

УДК 541(64+515):542.952

**ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫЕ РЕАКЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ
В АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ**

© 2010 К.К. Калниньш*, А.Ф. Подольский

*Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург**Статья поступила 27 октября 2009 г.**С доработки — 20 марта 2010 г.*

Теоретически и экспериментально изучена анионная сополимеризация стирола с неполярными мономерами — бутадиеном и изопреном. Рассмотрена известная проблема "обращения активности", состоящая в том, что мономер, более активный в гомополимеризации, становится менее активным в сополимеризации. Эта задача ранее не была решена методами традиционной теории. Выполнены неэмпирические расчеты структуры комплексов модельных "живых" полимеров с молекулами мономеров и энергии активации реакции. Показано, что активность мономера определяется энергией электронно-возбужденного состояния реакционного комплекса между молекулами мономера и растущего активного центра.

Ключевые слова: перенос электрона и катиона, структура возбужденных комплексов, RHF, ROHF/DH, B3LYP.

Анионная и координационная сополимеризация неполярных мономеров позволяет получать каучуки с уникальными свойствами [1–4]. В отличие от хорошо изученной радикальной сополимеризации [1, 4, 5] с двумя типами растущих радикалов — M_1^\bullet и — M_2^\bullet , в анионной сополимеризации в зависимости от типа растворителя и природы щелочного металла существует большое разнообразие активных центров (АЦ). В углеводородных растворителях следует говорить о мономерных и ассоциированных активных центрах [1–20], а в электронодонорных средах существуют контактные и разделенные растворителем ионные пары, ионные тройники и свободные карбанионы [21–27]. Каждый из этих активных центров осуществляет рост полимерной цепи со своей специфической скоростью, что усложняет кинетический анализ реакции. Например, для описания сополимеризации в углеводородном растворителе необходимо знание шести констант инициирования и роста, а также величины константы диссоциации исходного инициатора $BuLi$ и растущих АЦ. Если учесть, что некоторые авторы [12, 13, 18, 26] допускают возможности роста цепи не только на мономерных, но и ассоциированных формах АЦ [13, 18], то становится ясно, что анализ состава сополимеров с помощью кинетических методов практически невозможен.

Для описания анионного процесса по аналогии с радикальной сополимеризацией были введены так называемые коэффициенты активности мономеров r_1 и r_2 , выражающиеся через константы скорости K_{11} , K_{12} , K_{21} и K_{22} присоединения к "своим", например — M_1Met+M_1 , или "чужим", например — M_1Met+M_2 , активным центрам: $r_1 = K_{11}/K_{12}$ и $r_2 = K_{22}/K_{21}$ (табл. 1). Между коэффициентами активности r_1 и r_2 существует простое соотношение

$$r_1 r_2 \cong 1, \quad (1)$$

которое в целом соблюдается при радикальной сополимеризации [1–3, 5, 20, 22, 27]. Но в ани-

* E-mail: karl@lp1884.spb.edu

Т а б л и ц а 1

Величины констант активностей r_1 и r_2 виниловых и диеновых мономеров при сополимеризации под действием $n\text{-BuLi}$

№ п/п	M ₁	M ₂	Растворитель	t, °C	Константы активностей			Литература
					r ₁	r ₂	r ₁ r ₂	
1	bc*	st	Гептан	25	16,0	0,045	0,72	
2	bc	st	Бензол	30	15,0	0,05	0,75	[20]
3	bc	st	Толуол	20	12,9	0,004	0,05	[18]
4	bc	st	Толуол		12,5	0,1	1,25	[26]
5	isc	st	Циклогексан	20	13,7	0,06	0,82	
6	isc	st	Циклогексан	40	16,6	0,046	0,76	
7	isc	st	Бензол	30	7,0	0,14	0,98	[8]
8	bc	isc	Гексан		3,4	0,47	1,59	[7]
9**	bc	st	Толуол	20	12,9	0,004	0,05	[18]

* b — бутадиен; l — литий; c (t) — cis (trans); st — стирол; is — изопрен.

** Радикальная сополимеризация.

онной полимеризации вступают в силу факторы, оказывающие сильное влияние на скорость реакции, такие как природа растворителя и активного центра, температура и др. Величины K_{11} , K_{12} , K_{21} и K_{22} уже не являются константами реакции, и соотношение (1) в большинстве случаев не соблюдается (см. табл. 1).

В реакции анионной сополимеризации бутадиена со стиролом (st) [20], изопрена (is) со st [1, 9, 27], бутадиена (b) с is [1—3, 7, 22] и некоторых других системах наблюдается необычное явление, получившее название "обращения активности" мономеров [1—3, 5—8, 20, 22, 27]. Вначале скорость сополимеризации равна скорости отдельной полимеризации менее активного мономера, например бутадиена, а после его исчерпания скорость реакции возрастает и приближается к скорости гомополимеризации более активного мономера, стирола (ср. рис. 1, кривые 1—3 и 4a—4"). При этом более активный при гомополимеризации стирол ведет себя как растворитель, практически не оказывая влияния на скорость полимеризации бутадиена.

