

**К.х.н. Карпинец А.П.**

*Донецкий национальный технический университет, Украина*

## **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И АКТИВНОСТИ ИНТЕРМЕДИАТОВ КАТОДНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА**

В настоящее время существенно 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]. При помощи специальных методик в электрохимически инициированной полимеризации (ЭХИП) удается совместить процессы генерирования и идентификации интермедиатов [2]. Представляется актуальным исследование строения и реакционной способности активных центров ЭХИП методами квантовой химии, тем более, что число публикаций на эту тему (см. обзоры [1] и [2,3]) весьма ограничено.

Ранее [4] с применением вольтамперометрии на стационарном катоде и ВДЭК, ЭПР- и УФ-спектроскопии нами изучены механизм и кинетика ЭХИП стирола в системах: 9-флуоренон (R)- диметилформамид (ДМФА)-мономер- $MtClO_4$  ( $Mt^+ = Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$ , а также  $(C_2H_5)_4N^+$ ). Установлено, что природа катиона фона определяет величину потенциала  $E_{1/2}^1$  восстановления R, и участием иона в ассоциации влияет на стадии инициирования и скорость анионного роста макромолекул.

В данной работе предпринято квантово-химическое изучение структуры и реакционной способности интермедиатов ЭХИП стирола. Для расчета геометрического и электронного строения ассоциатов применяли метод

ППДП/2 [5] со стандартной параметризацией. Изменение  $\pi$ -электронной энергии  $\Delta E_{\pi}$  на различных стадиях электросинтеза полистирола оценивали аналогично нашей работе [6] простым методом молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ).

Характерно, что попытки выяснить строение ионных пар типа  $R^{\ominus} Mt^{+}$  предпринимались и ранее. В частности, с помощью метода МО и теории возмущений выявлена неплоская конфигурация  $R^{\ominus} Mt^{+}$ : катион щелочного металла находится в плоскости, перпендикулярной таковой молекулы 9-флуоренона, на расстоянии 0,3нм от атома кислорода[3]. Впоследствии [7] геометрия ассоциата  $R^{\ominus} Li^{+}$  интерпретировалась с позиций всевалентного метода ЧПДП и сравнения с данными спектров ЭПР. При этом однозначного вывода о конфигурации сделано не было [7]: минимум полной энергии  $E$  и величины спиновых плотностей, лучше всего согласующихся с экспериментом, получены при различных значениях геометрических параметров  $R^{\ominus} Li^{+}$  (предпочтение было отдано расположению  $Li^{+}$  над карбонильной группой). Конфигурация ионных пар с другими катионами всевалентными методами не изучалась вообще.

Нами проведен расчет ионных ассоциатов  $R^{\ominus} Mt^{n+}$ , где  $Mt^{n+} = Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}$ ; при их образовании строение 9-флуоренона полагалось неизменным и было взято из работы [8]. Рассмотрены две возможные конфигурации: плоская -  $Mt^{n+}$  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  $O - Mt$ , и в обоих случаях минимум  $E$  соответствовал расстоянию, близкому сумме ионных радиусов кислорода и металла.

В таблице 1 приведены сравнительные параметры электронной структуры кетильных анион-радикалов и ионных пар  $R^{\ominus} Mt^{+}$ : изменение  $E$  при образовании ассоциата для плоской  $\Delta E_{пл}$  и неплоской  $\Delta E$  конформаций, энергия высшей занятой молекулярной орбитали  $\epsilon_{ВЗМО}$ , заряды на атомах кислорода и

металла  $q_0$ ,  $q_{Mt}$ , спиновые плотности на них  $\rho_0$ ,  $\rho_{Mt}$ , а также порядок связи кислород-металл  $\rho_{O-Mt}$ .

