

**К.х.н. Карпинец А.П., Шапран О.С.**

*Донецкий национальный технический университет, Украина*

## **ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В УСЛОВИЯХ КАТОДНОГО ГЕНЕРИРОВАНИЯ АНИОН-РАДИКАЛОВ 9,10 – АНТРАХИНОНА**

В настоящее время значительное внимание уделяется разработке теоретических основ инновационных технологий синтеза полимеров и пластмасс на их основе с заданным комплексом физико-химических свойств [1]. Одна из перспективных технологий – электрохимически инициированная полимеризация (ЭХИП), которой присущи закономерности электродной кинетики, гетерогенного катализа и химии высокомолекулярных соединений (ВМС).

Актуальная проблема ЭХИП – создание эффективных инициирующих систем, потенциалы (E) редокс – превращений которых существенно ниже E разряда большинства мономеров. Это дает возможность заметно снизить энергетические затраты электросинтеза и обеспечить высокую селективность процесса. Кроме прикладного значения, сочетание электрогенерации и идентификации неустойчивых интермедиатов позволяет количественно оценить реакционную способность активных частиц в электродных процессах и последующих химических превращениях, что важно как для ЭХИП [2], так и для синтеза ВМС в целом [1].

Цель данной работы – исследование инициирующей активности анион – радикалов 9,10 – антрахинона ( $A^{\circ-}$ ) и их интермедиатов в ЭХИП стирола (St) в системах катализатор – мономер – диметилсульфоксид (ДМСО) -  $MtClO_4$  (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 применяли комплекс современных физико-химических методов исследования: ЭПР - , ИК - , УФ –

спектрофотометрию, квантово-химические расчеты, разновидности вольтамперометрии (ВА) (полярография, циклическая ВА, ВА на стационарном и вращающемся дисковом электроде с кольцом (ВДЭК). Аппаратура, методика проведения экспериментов и расчетов описаны нами ранее [3–5].

В ходе анализа вольтамперограмм обнаружено, что восстановление А на фоне перхлоратов лития, натрия, калия и рубидия предшествует началу разряда молекул St и протекает в две последовательные одноэлектронные ступени. Образующиеся на первой стадии кетильные анион – радикалы ( $A^{\circ-}$ ) подвергаются димеризации: на это указывает резкое уменьшение интенсивности сигнала ЭПР  $A^{\circ-}$  при  $E_{1/2}^I$  в течение первых секунд электролиза и снижение на 50% выхода  $A^{\circ-}$  на кольце ВДЭК.

При этом переход от  $RbClO_4$  к  $LiClO_4$  не только существенно снижает  $E$  генерации  $A^{\circ-}$ , но и влияет на их ассоциативное состояние. В среде ДМСО  $A^{\circ-}$  соединяются с катионами  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Rb^+$  в достаточно стабильные ионные пары  $A^{\circ-}Mt^+$ : константы равновесия  $K_{acc}$ , которые оценены нами полярографически в соответствии с методикой [5], приведены в таблице.

Таблица

**Потенциалы электросинтеза, константы ассоциации  $A^{\circ-}Mt^+$  и конверсия St (Q = 60 Кл)**

Катион фона	$E_{1/2}^I$ , В (х.с.э.)	$K_{acc}$ , $M^{-1}$	Выход полистирола, %
$Li^+$	- 0.75	$1157 \pm 35$	0.28
$Na^+$	- 0.86	$74.8 \pm 2.5$	4.06
$K^+$	- 0.94	$6.2 \pm 0.4$	9.28
$Rb^+$	- 0.98	$3.3 \pm 0.3$	25.24
$Cs^+$	- 1.03	$1.0 \pm 0.2$	43.34
$(C_2H_5)_4 N^+$	- 1.04	-	45.21
$(C_3H_7)_4 N^+$	- 1.05	-	47.44
$(C_4H_9)_4 N^+$	- 1.10	-	54.56

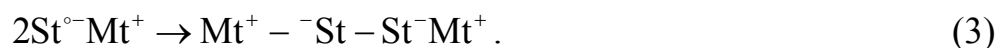
Появление устойчивых ассоциатов  $A^{\circ-}Mt^+$  наблюдается с момента поляризации катода и обнаруживается сигналами ЭПР и интенсивным окрашиванием католита. В электронных спектрах зафиксированы новые полосы с максимумами поглощения 1)  $\lambda_{\max} = 545 \text{ нм} (A^{\circ-}Li^+)$ ; 2)  $552 \text{ нм} (A^{\circ-}Na^+)$ ; 3)  $555 \text{ нм} (A^{\circ-}K^+)$ ; 4)  $559 \text{ нм} (A^{\circ-}Rb^+)$ :



Затем следуют, как и при химическом иницировании [6], перенос электрона на мономер с регенерацией 9,10 – антрахинона:

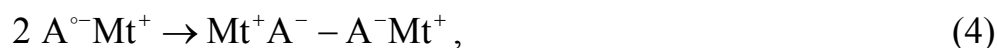


и рекомбинация ион – радикальных интермедиатов стирола:

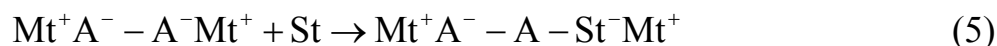


Продукты реакции (3), идентифицированные по  $\lambda_{\max}$ , нм, соответственно 319 ( $Mt^+ = Li^+$ ), 322 ( $Na^+$ ), 324 ( $K^+$ ), 326 ( $Rb^+$ ), обуславливают анионный рост макромолекул и конверсию мономера (таблица).