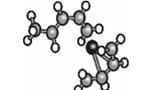
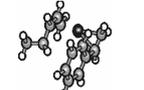
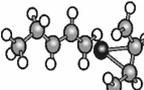
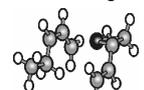
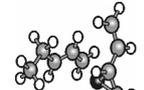
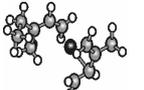
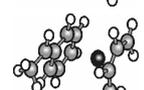
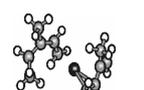
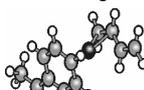
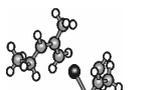
С позиции существующих представлений о зарядовом контроле реакции, согласно которым мономер присоединяется к атому АЦ, несущему наибольшую электронную плотность [1—3, 9—27], данное явление "обращения активности" до сих пор не получило должного объяснения. Попытка трактовать его с позиции образования промежуточных комплексов между АЦ и молекулами сомономеров [5, 12, 18, 20], а также увязывать скорость присоединения мономеров со степенью ионности связи С—Met в АЦ [1—5, 7—13, 15—27] также не внесли ясности в процесс анионной сополимеризации.

Настоящая статья посвящена экспериментальному исследованию и теоретическому обоснованию "обращения активности" с новой точки зрения, рассматривающей элементарный химический процесс с позиции возбужденных межмолекулярных электронных состояний, подобных тем, которые в фотохимии именуются эксиплексами (для бимолекулярных комплексов) или экстерплексами (для тройных комплексов). В термической химии частицы такого рода следует называть термоэксиплексами, и их свойства во многом подобны соответствующим фотоаналогам. Доступным и удобным методом исследования термоэксиплексов является теоретический квантово-химический расчет.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И РАСЧЕТНАЯ ЧАСТИ

Гомо- и сополимеризацию стирола, бутадиена, изопрена проводили в цельнопаянной стеклянной аппаратуре в высоком вакууме (10^{-3} Па). Очистку мономеров и растворителей осу-

Расчетные энергии активации E_a в анионной полимеризации бутадиена и изопрена; RHF, ROHF/DH

№	Комплекс*	Структура в возбужденном триплетном состоянии	$E_a = E_T$, ккал/моль		№	Комплекс*	Структура в возбужденном триплетном состоянии	$E_a = E_T$, ккал/моль	
			Вакуум	Гептан				Вакуум	Гептан
1	blcbc		$E_T = 9,4$ $E_S = 9,8$	12,5	7	blcst		18,0	21,4
2	blfbc		9,3	12,4	8	blfst		18,1	21,5
3	Blcbt		$E_T = 20,7$ $E_S = 21,2$	23,6	9	islc14isc		$E_T = 6,4$ $E_S = 6,7$	9,3
4	blfbt		20,6	23,5	10	isl14isc		7,8	10,7
5	stlbc		$E_T = 1,0$ $E_S = 1,1$	5,4	11	islc14ist		19,9	22,6
6	stlbt		11,4	16,6	12	islc41isc		$E_T = 11,8$ $E_S = 12,0$	14,8

* См. сноску к табл. 1.

шествовали по методике, приведенной в [28]. Структуру сополимеров определяли методами ИКС и спектроскопии ^1H ЯМР (270 мГц) в среде дейтерированного бензола.

Квантово-химические расчеты выполняли методами RHF, ROHF, GVB, B3LYP/6-31G* и /DH с использованием компьютерной программы PC GAMESS version 7.1.C (Firefly), № 5014 [29]. Методические особенности квантово-химических расчетов молекул в основном и возбужденном S_1 и T_1 состояниях изложены в [30]. Во всех случаях соответствие оптимизированных геометрических параметров молекул минимуму энергии подтверждено отсутствием мнимых частот в расчетных колебательных спектрах. При вычислении полных энергий вводили коррекцию на энергию нулевых колебаний.

Базисные орбитали и методы оптимизации. Молекулярные орбитали представляли в базисах 6-31G* или DH (Dunning&Hay). Геометрию триплетных состояний T_1 получали посредством минимизации энергии в приближении ROHF без ограничений по симметрии. Для синглетных возбужденных состояний S_1 применяли метод GVB в режимах минимизации энергии (с фиксированными заселенностями активных натуральных МО $n_{N/2} = n_{N/2+1} = 1$) или поиска седловой точки (с варьированием этих заселенностей при условии $n_{N/2} + n_{N/2+1} = 2$). В качестве исходной ядерной конфигурации состояния S_1 использовали геометрию соответствующего триплетного состояния T_1 . Показано, что структурные параметры двух этих состояний S_1 и T_1 очень близки.

Энергии синглетного и триплетного возбужденного состояний вычисляли как разности между полными энергиями молекул в возбужденных S_1 и T_1 и основном синглетном S_0 состояниях. Разность между энергией возбужденного уровня T_1 и суммой полных энергий реагентов

($E_{T_1} - \sum E_r$) определена как расчетная энергия активации. Заряды на атомах рассчитывали по методу Малликена. Частицы с неспаренными электронами дополнительно характеризовались величиной индекса свободной валентности F_i или спиновой заселенности (spin population, S_p). Расчет синглетных возбужденных состояний S_1 , в отличие от триплетного состояния T_1 , выполняли не для всех, а лишь для некоторых реакционных комплексов (табл. 2), в основном с целью подтверждения ранее установленной закономерности о близости энергий состояний S_1 и T_1 . Эти два низших электронных состояния молекулярных комплексов, различающиеся своей мультиплетностью, весьма близки по энергии и структурным характеристикам. Учет влияния среды на полную энергию молекулярных комплексов выполняли с помощью метода PCM (polarizable continuum model).

