

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XI

1969

№ 7

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.01:54

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИЕНОВ СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Г. С. Георгиев, А. А. Панасенко, Э. Юн, В. Б. Голубев,
В. П. Зубов, В. А. Каргин

Известно [1—4], что щелочные металлы инициируют полимеризацию диенов, стирола, эфиров акриловой и метакриловой кислот и других мономеров. Механизм инициирования заключается в переходе электрона от атома металла на самую низкую свободную π -орбиталь молекулы мономера с образованием анион-радикалов [3—5]. Этот механизм был постулирован в [6] и подтвержден многочисленными косвенными данными. Прямое обнаружение анион-радикалов, образующихся при реакции этих мономеров со щелочными металлами, до сих пор не удается из-за их высокой реакционной способности и малой стабильности.

Ранее было показано [7, 8], что при одновременной вакуумной конденсации паров мономеров акрилового и метакрилового ряда и металла на охлажденную жидким азотом поверхность удается накопить неустойчивые промежуточные продукты реакции и методом ЭПР изучить их строение. В настоящей работе, используя эту же методику, предпринята попытка исследовать взаимодействие диеновых мономеров (бутадиена, изопрена и 2,3-диметилбутадиена) со щелочными металлами.

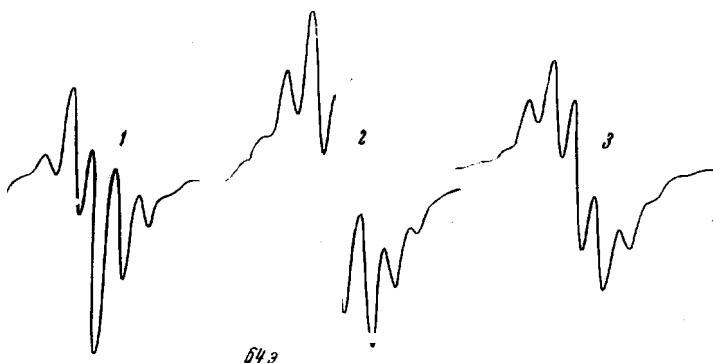
Мономеры очищали по общепринятым методикам. Натрий и калий очищали многократной перегонкой в вакууме. Спектры регистрировали на радиоспектрометре JES-P-10.

На рисунке приведен спектр 1 ЭПР продуктов взаимодействия бутадиена с натрием. Спектр состоит из семи эквидистантных компонент сверхтонкой структуры (СТС) с расщеплением $\Delta H_p = 16$ э. Аналогичные спектры получаются при взаимодействии бутадиена с литием и калием.

Спектр 2 наблюдается в продуктах взаимодействия изопрена с калием или натрием; спектр 3 — 2,3-диметилбутадиена с натрием. Эти спектры близки друг к другу и состоят из девяти эквидистантных компонент с $\Delta H_p = 16$ э.

Спектры ЭПР анион-радикалов диенов были рассчитаны теоретически и получены экспериментально электрохимическим восстановлением в [9]. Характерной чертой этих спектров являются значительно большие константы сверхтонкого взаимодействия с протонами при первом и четвертом атомах углерода по сравнению с протонами при втором и третьем атомах. В случае бутадиена, например, это приводит к спектру, состоящему из пяти групп линий (1 : 4 : 6 : 4 : 1) с $\Delta H_p = 7,617$ э, каждая из которых, в свою очередь, состоит из триплета 1 : 2 : 1. $\Delta H_p = 2,791$ э. Этот спектр

резко отличается от полученного нами спектра продуктов взаимодействия бутадиена с натрием в слое конденсата даже с учетом значительного уширения линий в твердой фазе. Спектры ЭПР анион-радикалов изопрена и диметилбутадиена [10] также отличаются от спектров, приведенных на рисунке.

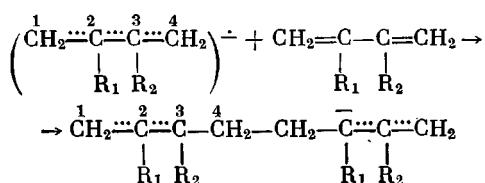


Спектры ЭПР продуктов взаимодействия бутадиена (1), изопрена (2) и 2,3-диметилбутадиена (3) с натрием

Таким образом, наблюдаемые нами парамагнитные продукты не являются первичными анион-радикалами. Поскольку при быстром размораживании конденсата в нем не обнаруживается заметных количеств полимера, следует предположить, что спектры ЭПР принадлежат продуктам олигомеризации, инициированной первичными анион-радикалами.

