

УДК 541(64+515):542.952

ТРИПЛЕТНЫЙ МЕХАНИЗМ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИ- α -МЕТИЛСТИРИЛНАТРИЯ

© 2000 г. К. К. Калниныш, А. Ф. Подольский

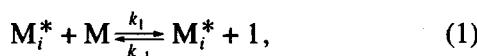
*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 15.06.99 г.
Принята в печать 31.08.99 г.

Предложен новый механизм деполимеризации “живых” полимеров, заключающийся в том, что в элементарном химическом акте осуществляется возбуждение в низколежащее триплетное состояние с переносом заряда. Квантово-химические неэмпирические расчеты фрагмента поли- α -метилстирилнатрия, состоящего из двух звеньев, показывают низкие энергии возбуждения (8.3–29.2 кДж/моль), близкие к энергии синглетного основного состояния. Электронное возбуждение сопровождается незначительным (~0.5 Å) смещением катиона Na^+ между последним и предпоследним мономерными звеньями. Экспериментально изучена обратимая реакция полимеризации–деполимеризации экспериментальными (23.4 кДж/моль) и расчетными (30.5 кДж/моль) величинами энталпии полимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1, 2], что “живой” поли- α -метилстирол (ПМС-На) претерпевает обратимую реакцию полимеризации–деполимеризации



где M_i^* , M_{i+1}^* – “живущие” полимерные цепи, k_1 и k_{-1} – константы скорости роста и деполимеризации. Термодинамические и кинетические характеристики реакции деполимеризации приведены в работах [1–3], однако в отношении элементарных стадий в литературе не имеется каких-либо данных. Реакция (1) изучалась в основном с целью определения констант равновесия K_p , теплот полимеризации и равновесных концентраций мономера M_p [1, 4–8].

Очевидно, механизм деполимеризации (деструкции) “мертвых” и “живых” полимерных цепей существенно различен. В первом случае наблюдается выделение свободного мономера в результате протекания цепного радикального процесса [9, 10] с высокой энергией активации (~209 кДж/моль,

[11]). Деполимеризация “живых” цепей протекает обратимо с выделением мономера, что свидетельствует о сохранении структуры активного конца “живущего” полимера в ходе процесса.

Наиболее изучена система “живущий” полимер + α -метилстирол в ТГФ [1, 4–6], имеющая высокую равновесную концентрацию мономера M_p , для которой справедливо соотношение

$$K_p = k_1/k_{-1} \longrightarrow 1/\text{M}_p \quad (2)$$

при $\text{M}_0/\text{M}_i^* > 10$, где M_0 – начальная концентрация мономера [1, рис. III.8]. Для этой системы энергии активации роста 21–29 кДж/моль [1, с. 427], а теплота полимеризации и изменение энтропии составляют: $-\Delta H = 29.3$ кДж/моль, $-\Delta S = 24.8$ энтр. ед. [1, с. 147; 3].

В отличие от α -метилстирола, равновесная концентрация стирола в “живущем” полимере ничтожно мала (10^{-7} моль/л при 0°C [7]), следовательно, этот полимер в обычных условиях устойчив. Другие “живые” полимеры в отношении реакции полимеризации–деполимеризации гораздо менее изучены.

Присоединение стирола к анионному концу в терминах электронного возбуждения (переноса) рассматривается в работах [13–15] в предположе-

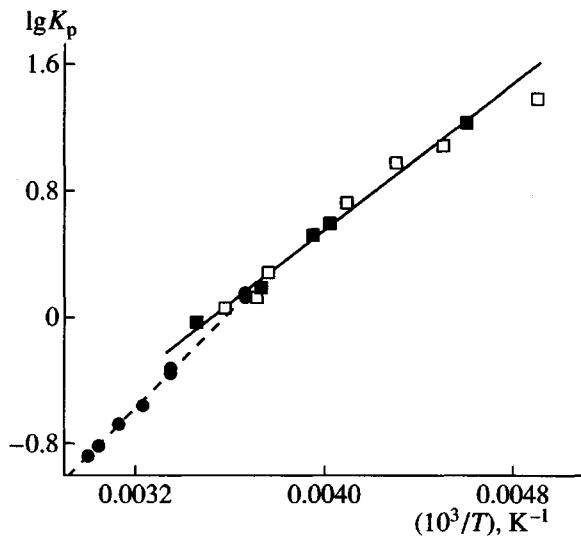


Рис. 1. Зависимость логарифма константы равновесия K_p от обратной температуры: сплошная линия – данные настоящей работы для системы ПМС-Na + α -метилстирол + ТГФ ($M_0 = 1.1$ моль/л), светлые квадраты – полимеризация, темные – деполимеризация; штриховая линия для системы нафтилнатрий + α -метилстирол + ТГФ – данные работы [5] ($M_0 = 0.75 – 7.5$ моль/л).

