

УДК 541.64 : 542.952/954

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ АНИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Б. Л. Ерусалимский

Последнее десятилетие оказалось весьма плодотворным для развития теоретических представлений в области механизма образования макромолекул под действием различных ионных агентов и, в частности, для создания фундамента теории анионной полимеризации. Этот результат достигнут благодаря существенному расширению методов исследования и параллельному изучению большого круга различных реальных и модельных систем. Накопленная к настоящему времени информация об общем течении процессов анионной полимеризации и о ряде их тонких деталей привела к возникновению новых вопросов, разрешение которых составит, по-видимому, основу исследований предстоящих лет. При всем многообразии различных моментов, подлежащих выяснению и разработке, важнейшие из них можно сгруппировать вокруг проблем реакционноспособности и стереоспецифичности активных центров. Рассмотрение некоторых аспектов этих проблем составляет основное содержание настоящей статьи.

Проблема реакционноспособности

Разграничение проблем реакционноспособности и стереоспецифичности является несколько условным, так как факторы, определяющие относительную активность растущих цепей в процессе полимеризации, воздействуют и на структуру макромолекул. Все же раздельное рассмотрение обеих проблем удобнее для изложения.

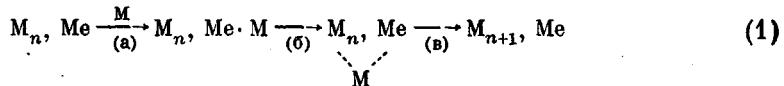
Хорошо известные обстоятельные исследования ряда авторов, среди которых видное место занимают работы школы Медведева [1—3], привели к заметному объему сведений о реакционноспособности растущих цепей анионного типа и о некоторых их спектроскопических, электрических и структурных характеристиках. Тем не менее возможность приложения этих данных непосредственно к процессам полимеризации очевидна лишь при рассмотрении последних в кинетическом аспекте. Детальный механизм главной стадии формирования макромолекулы — реакции роста — во многом неясен. Оставляя в стороне вопрос о генезисе активных центров, попытаемся сформулировать дискуссионные моменты, связанные с проблемой реакционноспособности растущих цепей на примере полимеризации ненасыщенных мономеров.

Существующие представления о причинах индивидуальных особенностей различных процессов полимеризации, протекающих под действием анионных агентов, отражают их обычное подразделение на анионные и координационно-анионные. Такая классификация невольно привела к тому, что к первому типу относят не только свободно-анионные процессы, но и полимеризацию на ионных парах с координационно-насыщенными (или мало склонными к образованию координационных комплексов) противо-

ионами. Это нельзя признать удачным. Дело, конечно, не в терминологии, а в недостаточно строгой интерпретации реакции роста на недиссоциированных ионных парах, для которых и при отсутствии вакантных позиций в координационной сфере противоиона сохраняется возможность донорно-акцепторных взаимодействий с мономером.

По-видимому, стадия роста для растущих цепей типа ионных пар всегда является, по-крайней мере, двухактной. Формальному описанию реакции роста как двухактного процесса (образование промежуточного комплекса и внедрение мономера в состав растущей цепи) отвечает несколько возможных путей, различающихся по типу продуктов первичного взаимодействия мономера с ионной парой. Последние могут представлять собой различные координационные комплексы мономера с противоионом или диполь-дипольные комплексы мономера с ионной парой (подробнее это изложено в монографии [4]). Оценить относительную роль каждой из соответствующих стадий затруднительно, тем более, что протекание комплексообразования в реакциях анионных растущих цепей с мономером пока ни в одном случае не было доказано непосредственно. Выводы о существовании промежуточных комплексов вытекают либо из кинетических данных, либо из результатов, относящихся к модельным системам*. Следовательно, установление двухактной кинетики реакции роста оставляет под вопросом действительный тип и структуру промежуточных комплексов. Заметим также, что невозможность обнаружения актов комплексообразования кинетическим методом еще не означает, что они действительно отсутствуют. Чтобы пояснить эти соображения, следует привлечь некоторые экспериментальные факты.

Последовательность возможных актов взаимодействия ионной пары M_n^- , Me_+ с молекулой мономера часто описывают с помощью схемы (знаки зарядов далее опущены)



Полный анализ этой схемы сложен, но иногда сумма экспериментальных данных позволяет сделать некоторые заключения о кинетическом вкладе отдельных актов стадии роста. Это иллюстрируется данными, относящимися к полимеризации акрилонитрила под действием магний- и литийорганических инициаторов, полученными нами ранее [9—13] и дополненными в последнее время нашими совместными работами с Красносельской, Новоселовой и Артамоновой. Протекание этих процессов при низкой температуре в углеводородной среде без реакций ограничения роста цепей дает возможность характеризовать механизм стадии реакции роста по зависимости молекулярного веса \bar{M} полимеров от концентрации мономера при стандартной продолжительности эксперимента. Для магнийорганических инициаторов установлено постоянство \bar{M} (имеющего в использованных условиях порядок $5 \cdot 10^4$) при изменении концентрации мономера от 0,5 до 2,5 моль/л. Следовательно, реакция (1) в этих системах протекает как псевдомономолекулярная, и кинетически определяющим в ней является акт (б) или (в). Присутствие каталитических количеств диметилформамида (ДФА), которое существенно ускоряет полимеризацию [14, 15], не приводит к изменению этого эффекта: молекулярный вес полимера, более высокий по сравнению с величиной, свойственной системе, свободной от

