

Д. К. ПОЛЯКОВ, Ю. Л. СПИРИН, А. Р. ГАНТМАХЕР,
академик С. С. МЕДВЕДЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ СВЯЗИ УГЛЕРОД—ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

При рассмотрении закономерностей полимеризации углеводородных мономеров в неполярных средах, инициированной различными щелочными металлами или их органическими соединениями, был высказан ряд предположений о природе активных центров (1-5).

В настоящее время опубликовано значительное число работ, в которых в качестве метода исследования природы связи $Me-C$ привлекались электронные спектры поглощения (4, 6-10).

Однако результаты этих исследований были еще недостаточны для выяснения возможностей этого метода в решении поставленной задачи. Было установлено, что электронные спектры живущего, неизомеризованного полистирола мало изменяются при замене Li на Na и K при переходе от углеводородных сред к электронодонорным (4). Аналогичные результаты были получены нами при исследовании спектров некоторых полидиенов (см. табл. 1).

С целью более подробного исследования возможностей этого метода для изучения природы связи $C-Me$ в данной работе были определены электронные спектры поглощения (э.с.п.) ряда соединений щелочных металлов, полученных полимеризацией и сополимеризацией различных мономеров (диены, стирол, 1,1-дифенил-этилен, антрацен*), а также соединений, полученных при некоторых реакциях замещения и обменного разложения (трифенилметан, трифенилхлорметан, флуорен) в зависимости от природы металла и растворителя. Работа проводилась с помощью целнопаянной кварцевой кюветы на спектрофотометре СФ-4 с тщательно очищенными веществами. Большинство мономеров и растворителей обрабатывалось этиллитием с последующей их переконденсацией в кювету. Конструкция кюветы позволяла проводить все операции по приготовлению и разбавлению растворов в условиях вакуума. Полученные результаты приведены в табл. 1 и рис. 1, 2, 3.

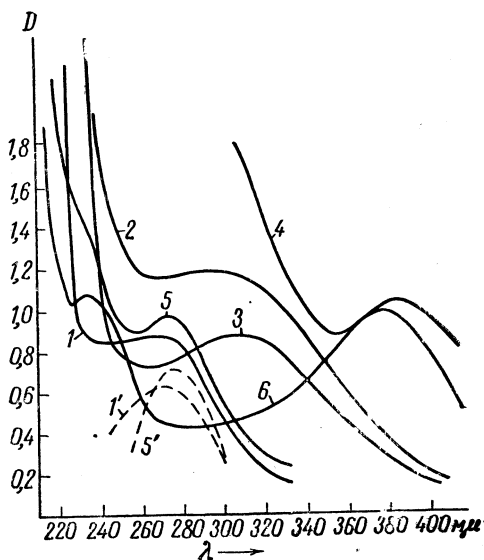


Рис. 1. Электронные спектры поглощения замещенных аллильных карбанионов, полученных при полимеризации диенов: 1 — литий-полиизопрен в гексане; 1' — система «1» с вычетом полиизопрена; 2 — литий-полибутадиен в ТГФ; 3 — натрий-полиизопрен в гексане; 4 — натрий-полибутадиен в ТГФ (большая концентрация карбанионов); 5 — натрий-полибутадиен в ТГФ (малая конц. карбанионов); 5' — система «5» с вычетом полибутадиена; 6 — калий-полиизопрен в ТГФ.

* В работе (11) показано, что антрацен способен присоединяться к полистирольному и полибутадиеновому карбаниону с образованием карбаниона антраценила.

