

Л. Н. МОСКАЛЕНКО, А. А. АРЕСТ-ЯКУБОВИЧ

**НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА  
И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ  
МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком С. С. Медведевым 23 II 1970)

Известно, что ароматические соединения способны присоединять электрон от щелочных металлов, образуя анион-радикалы:



Основные закономерности этой реакции рассматривались в ряде работ (1-3). Недавно было показано, что в полярных апротонных растворителях, например в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТ), в реакциях переноса электрона к ароматическим соединениям могут участвовать и щелочноземельные металлы (4, 5):



Нами исследовалась относительная активность щелочноземельных металлов в реакциях переноса электрона в среде ГМФТ путем измерения положения равновесия (2) при реакции разных металлов с одним и тем же углеводородом. Удобным объектом для такого исследования является *n*-терфенил, так как электронный спектр поглощения его анион-радикала ( $\lambda_{\max}$  440, 475 и 900 м $\mu$ ) не налагается на спектр исходного углеводорода ( $\lambda_{\max}$  280 м $\mu$ ) (рис. 1). Таким образом, по спектру раствора *n*-терфенила, выдержанного в течение достаточного для установления равновесия времени в контакте с соответствующим металлом (в виде зеркала, полученного возгонкой в кварцевой ампуле), можно непосредственно определить долю  $\alpha$  углеводорода, перешедшего в анион-радикал:

$$\alpha = \frac{[Ar^{\cdot-}]}{[Ar]_0} = 1 / \left\{ 1 + \frac{(D_{280} - D_{280}^0) \epsilon_{475}}{D_{475} \epsilon_{280}} \right\},$$

где  $D_{280}^0$  — оптическая плотность растворителя при 280 м $\mu$ ;  $\epsilon_{280} = 32\,000$  (6). Было принято значение  $\epsilon_{475} = 44\,000$ , соответствующее поглощению свободного анион-радикала *n*-терфенила в ТГФ (7).

В среде ГМФТ, перегнанного над натрием непосредственно перед опытом, желтая окраска анион-радикала возникает сразу же при соприкосновении раствора *n*-терфенила с металлом. В растворителе, хранившемся после перегонки в течение нескольких дней, окраска появляется медленнее или вообще не появляется.

Полученные результаты приведены в табл. 1. Они показывают, что относительная активность щелочноземельных металлов в реакции переноса электрона в среде ГМФТ возрастает в ряду кальций  $\ll$  магний  $<$  барий. Такое отклонение ряда реакционной способности от порядка расположения элементов в периодической системе хорошо известно для щелочных металлов (1, 2, 8). Оно объясняется, как было показано ранее (1), тем, что относительная активность металлов в реакциях переноса электрона определяется двумя факторами, изменяющимися в противоположных направлениях: потенциалом ионизации, который падает с увеличением ионного



радиуса, и энергией сольватации катиона, которая возрастает с уменьшением ионного радиуса. Поэтому элемент с наибольшим потенциалом ионизации и наименьшим радиусом (литий среди щелочных и магний среди щелочноземельных металлов), наименее активный в инертных средах, в сольватирующих растворителях может стать более активным, чем следующий за ним элемент.

С углеводородами, сродство которых к электрону выше, чем сродство *n*-терфенила, например с антраценом, указанные металлы легко реагируют в среде ГМФТ. Спектр магний-антрацена (рис. 2, 1) близок спектру натрий-антрацена в ТГФ (<sup>4</sup>, <sup>7</sup>). Однако нами было замечено, что при вы-

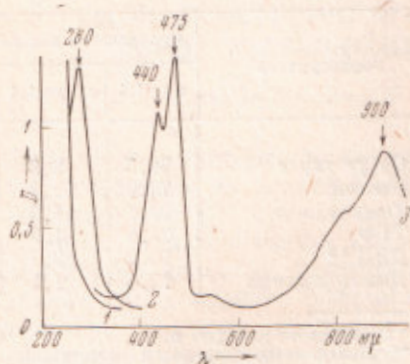


Рис. 1. Спектры углеводорода и анион-радикала *n*-терфенила в ГМФТ. 1 — ГМФТ; 2 — *n*-терфенил; 3 — анион-радикал *n*-терфенила

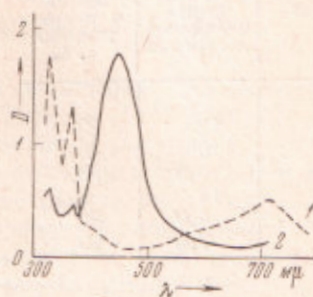
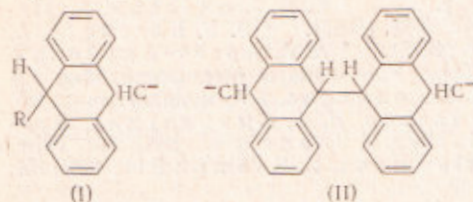


Рис. 2. Спектры магний-антрацена в ГМФТ. 1 — сразу после получения; 2 — выдержано 10 дней в присутствии магния