Корректность квантово-химической оценки энергии низших возбужденных состояний реакционных комплексов выявляли из сопоставления расчетных значений с известными опытными значениями энергии активации E_a . Так, экспериментальная величина E_a реакции роста в полимеризации бутадиена и стирола равны 10—12 и 12—16 ккал/моль соответственно [20], что близко к расчетной величине E_a 9,4 ккал/моль для гомополимеризации бутадиена. Нами получено также хорошее согласие между расчетной энергией возбуждения тетрафторэтилена 20 ккал/моль и опытным значением 18 ккал/моль [30]. В этих случаях расчеты выполнены методами RHF, ROHF/DH или /DZV. Корректные величины энергий возбуждения дают расчеты в базисах TZV и SBK (d,p), причем в последнем случае может быть учтена водородная связь в основном или возбужденном электронных состояниях. Широко распространенные методы для расчета геометрии молекул в основном состоянии, такие как B3LYP/6-31G** или PBE0/6-31G**, как нами установлено, также оказались пригодными для расчетов возбужденных состояний молекулярных комплексов, в частности комплексов литийорганических соединений с виниловыми мономерами (см. ниже).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Научный подход, лежащий в основе настоящей работы, состоит в том, что в отличие от традиционной теории химических реакций, согласно которой первичным актом реакции считается внедрение мономера по связи C—Met [1—22, 24—27, 32], здесь рассматривается реальный физический процесс — термическое электронное возбуждение реакционного комплекса в низколежащее состояние S_1 или T_1 . Такое возбуждение сопровождается переносом электрона и катиона Li^+ , Na^+ и др. от концевого звена "живого" полимера на молекулу мономера с превращением последнего в химически активную частицу — свободный радикал. Эффективное термическое заселение возбужденного уровня при обычных, комнатных, условиях возможно, если его энергия не превышает 1 эВ, поэтому одним из главных вопросов становится изучение механизма формирования таких низколежащих возбужденных состояний и структуры реакционных комплексов.

На рис. 1 показаны кинетические кривые реакции гомо- и сополимеризации стирола и бутадиена. Обращает внимание более высокая скорость гомополимеризации стирола (кривая 1) по сравнению с бутадиеном (кривая 2), однако в случае эквимольной смеси мономеров стирол—бутадиен вначале участвует в полимеризации более "медленный" бутадиен вплоть до полного исчерпания (кривая 4'), и лишь затем начинается полимеризация "быстрого" стирола (кривая 4''). Очевидно, существует какой-то фактор, благоприятствующий присоединению менее "активного" в реакции бутадиена к "живому" полимеру стирола или бутадиена, причем оба "живых" полимера образуются одновременно в актах инициирования сополимеризации.

В действительности наблюдаемая в кинетических измерениях более низкая скорость расходования бутадиена по сравнению со стиролом не отражает реальной химической активности бутадиена. Причина состоит в том, что молекулы бутадиена, а также изопрена и соответствующих "живых" полимеров в растворе могут находиться в *cis*- и *trans*-конформациях, проявляющих различную химическую активность в реакции инициирования и роста цепи. Для оценки реакционной способности изомерных форм мономеров и "живых" полимеров выполнены рас-

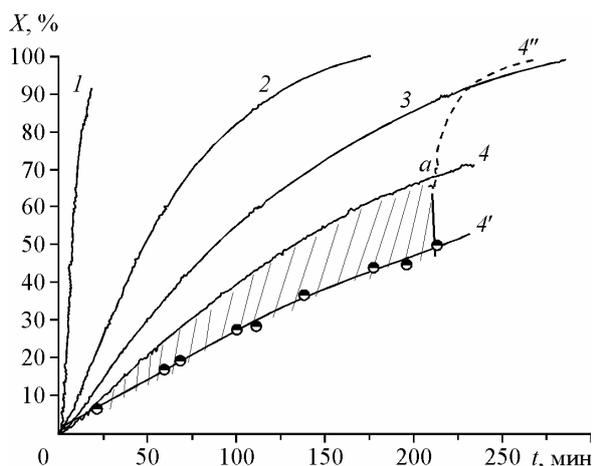


Рис. 1. Кинетика гомополимеризации стирола (1) и бутадиена (2, 3) и сополимеризации стирола с бутадиеном (4—4'). Начальные концентрации мономера 2 моль/л (1, 2) и 1 моль/л (3); кривые 4'—4 — эквимольная смесь стирола с бутадиеном (1 моль/л). Кривая 4' — содержание бутадиена в сополимере (% моль/л). Заштрихованная область — содержание стирола в сополимере. Кривая 4а—4'' — гомополимеризация стирола, не вошедшего в сополимер на первой стадии реакции; начальная концентрация бутиллития 0,02 моль/л; $t = 30^\circ$

