

К.х.н. Карпинец А.П., Федорченко А.Г.

Донецкий национальный технический университет, Украина

Катодная генерация кетильных анион-радикалов и их применение в полимеризации стирола

В настоящее время наиболее перспективный метод синтеза полимеров с заданными физико – химическими свойствами – электрохимическая полимеризация (ЭХИП), которой присущи закономерности электродной кинетики, гетерогенного катализа и химии высокомолекулярных соединений (ВМС) [1].

Актуальная проблема ЭХИП – поиск новых эффективных каталитических систем, потенциалы (E) редокс-превращений которых существенно ниже E разряда большинства виниловых мономеров, что позволяет значительно снизить энергетические затраты при проведении электросинтеза и обеспечить более высокую, чем при химическом инициировании, селективность процесса [2]. Помимо прикладного значения сочетание электрогенерирования и идентификации нестабильных интермедиатов дает возможность количественно оценить активность инициаторов в электродных и химических реакциях, что важно как в случае ЭХИП [3], так и для металлоорганического катализа в целом [4].

Цель данной работы – исследование каталитической активности анион-радикалов 9,10-антрахинона ($A^{\circ-}$) и их интермедиатов в ЭХИП стирола (St) в системах: инициатор – мономер – диметилацетамид (ДМАА) – $MtClO_4$ (где Mt^+ : Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) или $(Alk)_4NClO_4$ (Alk: C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9).

Для решения поставленной проблемы использован комплекс современных физико-химических методов исследования: разновидности

вольтамперометрии (ВА) (полярография, циклическая ВА, ВА на стационарном и вращающемся дисковом электроде с кольцом (ВДЭК), ЭПР-, ИК-, УФ-спектрофотометрия, квантово-химические расчеты. Аппаратура, методика экспериментов и расчетов описана нами ранее [2,5,6].

При анализе вольтамперограмм установлено, что восстановление А на фоне перхлоратов лития, натрия, калия и рубидия предшествует началу разряда молекул St и осуществляется в две последовательные одноэлектронные стадии. При этом генерированные на катоде кетильные анион-радикалы подвергаются димеризации: об этом свидетельствует резкое снижение интенсивности сигнала ЭПР $A^{\circ-}$ при $E_{1/2}^I$ в течение первых секунд электролиза и уменьшение на 50% выхода $A^{\circ-}$ на кольце ВДЭК.

Характерно, что переход от $RbClO_4$ к $LiClO_4$ не только заметно снижает потенциал генерирования $A^{\circ-}$, но и влияет на их ассоциативное состояние. В среде ДМАА $A^{\circ-}$ образуют с катионами Li^+ , Na^+ , K^+ и Rb^+ довольно прочные ионные пары $A^{\circ-}Mt^+$: константы равновесия K_{acc} , которые оценены нами полярографически согласно методике [5], приведены в таблице.

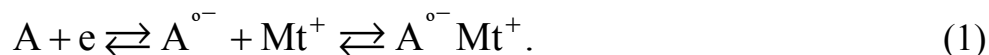
Таблица.

**Потенциалы ЭХИП, константы ассоциации $A^{\circ-}Mt^+$
и выход полистирола (Q=40 Кл)**

Катион фона	$E_{ЭХИП}=E_{1/2}^I$, В	K_{acc} , M^{-1}	Конверсия St, %
Li^+	-0.81	612.6 ± 5.7	0.41
Na^+	-0.92	41.8 ± 1.2	5.14
K^+	-1.00	3.9 ± 0.2	12.62
Rb^+	-1.04	1.8 ± 0.1	32.63
Cs^+	-1.09	0.6 ± 0.1	56.17
$(C_2H_5)_4N^+$	-1.11	—	62.12
$(C_3H_7)_4N^+$	-1.13	—	66.38
$(C_4H_9)_4N^+$	-1.16	—	68.27

Образование стабильных ассоциатов $A^{\circ-}Mt^+$ происходит с момента поляризации электрода и обнаруживается в изменении сигналов ЭПР, а также сопровождается интенсивным окрашиванием католита. В электронных

спектрах появляются новые полосы с максимумами поглощения $\lambda_{\text{макс}} = 542$ нм ($A^{\circ-} Li^+$), 549 нм ($A^{\circ-} Na^+$), 552 нм ($A^{\circ-} K^+$), 556 нм ($A^{\circ-} Rb^+$):



В присутствии St осуществляется перенос электрона с регенерацией A:



и димеризация ион-радикальных интермедиатов мономера:

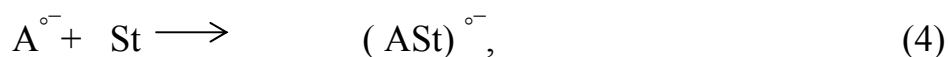


Продукты реакции (3), идентифицируемые [7] по $\lambda_{\text{макс}}$, нм, соответственно 316 ($Mt^+ = Li^+$), 319 (Na^+), 321 (K^+), 323 (Rb^+), обуславливают анионный рост макромолекул и конверсию мономера (таблица).