Возможного участия димеров инициатора, образующихся в реакции:



( $\lambda_{\max}$ , нм  $Mt^+$  ( $Li^+ - 470$ ;  $Na^+ - 473$ ;  $K^+ - 477$ ;  $Cs^+ - 479$ )) в возбуждении ЭХИП по схеме:



нами не обнаружено ни одним из применявшихся физико-химических методов, а в полученном полистироле, по данным ИК – спектров, полностью отсутствуют осколки 9,10 – антрахинона.

В то же время склонность катиона цезия к ион – парному взаимодействию невелика (таблица) и по своему поведению он приближается к катионам тетраалкиламмония, не способным к ассоциации вообще [2]. Продукты ассоциации  $A^{\circ-}$  с этими катионами не были зафиксированы ни спектральными

методами, ни электрохимическими. В отсутствие ассоциации из-за электростатического отталкивания становится невозможной димеризация  $A^{\circ-}$ , а предельный ток восстановления деполяризатора приобретает диффузионный характер. Это подтверждено при анализе полярограмм, подчиняющихся уравнению Гейровского – Ильковича [4], и измерениями на ВДЭК: для обеих одинаковых по высоте волн 9,10 – антрахинона получены прямолинейные зависимости предельного тока от содержания А в системе ( $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$  М) и корня квадратного от скорости вращения катода ( $\omega = 650 - 3850$  об/мин), а на кольце зафиксирован 100% - ный выход  $A^{\circ-}$  по току.

В итоге в присутствии перхлоратов цезия и тетраалкиламмония кетильные анион- радикалы  $A^{\circ-}$ , одноименно заряженные с поверхностью катода, диффундируют в объем системы ДМСО - St и, судя по накоплению полимера в ней, возбуждают ЭХИП. В ИК – спектрах выделенных из католита образцов полистирола обнаружена интенсивная полоса поглощения при  $1055 \text{ см}^{-1}$  характерная для простой эфирной связи [7], которая формируется восстановленной СО – группой инициатора и молекулой мономера. Кроме того, возрастает интенсивность полос при  $1250 \text{ см}^{-1}$  и  $1075 \text{ см}^{-1}$ , свойственных арилалкилэфирным связям. В результате ЭХИП St реализуется по реакции:



в которой образуется комплекс с переносом заряда анион – радикал 9,10 – антрахинона – стирол.

В среде ДМСО на фоне  $\text{CsClO}_4$  и  $(\text{Alk})_4\text{NClO}_4$  нам удалось идентифицировать интермедиат  $(ASt)^{\circ-}$  - в электронном спектре поглощения католита его формированию отвечает появление новой интенсивной полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ нм}$ . Образованию комплекса  $(ASt)^{\circ-}$ , по данным нашего квантово – химического расчета [3], благоприятствуют электроноакцепторные свойства и система сопряжения мономера. Заметим также, что включение фрагментов

инициатора в полимерную цепь по реакции (6) может рассматриваться как удобный метод функционализации ВМС.

При исследовании влияния ингибиторов на топографию и кинетику ЭХИП установлено, что последующий за реакциями (5), (6) рост макромолекул протекает по анионному механизму, а выход полимера возрастает при увеличении радиуса катиона токопроводящего электролита (таблица).

На стадии возбуждения ЭХИП это обусловлено различной природой инициирующих частиц, причем каталитическая активность комплекса  $(ASt)^{\ominus}$  заметно превосходит таковую ассоциатов  $Mt^+St^- - St^-Mt^+$ . Влияние катионов фонового электролита проявляется и в процессе развития полимерных цепей: ассоциация ионов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Rb^+$  с растущими карбонионами стирола замедляет их рост. Вместе с тем потенциалы ЭХИП, а, следовательно, энергетические затраты электросинтеза существенно снижаются с уменьшением размеров  $Mt^+$  и  $(Alk)_4N^+$  и при переходе от  $(C_4H_9)_4NClO_4$  к  $LiClO_4$   $\Delta E$  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. – 578 с.
2. Русаков А. И., Мендкович А. С., Гультай В. П., Орлов В. Ю. Структура и реакционная способность органических анион - радикалов. М.: Мир, 2005. – 294 с.
3. Карпинец А. П. Специфика проявления природы мономера и фона в электрической полимеризации стирола и метилметакрилата // Электрохимия. – 2000 – Т. 36. - № 8. – С. 1026 – 1028.

4. Карпинец А. П. Электрохимическая генерация анион – радикалов 9,10 – антрахинона: использование в синтезе полистирола. // Электрохимия. – 2004 – Т. 40. - № 2. – С. 215 – 217.

5. Карпинец А. П. Полимеризация стирола в апротонных растворителях при электрогенерировании кетильных анион – радикалов. // Электрохимия. – 2002 – Т. 38. - № 4. – С. 496 – 499.

6. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – М.: Издательский центр "Академия", 2005. – 368 с.

7. Браун Д., Флорд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. – М.: Мир, 1992. – 300 с.