

УДК 541(64+49) : 547.538.141

© 1990 г. К. К. Калинины, А. Ф. Подольский, А. Д. Куценко,  
С. Г. Семенов

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ БЕНЗИЛЬНОГО АНИОНА И ИОННЫХ ПАР СО СТИРОЛОМ

Проведены расчеты спектров поглощения бензильного аниона в свободном состоянии и в ионной паре, а также комплексов стирола с бензильным анионом и ионными парами. Расчетные и экспериментальные спектры контактных ионных пар удовлетворительно согласуются между собой. Низкочастотные полосы поглощения 24 000 и 21 000 см<sup>-1</sup> в спектрах поглощения поли- $\alpha$ -метилстириллития (натрия) в присутствии мономера отнесены к электронным переходам с переносом заряда для комплексов мономера соответственно с контактными и разделенными растворителем ионными парами. Теоретически выявлен новый тип ионной пары, поглащающей в ИК-области спектра (9000 см<sup>-1</sup>).

Одной из важных и до конца не решенных задач анионной полимеризации является выяснение природы комплексов мономера с растворящей макромолекулой и их роли в реакции полимеризации. Известно лишь несколько работ [1–3], в которых предполагается существование таких комплексов, однако попытки их экспериментального обнаружения оказались безуспешными. В работе [4] было высказано предположение об участии комплексов мономера с «живущим» полимером в актах роста полимерной цепи. Длинноволновые полосы 425 и 485 нм в спектрах поглощения поли- $\alpha$ -метилстириллития (натрия) при низких температурах отнесены к предреакционным комплексам мономера с концевыми ионными парами [5], хотя ранее [6] аналогичные полосы связывались с сольватно разделенными ионными парами. Последний вывод вызывает определенные сомнения, поскольку на примере солей флюоренила показано, что к сольватно разделенным ионным парам относится полоса 373 нм [7].

Влияние природы катиона и состояния ионной пары на процесс полимеризации чрезвычайно велико [1]. Установлено, что сольватно разделенные ионные пары обладают более высокой активностью в реакции, чем контактные пары, причем свободным анионам приписывается наивысшая реакционная способность. Следует, однако, сказать, что роль катиона в актах полимеризации изучена недостаточно, в частности не ясна роль катиона в случае ионных пар, разделенных молекулами мономера.

В связи с этим в настоящей работе предпринято теоретическое исследование электронной структуры и спектров поглощения комплексов стирола с анионами и ионными парами с помощью полуэмпирического метода ППДП/С (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием, спектроскопический вариант), который эффективен при описании спектров поглощения комплексов с переносом заряда (КПЗ) [8]. Анализируются экспериментальные данные по спектрам поглощения «живущих» полимеров в присутствии мономера, частично изложенные в работах [5, 9].

Фенилизопропилкалий является хорошей моделью концевого звена «живущего» полимера, но в отличие от последнего не содержит свободного мономера. Это важное обстоятельство позволяет дифференцировать влияние полярного растворителя и неполярного мономера на состояние ионных пар. Полоса поглощения фенилизопропилкалия при комнатной

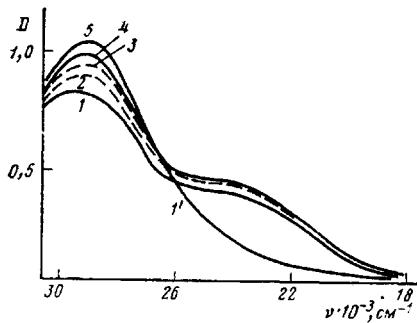


Рис. 1

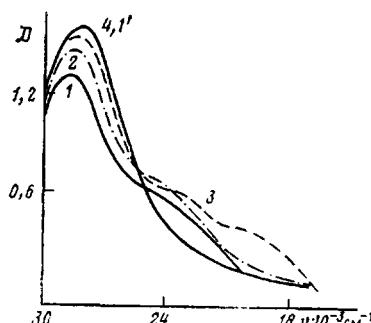


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения фенилизопропилкалия ( $I'$ ) и смеси фенилизопропилкалий +  $\alpha$ -метилстирол в ТГФ при 23 (1), -25 (2), -45 (3), -65 (4) и -95° (1' 5). Начальная концентрация концевых звеньев и мономера 0,008 и 0 ( $I'$ ), 0,005 и 1,0 моль/л (1-5)