четыре возбужденных состояний комплексов бутадиена и изопрена с литийорганическими соединениями (ЛОС), инициаторами полимеризации, и модельными "живыми" полимерами стирола и бутадиена. Согласно опытным данным [1, 4, 32], при анионной полимеризации на ЛОС в микроструктуре полибутадиена и полиизопрена доминируют 1,4-*cis*-звенья, причем особенно много этих звеньев в цепи полиизопрена (> 80—90%). Поскольку мономер почти целиком представлен *trans*-структурой (> 98%), то делается вывод о том, что *cis*-звенья возникают за счет *trans*—*cis*-изомеризации в концевом звене "живого" полимера, и их содержание не зависит от изомерного состава исходного мономера [1, 2]. В табл. 2 и 3 приведены полученные нами расчетные данные, характеризующие структуру реакционных комплексов и энергии возбуждения для различных пар "живой" полимер — мономер (см. табл. 2), ЛОС — мономер (см. табл. 3), которые позволяют с новой точки зрения рассмотреть механизм формирования конформационной структуры цепи.

Оптимизированные в возбужденном состоянии молекулярные структуры, приведенные в табл. 2, дают представление о пространственном строении реакционных комплексов на стадии роста полимерной цепи. Видно, что атом Li переносится от молекулы "живого" полимера, bl, isl или stl, на мономер. При этом энергия возбуждения, а следовательно, и химическая активность почти не зависит от изомерного состояния "живого" полимера (ср. опыты 1 и 2, 3 и 4, 7 и 8, 9 и 10). В то же время конфигурация мономера (*cis* или *trans*) весьма существенна для протекания реакции полимеризации: доминирующая в растворе *trans*-форма бутадиена или изопрена характеризуется высокой энергией активации (около 20 ккал/моль) и по этой причине не активна в полимеризации. По сравнению со стадией роста, реакция иницирования

Т а б л и ц а 3

Расчетные (RHF, ROHF/DH) энергии активации реакции иницирования $(RLi)_n$ с бутадиеном, изопреном и стиролом

№	Инициатор	Мономер	Энергия активации, ккал/моль		№	Инициатор	Мономер	Энергия активации, ккал/моль	
			Вакуум	Гептан				Вакуум	Гептан
1	C_2H_5Li	bc*	2,2	7,4	7	$(n-C_4H_9Li)_2$	bc	9,5	12,2
2	$(C_2H_5Li)_2$	bc	8,6	11,6	8	$n-C_4H_9Li$	isc	4,7	10,0
3	$(C_2H_5Li)_3$	bc	18,2	20,7	9	$n-C_4H_9Li$	ist	15,1	21,2
4	$(C_2H_5Li)_4$	bc	Нет реакции		10	$n-C_4H_9Li$	st	12,2	17,1
5	$n-C_4H_9Li$	bc	3,1	6,4	11	$n-C_6H_{13}Li$	st	12,1	17,1
6	$n-C_4H_9Li$	bt	14,6	20,4					

* См. сноску к табл. 1.

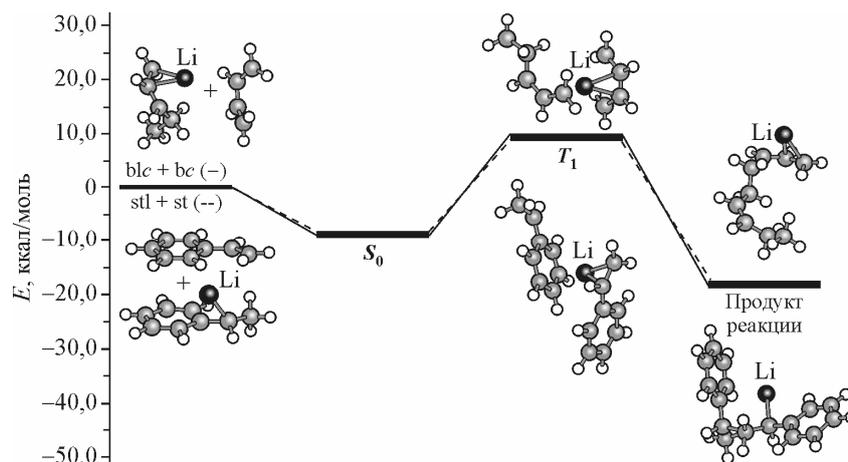


Рис. 2. Энергетическая диаграмма реакции гомополимеризации для систем *cis*-полибутадиениллитий + *cis*-бутадиен (blc + bc) и полистириллитий + стирол (stl + st); расчетный метод RHF, ROHF/DH

(см. табл. 3) характеризуется значительно более низкими величинами E_a , причем в обоих случаях мало активны как ассоциированные формы ЛОС, так и бутадиен или изопрен в *trans*-конформации.

Для того чтобы вступить в реакцию присоединения к молекуле ЛОС или к "живому" полимеру, *trans*-форма мономера должна претерпеть конформационный переход *trans* → *cis*, и уже *cis*-форма мономера вступает в реакцию с низкой энергией активации (см. табл. 2 и 3). Энергетические барьеры для таких переходов в основном состоянии невелики и составляют несколько килокалорий на моль. Другое дело, когда с целью объяснения большого содержания *cis*-звеньев в цепи предполагается участие в полимеризации доминирующей в растворе *trans*-формы мономера с последующей *trans*—*cis*-изомеризацией в концевом звене [2]. В этом случае по данным неэмпирического расчета барьеры составляют уже несколько десятков килокалорий на моль из-за высокого порядка связи $\rho(C_\beta-C_\gamma) = 1,35$. Поворот вокруг такой полуторной связи в основном электронном состоянии затруднен. Но *trans*—*cis*- или *cis*—*trans*-изомеризация в концевом звене с легкостью протекает в возбужденном электронном состоянии реакционного комплекса, в котором порядок связи $\rho(C_\beta-C_\gamma)$ уменьшается и становится близким к единице.