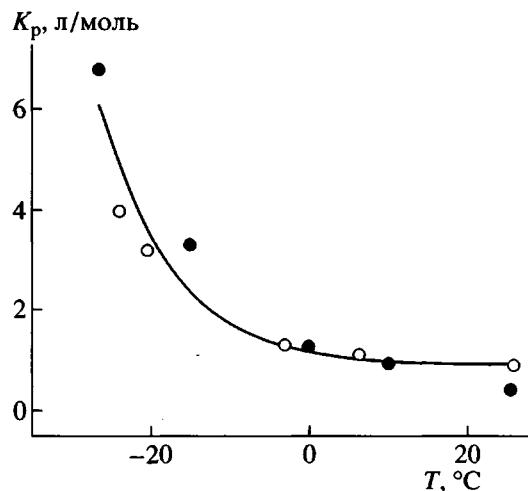


Рис. 2. Зависимость константы равновесия K_p от температуры полимеризации ПМС-Na + α -метилстирол + ТГФ: светлые точки – данные настоящей работы, темные – данные работы [1, табл. III. 4].

нии, что реакционный комплекс представляет собой разделенную мономером ионную пару. Роль катиона заключается в том, что он, находясь вблизи молекулы мономера, усиливает ее электроакцепторные свойства и облегчает перенос электрона, приводящий к образованию радикальных частиц. Обратный процесс отрыва мономера

в элементарной стадии, очевидно, подобен прямому процессу присоединения и может быть рассмотрен на основе общей концепции о термическом электронном возбуждении [15].

В настоящей работе анализируются результаты кинетического изучения полимеризации-деполимеризации ПМС-Na и приведены результаты квантово-химического неэмпирического (базис STO-3G) расчета двух концевых звеньев “живых” ПМС-Na и полистирилнатрия. Неэмпирические методы, помимо более адекватного описания, дают возможность изучить принципиально важные для данного рассмотрения ионные пары с катионом Na^+ в возбужденном состоянии. Полуэмпирический метод AM1 в этом отношении дает менее надежные результаты по причине неудовлетворительной параметризации атома Li.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию α -метилстирола проводили в ИК-кувете из NaCl толщиной 0.15 см в условиях, исключающих попадание в кювету примесей, способныхdezактивировать “живущие” полимерные цепи. Кювету охлаждали парами жидкого азота с помощью специальной установки, позволяющей поддерживать температуру с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Скорость изменения температуры составляла 1 град/мин. Концентрацию α -метилстирола регистрировали спектрофотометрически по полосе поглощения 1625 cm^{-1} . ИК-спектры записывали при постоянной температуре после выдерживания в каждой точке в течение 10 мин.

Методика очистки реагентов и приготовления ПМС-Na приведена в работе [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