Рис. 2. Спектры поглощения фенилизопропилнатрия ( $I'$ ) и смеси поли- $\alpha$ -метилстирилнатрий+ $\alpha$ -метилстирол в ТГФ при температурах: 23 (1), -45 (2), -65 (3) и -85 (1', 4). Начальная концентрация концевых звеньев и мономера 0,01 и 0 ( $I'$ ), 0,007 и 1,0 моль/л (1-4)

температуре  $29\ 000\ \text{см}^{-1}$  (контактные пары) смещается к  $28\ 400\ \text{см}^{-1}$  при  $-95^\circ$ , что связано, очевидно, с сольватацией ионных пар молекулами ТГФ. Какой-либо отдельной полосы, которую можно было бы приписать сольватно разделенным ионным парам в данном случае, а также для соответствующих солей натрия и лития не наблюдается, по-видимому, вследствие значительной собственной ширины полосы поглощения.

В спектре поглощения поли- $\alpha$ -метилстирилкалия при добавлении  $\alpha$ -метилстирола помимо полосы  $29\ 500\ \text{см}^{-1}$  появляется новая полоса  $24\ 000\ \text{см}^{-1}$  (рис. 1), интенсивность которой зависит от концентрации свободного мономера, однако при понижении температуры не происходит заметного перераспределения интенсивностей этих полос.

Спектр поглощения «живущего» полимера с противоионом  $\text{Na}^+$  имеет новые особенности, которые проявляются при низкой температуре: полоса  $24\ 000\ \text{см}^{-1}$  по мере понижения температуры заменяется полосой  $20\ 500\ \text{см}^{-1}$  (рис. 2). Подобный спектр наблюдается и для «живущего» полимера с противоионом  $\text{Li}^+$ ; единственное отличие заключается в том, что для этого полимера по сравнению с предыдущими случаями интенсивность полосы  $24\ 000\ \text{см}^{-1}$  при комнатной температуре заметно ниже. Поскольку все температурные изменения обратны и полосы  $24\ 000$  и  $20\ 500\ \text{см}^{-1}$  появляются только в присутствии свободного мономера, вполне обоснованно связывать обе эти полосы с комплексом между концевыми звеньями и мономером.

**Расчет спектра бензильного аниона.** В качестве простейшей модели аниона концевого звена «живущего» полимера был взят бензильный анион  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_\alpha\text{-H}_2$ . Расчетный спектр мало чувствителен к замещению атомов водорода группы  $\text{CH}_2$  на алкильные заместители, но весьма существенна ориентация  $p$ -орбитали отрицательно заряженного атома углерода  $\text{C}_\alpha$  относительно плоскости кольца, влияющая на характер сопряжения в системе. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными работы [10], в которой изучены спектры поглощения фенилзамещенных бензильных анионов.

Как следует из расчета, бензильный анион имеет хиноидную структуру, причем примерно половина отрицательного заряда локализована на атоме  $\text{C}_\alpha$ . Энергия верхней занятой молекулярной орбитали равна  $-2,95\ \text{эВ}$ , что отвечает потенциальну ионизации  $1,5-2\ \text{эВ}$ . Для сравнения можно указать, что потенциал ионизации фенолят-ионов составляет  $2,6-3,6\ \text{эВ}$  [11]. Геометрические характеристики аниона вначале были взяты такими же, как у толуола, и затем уточнены с учетом расчетных индексов связей, пользуясь имеющимися корреляциями между порядками связей

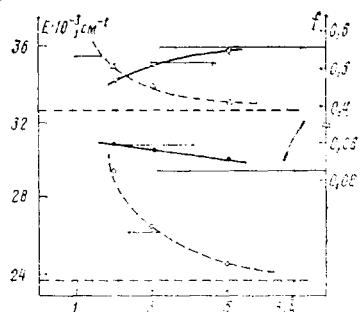


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость расчетных значений энергии  $E$  и сил осциллятора  $f$  для двух низкочастотных электронных переходов в спектрах поглощения бензильного аниона от расстояния между анионом и катионом в ионной паре: горизонтальными линиями показаны значения  $E$  и  $f$  для свободного аниона