Ввиду низкого содержания *cis*-формы в исходном мономере (~2 %) истинные константы скорости роста могут заметно (в ~50 раз) отличаться от наблюдаемых суммарных кинетических параметров. Например, для бутадиена и изопрена опытные значения константы скорости роста составляют $K_p^b = 0,8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [13], $K_p^{is} = 0,65\text{—}2,0 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [22]. Тогда исправленные константы скорости гомополимеризации бутадиена и изопрена ($K_p^b = 40 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $K_p^{is} = 33\text{—}100 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) будут уже сопоставимы с константой скорости стирола $K_p^{st} = 30\text{—}40 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Этим и объясняется наблюдаемая более высокая скорость расходования стирола (см. рис. 1, кривая 1) по сравнению с бутадиеном (см. рис. 1, кривая 2) и превалирование в полимерной цепи звеньев бутадиена или изопрена при их сополимеризации со стиролом. При этом реальная химическая активность и энергия активации в гомополимеризации для этих двух мономеров сопоставимы по величине, что должно найти отражение в расчетных энергетических схемах.

Действительно, на энергетической диаграмме (рис. 2), иллюстрирующей взаимодействие молекул бутадиена и стирола с модельными молекулами "живых" полимеров, уровни основного и возбужденного состояний реакционных комплексов для этих двух систем практически совпадают. С целью упрощения расчетов "живые" полимеры в данной схеме представлены одним концевым звеном. ЛОС в растворе, как известно [1, 3, 18, 27], находятся в форме димерных и более сложных ассоциатов, однако из-за низкой химической активности ассоциирован-

ных форм (см. ниже) участие последних в реакции полимеризации не рассматривается. Из двух конформеров бутадиена C_4H_6 и изопрена C_5H_8 , *trans* и *cis*, существующих в растворе, первый энергетически более выгоден на 3,2 и 2,4 ккал/моль соответственно, но *cis*-форма проявляет значительно более высокую активность как в реакции инициирования, так и роста "живого" полимера (см. табл. 2, 3), поэтому в наших расчетах рассматривались реакционные комплексы бутадиена и изопрена только в *cis*-конформации.

На рис. 2 энергетические уровни исходных реагентов для гомополимеризации бутадиена и стирола совмещены, что позволяет непосредственно сравнивать химическую активность мономеров в анионной полимеризации. Оказалось, что для этих двух реакционных систем, заметно отличающихся по химическому строению, близки не только теплоты реакции, но и энергии основного и возбужденного состояний комплексов. Близость энергии возбужденных состояний говорит о том, что константы скорости гомополимеризации бутадиена и стирола, которые характеризуют химическую активность мономеров, должны быть сопоставимы по величине. В отношении бутадиена необходимо сказать, что расчетные данные, приведенные на рис. 2, получены для *cis*-формы, содержание которой в исходном растворе невелико (по оценкам, ~2 %), поэтому при расчете констант скорости по кинетическим данным действующая концентрация этого мономера должна быть значительно уменьшена.

В работах [7, 9] показано, что скорость гомополимеризации изопрена существенно выше, чем бутадиена. Эти экспериментальные данные согласуются с нашими теоретическими оценками (см. табл. 2): энергии активации реакции бутадиена и изопрена с "живыми" полимерами равны 9,4 и 6,4 ккал/моль соответственно, что говорит о более высокой химической активности изопрена. Подобный вывод нельзя было сделать из каких-либо общих соображений, например, из химического строения молекул, скорее, наоборот, более высокую реакционную способность следовало бы приписать стерически менее затрудненному бутадиену. Одна из причин высокой активности изопрена заключается в электронном строении молекул, а именно в величинах сродства к атому лития, которые составляют для бутадиена и изопрена 0,8 и 1,1 ккал/моль соответственно (расчет методом RHF, ROHF/DH). В элементарном химическом процессе осуществляется перенос атома Li на молекулу мономера, и этот процесс более благоприятен для изопрена.

Еще одной особенностью полимеризации изопрена на литийорганических катализаторах является высокое содержание в полимере 1,4-*cis*-звеньев (присоединение "голова—хвост") при практически полном отсутствии 4,1-*cis*-звеньев (присоединение "голова—голова") [1—4, 32]. Этот вывод, который не может быть предсказан из общих соображений, следует из данных табл. 2: расчетная энергия активации в первом случае почти в 2 раза ниже (ср. оп. 10 и 12) и, следовательно, этот путь реакции, ведущий к образованию 1,4-*cis*-звеньев в цепи полимера, гораздо более предпочтителен. В пользу 1,4-*cis*-структуры полиизопрена свидетельствуют также расчеты полной энергии фрагментов полиизопрена, состоящих из четырех звеньев в 1,4-*cis*- и 4,1-*cis*-конформации: 1,4-структура более стабильна на 1,85 ккал/моль.