Таблица 1

Спектры поглощения карбанионов в различных условиях при температуре 25°C

№ п. п.	Среда	Me — R	$\lambda_{\text{макс}}$, карбанио- на, м μ	$\lambda_{\text{макс}}$ про- дуктов изо- меризации карбанионов, м μ	Примечание
1	Бензол	Li-полистирол	333	430—460; 530— 560 очень ма- ло интен- сивен.	Частоты изомеризованного карбаниона заметны при высокой концентрации раствора
2	ТГФ	Бензиллитий	330	375	375 м μ после 3-х суток
3	Бензол	Li (α -метилстирольный кар- банион	338		Получен путем взаимодей- ствия метилстирола с Li Et
4	ТГФ	K- α -метилстирольный кар- банион	330		
5	Бензол	Na-полистирол	335—340	400—450	С течением времени интен- сивность $\lambda_{\text{макс}} = 335-340$ падает, ост. возрастает
6	Гексан	Li-полиизопрен	276		
7	Гексан	Na-полиизопрен	—	306	Полоса широкая, захваты- вает большой участок длин волн
8	Гексан	Li-полибутадиен	276		
9	Гексан	Na-полибутадиен		300—320	То же
10	ТГФ	Li-полибутадиен	280—310		Размытый максимум
		Li-полиизопрен			
11	ТГФ	K-полибутадиен	—	235, 375 *	
12	ТГФ	K-полиизопрен	280 (слабо интенс.)	—	После прибав. к 11 изопре- на
13	Гексан	C_3H_7 (C_6H_5) ₂ C — Li	410 **		
14	Бензол***	C_3H_7 (C_6H_5) ₂ C — Li	420		
15	Амин	C_3H_7 (C_6H_5) ₂ C — Li	435		
16a	Гексан + +0,2% ТГФ	$\sim CH_2$ (C_6H_5) ₂ C — Li	440		Получен путем прибавления 1,1-дифенилэтилена к ли- тийполибутадиену
16b	ТГФ	$\sim CH_2$ (C_6H_5) ₂ C — Li	490 **		
17	Толуол	$\sim CH_2$ (C_6H_5) ₂ C — Na	460		Получен путем прибавления 1,1-дифенилэтилена к Na- полибутадиену
18	Бензол	$\sim CH_2$ — $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \quad \quad HC \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_5 \end{array}$ — Li	420	—	Получен путем прибавления антрацена к литийполи- стиролу
19	Бензол	—Na	445		
20	ТГФ	—Na	445	—	Получен путем прибавления антрацена к Na-полибута- диену
21	Амин	(C_6H_5) ₃ C — Li	440		
22	ТГФ + амин	(C_6H_5) ₃ C — Li	440 (сл) 500 (инт)		Получен путем присоеди- нения антрацена к Na-поли- стиролу
23	Бензол	(C_6H_5) ₃ C — Na	472		
24	ТГФ	(C_6H_5) ₃ C — Na	490		
25	Бензол	(C_6H_5) ₃ C — K	490—500		
26	Бензол	Флуорениллитий	450 (инт) 480—530(ме- нее инт)		
27	ТГФ + бензол	Li-флуоренил	454, 487(инт) 520, 554 (менее инт)		
28	Бензол	Опыт № 27 после длительной откачки	415, 440 (инт) 470 (менее инт)		

* λ 375 м μ наблюдалась также в работе (7), где она была отнесена к основному, неизомеризованному алкильному карбаниону.

** Аналогичные данные были получены в нашей лаборатории А. А. Арест-Якубович и в работах (16, 17).

*** Смещение $\lambda_{\text{макс}}$ при замене гептана на бензол подтверждает предположение об образовании комплексов ароматических соединений (толуол, бензол) с литийорганическими соединениями, высказанное ранее (12) при исследовании кинетики полимеризации бутадиена в таких средах.

Из данных табл. 1, №№ 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12 следует, что электронные спектры неизомеризованных, живущих полимеров стирола, изопрена и бутадиена практически не зависят от природы металла (Li, Na, K) и не изменяются при переходе от углеводородных сред к электронодонорным. Однако при изучении спектров соответствующих соединений трифенилметила, 1,1-дифенилалкила, а также флуоренила и алкил-9-дигидроантраценила с металлами обнаружено заметное смещение полос поглощения и изменение их интенсивности в зависимости от природы щелочного металла и среды (табл. 1, № 14 — 28). Наиболее резкие эффекты наблюдаются у литиевых, натриевых и калиевых соединений трифенилметила и дифенилалкила. Влияние природы металла и среды на спектры меньше выражено в случае соединений алкил-9-дигидроантраценила и флуоренила, в которых положение фенильных групп фиксировано дополнительными связями.