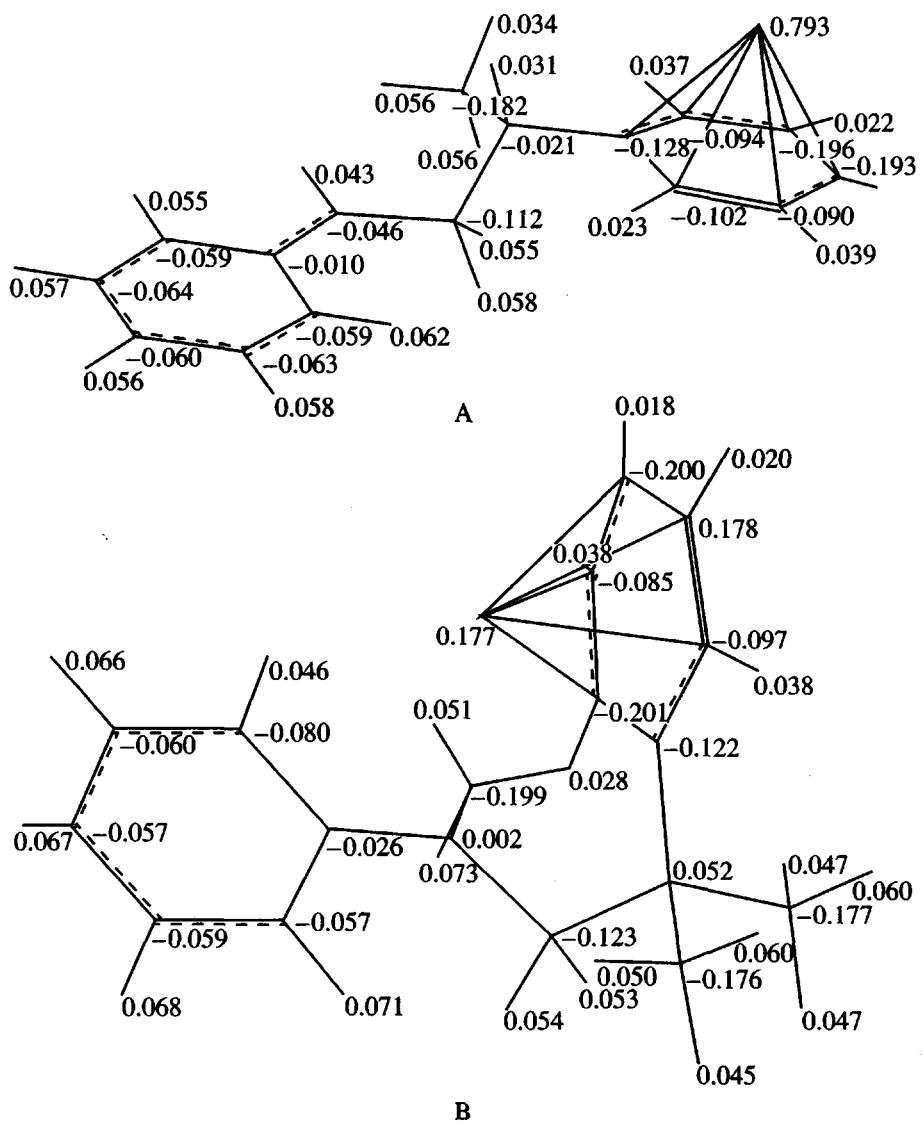
Равновесная полимеризация α -метилстирола изучена в широком температурном интервале $-60\dots+15^\circ\text{C}$ в системе ПМС-Na + α -метилстирол в ТГФ. Из рис. 1 и 2 следует, что измеренные величины K_p удовлетворительно совпадают с литературными данными, так же как и теплоты полимеризации (соответственно 23.5 и 29.3 кДж/моль [1, 4]). По совокупности наших и литературных данных можно сделать вывод о том, что величины констант равновесия и термодинамические характеристики системы ПМС-Na + α -метилстирол + ТГФ существенно не зависят от начальной концентрации мономера.

Можно было предположить, что необычные свойства поли- α -метилстирилнатрия в сравнении с полистирилнатрием объясняются наличием метильной группы, которая из-за стерического вза-

имодействия с атомом водорода в *ортоположении* дестабилизирует плоскую структуру концевого анионного звена и тем самым снижает энергию низшего триплетного состояния, активного в реакции деполимеризации. Действительно, как показывают полуэмпирические квантово-химические расчеты, низший триплет ПМС-Na, имеющий характер переноса заряда, весьма чувствителен к повороту вокруг связи $C_{\text{atom}}-C_\alpha$ и снижается до термических величин при больших углах поворота. Простой расчет, однако, указывает на плоское строение как стирольного, так и α -метилстирольного анионов, причем разность теплот образования между плоской и перпендикулярной

формами велика для обоих анионов: соответственно 132.5 и 122.1 кДж/моль (рис. 3). Для исходных молекул α -метилстирола и стирола барьеры вращения составляют небольшую величину (соответственно 6.1 и 4.9 кДж/моль). Следовательно, этот фактор не может быть ответственным за быстрый процесс деполимеризации ПМС-На.

Ниже показана расчетная структура двух концевых звеньев ПМС-Na ($\text{dim-}\alpha\text{-Na}^+$), которая по своему размеру еще доступна для неэмпирического расчета и в то же время несет в себе все основные особенности реакционной структуры концевого звена.



(A – транс-конфигурация, B – цис-конфигурация).

