

К.х.н. Карпинец А.П., Федорченко А.Г.

Донецкий национальный технический университет, Украина

Влияние природы растворителя на механизм и кинетику катодного синтеза полистирола

В настоящее время успешно развивается один из перспективных методов синтеза полимеров с заданными функциональными свойствами - электрохимическая полимеризация (ЭХИП), которой, как известно [1], присущи закономерности электродной кинетики, гетерогенного катализа и химии высокомолекулярных соединений (ВМС).

Актуальная проблема ЭХИП – установление роли растворителя как эффективного средства управления электродными процессами и последующими химическими реакциями синтеза ВМС.

Цель данной работы – изучение влияния природы апротонного растворителя на механизм и скорость ЭХИП стирола (St) в условиях электрогенерирования анион-радикалов 9-флуоренона ($R^{\circ-}$) в присутствии $NaClO_4$. В качестве сред использовали диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), диметил-ацетамид (ДМАА) и гексаметилфосфортриамид (ГМФА).

Для решения поставленной проблемы применяли 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 описаны нами ранее [2,3].

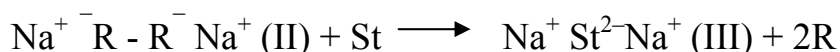
В ходе анализа вольтамперограмм установлено, что восстановление 9-флуоренона в среде ДМСО предшествует началу разряда молекул мономера и

осуществляется в две последовательные одноэлектронные ступени с коэффициентами наклона линейных зависимостей в координатах $E - \lg[I^{2/3}/(I_{\text{п}} - I)]$ и $E - \lg[I^{3/2}/(I_{\text{п}} - I)]$ соответственно (59 ± 5) и (56 ± 5) мВ. На димеризацию $R^{\circ-}$ указывают также смещения $E_{1/2}^{\text{I}}$ и $E_{1/2}^{\text{II}}$ I-E кривых: $E_{1/2}^{\text{I}}$ от -1.24 до -1.22 В и $E_{1/2}^{\text{II}}$ от -1.43 до -1.47 В при увеличении концентрации депольаризатора в растворе (0.01–0.10 М) и резкое снижение интенсивности сигнала ЭПР $R^{\circ-}$ при $E_{1/2}^{\text{I}}$. Аналогичные зависимости получены при измерениях в ДМФА и ДМАА.

В среде этих растворителей кетильные анион-радикалы образуют с катионами натрия довольно стабильные ионные пары $R^{\circ-}Na^+$: константы равновесия $K_{\text{асс}}$, которые оценены нами полярографически, приведены в таблице. Ионные пары, генерированные при $E_{1/2}^{\text{I}}$ 9-флуоренона в ДМСО, обнаружены с помощью электронных спектров поглощения ($\lambda_{\text{макс}}=555\text{нм}$) и сигнала ЭПР. По истечении 1–3 мин электролиза в спектре поглощения католита наблюдается резкое уменьшение оптической плотности раствора с $\lambda_{\text{макс}}=555\text{нм}$ и одновременное увеличение интенсивности полосы с $\lambda_{\text{макс}}=493\text{нм}$, принадлежащей димерам ионных пар [4]. В спектре ЭПР происходит постепенное затухание сигнала $R^{\circ-}Na^+$. Аналогичные превращения происходят и в растворах ДМФА и ДМАА.

Существенно, что по данным квантово-химического расчета (ППДП/2) процессу димеризации ионных пар благоприятствует значительная локализация спиновой плотности (ρ) на атоме кислорода $R^{\circ-}$ (в единицах электрона): $\rho_{\text{O}}=1.080$, $\rho_{\text{Na}}=0.048$, порядок связи $\rho_{\text{O-Na}}=0.149$. Для $R^{\circ-}Na^+$ характерна неплоская конформация – ион Na^+ располагается на перпендикуляре к плоскости R над атомом O; энергия высшей занятой молекулярной орбитали $\epsilon_{\text{ВЗМО}} = -6.529$ эВ, заряды на атомах (ед.е): $q_{\text{O}}=-0.254$, $q_{\text{Na}}=0.318$.