Интересно отметить, что при спектрофотометрическом изучении кинетики синтеза $(C_6H_5)_3CK$ из $(C_6H_5)_3CCl$ и K наряду с λ_{\max} радикала $(C_6H_5)_3C$ (345 мк), являющегося промежуточным продуктом при образовании аниона, наблюдается интенсивная полоса с λ_{\max} 368 мк. Из кинетики изменения интенсивности полос видно, что радикал переходит в соединение с λ_{\max} 368 мк, которое затем трансформируется в карбанион с λ_{\max} 415 и 495 мк. Природа соединения, имеющего λ_{\max} 368 мк, не ясна.

Согласно ранее полученным данным (1, 12, 13) добавки триэтиламина (ТЭА) в углеводородной среде менее резко, чем добавка тетрагидрофурана (ТГФ), увеличивает скорость полимеризации и долю структур, соответствующих анионному процессу.

Причины такого различия во влиянии этих электронодонорных добавок не могли быть объяснены только увеличением д.п. среды при переходе от ТЭА (3,15 при 27°) к ТГФ (6 при 27°).

Как следует из полученных результатов (табл. 1, №№ 15, 16а, 16б, рис. 3), приведенное различие, по-видимому, в значительной степени обусловлено тем, что комплексы металлоорганических соединений с молекулами триэтиламина из-за стерических препятствий содержат меньшее число молекул сольватирующей добавки, чем комплексы с ТГФ в тех же условиях.

Действительно, как следует из полученных результатов, электронный спектр дифенилалкиллития в присутствии малых добавок ТГФ (λ_{\max} 440 мк) близок к электронному спектру того же металлоорганического соединения в среде ТЭА (λ_{\max} 437 мк). Увеличение значения λ_{\max} с ростом концентрации ТГФ и понижением температуры (490 мк) указывает на то, что в этих условиях число молекул ТГФ, связанных в комплексе с дифенилалкиллитием возросло, что обусловило большую поляризацию связи Me — C. Из полученных данных тепловой эффект этого перехода $\approx 8 \pm 1$ ккал/моль. Можно думать, что малая чувствительность метода электронных спектров к изменению состояния связи Me — C при изменении природы среды и щелочного металла для полистирольных и полидиеновых соединений этих металлов является результатом структурных особенностей этих систем. Так, разница в значении λ_{\max} при переходе от электронного спектра углеводорода (моделирующего случай отсутствия поляризации связи Me — C) к карбаниону значительно выше для 1,1-дифенилалкильных углеводородов и трифенилметана, чем для толуола и олефинов. Для 1,1-дифенилэтана эти значения равны соответственно 270 мк (1,1-дифенилэтан) и 490 мк (карбанион 1,1-дифенилэтана), для толуола — 275 мк (толуол) и 336 мк (бензильный карбанион).

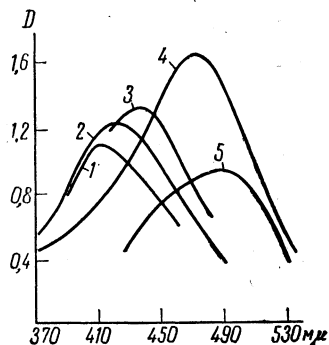


Рис. 2. Электронные спектры поглощения карбанионов 1,1-дифенилалкила с противоионами: 1 — лития в среде гексана, 2 — лития в среде бензола, 3 — лития в среде триэтиламина, 4 — натрия в среде ТГФ, 5 — лития в среде ТГФ