Аналогичные неэмпирические расчеты были сделаны для димера ПМС-Na (dim^-Na^+). С целью

упрощения вычислений полимерный радикал в данных структурах заменен атомом водорода.

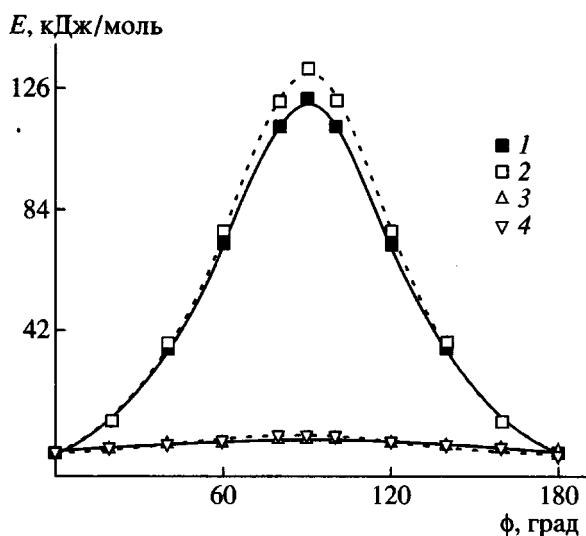


Рис. 3. Потенциальные кривые вращения вокруг оси $C_{\text{аром}} - C_\alpha$: 1 – анион α -метилстиrolа, 2 – анион стирола, 3 – α -метилстиrol, 4 – стирол.

Возможны две конфигурации расчетной модели димера – *транс*- и *цис*-расположение ароматических колец, из которых первая на 21 кДж/моль более выгодна в анионной форме, тогда как *цис*-структура устойчива в форме ионной пары. Для обеих структур были выполнены полуэмпирические и неэмпирические расчеты с целью определения энергетических состояний системы. Дополнительно были рассмотрены олигомеры ПМС-Li с длиной цепи от 2 до 5 звеньев.

Как известно, химической активностью обладают внутри- или межмолекулярные состояния с переносом заряда. В связи с этим задача состояла в том, чтобы на примере выбранной молекулярной модели найти подобные состояния, имеющие низкую энергию и, следовательно, доступные для термического заселения при комнатной температуре. Тестирование поверхности потенциальной энергии в основном и возбужденном триплетном состояниях выполнено с помощью полуэмпирического метода AM1, который содержит параметризацию атома Li и тем самым дает возможность рассчитать ионные пары M^-Li^+ .

По данным полуэмпирических расчетов были выявлены два центра локализации катиона Li^+ : у α -углеродного атома анионного фрагмента, несущего максимальный отрицательный заряд (I), и над соседним незаряженным ароматическим кольцом (II). Эти два центра удалены друг от друга на 5 Å в случае *транс*-конфигурации димера dim- α^- , но практически совпадают пространственно для *цис*-структуры. Именно эта последняя структура представляет особый интерес, и она была в даль-

нейшем изучена с помощью неэмпирических расчетов на моделях dim- α^-Na^+ и dim- Na^+ .

Из всех позиций катиона структура I, которую обычно изображают для ионной пары “живого” полистирола, является наиболее устойчивой в основном электронном состоянии, она также и химически стабильна и характеризуется небольшим дипольным моментом 5.7 Д (метод AM1). Полярное возбужденное триплетное состояние ($\mu = 8.5$ Д) имеет характер переноса заряда от анионного звена на соседнее незаряженное кольцо, однако из-за высокой энергии (100.7 кДж/моль) оно не может быть заселено при обычной температуре и по этой причине химически не активно.

Оптимизация dim- α^-Li^+ в триплетном возбужденном состоянии выявила вторую позицию катиона Li^+ над центром соседнего незаряженного ароматического кольца, на которое целиком переносится отрицательный заряд. В соответствующем основном состоянии S_0 (II), как и в первой позиции S_0 (I), отрицательный заряд находится на концевом звене. Энергетическая диаграмма и локализации зарядов и спиновой плотности для *цис*-конфигурации по данным неэмпирических расчетов схематично показаны на рис. 4. Важно подчеркнуть, что состояния T_1 с переносом заряда носят радикальный характер и по этой причине обладают высокой химической активностью.