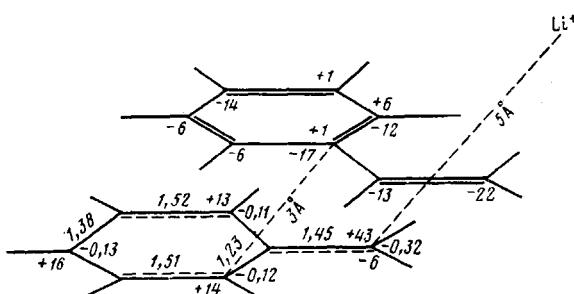


Рис. 4

Рис. 4. Индексы химических связей, распределение зарядов в основном состоянии и локализация (%) верхней занятой (+) и нижней свободной молекулярных орбиталей (-), соответствующая перераспределению атомных зарядов при электронном переходе  $0 \rightarrow 1$  с  $E=9321 \text{ см}^{-1}$  для разделенной мономером ионной пары

и их длинами. Уточнение, однако, не внесло существенных изменений в характер спектра.

Низкочастотный переход в спектре свободного аниона с  $sp_2$  гибридизацией атома  $C_\alpha$   $23\,800 \text{ см}^{-1}$  с интенсивностью 0,065 относится к внутримолекулярному переносу заряда с атома  $C_\alpha$  на кольцо. Следующий по энергии интенсивный переход  $32\,700 \text{ см}^{-1}$ , обычно не наблюдающийся на опыте, также имеет характер внутримолекулярного переноса заряда. Для оценки влияния катиона были рассчитаны спектры ионных пар, составленных из бензильного аниона и катиона  $Li^+$ , расположенного на различных расстояниях над атомом  $C_\alpha$  вне плоскости кольца. Параметры для катиона  $Li^+$  были подобраны таким образом, чтобы образовать частицу с единичным зарядом, не способную к связыванию с другими атомами. На рис. 3 показана зависимость энергий  $E$  и интенсивностей  $f$  для двух низкочастотных переходов от межионного расстояния  $R$ . Контактным ионным парам ( $R=2 \text{ \AA}$ ) соответствует расчетная частота  $29\,500 \text{ см}^{-1}$ , которая близка к экспериментально наблюдавшейся частоте поглощения бензилнатрия в ТГФ  $28\,200 \text{ см}^{-1}$  [12]. При межионных расстояниях  $3-4 \text{ \AA}$  (сольватно разделенные пары) энергии перехода составляют  $25\,500-26\,500 \text{ см}^{-1}$ . Эти величины близки к тем, которые в спектрах флюоренила отнесены к сольватно разделенным парам [7]. Хотя характер электронных переходов в бензильном и флюоренильном анионах различен, спектральные эффекты, связанные с разделением ионов, оказываются совпадающими.

Что касается свободных анионов, то из-за отсутствия прямых экспериментальных данных для свободных бензильных анионов сопоставление может быть проведено только с солями флюоренила. Из расчета следует, что свободные анионы поглощают при более низких частотах ( $24\,000 \text{ см}^{-1}$ ), чем сольватно разделенные пары. Совпадение частот для этих двух состояний на опыте ( $27\,000 \text{ см}^{-1}$ , [7]) следует объяснить трудностью достижения состояния полностью изолированного аниона в растворе.

С целью проверки влияния геометрии аниона на спектр поглощения выполнен расчет фенил-*втор*-бутильного аниона  $C_6H_5C_2^-(CH_3)C_2H_5$ , наиболее точно моделирующего концевое звено растущего полимера. Структура аниона оптимизирована методом ППДП/2. В отличие от плоского бензильного аниона, данный анион характеризуется существенным нарушением сопряжения между  $sp_3$ -орбиталью атома  $C_\alpha$  и  $\pi$ -системой кольца из-за поворота бутильной группы на  $70^\circ$ . Расчетные частоты для аниона в свободном состоянии и в ионной паре с  $Li^+$  в целом близки к таковым для бензильного аниона, однако интенсивность в 10 раз ниже. Последнее является следствием нарушения сопряжения в системе, в результате чего низкочастотный переход приобретает характер малоинтенсивного  $n-\pi^*$ .

