

УДК 541.64:547.538.141

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ИНТЕРМЕДИАТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАНИЯ АНИОН-РАДИКАЛОВ 9-ФЛУОРЕНОНА

© 1999 г. А. П. Карпинец

Донецкий государственный технический университет
340000 Донецк, ул. Артема, 58

Поступила в редакцию 15.02.99 г.
Принята в печать 24.03.99 г.

Методом ППДП/2 изучена электронная структура и геометрия ионных пар $R^{\cdot-}Mt^{n+}$, образующихся при электрохимически инициированной полимеризации стирола в системах 9-флуоренон(R)-мономер-ДМФА-перхлораты металлов ($Mt^{n+} = Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}$). Для $R^{\cdot-}Li^+$ и $R^{\cdot-}Na^+$ характерна неплоская конфигурация (Mt^+ располагается на перпендикуляре к плоскости R над атомом Q), для $R^{\cdot-}K^+$ и $R^{\cdot-}Ca^{2+}$ – плоская. Спиновая плотность в $R^{\cdot-}Ca^{2+}$ локализована на атоме металла, в $R^{\cdot-}Mt^+$ – в значительной мере на атоме кислорода; с последней коррелирует способность ионных пар к димеризации, что подтверждено данными вольтамперометрии, ЭПР- и УФ-спектроскопии. Полученные результаты свидетельствуют о том, что электрохимическое инициирование полимеризации осуществляется путем переноса двух электронов от димерного ассоциата ионных пар к молекуле стирола.

В настоящее время заметно возрос интерес исследователей к применению квантово-химических расчетов для выяснения геометрии и электронной структуры активных центров анионной полимеризации, в особенности нестабильных систем, изучение которых экспериментальными методами затруднено [1, 2]. При электрохимически инициируемой полимеризации (ЭХИП) с помощью специальных методик удается совместить процессы генерирования и идентификации интермедиатов. Представляется актуальным исследование строения и реакционной способности этих интермедиатов методами квантовой химии, тем более, что число публикаций на эту тему (см. обзоры [3, 4]) ограничено.

Ранее [4, 5] с использованием вольтамперометрии на стационарном катоде и вращающемся дисковом электроде с кольцом, ЭПР- и УФ-спектроскопии нами изучены механизм и кинетика ЭХИП стирола в системах 9-флуоренон (R)-ДМФА-мономер- $MtClO_4$ ($Mt^+ = Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$, а также $(C_2H_5)_4N^+$). Установлено, что природа катиона фона определяет величину потенциала $E_{1/2}^I$ вос-

становления R , и участие катиона в ассоциации влияет на стадии инициирования и скорость анионного роста макромолекул.

Цель настоящей работы – квантово-химическое изучение структуры и реакционной способности интермедиатов ЭХИП стирола. Для расчета геометрического и электронного строения ассоциатов применяли метод ППДП/2 [6] со стандартной параметризацией. Изменение π -электронной энергии ΔE_π на различных стадиях ЭХИП оценивали аналогично работе [7] простым методом молекулярных орбиталей Хюккеля.

Характерно, что попытки выяснить строение ионных пар типа $R^{\cdot-}Mt^+$ предпринимались и ранее. В работе [8] с помощью метода молекулярных орбиталей и теории возмущений выявлена неплоская конфигурация $R^{\cdot-}Mt^+$: катион щелочного металла находится в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы 9-флуоренона, на расстоянии 3 Å от атома кислорода. Впоследствии геометрия ассоциата $R^{\cdot-}Li^+$ интерпретировалась с позиций всевалентного метода частичного

Таблица 1. Характеристика электронного строения ионных пар $R^{\cdot-} M^{n+}$, рассчитанные методом ППДП/2

Катион M^{n+}	ΔE	$\Delta E_{пл}$	$\epsilon_{ВЗМО}$	q_0	q_{M_t}	ρ_0	ρ_{M_t}	ρ_{O-M_t}
	эВ			ед. e				
Li^+	-14.115	-8.580	-7.306	-0.344	0.548	0.729	0.083	0.293
Na^+	-0.895	0.319	-6.529	-0.254	0.318	1.080	0.048	0.149
K^+	7.306	6.440	-6.396	-0.320	0.379	1.231	0.009	0.138
Ca^{2+}	-1.247	-2.130	-16.243	-0.266	1.436	-0.009	1.095	0.227
			-5.957*	-0.404*				

* Параметры $R^{\cdot-}$.

пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) и сравнения с данными спектров ЭПР [9]. При этом однозначного вывода о конфигурации сделано не было [9]: минимум полной энергии E и величины спиновых плотностей, лучше всего согласующихся с экспериментом, получены при различных значениях геометрических параметров $R^{\cdot-} Li^+$ (предпочтение было отдано расположению Li^+ над карбонильной группой). Конфигурация ионных пар с другими катионами всевалентными методами не изучалась вообще.

Нами проведен расчет ионных ассоциатов $R^{\cdot-} M^{n+}$, где $M^{n+} = Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}$. При образовании ассоциатов геометрическое строение 9-флуоренона полагалось неизменным и было взято из работы [10]. Рассмотрены две возможные конфигурации: плоская – M^{n+} находится на оси симметрии молекулы на продолжении связи $C=O$ и неплоская – катион располагается на перпендикуляре к плоскости R над атомом O . Производилось варьирование расстояния $O-M_t$, и в обоих случаях минимум E соответствовал расстоянию, близкому сумме ионных радиусов кислорода и металла.

В табл. 1 приведены сравнительные параметры электронной структуры кетильных анион-радикалов и ионных пар $R^{\cdot-} M^{n+}$: изменение E при образовании ассоциата для плоской $\Delta E_{пл}$ и неплоской ΔE конформаций, энергия высшей занятой молекулярной орбитали $\epsilon_{ВЗМО}$, заряды на атомах кислорода и металла q_0, q_{M_t} , спиновые плотности на них ρ_0, ρ_{M_t} , а также порядок связи кислород-металл ρ_{O-M_t} .

Сопоставление значений $\Delta E_{пл}$ и ΔE показывает, что для ионных пар с участием катионов щелочных металлов (кроме K^+) более низкую E имеет неплос-

кая конформация, для Ca^{2+} и K^+ – плоская. Константы равновесия ассоциации, оцененные нами полярографически в среде ДМФА, равны соответственно (M^{-1}): $13.2 \pm 1.1 (R^{\cdot-} K^+)$; $46.1 \pm 4.2 (R^{\cdot-} Na^+)$; $120 \pm 20 (R^{\cdot-} Li^+)$; $(65.8 \pm 3.1) \times 10^6 (R^{\cdot-})_2 Ca^{2+}$ [11]. В такой же последовательности ($K^+ < Na^+ < Li^+ < Ca^{2+}$) возрастает и отрицательная величина $\epsilon_{ВЗМО}$, которая может служить мерой устойчивости ассоциатов.

Данные табл. 1 свидетельствуют о значительном переносе электронной плотности на атом M_t и заселенности связи $O-M_t$. В итоге она оказывается не чисто ионной, а проявляет заметную долю ковалентности. При этом спиновая плотность в существенной мере локализована на атоме кислорода (в $R^{\cdot-} Ca^{2+}$ – на атоме металла). Характерно, что величина $\epsilon_{ВЗМО}$ в любой ионной паре имеет более низкое значение, чем у $R^{\cdot-}$, т.е. образование $R^{\cdot-} M^{n+}$ затрудняет передачу электрона с инициатора на мономер, и тем сильнее, чем ниже $\epsilon_{ВЗМО}$.