Таким образом, полуэмпирические квантовохимические расчеты показали, что низший электронный переход в анионных системах типа $M_n^-Li^+$ или M_n^- имеет характер переноса заряда (электрона) между последним (заряженным) и предпоследним (нейтральным) мономерными звеньями. В случае тримера M_3^- электронное возбуждение приводит к переносу электрона на второе от конца мономерное звено. Для свободных анионов тетрамера M_4^- и пентамера M_5^- в отличие от димера и тримера триплетное возбуждение локализовано на концевом звене. Следовательно, для свободных анионов M_n^- низшее триплетное состояние может быть двух типов: возбуждение в концевом звене и возбуждение с переносом заряда. Реализация того или другого типа зависит от электроноакцепторных свойств незаряженных звеньев полимерного аниона. Химической активностью в отношении реакции деполимеризации обладает только возбуждение второго типа, но поскольку подобные состояния термически недостижимы по причине высокой энергии, в темновых условиях свободные анионы

должны быть мало активными в реакции деполимеризации.

Две структуры I и II, найденные на основе полуэмпирических расчетов, далее были изучены с помощью неэмпирического метода (рис. 4). Неэмпирические расчеты $\text{dim}\text{-}\alpha^-\text{Na}^+$ и dim^-Na^+ с оптимизацией геометрии в целом подтвердили закономерности, полученные полуэмпирическим методом AM1, причем в качестве начального приближения задавались найденные ранее структуры I и II. В триплетном состоянии T_1 действительно имеет место перенос электрона от концевого звена, которое при этом становится нейтральным ($\Sigma q = -0.05$), на соседнее незаряженное ароматическое кольцо. Перенос заряда происходит как в случае ионной пары $\text{dim}\text{-}\alpha^-\text{Na}^+$, так и свободного аниона $\text{dim}^-\alpha^-$. Некоторое отличие результатов полуэмпирических и неэмпирических расчетов наблюдается в распределении зарядов и в энергии электронных переходов. Максимальный заряд, по данным неэмпирического расчета, находится на α -углеродном атоме, но он почти в 2 раза меньше, чем значение, полученное методом AM1, а весь отрицательный заряд более равномерно распределен между атомами концевого звена.

Расчеты выполнялись для димера α -метилстирола $\text{dim}\text{-}\alpha^-\text{Na}^+$ и аналогичного димера стирола dim^-Na^+ . Как уже упоминалось, два "живых" полимера ПМС-На и ПС-На, близкие по химическому строению, существенно различаются по термодинамическим характеристикам. Структурные отличия, по-видимому, должны найти отражение в теплотах реакции, которые определяют равновесие (1), а также в энергиях триплетных состояний, характеризующих энергию активации реакции.

Энергии вертикальных электронных переходов $T_1 \leftarrow S_0$ для *цис*-конфигурации димера (таблица), вычисляемые как разности энергий состо-

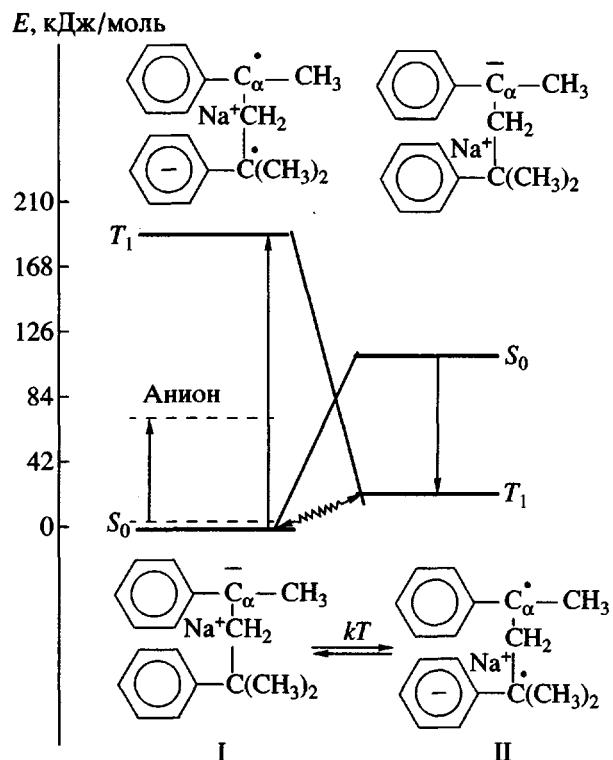


Рис. 4. Энергетическая диаграмма электронных состояний $\text{dim}\text{-}\alpha^-\text{Na}^+$ (*цис*-структура) по данным оптимизации неэмпирическим методом.

