь.

Факты, которые привели этих авторов к таким выводам, заключаются в том, что по завершении полимеризации стирола в метилендиходориде с инициатором HClO_4 появляется окраска ранее бесцветного раствора и резко возрастает электропроводность. В начальный период процесса, при введении стирола к HClO_4 , электропроводность практически не меняется.

Отсюда сделан вывод о том, что при катионной полимеризации реакции роста цепи протекают путем вклинивания мономера в поляризованную связь $\sim \text{C}—\text{A}$ («псевдокатионный» механизм), а полистирольные карбониевые ионы, или соответствующие им ионные пары ($\sim \text{C}^+ \text{A}^-$), возникают лишь при завершении процесса, что обусловливает появление окраски и рост электропроводности [2].

Однако рассмотрение этих данных, а также результатов исследования УФ-спектров карбониевых ионов [3] и других данных приводит к заключению о том, что выводы работ [1, 2] не являются обоснованными. Так, согласно [3], бензильный и α -метилбензильный карбониевые ионы (последний — аналог полистирольного) нестабильны даже при низкой температуре. Дальнейшее введение метильных заместителей стабилизует эти ионы. α, α -Диметилбензильный и 2,3,4,5,6-пентаметилбензильный карбониевые ионы устойчивы как при низких, так и при комнатной температурах, и различным метильным замещенным бензильного карбониевого иона, как и метильным замещенным карбалионов в анионной полимеризации [4], соответствуют близкие значения λ_{\max} в области 320—340 м μ .

Близкие значения λ_{\max} наблюдались также для различных аллильных карбониевых ионов и соответствующих карбанионов, как следуют из сопоставления [4] и [5]. На примере 2,4,6-триметилбензилкарбониевого иона, устойчивого только при низких температурах, показано [3], что при повышении температуры происходит изомеризация таких ионов в более стабильные центры, так как λ_{\max} необратимо смещается в сторону больших длин волн (440—480 м μ).

Нестабильность карбаниона полистирола и его изомеризация в более устойчивые центры со смещением λ_{\max} 333 м μ в сторону больших длин волн (400—450 и 520—550 м μ) также отмечались при анионной полимеризации стирола [4, 6].

Из приведенных данных следует, что λ_{\max} 424 м μ , наблюдавшийся Плешем и сотр. в указанной выше системе при завершении полимериза-

ции, а также в работе [7], которую эти авторы цитируют, относится не к весьма нестабильному, согласно [3], карбониевому иону полистирола, а отвечает более устойчивому карбониевому иону. В соответствии с этим данные работ [1, 2] не могут служить обоснованием концепции «псевдокационной» полимеризации и вполне согласуются с представлениями об ионном механизме катионных процессов.

Так, например, можно думать, что при смешении HClO_4 , стирола и растворителя образуется низкая, стационарная концентрация активных центров — малоустойчивых полистирольных карбониевых ионов, ответственных за полимеризацию, которые, вероятно, несколько стабилизованы сольватацией галоидалкильным растворителем и находятся в равновесии с неактивными, недиссоциированными на ионные пары молекулами (согласно [2], вероятно, с молекулами 1-фенилалкилового эфира хлорной кислоты).

При завершении полимеризации, при взаимодействии активных центров (с инициатором HClO_4 не наблюдался обрыв реакционных цепей [8]) с конечными двойными связями накопившихся молекул полимера [8, 9] могут образовываться несколько более стабильные карбониевые ионы [9] с дальнейшей их изомеризацией в относительно устойчивые центры ($\lambda_{\text{макс}} 424 \mu\text{m}$).

Концентрация таких более стабильных карбониевых ионов в условиях опытов [1, 2] может быть относительно велика (равновесие: эфир \rightleftharpoons ионные пары смещается вправо):

При повторном введении мономера эти карбониевые ионы, инициируя новые цепи, мгновенно исчезают, и полимеризация снова протекает в стационарных условиях при низкой концентрации полистирольных карбониевых ионов.

Таким образом, рассмотрев данные Плеша и сотр., а также результаты исследования УФ-спектров карбониевых ионов и карбанионов, можно сделать вывод о том, что факты, наблюдавшиеся в работах [1, 2], в противоположность заключению авторов, говорят в пользу ионного механизма катионной полимеризации.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
13 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Gandini, R. H. Plesch, Proc. Chem. Soc., 1964, 240.
2. A. Gandini, R. H. Plesch, J. Polymer Sci., B3, 127, 1965.
3. Y. Nakanishi, S. Nagakura, Tetrahedron, 21, 2441, 1965.
4. Д. К. Поляков, Ю. Л. Спирина, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 150, 1051, 1963.
5. J. Rosenbaum, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., 1961, 1.
6. G. Shach, M. Levy, M. Szwarz, J. Chem. Soc., 1962, 355.
7. D. Jordan, F. Trelaor, J. Chem. Soc., 1961, 731.
8. D. C. Repper, R. J. Reilly, Proc. Chem. Soc., 1961, 200.
9. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 156, 1163, 1964.

ON THE NATURE OF ACTIVE SPECIES IN CATIONIC POLYMERIZATION

A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev

Summary

On the basis of comparison of the results obtained by some authors for the system styrene- $\text{HClO}_4\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ with the published data about UV-spectra of different carbonium ions and carbanions it was shown that the observed in the mentioned works facts could not be ground of the idea of «pseudocationic» polymerization and was quite in accord with the usual mechanism of cationic processes.