

# Theoretische Betrachtung (LCAO—MO) des Mechanismus der durch Radikalanionen initiierten Polymerisation

Von

N. Tyutyulkov, Ch. Tsvetanov und I. Panayotov

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

Mit 2 Abbildungen

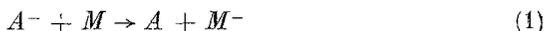
(Eingegangen am 3. April 1967)

Ein neuer Mechanismus der durch Radikalanionen initiierten Polymerisation wird diskutiert. Die theoret. Betrachtung stützt sich vor allem auf die Annahme, daß sich ein  $\pi$ -Komplex zwischen dem Monomeren und den Radikalanionen bildet. Anhand der LCAO—MO-Näherung wird die Verteilung der Elektronendichte auf die Komponenten der  $\pi$ -Komplexe aus Styrol und unterschiedlichen Radikalanionen betrachtet. Es wird aufgezeigt, daß die Übertragung der Ladung vom Radikalanion zur Molekel des Styrols in allen Fällen bedeutend ist, gleichgültig ob die Elektronenaffinität des Monomeren (des Styrols) größer oder kleiner ist als die des Kohlenwasserstoffes, der dem Radikalanion zugrunde liegt.

In the present work a new mechanism of the radical-anion initiated polymerization is being discussed. The basic assumption is the  $\pi$ -complex formation between monomer and radical-anions. On the basis of the LCAO—MO method (*Hückel* approximation) the electron distribution between the components of the styrene  $\pi$ -complex with various radical-anions is considered. It has been shown that in all cases a considerable charge transfer from the radical-anion to the styrene takes place no matter whether the electron affinity of the monomer is greater or smaller than that of the anion-radical forming hydrocarbon.

Es liegen zwei Grundmechanismen für die durch Radikalanionen ( $A^-$ ) initiierte Polymerisation von Monomeren ( $M$ ) vor, und zwar:

1. Elektronenübergang von  $A^-$  zu  $M^1$ :



2. Entstehung von Bindungen zwischen  $A^-$  und  $M$ :



wobei sich das sich bildende Radikalanion ( $AM'^-$ ) mit anderen Molekeln des Monomeren polymerisiert<sup>2</sup>. In verschiedenen Fällen verläuft die Polymerisation wahrscheinlich nach einem von beiden Mechanismen, doch ist manchmal der gleichzeitige Ablauf beider Mechanismen nicht ausgeschlossen.

Damit der Prozeß (1) verlaufen kann, sollte die Elektronenaffinität des Monomeren,  $E_M$ , größer sein als die des Kohlenwasserstoffes,  $E_A$ , der das initiiierende Radikalanion bildet:

$$E_M > E_A.$$

In manchen Fällen initiieren Radikalanione Polymerisationsprozesse auch dann, wenn die obige Bedingung nicht eingehalten wird. So ist z. B. die Elektronenaffinität des Naphthalins ( $E = 0,65$  eV) größer als die des Styrols ( $E = -0,29$  eV) bzw. des Butadiens ( $E = -0,34$  eV), und doch initiiert das Naphthalin-Radikalanion die Polymerisation sowohl des Styrols als auch des Butadiens.

In der vorliegenden Arbeit wird ein neuer Mechanismus zur Klärung der durch Radikalanione initiierten Polymerisation vorgeschlagen. Wir betrachten hier nur den Fall, in dem Styrol als Monomeres dient; in einer späteren Mitteilung werden wir uns auch mit anderen Fällen befassen.

Unsere Untersuchung stützt sich vor allem auf die Annahme, daß sich aus dem Radikalanion und dem Monomeren ein  $\pi$ -Komplex bildet. Diese Betrachtungsweise steht in gewissem Zusammenhang mit einer Theorie der *Diels—Alder*-Reaktion<sup>3</sup>, welche ebenfalls auf der Annahme der Bildung eines  $\pi$ -Komplexes aus Dien und Dienophil beruht.