Энергетическая диаграмма, описывающая реакцию сополимеризации бутадиена и стирола (рис. 3), выявляет принципиальные отличия этого процесса в сопоставлении с гомополимеризацией этих же мономеров (см. рис. 2). Если в гомополимеризации бутадиен и стирол проявляют близкие энергетические характеристики в исходном, возбужденном (реакционном) и конечном состояниях, то при сополимеризации стирол оказывается мало активным по отношению к полибутадиениллитию ($E_a = 18,0$ ккал/моль), а бутадиен, напротив, легко присоединяется к "живому" полимеру со стирильным фрагментом в концевом звене ($E_a = 1,0$ ккал/моль).

Как следует из опытных кинетических данных (см. рис. 1), при эквимольном соотношении мономеров бутадиена и стирола имеют место два этапа реакции сополимеризации: на первом из них протекает главным образом гомополимеризация бутадиена с включением в полимерную цепь отдельных звеньев стирола (~25 %). На втором этапе в реакцию вступает оставшийся в растворе стирол со своей характерной для гомополимеризации скоростью (кривая 4a—4") при полном отсутствии в реакционной системе второго компонента — бутадиена. Отчетли-

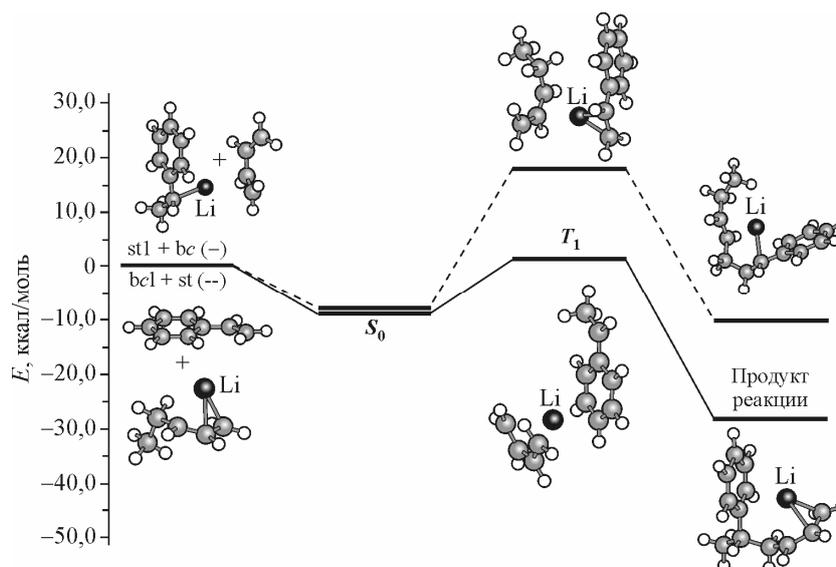


Рис. 3. Энергетическая диаграмма реакции сополимеризации для систем полистириллитий + *cis*-бутадиен ($stl + bc$) и *cis*-полибутадиениллитий + стирол ($bcl + st$); расчетный метод RHF, ROHF/DH

во выявляется существенно более высокая химическая активность бутадиена по сравнению со стиролом, притом что в гомополимеризации оба мономера (с учетом малого содержания активной *cis*-формы бутадиена) демонстрируют близкую по величине скорость реакции.

На энергетической диаграмме (см. рис. 3) обращает внимание то обстоятельство, что разность между энергиями возбуждения для этих двух систем (16,5 ккал/моль) примерно равна разности между теплотами реакции (17,9 ккал/моль). Этот на первый взгляд тривиальный результат в действительности имеет глубокое химическое содержание, и его можно трактовать таким образом, что энергия химического структурного напряжения в продукте реакции преобразуется в энергию электронного возбуждения. Более высокое напряжение в продукте реакции $bcl+st$, рассчитываемое как полная энергия молекулы, имеет своим следствием рост энергии активации по сравнению с системой $stl+bc$, и этот рост E_a приводит, в конечном счете, к уменьшению скорости реакции вплоть до полной ее остановки. Наиболее важно то, что энергия возбуждения реакционного комплекса, отражающая структурное напряжение в продукте реакции, является прямой характеристикой реакции полимеризации. Связь между химическим напряжением и энергией возбуждения рассмотрена в [31].

Наконец, обратимся к влиянию ассоциации ЛОС на процессы гомо- и сополимеризации. В литературе по этому вопросу существуют самые различные точки зрения — от полного отрицания участия ассоциатов в полимеризации до признания возможности полимеризации на ассоциатах высокого порядка [12, 13, 27]. Нами выдвигаются специфические критерии участия ассоциатов ЛОС в актах инициирования: 1) наличие стадии переноса электрона в возбужденном электронном состоянии реакционного комплекса и 2) доступная для термического заселения энергия такого состояния (< 1 эВ). Электронодонорные свойства ЛОС и их ассоциатов можно оценить с помощью неэмпирического расчета. На рис. 4 показана зависимость потенциала ионизации I_D метил-, этил- и бутиллития от степени ассоциации n . Как и следовало ожидать, величина I_D уменьшается, хотя и незначительно, по мере увеличения длины углеводородного радикала в ряду $MeLi$, $EtLi$ и $ButLi$. Влияние степени ассоциации на потенциал ионизации также невелико и выражается в слабом падении I_D при переходе от мономера к гексамеру.