* Как мы уже отмечали [4, 5], лишь отдельные наблюдения, характеризующие изменения спектроскопических характеристик полимеризующихся реакционных смесей, допустимо принимать за свидетельство образования таких комплексов. Один из примеров — данные Гурденина и Сигвалта [6], касающиеся разных систем с участием диенов. Существование л-комплексов типа мономер — противоион непосредственно установлено на таких модельных соединениях, как γ -бутиенил- [7] и 5-метил-2-гептениллитий [8].

ДФА, остается не чувствительным к концентрации мономера *. В условиях проведенных опытов взаимодействие между соединениями $R\text{MgX}$ и ДФА ограничивается комплексообразованием [10]. Поэтому наиболее вероятной схемой реакции роста в данном случае представляется следующая:



Конечно, формально нельзя исключить возможность образования промежуточных координационных комплексов противоиона с обоими лигандами, т. е. $\text{M}_n \text{MgX} \leftarrow \text{ДФА}$, которое способно обусловить тот же результат.

Для решения вопроса о точном механизме стадии роста необходима структурная и количественная характеристика комплексов (стехиометрия, константы устойчивости) или, что доступнее **, изучение зависимости \bar{M} от $[\text{M}]$ в области более высоких концентраций ДФА; такими данными мы пока не располагаем.

При полимеризации акрилонитрила под действием бутиллития в тoluole общий характер процесса во многом совпадает с тем, который установлен для магнийорганических инициаторов. Существенным отличием является установленная недавно близкая к линейной зависимость молекулярного веса полимеров (также полученных при одинаковой длительности опытов) от концентрации мономера ***. Если исходить только из этих данных ****, то для системы с бутиллитием следует принять либо схему (1) при условии определяющей кинетической роли акта (a), либо внедрение молекулы мономера в активную связь помимо образования промежуточных комплексов.

Для решения этого вопроса полезно привлечь данные, относящиеся к сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом. При исходном составе смеси мономеров 1 : 1 под действием бутиллития образуется сополимер, содержащий 33% метилакрилата. Использование в тех же условиях в качестве инициатора комплекса бутиллития с 2,3-диметоксибутаном приводит к сополимеру, содержащему 70% метилакрилата [13]. Это различие легко объяснить проявлением в первом случае принципа отбора координационно-ненасыщенным противоионом мономера, отличающегося большей электронодонорностью функциональной группы (преимущественное образование комплекса противоиона с акрилонитрилом). Во втором случае этот эффект отсутствует из-за координационной насыщенности противоиона сильным основанием Льюиса. Поэтому происходит отбор мономера с большей поляризацией двойной связи (преимущественное образование диполь-дипольного комплекса ионной пары с метилакрилатом). Это заключение находится в согласии с квантово-химическими расчетами Эйзнера [16], в соответствии с которыми электрофильность метиленовой группы метилакрилата существенно выше, чем у акрилонитрила, а по энергии комплексообразования с металлалкилом (рассчитано на примере метиллития) более активным электронодонором является акрилонитрил (подробнее см. [4, 12]). Как мы видим, образование комплекса акрилонитрила с литиевым

* Данные Красносельской.

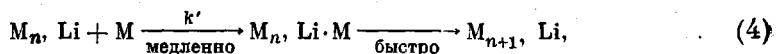
** Для систем типа полярный мономер — металлалкил изучение промежуточных актов комплексообразования осложнено быстрым превращением соответствующих комплексов в конечные продукты взаимодействия [4, 5].

*** В интервале концентраций мономера от 0,5 до 2,5 моль/л \bar{M} возрастает от $4 \cdot 10^4$ до $12,5 \cdot 10^4$ (данные Новоселовой).

**** Порядок реакции полимеризации по мономеру в подобных системах не является объективным критерием для установления детального механизма стадии роста. Отличный от нулевого порядок может быть здесь целиком обусловлен стадией иницирования [4, 9, 10].