Die Energie der Wechselwirkung zwischen der Molekel des Monomeren und dem Radikalanion hat in der  $\pi$ -Elektronen-Näherung den gleichen Wert, wie die bei der Annäherung beider  $\pi$ -Elektronensysteme zusätzlich

<sup>1</sup> M. Szwarc, Nature [London] **178**, 1168 (1956); M. Levy, R. Milkovich und M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2656 (1956); M. Szwarc, Ber. Bunsenges. **67**, 763 (1963).

<sup>2</sup> E. E. Bostick, M. Morton und A. Rembaum, J. Polymer Sci. **32**, 530 (1958); A. Eisenberg, A. Rembaum und A. V. Tobolsky, l. c. **45**, 347 (1966); D. B. Hartley und A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1391 (1962).

<sup>3</sup> N. Tyutyulkov und P. Markov, Mh. Chem. **96**, 2030 (1965); P. Markov und N. Tyutyulkov, l. c. **97**, 1229 (1966).

entstehende Delokalisierungsenergie. Bezeichnet man mit  $\varphi_\mu$  und  $\varphi_\nu$  die 2 p $\pi$ -Atomorbitale (AO) des Radikalanions bzw. des Monomeren, so kann man die Wellenfunktion des Systems in folgender Form darstellen:

$$\Psi^0 = \sum_{\mu}^{2m} C_{\mu}^A \varphi_{\mu} + \sum_{\nu}^{2n} C_{\nu}^M \varphi_{\nu}$$

Die Gesamtenergie des Systems,  $E_{AM}^{\pi}$ , wird wie folgt ausgedrückt:

$$E_{AM}^{\pi} = 2 \sum_i^{s=m+n} \varepsilon_i^{AM} - \varepsilon_{s+1}^{AM},$$

wobei die Summierung nach den bindenden MOs des  $\pi$ -Komplexes vorgenommen wird ( $s = m + n$ ) ( $\varepsilon_{s+1}^{AM}$  bedeutet das niedrigste antibindende, von nur einem Elektron besetzte MO des  $\pi$ -Komplexes).

Wenn keine Wechselwirkung zwischen dem Anionradikal und dem Monomeren zustande kommt, wird die Energie eine Summe der Energien des Anionradikals und des Monomeren sein:

$$E_0^{\pi} = E_{A^-}^{\pi} + E_M^{\pi} = 2 \sum_i^m \varepsilon_i^A - \varepsilon_{m+1} + 2 \sum_i^n \varepsilon_i^M.$$

Die als Ergebnis der Wechselwirkung zwischen dem Monomeren und dem Radikalanion entstehende Delokalisierungsenergie wird daher den folgenden Wert haben:

$$\Delta E^{\pi} = E_{AM}^{\pi} - E_0^{\pi}. \quad (3)$$

Bei der Berechnung der Wechselwirkung zwischen Styrol und den Radikalanionen mittels der HMO-Methode gingen wir von folgendem Modell aus:

a) Das Monomere (Styrol) und das Radikalanion liegen so in zwei parallelen Ebenen vom Abstand  $R$ , daß die C-Atome des Phenylkerns des Styrols und die C-Atome eines der Ringe des Radikalanions auf Deckung stehen (Abb. 1).

b) Für Styrol und die Polyacene wählten wir eine idealisierte Geometrie: regelmäßige Vielecke, deren Seiten je 1,39 Å betragen (die Bindungen der Seitenkette des Styrols wurden ebenfalls als 1,39 Å lang angesehen).

Die Abhängigkeit der Resonanzintegrale (die die Wechselwirkung zwischen dem AO des Monomeren und des Radikalanions ausdrücken) von dem Abstand wurde nach der Formel von *Mulliken*<sup>4</sup> berechnet:

$$\beta = \beta_0 \frac{S_{\sigma\sigma}}{S_0}$$

<sup>4</sup> R. S. Mulliken, J. Physic. Chem. 56, 295 (1952).

Hier bedeuten  $S_0$ , das Überlappungsintegral zweier 2 p  $\pi$ -AO bei einem Abstand von 1,39 Å;  $S_{\sigma\sigma}$ , das Überlappungsintegral von zwei AO bei  $\sigma$  —  $\sigma$ -Orientierung;  $\beta_0$ , das Resonanzintegral von zwei 2 p  $\pi$ -AO bei einem Abstand von 1,39 Å.