Таблица 1

Спектры поглощения анионов  $C_6H_5CH_2^-$  и ионных пар  $C_6H_5CH_2^-Li^+$  со стиролом в зависимости от расстояния  $R$  между анионом и катионом в ионной паре

Комплекс	$R, \text{ \AA}$	$E_1(f)$	$E_2(f)$	$E_3(f)$
Свободного аниона со стиролом	$\infty$	14 963(0,02) ПЗ	20 723(0,1) ПЗ	25 337(0,04) ПЗ+ +анион
I	5	19 886(0,01) ПЗ	24 932(0,08) ПЗ	27 823(0,06) ПЗ+ +анион
	3	23 241(0,03) ПЗ	28 581(0,08) ПЗ	30 315(0,08) анион
	2	25 967(0,03) ПЗ+ +анион	31 697(0,11) ПЗ+ +анион	32 481(0,04) ПЗ+ +анион
II	5	9 321(0,04) ПЗ	15 015(0,30) ПЗ	21 344(0,03) ПЗ

Приложение. ПЗ — перенос заряда. Здесь и в табл. 2  $E$  — энергия перехода ( $\text{см}^{-1}$ );  $f$  — сила оптического поляризатора.

перехода. Расчетный спектр бензильного аниона с тетраэдрическим атомом  $C_\alpha$  существенно расходится с экспериментом: обе низкочастотные полосы сдвинуты в голубую область на  $4000 \text{ см}^{-1}$ , что значительно превышает погрешность расчета. На основании этих данных и с учетом того, что для бензильного аниона расчетная интенсивность 0,08 (рис. 3) удовлетворительно согласуется с экспериментом ( $\sim 0,2$ ), можно заключить, что анион концевого звена имеет плоское строение с  $sp_2$ -гибридизацией атома  $C_\alpha$ .

**Спектры поглощения комплексов ионной пары со стиролом.** На рис. 4 показана выбранная для расчета структура комплекса, в которой плоскости молекул аниона и стирола параллельны (межплоскостное расстояние  $3 \text{ \AA}$ ), а двойная связь находится непосредственно над отрицательно заряженным атомом  $C_\alpha$ . Катион  $Li^+$  помещен над атомом  $C_\alpha$  вне плоскости аниона как со стороны аниона (комpleксы типа I), так и со стороны стирола (комpleксы типа II). Первый случай отвечает комплексам стирола с контактными и разделенными растворителем ионными парами, второй — ионным парам, разделенным молекулами мономера. Последний случай рассмотрен на рис. 4, где приведены заряды на атомах и расчетные индексы связей. Цифры со знаком «плюс» обозначают уменьшение, а со знаком «минус» — увеличение (в процентах к единичному заряду) атомных зарядов при рассматриваемом электронном переходе  $9321 \text{ см}^{-1}$ , отвечающему переносу электронной плотности с верхней занятой молекулярной орбитали, на 86% локализованной на молекуле аниона, на нижнюю свободную молекулярную орбиталь, на 90% локализованную на молекуле стирола. Таким образом, этот переход и аналогичные переходы для других комплексов (табл. 1) отвечают переносу электрона от донора (анион) на акцептор (стирол), причем электронная плотность в возбужденном состоянии сосредоточена преимущественно на углеродных атомах винильной группы. В результате такого переноса образуется свободный бензильный радикал и анион-радикал стирола.

Как видно из табл. 1, энергия низкочастотного перехода в спектрах комплексов чрезвычайно сильно зависит от позиции катиона. В ряде комплексов типа I наблюдается плавное увеличение частоты по мере уменьшения межионного расстояния от комплексов стирола со свободным анионом ( $15\ 000 \text{ см}^{-1}$ ) до комплекса стирола с контактной парой ( $26\ 000 \text{ см}^{-1}$ ). Свободный анион является значительно более сильным донором электрона, чем ионная пара, что непосредственно отражается в величинах энергии переноса заряда (табл. 1). Два следующих по энергии перехода также осуществляются с верхней занятой молекулярной орбитали аниона на орбитали, локализованные на молекуле стирола и частично на самом анионе, причем примесь орбиталей аниона растет с уменьшением межионного расстояния. К комплексам подобного типа можно отнести полосу  $21\ 300 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшуюся в системе бензилце-