Для сравнительной оценки скорости элементарных актов ЭХИП сопоставим (аналогично работе [7]) изменение π -электронной энергии ΔE_{π} в них. Расчетные параметры для 9-флуоренона заимствованы из работы [12]. Образование ассоциатов, как известно [6, 7], приводит к изменению кулоновского и резонансного параметров атома кислорода и карбонильной связи

$$\alpha_O = \alpha + h\beta, \quad \beta_{CO} = k\beta$$

В табл. 2 приведены численные значения параметров h и k , ΔE_{π} , величины $\epsilon_{ВЗМО}$, которые связаны с измеренными нами (относительно насыщенного каломельного электрода) потенциалами

Таблица 2. Расчетные параметры метода молекулярных орбиталей Хюккеля МОХ для ионных пар $R^{\cdot-} Mt^+$ (k, h), энергия низшей вакантной молекулярной орбитали $\epsilon_{НВМО}$, потенциал полуволены $E_{1/2}^I$ R и изменение π -электронной энергии ΔE_{π} в реакциях (1)–(4)

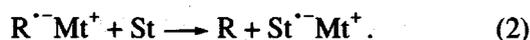
Mt^{n+}	k	h	$-\epsilon_{НВМО}, \beta$	$-E_{1/2}^I, В$	$-\Delta E_{\pi}(\beta)$ в реакциях			
					(1)	(2)	(3)	(4)
Li ⁺	1.38	1.46	0.202	1.25	0.530	0.576	0.2575	0.360
Na ⁺	1.39	1.40	0.214	1.31	0.518	0.559	0.309	0.347
K ⁺	1.39	1.38	0.219	1.35	0.514	0.537	0.280	0.342
Cs ⁺	1.40	1.37	0.223	1.35	0.510	–	0.322	–
Be ²⁺	1.30	1.85	0.118	1.17	0.615	1.1063	0.166	0.743
Mg ²⁺	1.36	1.56	0.178	1.19	0.555	0.649	0.258	0.376
Ca ²⁺	1.37	1.50	0.192	1.21	0.540	0.602	0.243	0.367
Sr ²⁺	1.38	1.47	0.199	1.25	0.533	0.589	0.277	0.362
Ba ²⁺	1.39	1.43	0.206	1.29	0.527	0.407	0.281	0.354
–*	1.41	1.30	0.231	1.37	0.494	–	0.342	–

* Характеристики $R^{\cdot-}$.

полуволен R зависимостью $-E_{1/2}^I = 3.97\epsilon_{НВМО} + 0.46$ ($r = 0.973$).

Сопоставление разности энергий граничных орбиталей с длиной волны в максимуме поглощения, характерных для ионных пар [5], указывает на их симбатность: $\lambda_{\max}^{\text{теор}}(\text{нм})/\lambda_{\max}^{\text{эксп}}(\text{нм}) = 497/547(\text{Li}^+)$, $506/552(\text{Na}^+)$, $510/555(\text{K}^+)$, $513/565(\text{Cs}^+)$.

На стадии инициирования ЭХИП возможны следующие реакции передачи электрона с ионной пары на мономер (St):



Процесс (1) отвечает случаю разрушения ассоциата (например, в результате сильной сольватации катиона растворителем), реакция (2) – агрегации анион-радикала мономера с Mt^+ . Степень переноса электрона в реакциях (1) и (2) в соответствии с работой [7] оценивали как ΔE_{π} продуктов по сравнению с исходными соединениями (табл. 2).

Если принять величину ΔE_{π} , равную -0.367β [7], как граничное значение, при котором скорость переноса электрона на мономер чрезвы-

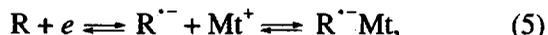
чайно низка, то видно, что уменьшение E в процессах (1) и (2) всюду превосходит ее, и перенос электрона не может протекать.

Данные табл. 2 и вольтамперометрии об одновременном присоединении двух электронов к молекуле стирола [4] указывают на иной механизм образования активных центров. Очевидно, переносу $2e$ на мономер предшествует димеризация ионных пар (ей благоприятствует значительная локализация спиновой плотности на атоме кислорода $R^{\cdot-}$ [13])



Кроме того, ассоциация кетильных анион-радикалов облегчает протекание реакции (3) [3] и скорость димеризации должна быть высокой, изменяясь в ряду $Cs^+ < Na^+ < Ba^{2+} \approx K^+ < Sr^{2+} < Mg^{2+} \approx Li^+ < Ca^{2+}$. При дальнейшем переходе $2e$ от димера к стиrolу (реакция (4)) энергия сопряжения убывает меньше, чем для процесса (2). Судя по ΔE_{π} , именно реакция (4) лимитирует скорость

электросинтеза ПС. Последовательность стадий ЭХИП



затем реакций (3) и (4) подтверждены нами экспериментально [3–5], как и природа соответствующих интермедиатов.