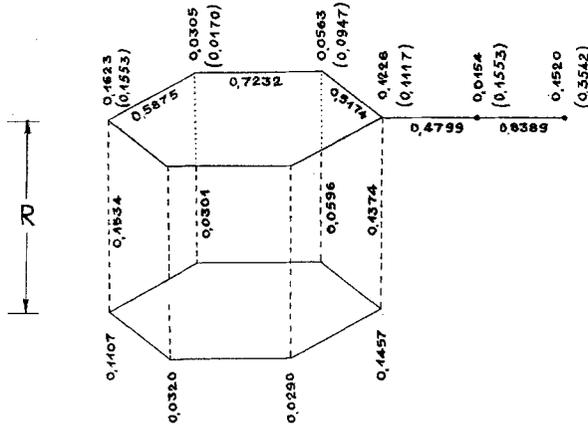


Abb. 1

Das Überlappungsintegral  $S_{\sigma\sigma}$  hat ein Maximum bei einem Wert von  $R_0$ , der seinerseits vom Wert der effektiven Ladung ( $Z_c$ ) der 2p-AO im Kohlenstoffatom abhängt. Wählt man für  $Z_c$  den üblichen Wert von

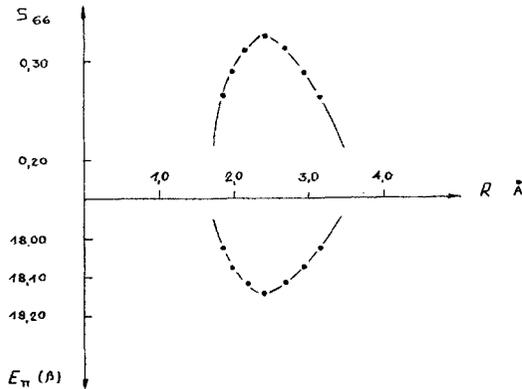


Abb. 2

Zener<sup>5</sup> ( $Z_c = 3,18$ ), so ist  $R_0$  kleiner als 1,5 Å. Dieser Wert ist sehr gering und physikalisch unglaublich, da er dem Gleichgewichtsabstand zwischen den  $\pi$ -Komplex-Komponenten, d. h. dem Minimum der Gesamtelektronenenergie des  $\pi$ -Komplexes, entspricht. Aus Mangel an experimentellen Daten über den Gleichgewichtsabstand  $R_0$  wurden die Berechnungen der

effektiven Ladung bei verschiedenen Werten von  $Z_c$  ausgeführt. Da sich die Ergebnisse in allen Fällen nur quantitativ unterscheiden, geben wir hier nur die für  $Z_c = 2,00$  ( $R_0 = 2,36 \text{ \AA}$ ) erhaltenen Werte an.

Bei der Berechnung der Wechselwirkung zwischen Styrol und dem Radikalanion haben wir nur die Wechselwirkungen derjenigen AO berücksichtigt, welche ihr Zentrum an auf Deckung stehenden C-Atomen (s. Abb. 1) haben.

Tabelle 1

Komplex	$q_\beta$	$Q_M$	$\Delta E^\pi[\beta]$	$E[\text{eV}]$	$\epsilon_{m+1}[\beta]$
Benzol + Styrol	0,1520	0,6261	0,7165	— 0,54	1,0000
Biphenyl + Styrol	0,1194	0,5321	0,4714	0,41	0,7046
Naphthalin + Styrol	0,1144	0,5003	0,5062	0,65	0,6180
Phenanthren + Styrol*	0,1198	0,5180	0,4505	0,69	0,6052
Phenanthren + Styrol**	0,0962	0,4796	0,4130		
Anthracen + Styrol*	0,0897	0,4133	0,3810	1,19	0,4142
Anthracen + Styrol**	0,0726	0,3436	0,4582		
Tetracen + Styrol*	0,0667	0,3252	0,3050	—	0,2950
Tetracen + Styrol**	0,0550	0,2729	0,4126		