Важнейшую для протекания реакции стадию переноса электрона контролировали по величинам индексов свободной валентности (или спиновой заселенности) в возбужденном состоянии реакционного комплекса. Межмолекулярный перенос электрона, или электрона совместно

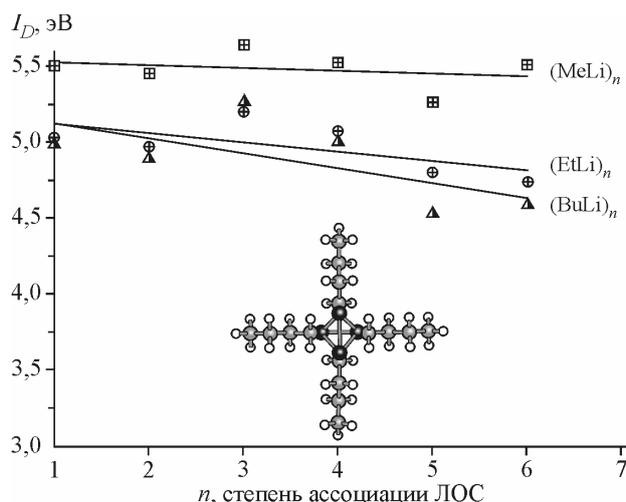


Рис. 4. Зависимость потенциала ионизации литийорганических соединений I_D от степени ассоциации n метиллития $(\text{MeLi})_n$, этиллития $(\text{EtLi})_n$ и бутиллития $(\text{BuLi})_n$; на вставке — пространственная структура тетрамера бутиллития; расчетный метод RHF, ROHF/DH

трона, когда имеет место локальное возбуждение, радикальные центры локализованы на одной из молекул реакционного комплекса.

На рис. 5 показана одна из таких окислительно-восстановительных реакций между тримером этиллития и молекулой *cis*-бутадиена с энергией активации 18,2 ккал/моль (расчет методом RHF, ROHF/DH). Расчет триплетного возбужденного состояния комплекса тримера этиллития с молекулой *cis*-бутадиена в том же базисе DH, но с использованием метода B3LYP, привел к близкой величине энергии активации 22,7 ккал/моль. Существенно, что в обоих случаях наблюдается полный перенос атома Li^\bullet на молекулу бутадиена с образованием двух свободных радикалов: $\text{Et}_3\text{Li}_2^\bullet$ и *cis*- $\text{C}_4\text{H}_6\text{—Li}^\bullet$. Радикальные центры в молекуле *cis*-бутадиена локализованы на крайних углеродных атомах. Приведенные данные демонстрируют пригодность методов DFT для расчета низших триплетных возбужденных состояний молекулярных комплексов.

Реакции с участием димера и мономера этиллития характеризуются значительно более низкими величинами E_a (см. табл. 3): 8,6 и 2,2 ккал/моль соответственно. Во всех трех рассмотренных системах квантово-химический расчет указывает на полный перенос атома Li^\bullet в возбужденных синглетном S_1 и триплетном T_1 состояниях. В случае реакции тетрамера $(\text{EtLi})_4$ с бутадиеном расчетная энергия активации возрастает до 48,5 ккал/моль, но электронное возбуждение сосредоточено на одной из взаимодействующих молекул, $(\text{EtLi})_4$, и перенос электрона между компонентами комплекса не имеет места.

Несмотря на некоторое усиление электронодонорных свойств $(\text{RLi})_n$ по мере увеличения степени ассоциации (см. рис. 4) по данным квантово-химического расчета, реальный перенос ($e^- \text{Li}^+$) от $(\text{RLi})_n$ на молекулы диеновых мономеров и олефинов возможен только в случае мономерной формы. В частном случае взаимодействия этиллития с бутадиеном при малой величине энергии активации переноса Li^\bullet $E_a = 2,2$ ккал/моль можно ожидать высокой скорости реакции инициирования, тогда как димер и тример этиллития в этой реакции должны быть мало активны.

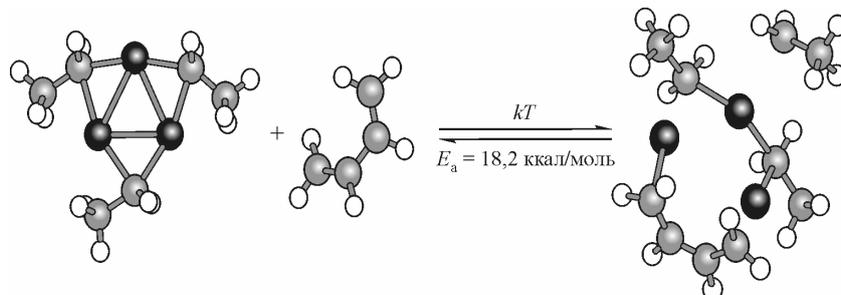


Рис. 5. Реакция переноса атома лития между тримером этиллития и молекулой *cis*-бутадиена