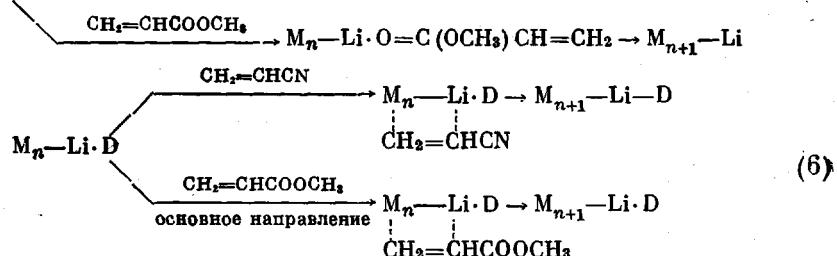
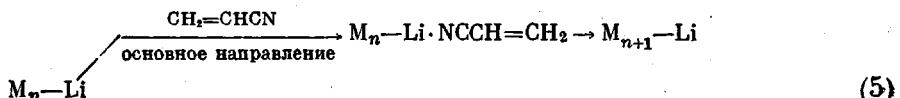
противоионом, которое не удалось установить с помощью описанного выше приема (изучение зависимости \bar{M} от $[M]$), в действительности происходит. «Инверсия» состава сополимера в присутствии 2,3-диметоксибутана позволяет исключить предположение об образовании смешанных комплексов противоиона с мономером и независимым основанием Льюиса. Оно могло бы повлиять на общую кинетику процесса, но не столь сильно отразиться на составе сополимера.

Интересное различие в поведении растущих цепей с магниевым (определяющая роль акта (в)) и литиевым противоионами (определяющая роль стадии (а)) не является особенно удивительным. За редкими исключениями (см. [4, 17]) магнийорганические активные центры проявляют при полимеризации ненасыщенных соединений гораздо меньшую реакционноспособность, чем литийорганические. Это естественно приписать соответствующему различию в константах скорости актов (в) для тех и других растущих цепей. По-видимому, это различие значительнонее того, которое характеризует специфику рассматриваемых ионных пар в актах (а), т. е.



поэтому вполне вероятное неравенство $k < k'$ может оказаться при сопоставлении реакций (3) и (4) несущественным.

Приведенные выше данные о зависимости состава сополимеров от типа инициатора иллюстрируют схемы (5) и (6), которые могут иметь общее значение для систем, полярный ненасыщенный мономер — металлалкил в отсутствие и в присутствии сильного основания Льюиса D



Такой подход затрагивает в равной мере проблемы реакционноспособности как активных центров, так и мономеров. На последней из них мы недавно специально останавливались [12], поэтому подчеркнем лишь то обстоятельство, что для суждения о реакционноспособности мономеров как полимеризующихся соединений более показательны результаты, полученные в условиях, отвечающих схеме (6).

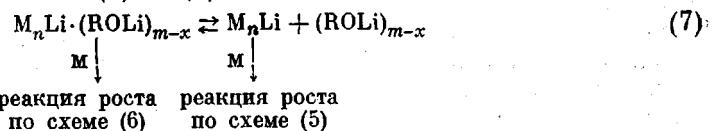
Заслуживающим внимания, но пока совершенно невыясненным является вопрос о том, важна ли, наряду с прочностью комплексов $RMe \cdot D$, также и геометрия соответствующих противоионов, в частности структура агента D. Связь между реакционноспособностью растущих цепей и природой лигандов в комплексных противоионах становится заметной при сопоставлении цитированных данных о сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом с результатами, полученными для тех же мономеров в близких условиях под действием соединений $ROLi$; использовали ди-пропилбутилкарбинолят и трет.бутоксид лития (ДПБЛ и ТБЛ) *.

* Данные Артамоновой.

жение метилакрилата в соответствующих сополимерах оказалось равным 65% для ДПБЛ и 72% для ТБЛ, что отвечает протеканию обоих процессов по схеме (6). Сходство в поведении ДПБЛ и ТБЛ с комплексом $C_4H_9Li \cdot 2,3$ -диметоксибутан, по-видимому, обусловлено существованием аллоксидов лития в растворе в виде ассоциатов $(ROLi)_m$, устойчивых даже в полярных средах [18]. Это позволяет приписать соответствующим растущим цепям структуру $M_nLi(ROLi)_{m-x}$ с комплексными противоионами,

включающими фрагменты типа $-LiO\begin{array}{l} \diagup \\ R \\ \diagdown \end{array} Li$. Различие в результатах, от-

носящихся к инициаторам ДПБЛ и ТБЛ, можно было бы приписать диссоциации комплексных противоионов и разному относительному вкладу реакций роста по схемам (5) и (6)



Однако вероятность существования равновесий типа (7) в средах с малой полярностью* весьма сомнительна. Поэтому уместно привлечь другую гипотезу, согласно которой поведение растущих цепей общего вида $M_nLi \cdot (ROLi)_{m-x}$ может определяться геометрией противоиона, в большей или меньшей степени благоприятствующей протеканию реакции роста через акт типа (1а). Это соображение основано на том, что комплексные противоионы растущих цепей, образованных аллоксидами лития, могут рассматриваться как поликарбоновые, т. е. способные к образованию

комплексов с мономером за счет «внешних» атомов металла $-Li \cdot O\begin{array}{l} \diagup \\ R \\ \diagdown \end{array} Li \cdot M$

Возможность перехода молекулы мономера из такого комплекса в состав растущей цепи должна зависеть от структуры противоиона, в том числе от природы R **. Для выяснения действительной роли геометрии противоиона в целом и структуры лиганда необходимо исследование процессов анионной полимеризации, протекающих на ионных парах с одним и тем же центральным атомом противоиона, но с различными электронодонорами при сопоставимой и достаточно высокой прочности соответствующих комплексов $RMe \cdot D$.