В отличие от ионов Li^+ , Na^+ , K^+ и Rb^+ катион Cs^+ не склонен к ион-парному взаимодействию и по своему поведению он приближается к катионам $(C_2H_5)_4N^+$, $(C_3H_7)_4N^+$, $(C_4H_9)_4N^+$, не образующих ассоциаты с $A^{\circ-}$ [7]. В отсутствие ассоциации вследствие электростатического отталкивания оказывается невозможной димеризация $A^{\circ-}$: зарегистрированные полярограммы подчиняются уравнению Гейровского-Ильковича [2], на ВДЭК для обеих одинаковых по высоте волн 9,10 – антрахинона получены прямолинейные зависимости предельного тока от концентрации A ($1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ М) и корня квадратного от скорости вращения электрода ($\omega = 600-3900$ об/мин), а на кольце зафиксирован 100%-ный выход $A^{\circ-}$ по току.

В итоге в присутствии солей цезия и тетраалкиламмония кетильные анион-радикалы $A^{\circ-}$, одноименно заряженные с поверхностью катода, диффундируют в объем системы ДМАА-St и, судя по накоплению полимера в ней, инициируют ЭХИП. В ИК-спектрах выделенных из католита образцов полистирола обнаружена интенсивная полоса поглощения при 1055 см^{-1} ,

свойственная простой эфирной связи [8], которая образуется восстановленным инициатором и мономером. При этом также возрастает интенсивность полос при 1075 см^{-1} и 1250 см^{-1} , характерных для арилалкилэфирных связей [8]. Таким образом, ЭХИП St протекает по реакции (4):



в которой формируется комплекс с переносом заряда анион-радикал $A^{\circ-} - St$. Образование этого комплекса ранее было постулировано [5] при исследовании ЭХИП St в диметилформамиде в ходе генерирования $A^{\circ-}$ на фоне $(C_2H_5)_4NClO_4$ и обосновано с помощью квантово-химического расчета.

В среде ДМАА на фоне $(Alk)_4NClO_4$ и $CsClO_4$ нам удалось идентифицировать интермедиат $(ASt)^{\circ-}$ – в электронном спектре поглощения католита его образованию отвечает появление новой интенсивной полосы с $\lambda_{\text{макс}}=367\text{ нм}$. Формированию комплекса $(ASt)^{\circ-}$, по результатам нашего расчета методом ППДП/2 [6], благоприятствуют электроноакцепторные свойства и система сопряжения мономера. Интересно отметить, что включение фрагментов инициатора в полимерную цепь по реакции (4) может рассматриваться как удобный метод введения функциональных групп в макромолекулы ВМС.

При изучении влияния ингибиторов аналогично [5] и кинетики ЭХИП спектральными методами установлено, что последующий за реакциями (3), (4) рост полимерных цепей осуществляется по анионному механизму, а конверсия мономера возрастает при увеличении радиуса катиона фонового электролита (таблица). На стадии образования активных центров полимеризации это обусловлено различной природой иницирующих частиц, причем каталитическая активность комплекса $(ASt)^{\circ-}$ существенно превосходит таковую ассоциатов $Mt^+ St^- - St^- Mt^+$. Воздействие катионов токопроводящего электролита проявляется и в процессе развития полимерных цепей: ассоциация ионов Li^+ , Na^+ , K^+ и Rb^+ с растущими карбанионами стирола замедляет их рост. В то же время потенциалы ЭХИП, а, значит, энергетические затраты

электросинтеза существенно снижаются с уменьшением размеров Mt^+ и $(Alk)_4N^+$ и при переходе от $(C_4H_9)_4NClO_4$ к $LiClO_4$ ΔE достигает 350 мВ.

Литература:

1. Гультай В.П., Кривенко А.Г., Томилов А.П. Электрохимия органических соединений в начале XXI века. – М.: Компания Спутник+, 2008. – 578с.
2. Карпинец А.П. Электрохимическая генерация анион-радикалов 9,10 - антрахинона: использование в синтезе полистирола. // Электрохимия. – 2004. - Т. 40. - № 2. - С. 215 – 217
3. Русаков А.И., Мендкович А.С., Гультай В.П., Орлов В.Ю. Структура и реакционная способность органических анион-радикалов. М.: Мир, 2005. – 294с.
4. Джемилев У.М. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. М.: Химия, 1999. – 149 с.
5. Карпинец А.П. Полимеризация стирола в апротонных растворителях при электрогенерировании кетильных анион-радикалов. // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. - № 4. – С. 496 – 499.
6. Карпинец А.П. Специфические проявления природы мономера и фона в электрической полимеризации стирола и метилметакрилата. // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. - № 8. – С. 1026 – 1028.
7. Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона. М.: Мир, 1971. - 669 с.
8. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2006. – 416 с.