Таким образом, суть явления "обращения активности" состоит в том, что мономеры, например, стирол и бутадиен, обладающие в гомополимеризации сопоставимой химической активностью, при анионной сополимеризации в среде инертного растворителя существенно различаются по скорости и химическому строению продукта реакции. В элементарном химическом процессе осуществляется перенос атома металла (Li^\bullet , Na^\bullet и др.) от концевой звена "живого" полимера на молекулу мономера. Энергия переноса E_{tr} в первом приближении складывается из энергии отрыва атома металла Met^\bullet от концевой звена "живого" полимера и энергии связывания (сродства) Met^\bullet молекулой мономера. Квантово-химическая оценка E_{tr} приводит к величинам $-8,7$ и $-28,6$ ккал/моль соответственно для реакций $stl+bc$ и $blc+st$, что указывает на существенно более легкое протекание реакции в первом случае, т.е. реакции стирилития stl с *cis*-бутадиеном bc , в полном соответствии с экспериментальными данными (см. рис. 1). Разница в энергии активации этих реакций составляет около 20 ккал/моль. Наблюдаемая на опыте более низкая скорость гомополимеризации бутадиена по сравнению со стиролом объясняется низким содержанием в растворе ($\sim 2\%$) химически активной *cis*-формы бутадиена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. – М.: Наука, 1985.
2. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // Успехи химии. – 1984. – **53**, № 1. – С. 40 – 64.
3. Тинякова Е.И., Яковлев В.А. // Высокомолекуляр. соединения. – 2003. – **45Б**, № 8. – С. 1363 – 1383.
4. Стереорегулярные каучуки / Ред. У. Солтмен. – М.: Мир, 1981.
5. Коротков А.А., Подольский А.Ф. Каталитическая полимеризация виниловых мономеров. – Л.: Наука, 1973.
6. Заремский М.Ю., Калугин Д.И., Голубев В.Б. // Высокомолекуляр. соединения. – 2009. – **51А**, № 1. – С. 137 – 161.
7. Ракова Г.В., Коротков А.А. // Докл. АН СССР. – 1958. – **119**, № 5. – С. 982 – 985.
8. Коротков А.А., Ракова Г.В. // Высокомолекуляр. соединения. – 1961. – **3**, № 10. – С. 1482 – 1490.
9. Спиринов Ю.Л., Гантмахер А.Р., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. – 1962. – **146**, № 2. – С. 368 – 371.
10. Якиманский А.В. // Высокомолекуляр. соединения. – 2005. – **47**, № 7. – С. 1241 – 1301.
11. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. // Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. – М.: Наука, 1990.
12. Shcheglova L.V., Arest-Yakubovich A.A., Pakuro N.I. // Internat. Symp. Ionic Polym. Paris. – 1997. – P. 214 – 216.
13. Shamanin V.V., Melenevskaya E.Y., Sgonnik V.N. // Acta Polymerica. – 1982. – **33B**, N 3. – P. 175 – 180.
14. Эстрин Я.И., Зюбина Т.С. // Высокомолекуляр. соединения. – 2000. – **42**, № 10. – С. 1647 – 1656.
15. Wywater S., Worsfold D.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – **27**, N 1. – P. 140 – 141.
16. Wywater S. // Macromol. Chem. and Phys. – 1998. – **199**, N 6. – P. 1217 – 1220.
17. Yakimansky A.V., Erussalimsky B.L. // Macromol. Rep. – 1993. – **1**, **2**. – P. 3945 – 3950.
18. Пакуро Н.И., Бобылева А.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. – 2002. – **44**, № 3. – С. 508 – 511.
19. Yamagishi A., Szwarc M. // Macromol. – 1978. – **11**, N 6. – P. 1091 – 1093.
20. Коротков А.А., Чеснокова Н.Н. // Высокомолекуляр. соединения. – 1960. – **2**, № 3. – С. 1905 – 1913.
21. Erussalimskii B.L. Mechanisms of Ionic Polymerization. – New York, London, 1986.
22. Szwarc M., Van Beylen M. Ionic Polymerization and Living Polymers. – New-York, London, 1993.
23. Сабиров З.М., Монаков Ю.Б., Пономарев О.А. и др. // Журн. физ. химии. – 1985. – **59**, № 5. – С. 1136 – 1139.
24. Arest-Yakubovich A.A., Nakhmanovich B.I., Litvinenko G.I. // Polymer. – 2002. – **43**. – P. 7093 – 7100.
25. Szwarc M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. – 1998. – **36**. – P. 9 – 15.
26. Литвиненко Г.И., Глазунова Е.В., Аrest-Якубович А.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. – 1993. – **35**, № 3. – С. 248 – 263.
27. Шварц М. Анионная полимеризация. – М.: Мир, 1971.
28. Podešva J., Špaček P. et al. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. – 1984. – **22**. – P. 3343 – 3350.
29. <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
30. Калниньш К.К., Семенов С.Г. // Журн. прикл. химии. – 2003. – **76**, № 10. – С. 1585 – 1600.
31. Калниньш К.К., Семенов С.Г. // Журн. прикл. химии. – 2009. – **82**, № 10. – С. 1725 – 1729.
32. Полимеризация изопрена комплексными катализаторами // Сб. трудов ВНИИСК им. С.В. Лебедева, Л.—М.: Химия, 1964.