В связи с этим чувствительность метода э.с.п. для исследования природы связи $\text{Me} - \text{C}$ для производных 1,1-дифенилалкильных углеводородов и трифенилметана выше, чем для полистирольных или полидиеновых металлоорганических соединений. Возможно, что механизм этих явлений можно объяснить следующим образом. Изменение природы металла и среды сопровождается изменением заряда на углероде, что, в свою очередь, меняет энергию сопряжения в молекуле. В случае сопряжения отрицательно заряженного углерода с одним заместителем эти изменения, как показывает опыт (табл. 1, №№ 1, 5, 8, 10, 12), одинаковы для основного и возбужденного состояний. В случае же сопряжения отрицательно заряженного углерода с двумя и более заместителями (табл. 1, №№ 13—17, 21—25) изменение основного состояния приводит к изменению валентного угла между заместителями (к sp^2 -гибридизации в карбанионе примешивается sp^3 -состояние), что существенно сказывается на разнице уровней основного и возбужденного состояний, т. е. приводит к зависимости полосы поглощения от полярности $\text{C} - \text{Me}$ -связи. Закрепление положения двух заместителей дополнительными связями (табл. 1, №№ 18—20, 26, 27) уменьшает изменение валентных углов и соответственно стабилизирует положение полосы поглощения. Некоторую роль в электронных спектрах исследуемых систем, возможно, играет также их взаимная ассоциация, которая вследствие стерических препятствий, вероятно, в меньшей степени представ-

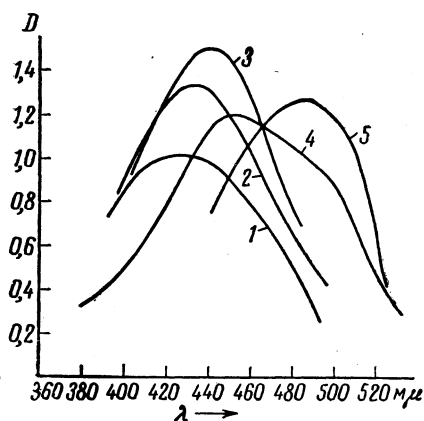


Рис. 3. Электронные спектры поглощения 1,1-дифенилалкиллития, полученного присоединением 1,1-дифенилэтилена к литийполибутадиену, в разных средах: 1 — гексан (смещение $\lambda_{\text{макс}}$ от значения 410 мк (см. табл. 1, № 13) до 425 мк в данной системе обусловлено, по-видимому, сольватацией лития двойными связями полидиеновой цепи); 2 — гексан + 0,04 об. % ТГФ, t 25°; 3 — гексан + 0,35 ÷ 3,5 об. % ТГФ, t 25°; 4 — гексан + 3,5 об. % ТГФ, t = -55°; 5 — гексан + 3,5 об. % ТГФ, t = -80°

лена в полиядерных ароматических соединениях.

Полученные результаты говорят в пользу представлений о разной полярности связи $\text{C} - \text{Me}$ в различных условиях и о малой вероятности ее диссоциации на ионную пару в углеводородных средах.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
2 III 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **1**, 1258 (1959). *In*: L. Spirin et al., *J. Polym. Sci.*, **58**, 1181 (1962).
- ² R. S. Stearns, L. E. Forman, *J. Polym. Sci.*, **41**, 381 (1959).
- ³ R. Welch, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1345 (1959).
- ⁴ D. J. Worsfold, S. Bywater, *Canad. J. Chem.*, **38**, 1891 (1960).
- ⁵ R. J. Orr, *J. Polym. Sci.*, **58**, 843 (1962).
- ⁶ И. В. Астафьев, А. И. Шатенштейн, *Оптика и спектроскопия*, **6**, 631 (1959).
- ⁷ К. Kuwata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1091 (1960).
- ⁸ Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *Высокомолек. соед.*, **2**, 310 (1960).
- ⁹ M. Levy, F. Cohen-Bosidan, *Polymer*, **1**, 517 (1960).
- ¹⁰ G. Spach, M. Levy, M. Szwarc, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 355.
- ¹¹ А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *ДАН*, **139**, 1351 (1961).
- ¹² Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *ДАН*, **146**, 368 (1962).
- ¹³ A. V. Tobolsky, S. E. Rodgers, *J. Polym. Sci.*, **40**, 73 (1959).
- ¹⁴ Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович и др., *ДАН*, **149**, № 5 (1963).
- ¹⁵ R. Asami, M. Levy, M. Szwarc, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 361.
- ¹⁶ A. G. Evans, D. B. George, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 144.
- ¹⁷ R. Wack, M. A. Dogan, *Chem. and Ind.*, **14**, 1290 (1962).