яний $E(T_1)_i - E(S_0)_i$, имеют порядок величины триплетной энергии (189.8 кДж/моль), которую следует ожидать для экспериментально наблюдаемого низшего синглет-синглетного перехода в спектре поглощения ПМС-На $29\,400 \text{ см}^{-1}$ (352.4 кДж/моль). Соответствующие триплетные энергии для *транс*-конфигурации имеют более высокие значения (>334 кДж/моль).

Переходы $(T_1 \leftarrow S_0)_I$ и $(S_0 \leftarrow T_1)_{II}$ (таблица) получены без оптимизации верхнего состояния

Энергии электронных переходов (кДж/моль) по данным неэмпирических расчетов для *цис*-конфигурации (рис. 4)

Молекула	$E(T_1)_i - E(S_0)_i$		$\mu, \text{Д}$			$E(T_1)_{II} - E(S_0)_I$	
	$i = I$	$i = II$	$S_0(I)$	$T_1(I)$	$S_0(II)$	$T_1(II)$	
$\text{dim}\text{-}\alpha^-\text{Na}^+$	198.9(100.7)	-145.0	6.9	9.7	10.6	6.9	-1.4(35.9)
dim^-Na^+	161.3(127.1)	-128.7	7.2	9.3	10.8	7.0	11.7(48.9)
$\text{dim}\text{-}\alpha^-$	66.9(87.8)	-	-	-	-	-	-
dim^-	94.5(85.3)	-	-	-	-	-	-

Примечание. В скобках – полуэмпирические расчеты методом AM1.

(T_1 или S_0), т.е. относятся к типу вертикальных переходов, тогда как в случае $E(T_1)_{\text{II}} - E(S_0)_{\text{I}}$ оптимизировались оба комбинирующих состояния. Но в данном расчете значение придавалось не столько достижению спектроскопической точности, что достаточно трудно выполнить без учета конфигурационного взаимодействия, сколько установлению природы электронных переходов, имеющих характер внутримолекулярного переноса заряда. О последнем свидетельствуют распределение зарядов и величины дипольных моментов (таблица) для двух позиций катиона Na^+ .

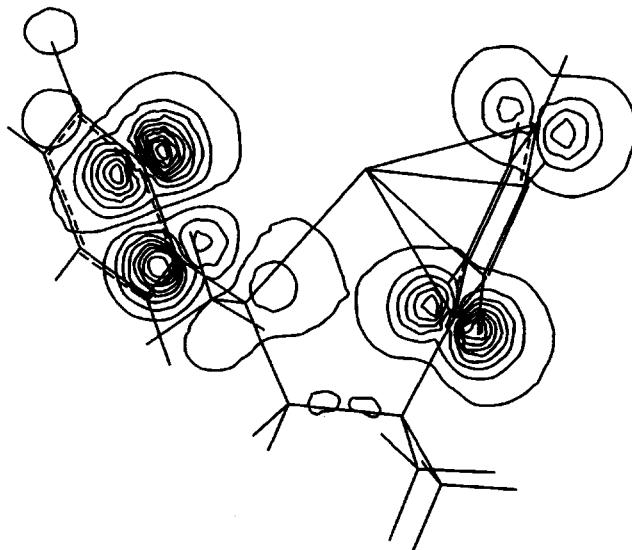
В возбужденном состоянии $T_1(\text{I})$ электрон переносится от концевого на соседнее мономерное звено, что приводит к увеличению μ ; относительно небольшой дипольный момент в состоянии $T_1(\text{II})$ также обусловлен переносом электрона, но катион в этом случае уже находится у второго звена. Аналогичным образом объясняются величины дипольных моментов синглетного основного состояния. В таблице обращает на себя внимание некоторая разница между триплетными энергиями для свободных анионов $\text{dim}-\alpha^-$ и dim^- и соответствующих ионных пар, обусловленная действием катиона, который в контактной паре затрудняет перенос электрона (повышает потенциал ионизации).