держке в течение 5—10 суток в присутствии избытка металла синий раствор магний-антрацена переходит в желтый, имеющий совершенно другой спектр с интенсивным максимумом при 450 мμ (рис. 2, 2). Такое изменение спектра нельзя объяснить присоединением к антрацену второго электрона, так как его дианион имеет совершенно другой спектр с максимумами при 335 и 605 мμ (<sup>7</sup>). С другой стороны, наблюдаемый спектр с  $\lambda_{\max}$  450 мμ точно соответствует спектру карбаниона антрацена (I), который образуется, например, при присоединении антрацена к живущим полимерам (<sup>8</sup>). Превращение анион-радикалов антрацена в карбанионы типа (I) может быть следствием их соединения либо друг с другом в димерные дианионы (II), либо с радикалами, образующимися при реакции избытка магния с растворителем (в литературе описано образование радикальных продуктов при реакции ГМФТ со щелочными металлами (<sup>9</sup>)). Второй случай представляется более вероятным, так как в отсутствие свободного металла спектр магний-антрацена при длительной выдержке почти не изменяется.



Полученные результаты, указывающие на высокую активность бария в реакциях переноса электрона, побудили нас исследовать возможность его применения в качестве инициатора анионной полимеризации бутадиена, при которой иницирование также является реакцией переноса электрона (<sup>9</sup>). Ранее из числа металлов II группы (в средах менее полярных, чем ГМФТ) для полимеризации бутадиена применяли лишь кальций и его соединения (<sup>10</sup>, <sup>14</sup>), а барий только для полимеризации метилзамещенных диенов (<sup>12</sup>, <sup>13</sup>).



Было найдено, что металлический барий (в виде зеркала, полученного возгонкой металла в кварцевых ампулах) инициирует полимеризацию бутадиена как в углеводородных, так и в эфирных средах. В углеводородных средах реакция протекает довольно медленно; образующийся полимер частично нерастворим, возможно, из-за того, что вследствие малого числа растущих цепей он имеет очень высокий молекулярный вес (растворимая

Таблица 1

Реакция *n*-терфенила с металлами II группы в среде ГМФТ при комнатной температуре

Металл	Начальная концентрация <i>n</i> -терфенила, ммол/л	Степень превращения в анион-радикал $\alpha$ , %
Магний	12	55
	10	45
Кальций	5,5	0,5
	16	2,5
Барий	5,0	87
	7,5	90

Таблица 2

Микроструктура полибутадиена, полученного при комнатной температуре под действием металлического бария

Растворитель	Содержание звеньев *, %		
	цис-1,4	транс-1,4	1,2
Отсутствует	79,3	9,3	11,4
Бензол	75,9	12,9	11,2
Толуол	78,1	11,3	10,6
ТГФ	27,4	51,6	21,0
ДЭД **	10,2	23,7	66,1
Диметоксиэтан	12,4	21,1	66,5

\* Определено методом и.к.с.

\*\* Диэтиловый эфир диэтиленгликоля.

часть имеет молекулярный вес около  $10^6$ ). В эфирных растворителях реакция протекает быстрее и образуются растворимые полимеры.

По своей микроструктуре, как видно из табл. 2, полученные полимеры заметно отличаются от полибутадиена, полученного в присутствии щелочных металлов или кальция в тех же условиях (<sup>8</sup>, <sup>10</sup>, <sup>11</sup>). В частности, полимеры, полученные в углеводородных средах, содержат больше цис-1,4-звеньев, чем полибутадиен, полученный на других металлах I и II группы.

Авторы выражают благодарность А. Р. Гантмахер за внимание к работе и обсуждение результатов и с благодарной памятью отмечают помощь С. С. Медведева в выполнении работы.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило  
18 II 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 3, 1003 (1961). <sup>2</sup> А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, Усп. хим., 36, 269 (1967). <sup>3</sup> M. Szwarc, Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes, N. Y. Interscience, 1968. <sup>4</sup> M. Fontanille, P. Sigwalt, C. R., 263C, 316 (1966). <sup>5</sup> H. Normant, Bull. Soc. chim. France, 1968, 791. <sup>6</sup> Organic Electronic Spectral Data, N. Y., Interscience, 3, 1966, p. 675. <sup>7</sup> K. H. J. Buschow, J. Dieleman, G. J. Hoijtink, J. Chem. Phys., 42, 1933 (1965). <sup>8</sup> Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович и др., ДАН, 149, 1067 (1963). <sup>9</sup> А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Сборн. Карбоценовые соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 87. <sup>10</sup> Э. З. Эйвазов, Е. И. Тинякова, Высокомолек. соед., 9Б, 764 (1967). <sup>11</sup> Е. И. Тинякова, Э. З. Эйвазов, Н. А. Смирнягина, Высокомолек. соед., 9А, 2407 (1967). <sup>12</sup> J. P. Kistler, F. Schue et al., Bull. Soc. chim. France, 1964, 3149. <sup>13</sup> J. P. Kistler, G. Friedmann, B. Kaempf, *ibid.*, 1968, 735.