In Abb. 2 ist die Delokalisationsenergie,  $\Delta E^\pi$ , des Systems Styrol—Benzolanion (bei  $Z_c = 2,00$ ) als Funktion von  $R_0$  dargestellt. In derselben Abbildung ist die Abhängigkeit des Überlappungsintegrals  $S_{\sigma\sigma}$  vom Abstand wiedergegeben. Wie ersichtlich, entspricht dem maximalen Wert von  $S_{\sigma\sigma}$  das Minimum der Energie. Beim Phenanthren, Anthracen und Tetracen sind zwei verschiedene Stellungen des Styrols gegenüber den entsprechenden Molekeln möglich, so daß Berechnungen für beide Fälle vorgenommen wurden. Der Orientierung des Styrols nach einem Benzolkern in Endstellung entsprechen in Tab. 1 die mit \*, der Orientierung nach einem Mittelkern hingegen die mit \*\* bezeichneten Resultate. Nach der Hypothese von *otSzwarc*<sup>1</sup> ist der Elektronenübergang vom Radikalanion zum Styrol vollständig, indem sich die Molekel des Styrols nach folgendem vermutlichen Schema in ein Radikalanion umwandelt:



Bei der  $\pi$ -Komplexbildung hingegen wird das Elektron über beide Komponenten delokalisiert. Der Delokalisationsgrad hängt von der Art und Struktur der Komponenten ab.

In Abb. 1 ist das Moleküldiagramm des  $\pi$ -Komplexes aus Styrol und Benzol wiedergegeben. Es sind die mittels der *Hückel*-MO berechneten

Elektronenladungen der Atome und Bindungsordnungen angeführt. In Klammern stehen die Werte der Elektronenladungen der Atome im isolierten (im Komplex nicht aufgenommenen) Radikalanion des Styrols.

Tab. 1 enthält die durch Berechnung der  $\pi$ -Komplexe aus Styrol und unterschiedlichen Radikalanionen erhaltenen Daten, und zwar:  $Q_M$ , die in  $\pi$ -Komplex entstehende Gesamtelektronenladung des Styrols:

$$Q_M = \sum_{\nu=1}^8 q_{\nu}$$

$q_{\beta}$ , die Elektronenladung des Kohlenstoffatoms in  $\beta$ -Stellung, die in allen Fällen höhere Werte hat als die Ladungen der anderen Atome in der Molekel des Styrols (aus der Tabelle ist ersichtlich, daß zwischen  $Q_M$  und  $q_{\beta}$  ein symbater Zusammenhang besteht).

$\Delta E\pi$ , die Delokalisationsenergie, berechnet nach Gl. (3);  $E$ , die Werte der Elektronenaffinität (in eV) für die unterschiedlichen Kohlenwasserstoffe<sup>5</sup>;  $\varepsilon_{m+1}$ , die Energie des niedrigsten antibindenden MO des entsprechenden Kohlenwasserstoffs, die ein Maß für die Elektronenaffinität ist.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die gesamte Elektronenladung  $Q_M$  um so größer ist, je kleiner die Elektronenaffinität des entsprechenden Kohlenwasserstoffs ist. Besonders wichtig ist hierbei, daß der Elektronenübergang zum Styrol bedeutend ist, gleichgültig ob die Elektronenaffinität des Styrols größer oder kleiner als die des entsprechenden Kohlenwasserstoffs ist, wie der Wert von  $Q_M$  zeigt. Dies bedeutet aber, daß für den Partialübergang der Ladung die Elektronenaffinität des Styrols (des Monomeren) nicht unbedingt größer sein muß als die Elektronenaffinität der Molekel, die das Radikalanion bildet:



Selbstverständlich besteht ein Grenzwert von  $Q_M$ , unterhalb dessen das Initiieren der Polymerisation nicht mehr möglich ist. Die experimentelle Bestimmung von diesem Wert kann als Kriterium für die Initiierungsfähigkeit eines Radikalanions dienen.

Eine nachfolgende Arbeit wird über die Untersuchungsergebnisse bezüglich der Wechselwirkung zwischen Styrol bzw. anderen Monomeren und verschiedenen Radikalanionen berichten.

<sup>5</sup> C. Zener, *Physic. Rev.* **36**, 51 (1930).

<sup>6</sup> N. S. Butschelnikova, *Uspechi Fis. Nauk UdSSR* **65**, 351 (1958).