

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1980

ДИСКУССИИ

УДК 541.(64+49):

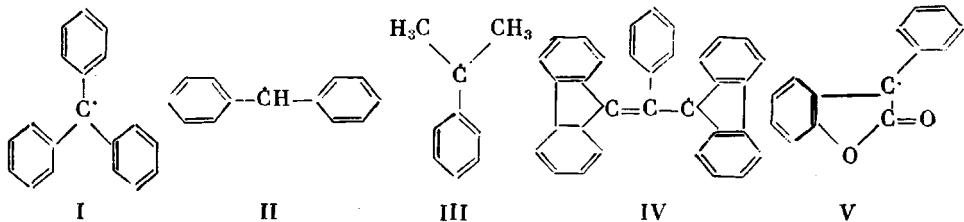
ОБ УЧАСТИИ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Кузнецов А. А., Новиков С. Н., Праведников А. Н.

Показано, что свободные радикалы трифенилметил(I), дифенилметил(II), α,α -диметилбензил(III), 2-фенил-1,3-бис-бифениленаллил(IV), 3-фенил-бензофуран-2-он-3-ил(V), моделирующие полимерные радикалы роста соответственно стирола(I—III), бутадиена(IV) и метилакрилата(V), образуют комплексы с переносом заряда с органическими акцепторами электронов. Радикал V образует комплексы также с донорами электронов. В свете полученных данных обсуждается возможный механизм реакций роста, ингибирования и передачи цепи, включающий промежуточную стадию образования комплексов с переносом заряда между полимерным радикалом роста и компонентами полимеризационной системы.

Участие свободных радикалов в образовании молекулярных комплексов является важным аспектом теории радикальной реакционной способности [1]. Неоднократно высказывались предположения о возможности образования комплексов с переносом заряда между полимерными радикалами роста и компонентами полимеризационной системы [2, 3]. Так как непосредственная регистрация комплексов с переносом заряда полимерных радикалов методами спектроскопии встречает большие экспериментальные трудности, делались попытки проследить связь между данными кинетики полимеризации и параметрами комплексообразования стабильных нитроксильных радикалов в тех же условиях [4]. Однако, согласно данным работы [5], донорной орбиталью при комплексообразовании нитроксильных радикалов является орбиталь неподеленной пары гетероатома. Это ставит под сомнение правильность выбора нитроксилов в качестве объектов, моделирующих полимерные радикалы. Существенно более близкими моделями радикалов роста служат стабильные углеводородные π -электронные радикалы, которые могут быть генерированы пиролизом и накоплены на холодной поверхности в концентрациях, достаточных для исследования комплексообразования [6].

Нами показано [6, 7], что углеводородные радикалы фенилметильного и аллильного типов (I—IV) образуют с π -акцепторами электронов комплексы с переносом заряда, фиксируемые по появлению в видимой и ИК-области спектра при -196° типичных полос переноса заряда.

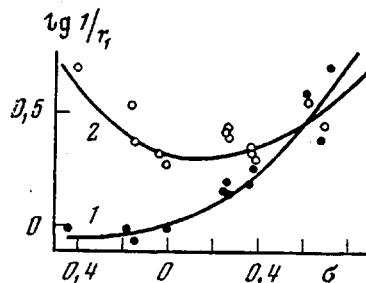


Проявляемая радикалами I—IV исключительно высокая донорная способность обусловлена участием в комплексообразовании высшей однократно занятой орбитали неспаренного электрона. Электроноакцепторных свойств радикалы I—IV не проявляют. Это свидетельствует о высоком энергетическом положении несвязывающей орбитали. В то же время радикал V, содержащий в α -положении акцепторную группу, образует комплексы с переносом заряда как с донорами, так и акцепторами электронов [8]. Следует отметить, что все изученные альтернативные радикалы (I—V) по электронодонорным свойствам, а радикал V также и по электроноакцеп-

торым свойствам намного превосходят свои валентно-насыщенные аналоги, что свидетельствует о принципиально отличном характере возникновения электронодонорных и акцепторных свойств в радикалах этого типа. С другой стороны, столь сильно выраженные донорные и акцепторные свойства радикалов предполагают, что эти комплексы должны играть в механизме химических реакций не менее важную роль, чем комплексы валентно-насыщенных соединений.