В итоге процесс ЭХИП St в среде ДМСО, ДМФА, ДМАА включает в качестве стартовой реакции одноэлектронное восстановление R, образование в растворе ионной пары $R^{\circ-}Na^+$ (I), ее димеризацию и последующий перенос двух электронов от димерного карбаниона (II) к мономеру:



Таблица

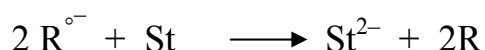
Потенциалы ЭХИП, константы ассоциации K_{acc} $R^{\circ-}$ Na^+ и КСТР (^{13}C), физико-химические свойства растворителей [5] и выход полистирола ($Q = 30$ Кл)

Растворитель	$-E_{ЭХИП}$ (х.с.э)	K_{acc}, M^{-1}	DN	AN	КСТР(^{13}C), Гс	Конверсия St, %
ДМСО	-1.22	13.7±1.2	29.8	19.3	3.20	12.82
ДМФА	-1.26	46.1±4.2	26.6	16.0	2.75	2.21
ДМАА	-1.28	29.2±2.6	27.8	13.8	2.30	5.49
ГМФА	-1.45		38.8	10.8	1.76	69.54

Одностадийному двухэлектронному восстановлению St благоприятствует и его система сопряжения [3].

При изучении влияния ингибиторов аналогично [2] и кинетики ЭХИП спектральными методами установлен анионный рост макромолекул, который обеспечивает довольно высокий выход полистирола даже на начальной стадии ЭХИП ($Q = 30$ Кл, таблица).

В среде ГМФА электровосстановление 9-флуоренона происходит в две одноэлектронные ступени и не осложняется процессами ассоциации и димеризации. Будучи сильным основанием Льюиса (донорное число DN = 38.8 [5]), этот растворитель энергично сольватирует катионы и, несмотря на невысокую диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 29.73$ эВ, препятствует их соединению с $R^{\circ-}$. Из-за электростатического отталкивания свободных $R^{\circ-}$ ($\epsilon_{взмо} = -5.957$ эВ; $q_0 = -0.404$ ед.е) не наблюдается их димеризация и ЭХИП, реализуется по механизму:



с последующим анионным развитием полимерных цепей.

Продукты ассоциации $R^{\ominus}Na^+$ в среде ГМФА не были обнаружены ни спектральными методами, ни электрохимическими. Последнее установлено при анализе полярографических волн, подчиняющихся уравнению Гейровского-Ильковича [5], и подтверждено поляризационными измерениями на ВДЭК. При этом для обеих одинаковых по высоте волн 9-флуоренона установлены линейные зависимости их высоты от концентрации деполаризатора ($1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ М) и корня квадратного от скорости вращения электрода ($\omega = 600 - 3800$ об/мин). Кроме того, на кольце зафиксирован 100%-ный выход R^{\ominus} , величина которого практически не зависела от потенциала диска.

При интерпретации результатов, представленных в таблице, интересно отметить следующее. Выход полистирола, полученного в идентичных условиях ЭХИП ($E = E_{1/2}^1 R$, $Q = 30$ Кл), возрастает с увеличением основности (DN) среды и достигает своего оптимального значения в ГМФА, т.е. каталитическая активность R^{\ominus} существенно превосходит таковую у димеров $Na^+ \text{---} R \text{---} R \text{---} Na^+$. Кроме того, анионный рост макромолекул на дианионах мономера осуществляется быстрее, чем на его ассоциатах $Na^+ St^{2-} Na^+$.

Варьируя состав апротонной среды, удастся регулировать интервал потенциалов электросинтеза ($\Delta E = 230$ мВ, ДМСО – ГМФА). При этом E генерирования R^{\ominus} снижаются по мере увеличения акцепторного числа (АН) системы. Симбатно АН изменяется и константа изотропного сверхтонкого расщепления КСТС(^{13}C). Повышение анион-сольватирующей способности растворителей сопровождается увеличением КСТС(^{13}C) свободного R^{\ominus} от 1.76 Гс в ГМФА до 3.20 Гс (сольватированного) в ДМСО. Рост сольватации катионов натрия, напротив, препятствует их ассоциации.

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

3. Карпинец А.П. Влияние природы фонового электролита на механизм и кинетику катодной полимеризации стирола. // Украинский химический журнал. – 2003. – Т.69 - № 5. – С. 9 – 12.

4. Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона. М: Мир, 1971. – 669 с.

5. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М: Мир, 1991. – 763 с.