На стадии роста полимерных цепей происходит присоединение мономера к активному центру $Mt^+St^{2+}Mt^+$; при этом энергия активации роста цепи должна снижаться в последовательности $Be^{2+}-Mg^{2+}-Ca^{2+}-Sr^{2+}-Li^+-Ba^{2+}-Na^+-K^+$. Конверсия стирола в идентичных условиях ЭХИП ($E = E_{1/2}^I$ 9-флуоренона, $Q = 15$ Кл) составляет соответственно 0.6 (Li^+), 1.1 (Na^+), 2.5 (K^+), 8.3 (Cs^+), 12.5% $(C_2H_5)_4N^+$ [5]. На величину ММ полимера ($8.5 \pm \pm 0.7$) $\times 10^4$ природа катиона фонового электролита существенно не влияет, так как участие Mt^+ в реакции обрыва “живых” анионных цепей незначительно [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ерусалимский Б.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 3.
2. *Erussalimsky B.L.* // Mechanisms of Ionic Polymerization. Current Problems. New York: McGraw-Hill, 1986.
3. *Карпинец А.П., Безуглый В.Д.* // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 4. С. 638.
4. *Безуглый В.Д., Карпинец А.П.* // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1993. Т. 39. С. 65.
5. *Карпинец А.П., Безуглый В.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 1. С. 123.
6. *Pople J.A., Beveridge D.L.* Approximate Molecular Orbital Theory. New York: McGraw-Hill, 1970.
7. *Безуглый В.Д., Шаповалов В.А., Ковалев И.П.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 899.
8. *McClelland B.* // J. Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. № 9. P. 1458.
9. *Lubitz W., Plato M., Möbius K., Viehl R.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 26. P. 3402.
10. *Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Беленький В.К.* Строение органического вещества. М.: Наука, 1980.
11. *Карпинец А.П., Безуглый В.Д., Светличная Т.М.* // Журн. общей химии. 1988. Т. 58. № 4. С. 874.
12. *Rashkov J.B., Popov Fr.G., Michailov G.S.* // Monatsh. Chem. 1970. V. 101. № 6. S. 1797.
13. *Тодрес Э.В.* Ион-радикалы в органическом синтезе. М.: Химия, 1986.

Quantum-Chemical Study of the Activity of Styrene Polymerization Intermediates during the Electrochemical Generation of 9-Fluorenone Radical Anions

A. P. Karpinets

Donetsk State Technical University,
ul. Artema 58, Donetsk, 340000 Ukraine

Abstract—The electronic structure and geometry of $R^{\cdot-}Mt^{n+}$ ion pairs formed during the electrochemically initiated styrene polymerization in the 9-fluorenone (R)—monomer—DMF—metal ($Mt^{n+} = Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}$) perchlorate systems is studied by the CNDO/2 method. A nonplanar configuration is typical for $R^{\cdot-}Li^+$ and $R^{\cdot-}Na^+$ (Mt^+ is located above O atom on the perpendicular to the R plane), while $R^{\cdot-}K^+$ and $R^{\cdot-}Ca^{2+}$ are planar. The spin density is localized at the metal atom in $R^{\cdot-}Ca^{2+}$ and is significantly redistributed toward the oxygen atom in $R^{\cdot-}Mt^+$. This correlates with the ability of ion pairs to form dimers as confirmed by the data of voltammetry, EPR, and UV spectroscopy. The results obtained suggest that the electrochemical initiation of polymerization is realized by the transfer of two electrons from the dimeric associate to the styrene molecule.