Таблица 2

Спектры поглощения  $\sigma$ -комплекса  $\alpha$ -метилстирола с метильным анионом

Комплекс	$E_1(f)$	$E_2(f)$	$E_3(f)$
Без $\text{Li}^+$	19 623(0,07) ВПЗ	28 882(0,01) $\pi-\pi^*$	37 445(0,03) $\pi-\pi^*$
$\text{C}_6 \dots \text{Li}^+ = 3 \text{ \AA}$	20 641(0,07) ВПЗ	29 784(0,11) $\pi-\pi^*$	37 292(0,04) $\pi-\pi^*$
$\text{C}_7 \dots \text{Li}^+ = 3 \text{ \AA}$	15 577(0,04) ВПЗ	26 791(0,10) $\pi-\pi^*$	35 847(0,02) $\pi-\pi^*$

Примечание. ВПЗ — внутримолекулярный перенос заряда.

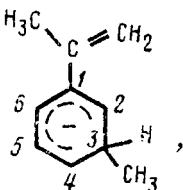
зий — толул, которую авторы работы [12], на наш взгляд, ошибочно приписали бензильному аниону.

Хотя структура расчетных моделей допускает существенные вариации, отражающиеся на спектральных характеристиках, нельзя не отметить полезные выводы, которые вытекают из сопоставления экспериментальных данных с расчетом. Полосы поглощения в области 24 000  $\text{cm}^{-1}$ , которые появляются при добавлении мономера к низкомолекулярной соли фенилизопропилкалия или к «живущему» полимеру, вполне можно отнести к комплексу молекул  $\alpha$ -метилстирола с контактными ионными парами. Аргументом в пользу такого отнесения служит то, что интенсивность полосы 24 000  $\text{cm}^{-1}$  максимальна при комнатной температуре, когда доля сольватно разделенных пар невелика. Кроме того, в случае ионных пар с противоионом  $\text{K}^+$  полоса 24 000  $\text{cm}^{-1}$  менее подвержена влиянию температуры, чем в случае катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$ , что согласуется с низкой сольватационной способностью катиона  $\text{K}^+$  в среде ТГФ. Низкочастотная полоса 20 500  $\text{cm}^{-1}$  в спектре «живущего» полимера на рис. 2 может быть отнесена к комплексу мономера с сольватно разделенными ионными парами, образование которых при низких температурах благоприятно для противоионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$ , но не имеет места в случае ионных пар с катионом  $\text{K}^+$ .

При добавлении  $\alpha$ -метилстирола к поли- $\alpha$ -метилстириллитию (натрию) паряду с появлением низкочастотных полос 24 000 и 20 500  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается увеличение интенсивности поглощения в области 29 000  $\text{cm}^{-1}$  40–50% [5]. Этот эффект находит объяснение в расчетных спектрах (табл. 1), которые предсказывают появление в области 29 000  $\text{cm}^{-1}$  переходов с переносом заряда с интенсивностью, большей, чем у незакомплексованной ионной пары (рис. 3). Таким образом, расчет правильно описывает все спектральные изменения, наблюдающиеся при добавлении мономера к «живущему» полимеру.

Особый интерес представляет комплекс II с молекулой стирола между анионом и катионом, характеризующийся инфракрасной полосой поглощения с переносом заряда 9321  $\text{cm}^{-1}$ . Такого типа переходы в настоящее время на опыте не наблюдаются, однако их роль в протекании актов полимеризации может быть весьма велика, так как именно низколежащие возбужденные состояния комплексов участвуют в актах темнового переноса электрона [13]. Значительное понижение энергии переноса заряда происходит благодаря тому, что катион в комплексе II усиливает электроноакцепторные свойства мономера и тем самым облегчает перенос электрона с последующим образованием новой химической связи.

