

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**  
**Краткие сообщения**

Том (Б) XVII

1975

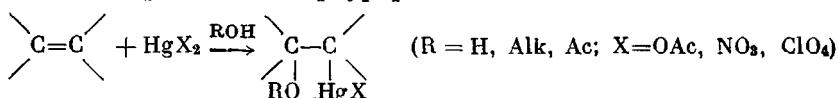
№ 2

УДК 541.64:547.538.141:546.49

**КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
 СОЛЕЙ РТУТИ (II) И РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ**

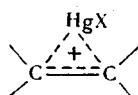
*И. П. Белецкая, А. Н. Рябцев*

**Реакция сопряженного меркурирования**



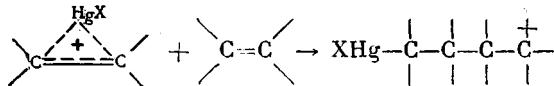
представляет большой интерес не только с практической точки зрения как синтетический метод для получения ртутноорганических [1] и, посредством их, других соединений [2], но является также одной из важнейших модельных реакций, на примере которой был изучен механизм электрофильного присоединения [3].

В настоящее время считается, что на первой стадии происходит присоединение электрофильного агента  $HgX^+$  по двойной связи с образованием меркуриниевого иона [4],



а на второй — происходит быстрая атака нуклеофильной частицы и образование продукта.

В связи с этим интересно провести реакцию сопряженного меркурирования в условиях, когда в системе нет других нуклеофильных частиц, способных атаковать меркуриниевый ион, кроме олефина. В этом случае следует ожидать катионной полимеризации олефина



Действительно, под действием нитрата ртути (II) в некоторых апротонных растворителях удалось осуществить полимеризацию стирола [5]. Однако даже в жидким  $SO_2$  не удалось достичь выхода полимера выше 30 %.

В настоящей работе в качестве инициаторов катионной полимеризации стирола использованы перхлорат ртути (II) и ртутноорганические перхлораты,  $C_6H_5HgClO_4$  и  $C_6F_5HgClO_4$ , которые дают относительно устойчивые ртутноорганические катионы в растворе [6]. Следует ожидать, что выход полимера будет тем больше, чем слабее сольватирован катион ртути и чем менее реакционноспособен растворитель по отношению к меркуриниевому иону. В качестве растворителей для осуществления процесса катионной полимеризации мы выбрали сульфолан и хлористый метилен, которые явля-

ются слабосольватирующими по отношению к ртутному центру [7]. Все опыты проводились в отсутствие кислорода, который удалялся многократным перемораживанием в вакууме.

При смешении растворов перхлората ртути(II) и стирола в сульфолане мгновенно возникает ярко-оранжевая окраска реакционной смеси, сопровождаемая значительным разогреванием. Через некоторое время (2–5 мин.) наблюдается выпадение металлической ртути. Полимеризация проходит быстро и с практически количественным выходом полимера. Средний молекулярный вес такого полимера, измеренный вискозиметрически, невелик —  $(5 \pm 0,5) \cdot 10^3$ . Его удалось несколько повысить (до  $\sim 7 \cdot 10^3$ ), добавляя в реакционную смесь дополнительные порции стирола. Реакция полимеризации начиналась заново и протекала со всеми признаками катионной полимеризации (живой полимер). Столь малое повышение молекулярного веса, а также тот факт, что уменьшение концентрации  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  не приводило к увеличению степени полимеризации, свидетельствует о том, что стадией, лимитирующей длину цепи, является перенос реакционной цепи на мономер.

Интересно, что процесс полимеризации сопровождается демеркурированием, которое наблюдается для многих нестабильных ртутьоорганических перхлоратов [8] и протекает через образование карбониевого иона



В настоящее время нет однозначного ответа на вопрос, происходит ли демеркурирование непосредственно после переноса цепи или же этот процесс идет уже в полимере, где катионный центр достаточно удален от атома ртути.

Для того чтобы исследовать процесс полимеризации при отсутствии демеркурирования, в качестве инициатора был использован перхлорат фенилртути. Известно, что это соединение не подвергается демеркурированию в отсутствие окислителей [9], и можно таким образом считать, что в качестве инициатора полимеризации в этом случае выступает ртутьоорганический катион. Получены следующие результаты ( $25^\circ$ , 20 час.).

