

К.х.н. Карпинец А.П., Федорченко Д.Г.

Донецкий национальный технический университет, Украина

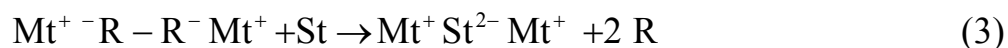
ЭЛЕКТРОХИМИЯ ИНТЕРМЕДИАТОВ КАТОДНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Существенные преимущества электросинтеза высокомолекулярных соединений (высокая селективность, сочетание методов генерирования и идентификации нестабильных интермедиатов, строгий контроль стадий инициирования и обрыва макромолекул [1]) наиболее эффективно проявляются в процессах электрохимической полимеризации (ЭХИП) виниловых мономеров. При исследовании ЭХИП систем: инициатор (R) – мономер – апротонный растворитель - $MtClO_4$ (Mt^+ : Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+), а также $(C_2H_5)_4N^+$) нами выявлены и реализованы новые возможности: регулирование диапазона потенциалов (E) электросинтеза, механизма и кинетики его ключевых стадий путем варьирования природы растворителя и фонового электролита.

Для установления топографии и механизма ЭХИП стирола (St) и метилметакрилата (ММА) в условиях генерирования $R^{\circ-}$ применяли комплекс физико-химических методов: вольтамперометрия на стационарном и вращающемся дисковом электроде с кольцом, ЦВА, ЭПР, УФ-спектроскопия, квантовохимический расчет. Вольтамперометрия и спектральная идентификация продуктов электродных реакций осуществлялись непосредственно при их генерировании на катоде: разработанные нами [2] электролизеры специальных конструкций помещали в резонатор ЭПР – спектрометра "Bruker EP - 200" и кюветное отделение спектрофотометра "Specord UV-Vis".

Для ЭХИП St установлена последовательность стадий:





Генерирование на катоде $R^{\circ-}$ инициатора соединяются с катионами лития, натрия и калия в довольно стабильные ионные пары $R^{\circ-} Mt^+$. Оцененные нами полярографически константы равновесия анион-радикалов 9-флуоренона в среде диметилформаида (ДМФА) соответственно равны (M^{-1}): 120 (Li^+), 46,1 (Na^+), 3,2 (K^+). Затем следует димеризация ионных пар, которой по данным квантовохимического расчета благоприятствует значительная локализация спиновой плотности на атоме кислорода $R^{\circ-}$. Лимитирует скорость электро-синтеза перенос двух электронов от димерного карбаниона к мономеру (3). В случае катионов Cs^+ и $(C_2H_5)_4N^+$ ассоциация и димеризация не имеют места, а ЭХИП реализуется по реакции (4).

Каталитическая активность кетильных анион-радикалов в реакции (4) и их димеров в процессе (3) возрастает в ряду: 2-ацетилнафталин < 2-фуральдегид < 2-ацетилантрацен < n – хлорбензальдегид < бензофенон < 9флуоренон < n – бромбензальдегид, который обусловлен влиянием полярного, индуктивного и стерического эффектов заместителей.

Дальнейший рост макромолекул по данным влияния ингибиторов и изучения кинетики процесса независимо от природы инициатора и фонового электролита протекает по механизму "живущих" анионных цепей.

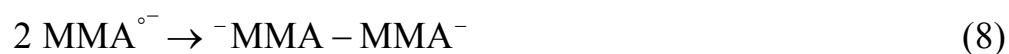
Выход полистирола, полученного при $E_{1/2}^I R$, существенно возрастает при увеличении радиуса катиона фона; например, в системе 9-флуоренон – ДМФА – $MtClO_4$ ($Q = 20 \text{ \AA}$) составляет (%): 0,8 (Li^+), 1,5 (Na^+), 3,2 (K^+), 11,2 (Cs^+), 16,5 $(C_2H_5)_4N^+$. На стадии возбуждения полимеризации это обусловлено различной природой иницирующих частиц, причем активность $R^{\circ-}$ заметно превосходит таковую для $Mt^+ - R - R^- Mt^+$. Воздействие катиона проявляется и на

стадии роста макромолекул за счет ассоциации с растущим дикарбанионом St. Аналогичное влияние природы катионов фона наблюдается и в среде других апротонных растворителей – диметилацетамиде (ДМАА), диметилсульфоксиде (ДМСО), ацетонитриле (АН), пропиленкарбонате (ПК), диэтилформамиде (ДЭФА).

Существенны в прикладном плане следующие аспекты электросинтеза. Электрогенерация $R^{\circ-}$ происходит в атмосфере аргона при $T = 298 \text{ K}$, $P = 101 \text{ кПа}$ и не связана со столь значительными экспериментальными трудностями, которые возникают при их химическом получении [3]. Кроме того, в ходе ЭХИП инициатор полностью регенерируется, а потенциалы восстановления R и, следовательно энергетические затраты для электросинтеза заметно снижаются при переходе от $(C_2H_5)_4NClO_4$ к $LiClO_4$, например $E_{1/2}^I$ 9-флуоренона в среде ДМФА составляют (относительно х.с.э.): $-1,30 \text{ В } (C_2H_5)_4N^+$; $-1,29 \text{ В } (Cs^+)$; $-1,28 \text{ В } (K^+)$; $-1,26 \text{ В } (Na^+)$; $-1,21 \text{ В } (Li^+)$.

В процессе ЭХИП St удается реализовать широкие возможности растворителя как эффективного средства управления электродными и химическими реакциями. Характерно, что потенциалы генерирования анион-радикалов 9-флуоренона снижаются на 300 мВ (при переходе от гексаметилфосфортриамина (ГМФА) к ПК и тем ниже, чем выше акцепторное число растворителя. Конверсия стирола возрастает с увеличением донорного числа (DN) среды и при переходе от АН к ГМФА возрастает в 250 раз. Во всех изученных растворителях, кроме ГМФА, ЭХИП St осуществляется по реакциям (1 – 3). В среде ГМФА, сильного основания Льюиса (DN = 38,8) [4], энергичная сольватация катионов лития препятствует их соединению с $R^{\circ-}$ и электросинтез протекает по реакции (4).

Катодная полимеризация ММА в присутствии $MtClO_4$ (Mt^+ : Li^+ , Na^+ , K^+) в среде всех апротонных растворителей, за исключением ГМФА, инициируется по реакциям (1), (5), (6); на фоне $CsClO_4$ и $(C_2H_5)_4NClO_4$ - по иному механизму (7), (8):



В ГМФА ЭХИП MMA независимо от природы фонового электролита реализуется по реакциям (7), (8). Последующий рост макромолекул во всех средах происходит по анионному механизму с образованием "живущих" полимеров.

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. Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона. М.: Мир, 1971. - 669 с.
4. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. – 763 с.