Радикалы I–V в определенном приближении можно рассматривать как модели полимерных радикалов роста с концевым звеном стирола (I–III), бутадиена (IV) и мономера акрилатного типа (V). Константы скорости образования комплексов с переносом заряда в растворе обычно близки к диффузионным [9] и намного превышают константы скорости элементарных стадий роста и передачи цепи. Поэтому

Зависимость относительной реакционной способности $1/r_1$ полимерных радикалов роста стирола (1) и MMA (2) в реакции присоединения замещенных стиролов от σ -констант заместителя в стироле [11]



комплексообразование радикалов должно предшествовать акту роста и влиять на его скорость. В реакции перекрестного роста при сополимеризации в системах с различающимися электронодонорно-акцепторными свойствами образование промежуточного комплекса с переносом заряда между радикалом и мономером будет приводить к повышению локальной концентрации «чужого» мономера вблизи реакционного центра и к повышению кажущейся реакционной способности радикала по отношению к этому мономеру.

Хорошо известен двойственный характер радикала ПММА, проявляющегося в однотипных реакциях как нуклеофильные, так и электрофильные свойства [10]. Зависимость относительной реакционной способности радикала ПММА в реакции присоединения замещенных стиролов от σ -констант заместителя в стироле не подчиняется уравнению Гамметта и имеет выраженный U-образный характер [11] (рисунок). Аналогичные зависимости типичны также для реакции передачи цепи при полимеризации метилметакрилата (ММА) [12]. Ямamoto и Отсу для описания реакционной способности полимерных радикалов предложили модифицированное уравнение Гамметта, учитывающее помимо полярного фактора ρ резонансный фактор E заместителя в субстрате [12]

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho\sigma + \gamma E$$

Это уравнение удовлетворительно описывает реакционную способность радикалов, однако неопределенность физического смысла коэффициента γ является серьезным недостатком схемы и предполагает возможность другого подхода к описанию экспериментальных данных.

С нашей точки зрения, обнаруженный нами двойственный характер электронодонорно-акцепторных свойств радикала V дает основания предполагать, что отклонения от гамметовской зависимости для радикала ПММА связаны с его способностью образовывать промежуточные комплексы с переносом заряда с мономером и передатчиком цепи, причем радикал может служить как донором, так и акцептором электронов. Полистирольный радикал практически в любых реакционных сериях проявляет нуклеофильные свойства [11]. Это согласуется с нашими данными о том, что фенилметильные радикалы способны образовывать комплексы с акцепторами, но не с донорами электронов.

Радикал роста полистирола может образовывать комплексы не только с мономером, но и с растворителем. В этом случае комплекс не лежит на пути реакции роста; усиление акцепторных свойств растворителя приводит к уменьшению константы скорости роста [13] и к возрастанию константы передачи цепи на растворитель [12, 14].

Можно полагать, что комплексообразование радикалов должно в полной мере проявляться в реакциях чередующейся сополимеризации. В настоящее время общепризнано, что чередующаяся сополимеризация может протекать по двум механизмам: как гомополимеризация комплекса, образованного сомономерами, и путем последовательного присоединения звеньев к концу полимерной цепи (при этом подразумевается, что единственной причиной, обуславливающей высокие значения констант перекрестного роста, является стабилизация переходного состояния за счет вклада полярных структур [11]). Полагают, что реакция роста может протекать по обоим механизмам одновременно [15].

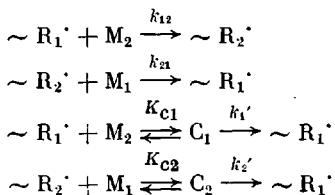
В работе [16] выведены кинетические уравнения, соответствующие механизму последовательного присоединения и механизму гомополимеризации комплекса. Показано, что выбор между двумя механизмами можно сделать на основании экспериментально определяемого значения порядка реакции сополимеризации по произведению концентраций сомономеров. Следует отметить, что полученные уравнения выведены в предположении о преобладании перекрестного обрыва цепи. Это допущение нельзя признать корректным, так как в настоящее время почти не вызывает сомнения факт диффузионного контроля обрыва цепи. С учетом диффузионно-контролируемого обрыва кинетические уравнения для механизма последовательного присоединения и гомополимеризации комплекса сомономеров будут иметь вид уравнений (1) и (2)

$$w = \left(\frac{v_{\text{ин}}}{k_0} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{2k_{12}k_{21}[M_1][M_2]}{k_{12}[M_2] + k_{21}[M_1]} \right) \quad (1)$$

$$w = \left(\frac{v_{\text{ин}}}{k_0} \right)^{0,5} \cdot K_p k_1 [M_1][M_2], \quad (2)$$

где w – скорость сополимеризации, $v_{\text{ин}}$ – скорость инициирования, k_0 – диффузионная константа скорости обрыва, k_{12} и k_{21} – константы скорости перекрестного роста, k_1 – усредненная константа скорости присоединения комплекса сомономеров к радикалу роста, K_p – константа комплексообразования сомономеров.