Особый интерес для понимания механизма деполимеризации представляет *цис*-конфигурация димера, энергетическая диаграмма которой показана на рис. 4. Важным результатом неэмпирических расчетов $\text{dim}-\alpha^-\text{Na}^+$ и dim^-Na^+ является обнаружение низких энергий триплетного состояния для структуры II (рис. 4, таблица). Это означает, что для ионных пар типа $\text{dim}-\alpha^-\text{Na}^+$ существует электронное состояние $T_1(\text{II})$, энергия которого близка к энергии синглетного основного состояния $S_0(\text{I})$, причем структура этих состояний отличается всего лишь незначительным смещением катиона Na^+ (0.2–0.5 Å) в направлении соседнего незаряженного кольца. Переходы данного типа относятся к классу непрямых переходов, которые характеризуются как переносом электрона, так и перемещением тяжелых частиц, в данном случае Na^+ .

Электронное состояние свободных анионов чрезвычайно сильно зависит от конфигурации двух последних звеньев "живущего" полимера. В *цис*-конфигурации концевое отрицательно заряженное звено находится в непосредственной близости от нейтрального предпоследнего ароматического кольца, и это обстоятельство значительно снижает энергию возбуждения (до 66.9 кДж/моль), имеющего характер переноса электрона между этими звеньями. В противоположность этому

транс-конфигурация неблагоприятна для межзвенного переноса, электрона и в этом случае энергия возбуждения велика (192.3 кДж/моль).

Рассматриваемая нами *цис*-конфигурация концевого фрагмента "живущего" полимера экспериментально доказывается методами ЯМР¹H и ЯМР¹³C при изучении изомеризации "живых" полимеров в процессе роста цепей [16]. Химическая активность триплетных состояний $T_1(\text{II})$ в отношении актов деполимеризации определяется их бирадикальным характером, причем радикальные центры локализованы на последнем и предпоследнем мономерных звеньях полимера. Об этом свидетельствует распределение спиновой плотности в триплетном состоянии $T_1(\text{II})$ димера $\text{dim}-\alpha^-\text{Na}^+(\text{цис})$ с локализацией катиона на втором мономерном звене по центру ароматического кольца.



Аналогичное распределение имеет место при возбуждении $T_1(\text{I})$ с локализацией катиона у α -углеродного атома концевого звена, что показывает идентичность электронных состояний в этих двух случаях, отличающихся позицией катиона. Оба состояния $T_1(\text{I})$ и $T_1(\text{II})$, как и триплетное состояние свободного аниона, диссоциативны в отношении связи, соединяющей последнее и предпоследнее мономерные звенья, т.е. эти состояния активны в реакции деполимеризации. Различие между ними состоит в том, что термически достижимо только состояние $T_1(\text{II})$ и в меньшей степени $T_1^{\text{анион}}$, тогда как возбуждение $T_1(\text{I})$ относится к области фотопроцессов.

Хорошо известным примером цепной радикальной деполимеризации является термическая деструкция поли- α -метилстиrolа [9, 10], в ходе которой регистрируются радикальные частицы.

Последние генерируются при нагревании полимера до высокой температуры ($\sim 250^\circ\text{C}$), и далее протекает быстрая деполимеризация с выделением свободного мономера. Значительная термическая активация необходима для первичного разрыва связи С–С между мономерными звеньями, вслед за которым протекает, по-видимому, достаточно легкий процесс отрыва следующих молекул мономера.

Экспериментальная величина энергии активации E_a термодеструкции поли- α -метилстиrola составляет 209 кДж/моль [11]. Оптимизация “мертвого” фрагмента поли- α -метилстиrola, состоящего из трех звеньев, в триплетном состоянии приводит к энергии $E(T_1) = 197.7$ кДж/моль, которая удовлетворительно согласуется с экспериментальной величиной E_a . Спиновая плотность в этом состоянии сосредоточена на центральном фрагменте “мертвого” тримера и на близлежащих связях С–С. Эти данные объясняются в рамках общей концепции [15] о термическом электронном возбуждении в химических реакциях, в частности в реакциях термодеструкции, согласно которой разрыв химической связи протекает в низколежащем электронно-возбужденном триплетном состоянии.