Заключения, сделанные на основе экспериментальных данных, относящихся к полярным мономерам винильного ряда, могут быть распространены и на неполярные ненасыщенные мономеры. Хорошо известна, например, зависимость состава сополимеров, полученных при анионном инициировании из неполярных мономеров, от присутствия комплексообразующих агентов. Это явление также вполне объяснимо протеканием реакции роста в системах $M_1 - M_2$ по схеме (5) в отсутствие дополнительного электронодонора и по схеме (6) в его присутствии; в таких случаях механизму (5) отвечает образование π-комплексов мономера с противоионом. Большинство опубликованных ранее данных о влиянии оснований Льюиса на состав сополимеров относится к системам с относительно высоким содержанием таких соединений. Но и катализитические порции подобных агентов способны вызывать весьма существенные эффекты при условии образования прочных комплексов $RMe \cdot D$. Это иллюстрируют результаты, полученные недавно Згонником (цитировано по [12]), по сополимеризации стирола с бутадиеном в углеводородной среде под действием комплекса бутиллития с тетраметилэтилендиамином (1 : 1). Содержание стирола в сополимере

* Опыты проводились в толуоле при суммарной концентрации мономеров не выше 1,4 моль/л.

** В частности, природа R определяет степень ассоциации аллоксида, а следовательно, и геометрию ассоциата.

составляет в данном случае (при исходном составе реакционной смеси $M_1 : M_2 = 1$) 51%, против 8% для процесса сополимеризации, инициированного бутиллитием.

Другое важное обстоятельство, в котором проявляется прямая связь между проблемой реакционноспособности и действительным механизмом стадии роста, состоит в изменении относительной активности ионной пары при вхождении противоиона в состав комплекса с любым электронодонором — как с независимым основанием Льюиса, так и с мономером. Каждый из этих агентов, образуя комплекс с противоионом, ослабляет связь ион — противоион и тем самым, даже при сохранении контактного типа ионной пары, способен повысить активность растущей цепи. К сожалению, это трудно иллюстрировать количественными данными. Известные сведения о влиянии электронодоноров на кинетику анионной полимеризации касаются систем, в которых присутствие полярного агента одновременно с ослаблением связи С—Ме вызывает либо изменение степени ассоциации исходного металлалика (например образование из ассоциатов $(LiR)_n$ комплексов типа $(LiR)_{n-x} \cdot D$), либо изменение типа ионных пар (переход контактных в разделенные) и их диссоциацию на свободные ионы. Расчленение и выявление относительной роли каждого из этих эффектов, весьма существенные для понимания тонких деталей, определяющих реакционноспособность и стереоспецифичность активных центров, следует отнести к числу задач дальнейших исследований. Информация, существующая по этому поводу в настоящее время, дает вполне определенное представление о различии в реакционноспособности свободных ионов и ионных пар, в некоторых случаях удалось получить также независимые характеристики активности контактных и разделенных ионных пар (см., например, [19—21]). * Выделить значение ослабления связи С—Ме в контактных парах $RMe \cdot D$, как самостоятельного фактора, пока не представляется возможным, во всяком случае для растущих цепей. Изменение характера связи С—Ме в присутствии электронодоноров установлено экспериментально для некоторых модельных систем, в частности, на примере бензиллития в диэтиловом эфире и в ТГФ [23].

Существенно, что образование комплексов $RMe \cdot M$ влияет одновременно на активную связь растущей цепи и на распределение электронной плотности в мономере. В комплексах типа $RMe \cdot XCH = CH_2$ винильная группа более реакционноспособна по отношению к анионным активным центрам, чем в свободном мономере [4, 5, 12]. Возможность такой активации утрачивается при исключении акта(а), что способно обусловить присутствие сильного основания Льюиса. Поэтому суммарный результат, вызываемый агентом D, может оказаться как положительным, так и отрицательным. Подобный двойственный характер влияния полярных агентов на общую эффективность реакции роста обычно ускользает от наблюдения, так как чаще всего присутствие независимого электронодонора в анионных системах ускоряет процесс полимеризации. Лишь отдельные факты могут рассматриваться как подтверждение сформулированного выше вывода. Помимо примеров, упоминавшихся ранее [4, 5], отметим обнаруженное недавно замедление полимеризации в системе метилметакрилат — бутиллитий — толуол в присутствии каталитических количеств диэтилового эфира и ТГФ **.