Выясним, как отразится учет комплексообразования полимерных радикалов роста с «чужим» мономером на стадии, предшествующей акту перекрестного роста. Предположим, что рост цепи осуществляется как путем последовательного присоединения мономеров, так и через стадию образования комплекса радикала*:



Считаем, что для реакции, протекающей через стадию образования комплекса C , вторая стадия является лимитирующей. Суммарная скорость сополимеризации равна

$$w = \frac{d([M_1] + [M_2])}{dt} = k_{12}[M_2](\sim R_1^\cdot - [C_1]) + k_1'[C_1] + k_{21}[M_1](\sim R_2^\cdot - [C_2]) + k_2'[C_2] \quad (3)$$

Выражая концентрацию радикалов $[C_1]$ и $[C_2]$ через константы комплексообразования и концентрацию сомономеров, принимая далее, что обрыв цепи осуществляется по бимолекулярному механизму и контролируется диффузией, и используя обычные условия стационарности, получаем следующее уравнение для скорости сополимеризации:

$$w = \left(\frac{v_{\text{ин}}}{2k_0} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{[M_1][M_2]}{k_{12}[M_2] + k_{21}[M_1]} \right) \left\{ k_{21} \left(\frac{k_{12} + k_1' K_{C1}}{1 + K_{C1}[M_2]} \right) + k_{12} \left(\frac{k_{21} + k_2' K_{C2}}{1 + K_{C2}[M_1]} \right) \right\} \quad (4)$$

Эксперименты по определению порядка реакции по концентрации мономеров обычно проводят при фиксированном соотношении $M_1/M_2 = \text{const}$. В этих условиях уравнения (1) и (2) становятся уравнениями соответственно первого и второго порядка по концентрации мономера M_1 . Для смешанного механизма роста имеем $1 \leq n \leq 2$.

При условии $M_2 K_{C1} \ll 1$, $M_1 K_{C2} \ll 1$ схема с учетом промежуточной стадии комплексообразования радикала роста кинетически неразличима со схемой последовательного присоединения звеньев, в этом случае $n=1$. При выраженной тенденции к образованию комплексов радикалов ($M_2 K_{C1} \gg 1$, $M_1 K_{C2} \gg 1$) концентрация мономеров в числителе и знаменателе сокращается и уравнение (4) становится уравнением нулевого порядка по мономеру. В промежуточных случаях $0 \leq n \leq 1$.

Порядок по мономеру, близкий к нулевому, наблюдали авторы, исследовавшие сополимеризацию малеинового ангидрида со стиролом [16], *n*-винилбутиловым эфиром [17]. В ряде систем наблюдали аномально низкий порядок по мономеру в условиях спонтанного инициирования [17, 18]. Эти результаты находят простое объяснение в рамках предлагаемого механизма протекания реакции роста цепи через

* Аналогичная кинетическая схема рассмотрена в работе [23].

стадию образования промежуточного комплекса между радикалом и мономером на стадии, предшествующей акту перекрестного роста. Аргументы, выдвигавшиеся в пользу механизма гомополимеризации комплекса сомономеров (аномальная зависимость скорости сополимеризации от температуры, влияние растворителя), не противоречат предлагаемой схеме, так как одни и те же факторы должны одинаково влиять как на образование комплекса сомономера, так и комплекса радикала роста с мономером «противоположного» типа.

Аргументы в пользу механизма последовательного присоединения звеньев к концу полимерной цепи (данные низкотемпературной ЭПР-спектроскопии, порядок реакции по произведению концентраций мономеров) также не противоречат схеме реакции роста через стадию комплекса радикала. Это не означает, что предлагается некий универсальный механизм, объясняющий все без исключения данные, однако, с нашей точки зрения, учет возможности участия в реакции роста комплексов с переносом заряда свободных радикалов необходим для того, чтобы получить более полное представление о характере взаимодействий в полимеризационных системах. С позиций образования комплексов полимерных радикалов объяснено влияние растворителя [19, 20] и специально введенной добавки [20] на сополимеризацию с чередованием звеньев.

Можно предположить, что комплексы полимерных радикалов роста могут играть определенную роль в реакциях ингибиции радикальной полимеризации. Известно, что эффективность ингибиции полимеризации виниловых мономеров бензохиноном возрастает при увеличении электронодонорной способности радикала роста. С другой стороны, эффективность ингибиции полимеризации стирола замещенными бензохинонами возрастает с увеличением сродства к электрону ингибитора [21].