Растворитель	ДМФ	ТГФ	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_4$
Выход полимера, %	0	1,2	75	0

Влияние растворителя на процесс катионной полимеризации, инициированной реакцией сопряженного меркурирования, исключительно велико. В растворителях, прочно сольватирующих атом ртути, этот процесс практически не осуществляется. Наиболее высокий выход полимера получен в хлористом метилене, который является малополярным, но, по-видимому, достаточно ионизирующим растворителем. К сожалению, перхлорат фенилртути довольно плохо в нем растворим. При переходе к еще менее полярному растворителю — гексану — полимеризации не происходит, что, возможно, связано с нерастворимостью в нем перхлората фенилртути. Молекулярный вес полимера, полученного в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , также невелик —  $(6 \pm 0,5) \cdot 10^3$ .

Другим интересным модельным инициатором мог оказаться фторированный аналог ртутьоорганического катиона. Ввиду сильной электроотрицательности перфторарильных групп возможность демеркурирования катиона  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}^+$  сводится к минимуму, в то время как эффективный положительный заряд в этом катионе еще более сильно выражен, чем у  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ .

Перхлорат перфторфенилртути был получен в сульфолане без выделения из раствора по реакции диспропорционирования бис-(перфторфенил)-ртути с перхлоратом ртути. Образование  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}^+$  доказано полярографически, полнота превращения — по отсутствию реакции на неорганическую ртуть.

Реакция полимеризации проводилась в сульфолане по методике, аналогичной опытам с использованием  $Hg(ClO_4)_2$ . Выход полимера  $\sim 70\%$ . Выпадение металлической ртути из реакционной смеси не наблюдалось. Молекулярный вес выделенного полимера близок к величинам, полученным с использованием других инициаторов катионной полимеризации ( $\sim 5 \cdot 10^3$ ).

Акрилонитрил, который вообще не склонен полимеризоваться по катионному механизму, не образует полимера также и в изученной нами системе.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
3 VIII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии, Ртуть, Изд-во АН СССР, 1962.
2. M. Julia, R. Labia, Compt rend., 268, 104, 1969; H. C. Brown, J. T. Kurek, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5647, 1969.
3. J. Chatt, Chem. Revs, 48, 7, 1951.
4. G. A. Olah, P. R. Clifford, J. Amer. Chem. Soc., 93, 1261, 2320, 1971.
5. Ю. В. Киссин, И. П. Белецкая, Высокомолек. соед., 511, 297, 1969.
6. И. П. Белецкая, К. П. Бутин, А. Н. Рябцев, О. А. Рейтова, J. Organomet. Chem., 59, 1, 1973.
7. К. П. Бутин, А. Н. Рябцев, В. С. Петросян, И. П. Белецкая, О. А. Рейтова, Докл. АН СССР, 183, 1328, 1968.
8. F. R. Jensen, R. J. Ouellette, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4478, 1961.
9. H. C. Wang, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2339, 1963.

---

УДК 541(64+24)

### ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Т. Н. Насонова, Г. Г. Карташева, Р. А. Шляхтер,  
Е. Г. Эренбург

Исследование линейных низкомолекулярных полисульфидных полимеров в диапазоне  $\bar{M}_n=600-5000$  показало, что они характеризуются наиболее вероятным МВР [1]. Такое МВР низкомолекулярных полисульфидов обеспечивается особенностями процесса их получения, заключающегося в химической деструкции высокомолекулярных полисульфидов по дисульфидным связям, а также реакциями межцепного обмена, присущими этим полимерам [2-4].

В настоящее время промышленность выпускает разветвленные жидкие полисульфидные полимеры с  $\bar{M}_n$  от  $1200$  до  $(4-5) \cdot 10^3$  [5]. Разветвленность этих полимеров определяется количеством трифункционального мономера, введенного в процесс получения высокомолекулярного полисульфида.

Можно было ожидать, что введение трифункционального мономера приведет к более широкому МВР получаемых полисульфидов по сравнению с линейными полимерами. Однако экспериментальные данные по МВР разветвленных полисульфидных олигомеров в литературе практически отсутствуют.