Проблема стереоспецифичности

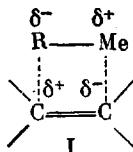
Многочисленные факты, иллюстрирующие связь между природой исходных реагентов и условиями проведения анионной полимеризации, с одной стороны, и строением образующихся при этом макромолекул — с другой

* Повышение активности ионной пары при ее разделении молекулой полярного агента общим законом не является. По данным Смита [22], конечный кинетический эффект может зависеть от природы разделяющего агента.

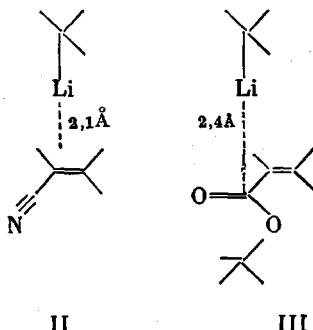
** Данные Красулиной.

той, пока не привели к общей и неуязвимой теории стереорегулирования. Известные в этой области представления могут быть определены как более или менее вероятные гипотезы. Остановимся кратко на нескольких моментах, более подробно рассмотренных нами ранее [4, 24] и привлечем некоторые новые соображения.

Если обратиться к анионным системам, реакция роста в которых проходит по схеме (1), то акт (а) можно уподобить предориентации мономера, определяющей тип построения полимерной цепи. Такая точка зрения, позволяющая объяснить зависимость микроструктуры полимера как от присутствия катализитических количеств дополнительных комплексообразующих соединений, так и от концентрации мономера [25], нуждается в дальнейшей детализации. Рассматривая акт (а) как предориентационный, приходится допускать, что при превращении координационного комплекса в диполь-дипольный, т. е.



конформация молекулы мономера, заданная в акте (а), сохраняется практически прежней. По существу, в этом состоит смысл гипотезы о стереорегулирующем действии координационно-ненасыщенного противоиона и значительно меньшей (или качественно иной) стереоспецифичности ионных пар типа RMe·D. Это допущение, предусматривающее плавный переход молекулы мономера из одного состояния в другое в акте (б), без существенных конформационных изменений, обосновать трудно. Выполненные недавно квантово-химические расчеты энергии систем CH₃Li — акрилонитрил и CH₃Li — метилакрилат [16] (подробнее см. [12]) привели к результатам, позволяющим несколько модифицировать схему (1) *. Как установлено, минимуму энергии взаимодействия отвечает следующее взаимное расположение компонентов этих комплексов:

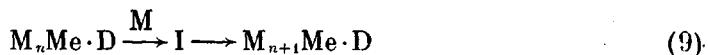


Эти данные, возможно, требующие уточнения **, показывают прежде всего, что геометрия комплексов мономера с противоионом не является тривиальной и должна в каждом случае специально устанавливаться. Кроме этого, они позволяют предположить, что в системах ионная пара — ненасыщенный мономер промежуточной стадией, предшествующей внедрению молекулы мономера в активную связь, является образование структур типа

* Для расчетов использован метод CNDO/2; описание программы дано в [26].

** Можно наметить следующие пути таких уточнений: 1) увеличение числа варьируемых параметров (в работе [16] варьировали только направление атаки CH₃Li на мономер и расстояние между реагирующими молекулами); 2) контроль полученных результатов другими методами квантовой химии; 3) учет влияния конфигураций комплекса на энергию его сolvатации растворителем.

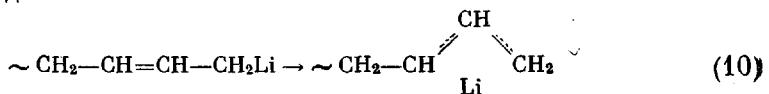
II и III; т. е. комплексов с переносом заряда (КПЗ) *, а не комплексов типа I. Возникновение последних, которое мы в предыдущем разделе принимали для простоты для любых процессов, протекающих на ионных парах, можно с этой точки зрения считать актом, свойственным лишь растущим цепям с противоионами, не образующими координационных комплексов с мономерами. Такое различие в детальном механизме стадии роста в тех и других системах отражают упрощенные схемы (8) и (9)



Естественно, что схема (9) распространяется и на ионные пары, противоионы которых не образуют комплексы с мономером в силу низкой акцепторной способности, а не из-за присутствия лиганда D.