Высказано предположение [22] о том, что реакция ингибиции протекает по механизму одноэлектронного переноса от радикала к ингибитору. В работе [6] мы исследовали механизм взаимодействия модельных радикалов фенилметильного типа с акцепторами электронов методом низкотемпературной электронной спектроскопии. При этом продукты полного переноса электрона обнаружены только в случае наиболее сильных акцепторов электрона ($E_a \geq 2,75 \text{ eV}$), причем только для радикалов I, II, обладающих наиболее высокой электронодонорной способностью. В случае радикала III, являющегося наиболее близкой моделью полимерного радикала роста стирола, продукты полного переноса электрона не были обнаружены ни с одним из акцепторов.

Этот результат не согласуется с предположением авторов работы [22] о механизме электронного переноса. В то же время в наших опытах были зафиксированы комплексы с переносом заряда, образованные свободным радикалом III с замещенными бензохинонами. Комплексы такого типа, вероятно, могут служить промежуточными продуктами реакции ингибиции и определять ее скорость. Такой механизм, как и механизм электронного переноса, согласуется с наблюдаемым порядком возрастания эффективности ингибиции при изменении электронодонорной способности радикала и электроноакцепторной способности ингибитора.

Для того чтобы сделать однозначный вывод о роли комплексообразования свободных радикалов в полимеризационных процессах, необходимы специальные исследования. Однако мы считаем, что предлагаемый нами подход может быть полезен для изучения механизма некоторых радикальных реакций.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Л. Бучаченко, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 24, 112, 1979.
2. G. Henrici-Olive, S. Olive, Z. phys. Chem., B47, 286, 1965.
3. А. Н. Праведников, С. Н. Новиков, Высокомолек. соед., A13, 1404, 1971.
4. G. M. Burnett, G. G. Cameron, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 69, 864, 1973.
5. J. Murata, M. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 354, 1971.
6. А. А. Кузнецов, С. Н. Новиков, А. Н. Праведников, Изв. АН СССР, серия химич., 1979, 297.
7. А. А. Кузнецов, С. Н. Новиков, О. А. Южакова, А. Н. Праведников, Изв. АН СССР, серия химич., 1979, 2615.
8. А. А. Кузнецов, С. Н. Новиков, А. Н. Праведников, Изв. АН СССР, серия химич., 1979, 2831.
9. C. Brevard, J. M. Lehn, J. Amer. Chem. Soc., 92, 4987, 1970.
10. M. Kamachi, D. I. Liaw, S. Nozakura, Polymer J., 10, 641, 1978.
11. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfson, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1537, 1948.
12. T. Yamamoto, M. Hasegawa, T. Otsu, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1364, 1969.

13. G. M. Burnett, G. G. Cameron, S. N. Joiner, J. Chem. Soc., Farady Trans. I, 69, 322, 1073.
14. T. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 642, 1967.
15. Г. С. Георгиев, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., A20, 1603, 1978.
16. Ю. Л. Спирин, Т. С. Ячимирская, Высокомолек. соед., A18, 755, 1976.
17. M. L. Hallensleben, Makromolek. Chem., 144, 261, 1971.
18. S. Iwatsuki, T. Itoh, K. Horiuchi, Macromolecules, 11, 497, 1978.
19. L. F. Kim, L. L. Stotskaya, B. A. Krentsel, V. P. Zubov, V. B. Golubev, Y. L. Stoyachenko, J. Macromolec. Sci. Chem., A12, 1197, 1978.
20. И. Л. Стояченко, А. Н. Бондарева, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A20, 2482, 1978.
21. Ф. Людеш, Л. Шиманди, М. Азори, Высокомолек. соед., 4, 1431, 1962.
22. A. A. Yassin, N. A. Rizk, Brit. Polymer J., 9, 322, 1977.
23. И. Л. Стояченко, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, ВИНИТИ, Деп. № 1559-79, 1979.

ON THE PARTICIPATION OF CHARGE-TRANSFER COMPLEXES
OF FREE RADICALS IN RADICAL POLYMERIZATION
AND COPOLYMERIZATION PROCESSES

Kuznetsov A. A., Novikov S. N., Pravednikov A. N.

S u m m a r y

It has been shown that triphenylmethyl (I), diphenylmethyl (II), α,α -dimethylbenzyl (III), 2-phenyl-1,3-*bis*-biphenyleneallyl (IV), 3-phenyl-benzofuran-2-one-3-yl (V) free radicals simulating the polymer radicals of chain propagation of styrene (I-III), butadiene (IV) and methylacrylate (V) form the charge-transfer complexes with organic electrono-acceptors. On the basis of data obtained the possible mechanism of chain propagation, inhibition and chain transfer reactions including the formation of charge-transfer complexes between polymer growing radical and components of the polymerization system is discussed.