**Спектры анионов, образованных присоединением к кольцу.** В процессе полимеризации помимо актов присоединения мономера по двойной связи возможно также присоединение аниона к ароматическому кольцу стирола. Нами проведен расчет спектра аниона вида



полученного присоединения аниона  $\text{CH}_3^-$  к молекуле  $\alpha$ -метилстирола в мета-положении (табл. 2). Низкочастотный переход  $19\,623 \text{ см}^{-1}$  связан с внутримолекулярным переносом заряда, но из-за большей делокализации заряда в данном анионе по сравнению с бензильным анионом его энергия сравнительно мало зависит от взаимодействия с противоионом. Частоты переходов в анионе  $19\,000$ — $21\,000 \text{ см}^{-1}$  близки к частотам полос поглощения в спектре «живущего» полимера (рис. 2), поэтому теоретически нельзя исключить образование определенного количества анионов такого типа при полимеризации  $\alpha$ -метилстирола. Однако в этом случае довольно трудно было бы объяснить сильную температурную зависимость спектра на рис. 2. Кроме того, против такого вывода свидетельствует тот факт, что при полимеризации стирола в спектрах «живущего» полимера не наблюдается каких-либо новых полос, хотя вероятности присоединения стирола и  $\alpha$ -метилстирола по ароматическому кольцу близки.

Наконец, рассмотрен комплекс между молекулой  $\alpha$ -метилстирола и анионом  $\text{CH}_3^-$ , помещенным над атомом углерода в мета-положении на расстоянии 3 Å. Расчетная энергия низкочастотного перехода с переносом заряда  $15\,200 \text{ см}^{-1}$  и интенсивность 0,03 совпадают с таковыми для комплекса стирола со свободным бензильным анионом (табл. 1). Этот результат указывает на то, что спектр переноса заряда не зависит от типа донора электрона ( $\text{CH}_3^-$ — $\pi$ -донор, бензильный анион —  $\pi$ -донор) при одинаковых энергиях верхней занятой молекулярной орбитали  $-2,8\ldots-3,0 \text{ эВ}$ .

В заключение авторы выражают благодарность Ю. Е. Эйзнеру и И. Л. Ушаковой за предоставление оптимизированной методом ППДП/2 геометрии анионов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шварц М. Анионная полимеризация. Гл. V. VII. М., 1971.
- Bitsenko M. I., Podolsky A. F., Khvostik G. M., Sokolov V. N. // J. Polymer Sci. A. 1972. V. 10. № 11. P. 3205.
- Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М., 1985. С. 534.
- Korotkov A. A., Podolsky A. F. // J. Polymer Sci. B. 1965. V. 3. № 10. P. 901.
- Подольский А. Ф., Таран А. А., Биценко М. И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 7. С. 483.
- Comyn J., Ivin K. J. // Europ. Polymer J. 1969. V. 5. № 4. P. 587.
- Hogen-Esch T. E., Smid J. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 2. P. 307.
- Семенов С. Г., Сигаласов Ю. Ф., Редченко В. В., Фрейманис Я. Ф. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 2. С. 401.
- Podolsky A. F., Taran A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 10. P. 2187.
- Häfleger G., Streitwieser A. // Chem. Ber. 1968. B. 101. № 2. S. 657.
- Кампар В. Э. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1984. № 5. С. 585.
- Häfleger G., Streitwieser A. // Chem. Ber. 1968. B. 101. № 2. S. 672.
- Kalninsh K. K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1984. V. 80. № 12. P. 1529.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22.08.88

**K. K. Kalnин'ш, A. F. Podol'skii, A. D. Kutsenko, S. G. Semenov**

#### ELECTRONIC STRUCTURE OF COMPLEXES OF BENZYL ANION AND IONIC PAIRS WITH STYRENE

#### S u m m a r y

The absorption spectra of benzyl anion in the free state and in the ionic pair and of complexes of styrene with benzyl anion and ionic pairs have been calculated. Calculated and experimental spectra of contact ionic pairs are in satisfactory coincidence. The low-frequency  $24,000$  and  $21,000 \text{ cm}^{-1}$  absorption bands in poly- $\alpha$ -methylstyryl lithium (sodium) spectra in the presence of a monomer are referred to electronic charge-transfer transitions for complexes of a monomer correspondently with contact and separated with a solvent ionic pairs. Theoretically the new type of the ionic pair absorbing in the IR region of a spectrum ( $9000 \text{ cm}^{-1}$ ) is revealed.