При всей скромности исходной позиции, на которой основан предлагаемый подход, он интересен как возможный отправной момент для попытки выявить истинную причину разной стереоспецифичности активных центров RMe и RMe · D. Гипотеза, в соответствии с которой определяющим фактором является образование принципиально различных комплексов, а не структурных вариантов комплексов типа I, представляется более вероятной. Конечно, для вполне определенных заключений данные работы [16] недостаточны. Один из рассчитанных комплексов моделирует активные центры систем RLi — акрилонитрил, не отличающиеся стереоспецифичностью [27], при расчете второго была использована стандартная геометрия *s-транс*-формы метилакрилата; промежуточными продуктами при образовании изотактических макромолекул из акрилатов скорее являются комплексы, включающие молекулы мономера в *s-цикло*-форме. Поэтому приведенные выше примеры нельзя считать показательными с интересующей нас точки зрения. Тем не менее, они дают почву для рационального выбора объектов, данные относительно которых могли бы оказаться полезными в плане проблемы стереоспецифичности; в задачу исследования [16] это не входило.

При попытке рассмотреть аналогичным образом диеновые углеводороды можно сделать следующие заключения. Концепция, развиваемая Долгопольским [28], согласно которой микроструктуру полимерных цепей, образующихся при анионной полимеризации диенов, определяет тип связи концевого звена растущей цепи с противоионом, находится в соответствии с независимыми данными ЯМР, характеризующими строение аллильных производных лития в полярных средах [29]. Отсюда однако не следует, что переходы типа



возможны уже в неполярной среде под действием катализитических порций комплексообразующих агентов. Поэтому чрезвычайно резкое различие в стереоспецифичности литийалкилов и их стехиометрических комплексов с сильными электронодонорами по отношению к диенам в углеводородной среде ** нельзя безоговорочно приписывать возникновению π -аллильной структуры активного центра (10). К таким случаям приложимы также соображения о различиях, зафиксированных в схемах (8) и (9), для дeta-

* При образовании комплексов II и III на $CH_3 Li$ переходит порядка 0,4 заряда электрона [12].

** Например, по данным Згонника, полибутадиен, полученный в углеводородной среде под действием комплекса бутиллития с 2,3-диметоксибутаном (1:1), содержит 85% звеньев 1,2. В тех же условиях чистый бутиллитий образует полимер, содержание 1,2-звеньев в котором составляет 10% (цитировано по [5]).

лизации которых применительно к диеновым мономерам необходимо установление наиболее энергетически выгодного взаимного расположения компонентов в соответствующих комплексах.

Обратим теперь внимание на серьезное осложнение, обнаруживающееся при попытке более строгого рассмотрения приложимости схем (8) и (9) к процессам анионной полимеризации полярных мономеров. Их специфика, подробно изученная на примерах акрилатов, метакрилатов [4, 30] и акрилонитрила [4, 11, 31, 32], состоит в параллельном образовании различных продуктов на начальной стадии взаимодействия исходных реагентов *. При этом даже соединения $R - M - Me$, возникновение которых формально отвечает реакции инициирования, обычно не являются активными центрами реакции роста. Основная часть этих соединений превращается в низкомолекулярные продукты уплотнения мономера и лишь незначительная их доля «прорывается» сквозь стадию олигомеризации, образуя растущие цепи

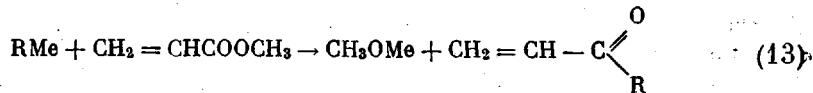


Это явление представляет существенный самостоятельный интерес в связи с механизмом образования активных центров в таких системах, а также в связи с задачей выяснения причин отсутствия заметной роли реакции дезактивации типа (11) для растущих цепей. Оно должно быть также принято во внимание при обсуждении проблемы стереоспецифичности. Имеется в виду, что для побочных продуктов, неспособных к переходу в активные центры реакции роста, сохраняется возможность донорно-акцепторных взаимодействий с растущими ионными парами, тем более, что такие «пассивные» соединения всегда присутствуют в соответствующих реакционных смесях в большом избытке по отношению к растущим цепям. Вероятность таких взаимодействий, в пользу которой свидетельствуют данные, относящиеся к определенным системам типа $M - RMe - ROMe$ [34, 35], позволяет допустить, что и в системах, свободных от независимых оснований Льюиса, противоионы растущих цепей могут представлять собой сложные комплексы; в качестве электронодоноров в этих случаях могут выступать упомянутые выше неактивные продукты. Ранее мы сочли возможным предположить [36], что именно в этом состоит причина существенно меньшей склонности растущих цепей к побочным реакциям по сравнению с исходным металлакилом. Допущение такой формы существования активных центров при полимеризации полярных мономеров должно быть согласовано с соображениями, сформулированными при обсуждении схем (8) и (9). По-видимому, необходимо учитывать особый тип рассматриваемых побочных продуктов как комплексообразующих агентов. Несмотря на все их разнообразие **, им присуща общая черта, а именно: одновременное содержание атома металла и гетероатома (N или O) в молекуле. Поэтому противоионы растущих цепей, включающие такие соединения в качестве лигандов, могут сохранить способность к образованию комплексов с мономером. Это, в частности, относится к активным центрам типа $M_nMe \cdot O^R_M$, которые могут возникать не только при инициировании полимеризации алкооксидами металлов (см. стр. 1296), но и в системах металлалкил — акриловый

* Ряд деталей приведен в цикле работ Цуруты [33].