Константа расщепления наблюдаемых спектров $\Delta H_p = 16 \text{ э}$ является характерной для радикалов аллильного типа [11, 12] и заметно меньше константы расщепления для алкильных радикалов ($\Delta H_p \sim 22-27 \text{ э}$) [13].

Аллильный радикал может образоваться при присоединении мономера к первому или четвертому углеродному атому анион-радикала при анионном механизме уже при первом акте роста цепи по схеме:



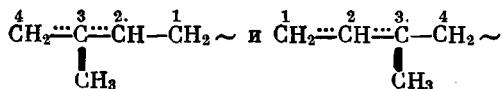
Тот же продукт образуется, если анион-радикал взаимодействует по радикальному механизму, хотя, по нашему мнению, радикальный механизм менее вероятен.

В случае бутадиена наблюдаемый спектр ЭПР отвечает теоретически ожидаемому, если считать [11], что константа расщепления протонов при первом и третьем атомах углерода и одного из протонов при четвертом атome углерода близки и составляют 16 э, а второй протон метиленовой группы имеет вдвое большую константу расщепления. Протон при втором атоме углерода заметного вклада в СТС не вносит, так как его константа расщепления не больше 6 э, и это расщепление приводит лишь к уширению основных компонент. Такой спектр должен состоять из 7 компонент с соотношением интенсивностей 1 : 4 : 7 : 8 : 7 : 4 : 1 и расщеплением около 16 э, что близко к наблюдаемому на опыте.

В случае диметилбутадиена в образовании СТС участвует CH_3 -группа при третьем углеродном атome с константой расщепления, близкой к константе расщепления α -протона. Это приводит к увеличению числа компонент до 9 и соотношению интенсивности 1 : 6 : 16 : 26 : 30 : 26 : 16 : 6 : 1.

Вследствие малой величины крайних компонент, дополнительно уменьшенных за счет их большего уширения из-за анизотропного взаимодействия, в экспериментальном спектре они почти не заметны.

В случае несимметричного диена в зависимости от направления атаки мономера могут получаться радикалы:



Из-за малой спиновой плотности на среднем атоме углерода аллильного радикала, спектр ЭПР первого из этих радикалов должен быть аналогичным спектру бутадиена, второго — диметилбутадиена. Опыт показывает, что спектр ЭПР продуктов взаимодействия изопрена с щелочными металлами ближе к спектру диметилбутадиена. Таким образом, эта реакция, по-видимому, идет с достаточной избирательностью и радикал-ион изопрена преимущественно присоединяет мономер к четвертому атому углерода.

Более подробно вопрос о возможности анионного или радикального механизма инициирования полимеризации анион-радикалами будет обсужден отдельно на примере мономеров, содержащих карбонильную или нитрильную группу.

Выводы

1. Показано, что при одновременной вакуумной конденсации паров щелочных металлов и диеновых мономеров (бутадиена, изопрена, 2,3-диметилбутадиена) в слое конденсата обнаруживаются радикалы аллильного типа, образующиеся при взаимодействии первичных анион-радикалов с молекулами мономера.

2. На основании сверхтонкой структуры спектров ЭПР этих радикалов высказаны предположения о механизме взаимодействия первичного анион-радикала с диеновым мономером.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, K. Bähr, *Ber.*, **61**, 253, 1928.
 2. A. A. Абкин, С. С. Медведев, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 286, 1936.
 3. M. Szwarc, *Makromolek. Chem.*, **35**, 132, 1960.
 4. M. Szwarc, *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 147, 1959.
 5. В. И. Мак-Келанд, *Успехи химии*, **35**, 509, 1966.
 6. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2656, 1956.
 7. В. А. Кабанов, Г. Е. Сергеев, В. П. Зубов, В. А. Каргин, *Высокомолек. соед.*, **1**, 1859, 1959.
 8. А. А. Панасенко, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Каргин, *Высокомолек. соед.*, **B10**, 139, 1968.
 9. D. H. Levy, R. J. Meyers, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1062, 1964.
 10. D. H. Levy, R. J. Myers, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4177, 1966.
 11. P. B. Aycough, H. E. Evans, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 801, 1964.
 12. K. A. Maas, D. H. Volman, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1202, 1964.
 13. J. E. Beppet, A. Thomas, *Proc. Roy. Soc. A280*, 123, 1964.