Величины $E(T_1)_{\text{II}} - E(S_0)_1$ характеризуют энергию активации $E_a^{\text{депол}}$ термического распада и, как видно из таблицы, несколько различаются для двух рассматриваемых случаев dim- $\alpha\text{-Na}^+$ и dim- Na^+ . Экспериментальную величину $E_a^{\text{депол}}$ для ПМС- Na приближенно можно оценить как сумму энергии активации роста $E_a^{\text{пол}}$ (20.5 кДж/моль) и теплоты реакции ΔH_p (23.5 кДж/моль): $E_a^{\text{депол}} = E_a^{\text{пол}} + \Delta H_p = 44$ кДж. Для ПС- Na следует ожидать больших величин $E_a^{\text{депол}}$ из-за высокой теплоты полимеризации: $-\Delta H_p = 72.7$ кДж/моль [1, с. 128].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретический анализ деполимеризации “живых” полимеров в отличие от “мертвых” показал, что электронным состоянием, ответственным за разрыв связи С–С между концевым и последующим мономерными звеньями, является триплетное возбужденное состояние концевого фрагмента полимера, которое характеризуется следующими особенностями. Во-первых, это состояние генерируется в результате смещения катиона от концевого звена на последующее мономерное звено на расстояние 0.3–0.5 Å для цис-конфигура-

ции и 5 Å для транс-расположения колец. Во-вторых, одновременно с перемещением катиона в том же направлении переносится электрон, что приводит к образованию бирадикальной структуры, активной в актах разрыва химической связи. В-третьих, энергия подобных состояний близка к энергии исходного основного электронного состояния, что обеспечивает высокую заселенность и, следовательно, большую скорость реакции. Наконец, в-четвертых, после отрыва мономера регенерируется исходное основное состояние конца “живущего” полимера, способного к росту цепи или к дальнейшей деполимеризации.

Важным следствием данного рассмотрения является вывод о меньшей скорости протекания деполимеризации изолированных полимерных анионов по сравнению с ионными парами ввиду более высокой энергии диссоциативных триплетных состояний. Это дает основание полагать, что прямая реакция роста цепи на свободных анионах также должна быть затруднена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
2. Szwarc M., Van Beylen M. Ionic Polymerization and Living Polymers. New York: Interscience. 1993. P. 25.
3. Dainton F.S., Ivin K.J. // Quart. Rev. (London). 1958. V. 12. P. 61.
4. Mc Cormic H.W. // J. Polym. Sci. 1957. V. 25. № 111. P. 488.
5. Worsfold D.J., Bywater S. // J. Polym. Sci. 1957. V. 26. № 114. P. 299.
6. Vrancken A., Smid J., Szwarc M. // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. № 478. P. 2036.
7. Bywater S., Worsfold D.J. // J. Polym. Sci. 1962. V. 58. № 166. P. 571.
8. Lee C.L., Smid J., Szwarc M. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 7. P. 912.
9. Guaita M., Chaintore O. // Polym. Degrad. Stab. 1985. V. 11. P. 167.
10. Mc Nell I.C. Comprehensive Polymer Science. New York: Pergamon Press, 1989. V. 6. P. 466.
11. Амелин А.В., Глаголева Ю.А., Подольский А.Ф., Поздняков О.Ф., Регель В.Р., Санфирова Т.П. // Физика твердого тела. 1971. Т. 13. № 9. С. 2726.
12. Podolsky A.F., Taran A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 11. P. 2187.

13. Калниньш К.К., Подольский А.Ф., Куценко А.Д., Семенов С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 316.
14. Калниньш К.К., Подольский А.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2215.
15. Калниньш К.К. Электронное возбуждение в химии. СПб: Санкт-Петербургский ун-т технологии и дизайна, 1998.
16. Wicker R., Elgert K.F. // Makromol. Chem. 1977. В. 178. № 11. S. 3063.

Triplet Mechanism of Poly(α -methylstyrylsodium) Depolymerization

K. K. Kalnin'sh and A. F. Podol'skii

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—A new mechanism of the “living” polymer depolymerization is proposed, according to which the elementary reaction event involves the excitation to a low-lying triplet state with charge transfer. The *ab initio* quantum-chemical calculations for a poly(α -methylstyrylsodium) fragment composed of two units gave low excitation energies (8.3–29.2 kJ/mol), which are close to the energy of the ground singlet state of the system. The electron excitation is accompanied by a insignificant (~ 0.5 Å) displacement of the Na^+ cation located between terminal and preceding monomer units. Study of the reversible polymerization–depolymerization reaction for poly(α -methylstyrylsodium) solutions in tetrahydrofuran showed satisfactory agreement between the experimental (23.4 kJ/mol) and calculated (30.5 kJ/mol) values of the enthalpy of polymerization.