** К их числу относятся соединения, образующиеся при разрыве связей C—H и C—гетероатом в мономере под действием металлалкила; а также металлокомплексы, содержащие олигомеры [4, 30, 33].

(или метакриловый) эфир из-за протекания следующей реакции [33, 34]:



Все же в этом следует видеть не только новое осложняющее обстоятельство, но и возможную основу для объяснения некоторых эффектов, не находивших ранее корректной интерпретации. Имеется в виду наблюдающееся иногда различие в стереоспецифичности инициаторов RMe , отличающихся природой R , а также индивидуальные особенности в поведении родственных мономеров по отношению к одному и тому же инициатору. Поясним это на конкретных примерах.

По данным Ватанабе с сотр. [37], структура полимеров, образующихся в различных системах $RMgX$ — метилметакрилат — толуол, чрезвычайно чувствительна к природе R в инициаторе *. Исходя из развиваемой нами точки зрения, этот факт можно объяснить разной степенью образования соединения CH_3OMgX (см. реакцию (13)) ** в каждой из изученных систем и, следовательно, различным относительным содержанием комплексных противоионов с участием этого соединения.

Второй пример касается близкого по характеру поведения метилакрилата и метилметакрилата по отношению к бутиллитию (в обоих случаях образуются преимущественно изотактические полимеры [27]) и отсутствия такого сходства между акрилонитрилом и метакрилонитрилом; под действием бутиллития только метакрилонитрил образует изотактические макромолекулы [38]. В связи с этим заметим, что по данным Цуруты [33] из двух последних мономеров лишь акрилонитрил подвержен реакции металлации; между первыми двумя в этом отношении нет заметных различий. Если приписать продукту металлации акрилонитрила функционального агента, участвующего в донорно-акцепторном взаимодействии с активными центрами, то этим можно объяснить различия в структуре полиакрилонитрила и полиметакрилонитрила ***.

Главная цель, которую преследуют приведенные соображения, состоит в том, чтобы подчеркнуть необходимость изучения роли разнообразных побочных продуктов взаимодействия полярных мономеров с металлалкилами как агентов, способных модифицировать активные центры, т. е. влиять на их реакционноспособность и стереоспецифичность. Это относится не только к выбранным примерам, но и к другим «пассивным» металлодержащим соединениям. Исследования в этой области следует считать необходимой составной частью работ, направленных на создание полностью обоснованной теории анионной полимеризации.

В заключение заметим, что для обсуждения эффектов, связанных с участием разделенных ионных пар и свободных ионов данных пока недостаточно. Поэтому мы ограничились рассмотрением затронутых в настоящей статье проблем на примере процессов, протекающих на поляризованных или ионизированных активных центрах M_nMe типа контактных ионных пар. Обратим внимание лишь на один момент, показывающий приложимость некоторых из сформулированных выше соображений к активным центрам, представляющим собой свободные карбанионы.

* Содержание изотактических последовательностей при -60° лежит в пределах от 25 ($R = n$ -бутил) до 100% ($R = изобутил$ или n -октил).

** Существенная зависимость глубины протекания реакции (13) от типа R в металлалкиле и связанные с этим кинетические эффекты установлены на примерах взаимодействия метилметакрилата с бутиллитием и дифенилгексиллитием [34].

*** Соединения типа $CH_2 = C(Me)X$ можно рассматривать как малоактивные анионные инициаторы и как мономеры. Для них возможна также электронодонорная функция из-за существенного отрицательного π -заряда на атоме металла. В частности, в соединении $CH_2 = C(Li)CN$ π -заряд на атоме лития равен 0,10 заряда электрона (рассчитано по методу CNDO/2[16]).