Таблица 1

**Характеристики электронной структуры ионных пар  $R^{\ominus} Mt^{n+}$ ,  
рассчитанные методом ППДП/2**

Mt <sup>n+</sup>	$\Delta E$	$\Delta E_{пл}$	$\epsilon_{ВЗМО}$	$q_0$	$q_{Mt}$	$\rho_0$	$\rho_{Mt}$	$\rho_{O-Mt}$
	эВ			ед. e				
Li <sup>+</sup>	-14.115	-8.580	-7.306	-0.344	0.548	0.729	0.083	0.293
Na <sup>+</sup>	-0.895	0.319	-6.529	-0.254	0.318	1.080	0.048	0.149
K <sup>+</sup>	7.306	6.440	-6.396	-0.320	0.379	1.231	0.009	0.138
Ca <sup>2+</sup>	-1.247	-2.130	-16.243	-0.266	1.436	-0.009	1.095	0.227
-			-5.957	-0.404				

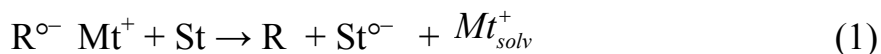
Сопоставление значений  $\Delta E_{пл}$  и  $\Delta E$  показывает, что для ионных пар с участием катионов щелочных металлов (кроме K<sup>+</sup>) более низкую E имеет неплоская конформация, для Ca<sup>2+</sup> и K<sup>+</sup> - плоская. Константы равновесия ассоциации, оцененные нами полярографически в среде ДМФА, равны соответственно (M<sup>-1</sup>): 13.2 ± 1.1 (R<sup>⊖</sup> K<sup>+</sup>); 46.1 ± 4.2 (R<sup>⊖</sup> Na<sup>+</sup>); 120 ± 20 (R<sup>⊖</sup> Li<sup>+</sup>); (65.8 ± 3.1) · 10<sup>6</sup> (R<sup>⊖</sup>)<sub>2</sub>Ca<sup>2+</sup> [4]. В такой же последовательности (K<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < Li<sup>+</sup> < Ca<sup>2+</sup>) возрастает и отрицательная величина  $\epsilon_{ВЗМО}$ , которая может служить мерой стабильности ассоциатов.

Данные таблицы 1 указывают на значительный перенос электронной плотности на атом Mt и заселенности связи O-Mt. 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<sup>⊖</sup> Ca<sup>2+</sup> - на атоме металла). Интересно отметить, что величина  $\epsilon_{ВЗМО}$  в любой ионной паре имеет более низкое значение, чем у R, т.е. образование R<sup>⊖</sup> Mt<sup>+</sup> затрудняет передачу электрона с инициатора на мономер, и тем сильнее, чем ниже  $\epsilon_{ВЗМО}$ .

Для сравнительной оценки скорости элементарных актов ЭХИП сопоставим изменения  $\pi$ -электронной энергии  $\Delta E_\pi$  в них. Расчетные параметры для 9-флуоренона заимствованы из работы [8]. Образование ассоциатов, как известно [5], приводит к изменению кулоновского и резонансного параметров атома кислорода и карбонильной связи  $\alpha_0 = \alpha + h\beta$ ;  $\beta_{CO} = k\beta$

В таблице 2 приведены численные значения параметров  $h$  и  $k$ ,  $\Delta E_\pi$ , величины  $\epsilon_{НВМО}$ , которые связаны с измеренными нами (относительно н.к.э.) потенциалами полувольт  $R$  зависимостью  $-E_{1/2}^I = 3.97 \epsilon_{НВМО} + 0.46$  ( $r = 0.913$ ). Характерно, что агрегация  $R^{\circ-}$  с катионами фона приводит к снижению значений  $h$  и возрастанию  $k$  в обоих рядах  $Me^+$  и  $Me^{2+}$  при увеличении их радиусов.