Из интерпретации зависимости состава сополимеров от типа инициатора, отвечающей схемам (5) и (6), следует, что свободные карбанионы должны себя вести качественно аналогично активным центрам $M_nMe \cdot D$; принцип действия тех и других агентов можно описать как преимущественный отбор мономера с наибольшей электрофильностью связи $C=C$. Это заключение, в частности, существенно в связи с использованием данных по составу сополимеров для отнесения механизма полимеризации при радиационном инициировании к одному из возможных типов; корректность соответствующих выводов находится в зависимости от величин, выбранных в качестве эталонных для сопоставления с результатами радиационной полимеризации. Имеется в виду, что при радиационной анионной полимеризации, т. е. в процессах, протекающих на свободных анионах, должны ожидаться эффекты, аналогичные тем, которые свойственны растущим цепям типа $M_nMe \cdot D$, но не M_nMe . Выводы, сделанные без учета этого обстоятельства, могут оказаться неточными (подробнее см. [12]).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Медведев, Успехи химии, 37, 1923, 1968.
2. А. Р. Гантмакер, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 173.
3. А. А. Арест-Якубович, Сб. Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 3.
4. Б. Л. Ерусалимский, Ионная полимеризация полярных мономеров, изд-во «Наука», 1970.
5. Б. Л. Ерусалимский, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Plenary and Main Lectures, Sect. 3, Budapest, 1971.
6. A. Gourdenne, P. Sigwalt, Europ. Polymer J., 3, 401, 1967.
7. J. P. Oliver, J. B. Smart, M. T. Emerson, J. Amer. Chem. Soc., 88, 4101, 1966.
8. W. H. Glaze, R. C. Jones, Chem. Comm., 1969, 1434.
9. И. В. Кулевская, Б. Л. Ерусалимский, В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., 8, 751, 1966.
10. Б. Л. Ерусалимский, И. В. Кулевская, В. В. Мазурек, J. Polymer Sci., C16, 1355, 1967.
11. И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., A12, 2233, 1970.
12. Б. Л. Ерусалимский, Plaste und Kautschuk, 18, 161, 1971.
13. Б. Л. Ерусалимский, В. Н. Красулина, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., Б12, 327, 1970.
14. И. В. Кулевская, Б. Л. Ерусалимский, В. М. Алексеев, Высокомолек. соед., А9, 107, 1967.
15. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, Makromolek. Chem., 123, 80, 1969.
16. Н. М. Геллер, Б. Л. Ерусалимский, Т. П. Зубова, В. Н. Красулина, В. А. Кропачев, С. С. Скороходов, Ю. Е. Эйзнер, Тезисы докладов XVI научной конференции ИВС АН СССР, изд-во «Наука», 1970, стр. 10.
17. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, И. В. Кулевская, Успехи химии, 37, 2003, 1968.
18. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, Успехи химии, 34, 385, 1965.
19. M. Szwarc, Carbanions, living polymers and electron transfer processes, N. Y., 1968.
20. М. Шварц, Успехи химии, 39, 1260, 1970.
21. G. V. Schulz, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Plenary and Main Lectures, Sect. 3, Budapest, 1971.
22. L. L. Chan, K. H. Wong, T. E. Hogen-Esch, J. Smid, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969.
23. R. Waack, L. D. Mc Keever, M. A. Organ, Chem. Comm., 1969, 117.
24. Б. Л. Ерусалимский, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 113.
25. В. Н. Красулина, А. С. Хачатуров, Н. В. Михайлова, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., Б12, 303, 1970.
26. Ю. Е. Эйзнер, Л. Б. Ерусалимский, Высокомолек. соед., А12, 1914, 1970.
27. K. Matsuzaki, T. Ugyu, A. Ishida, M. Okada, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo — Kyoto, 1966.

28. А. Х. Багдасарьян, Б. А. Долгоплоск, В. М. Фролов, Высокомолек. соед., A11, 2191, 1969.
29. P. West, J. Purmont, S. Mc Kinley, J. Amer. Chem. Soc., 90, 797, 1968.
30. L. Reich, A. Schindler, Polymerization by organometallic compounds N. Y., 1966.
31. Б. Л. Ерусламский, И. Г. Красносельская, В. Н. Красулина, А. В. Новоселова, Е. В. Зашеринский, Европ. Polymer J., 6, 1391, 1970.
32. А. В. Новоселова, Б. Л. Ерусламский, В. Н. Красулина, Е. В. Зашеринский, Высокомолек. соед., A13, 87, 1971.
33. T. T. Tsuruta, Y. Yasuda, J. Macromolec. Sci., A2, 943, 1968.
34. S. Bywater, Advances Polymer Sci., 4, 86, 1965; D. M. Wiles, Structure and mechanism in vinyl polymerization, ed. T. Tsuruta, K. F. O'Driscoll, N. Y., 1969, p. 233.
35. T. Narita, A. Masaki, T. Tsuruta, J. Macromolec. Sci., A4, 277, 1970.
36. Б. Л. Ерусламский, Plaste und Kautschuk, 15, 788, 1968.
37. A. Nishioka, H. Watanabe, K. Abe, Y. Sono, J. Polymer Sci., 48, 250, 1960.
38. T. Yoshihara, Y. Kotake, Y. Joh, J. Polymer Sci., B5, 459, 1967.

SEVERAL PROBLEMS IN THE THEORY OF ANIONIC POLYMERIZATION

B. L. Erusalmksky

Summary

New sides of problems concerning the reactivity and sterospecificity applied to the anionic polymerization of unsaturated monomers are presented. The influence of the formation of complexes on chain propagation is discussed. Rules were derived explaining which monomers can add to propagating chains containing either coordination-unsaturated or coordination-saturated oppositely charged ions. The mechanism of stereoregular macromolecule formation in anionic systems is discussed using data obtained from electron structure calculations and the geometry of monomer-metalalkyl complex compound models.