Сопоставление разности энергий граничных орбиталей с длиной волны в максимуме поглощения, характерных для ионных пар [4], указывает на их симбатность:  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{теор}}(\text{нм}) / \lambda_{\text{макс}}^{\text{эксп}}(\text{нм}) = 497/547(\text{Li}^+)$ ,  $506/552(\text{Na}^+)$ ,  $510/555(\text{K}^+)$ ,  $513/565(\text{Cs}^+)$ . На стадии инициирования ЭХИП возможны следующие реакции передачи электрона с ионной пары на мономер (St):



Реакция (1) отвечает случаю разрушения ассоциата (например, в результате сильной сольватации катиона растворителем), процесс (2) - агрегации анион-радикала мономера с  $Mt^+$ . Степень переноса электрона в реакциях (1) и (2) в соответствии с работой [6] оценивали как  $\Delta E_\pi$  продуктов по сравнению с исходными соединениями (таблица 2).

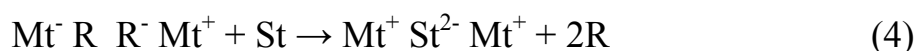
Если принять величину  $\Delta E_\pi$ , равную  $-0.367\beta$  [6], как граничное значение, при котором скорость переноса электрона на мономер чрезвычайно низка, то видно, что уменьшение  $E$  в процессах (1) и (2) всюду превосходит ее, и перенос электрона не может протекать.

Таблица 2

Расчетные параметры метода МОХ для ионных пар  $R^{\ominus} Mt^+$  ( $k, h$ ), энергия низшей вакантной молекулярной орбитали  $\epsilon_{\text{НВМО}}$ , потенциал полуволны  $E_{1/2}$  R и изменение  $\pi$ -электронной энергии  $\Delta E_{\pi}$  в реакциях (1-4)

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

Данные таблицы 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  $R^{\ominus}$  [6]):



Кроме того, ассоциация кетильных анион-радикалов облегчает протекание реакции (3) [3], 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  $\Delta E_{\pi}$ , именно реакция (4) лимитирует скорость электросинтеза полистирола. Последовательность стадий ЭХИП:



затем реакций (3) и (4) подтверждены нами экспериментально [4,6], как и природа соответствующих интермедиатов.

На стадии развития 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 ( $E = E_{1/2}^1$  9-флуоренона,  $Q = 150$  Кл) соответственно (%): 1.7( $Be^{2+}$ ), 3.6( $Mg^{2+}$ ), 4.8( $Ca^{2+}$ ), 5.6( $Sr^{2+}$ ), 6.4( $Li^+$ ), 8.7( $Ba^{2+}$ ), 15.4( $Na^+$ ), 35.6( $K^+$ ), 81.0( $Cs^+$ ). На величину молекулярной массы полимера  $(8.1 \pm 0.5) \cdot 10^5$  природа катиона токопроводящего электролита существенно не влияет, поскольку участие  $Mt^+$  в реакции обрыва "живых" анионных макромолекул незначительно.

### *Литература:*

1. Гультай В.П., Кривенко А.Г., Томилов А.П. Электрохимия органических соединений в начале XXI века. – М.: Компания Спутник+, 2008. – 578с.
2. Русаков А.И., Мендкович А.С., Гультай В.П., Орлов В.Ю. Структура и реакционная способность органических анион-радикалов. – М.: Мир, 2005. – 294с.
3. Erussalimsky B. L. Mechanisms of Ionic Polymerization. Current Problems. New York: McYraw – Hill, 1986. – 360 p.
4. Karpinets A.P. Styrene Polymerization in Aprotic Solvents during the Electrogeneration of Radical Ketyl Anions. // Russian Journal of Electrochemistry. – 2002. – V.38. - № 4. – С.496 – 499.
5. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Мир, 2001 – 519с.
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. Rashkov I.B., Popov Tz..G., Michailov G.S. Uber die Reduktionsformen einiger nichtenolisierenden aromatischer Ketone und Chinone , Welche die Vinylpolymerisation zu initiieren vermogen. // Monatsh. Chem. - 1970. - Bd.101. - №6. - S. 1797 –1805.

8. Китайгородский А.М., Зоркий П.М., Беленький В.К. Строение органического вещества. М.: Наука, 1980. – 645с.