

УДК 541(64+49)

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВИНИЛПИРИДИНОВ
С ГАЛОГЕНИДАМИ МЕТАЛЛОВ И ИХ СТРУКТУРИРУЮЩАЯ
СПОСОБНОСТЬ**

Литинский А. О., Лобачева Г. К., Шатковская Д. Б.

В полуэмпирическом приближении метода Малликена – Рюденберга рассчитано электронное строение винилпирдиинов и их комплексов с галогенидами цинка. Исходя из полученных характеристик распределения электронной плотности сделана попытка объяснения некоторых физико-химических свойств вулканизатов на основе каучуков СКМС-30 и СКЭП с комплексами винил- и метилвинилпирдиинов с галогенидами цинка.

Комплексные соединения (КС) винилпирдиинов (ВП) и метилвинилпирдиинов (МВП) с галогенидами металлов являются модифицирующими и одновременно структурирующими агентами для различных типов полимеров.

В данной работе с помощью методов квантовой химии сделана попытка определить зарядное распределение в КС в реакции структурирования каучуков, а также в общем виде показать зависимость физико-механических свойств от прочности координационных связей и от реакционной способности КС в реакции структурирования.

К особенностям строения КС, имеющих существенное значение при вулканизации, относится активность двойных связей при температурах вулканизации и прочность координационных связей. Присоединение КС к каучуку вызывает заметное изменение в свойствах вулканизатов: возрастают общая степень структурирования, прочность, стойкость к многократным деформациям и т. д.

Эти изменения зависят как от типа КС (центрального иона, характера внешнесферного заместителя, расположения двойных связей в ВП), строения вулканизационного узла, так и от природы эластомера [1–4].

Известно, что свойства серных вулканизатов зависят от общего числа поперечных связей, их прочности и от соотношения между ними [5]. Для объяснения особенностей влияния КС на свойства вулканизатов в работах [1–4] исследован характер вулканизационных связей и их влияние на прочностные свойства вулканизатов. Установлено [1–4], что отношение числа координационных связей к числу ковалентных связей $N_{\text{kp}}/N_{\text{kv}}$ выше для вулканизатов с $(\text{ВП})_2\text{ZnCl}_2$ по сравнению с вулканизатами с $(\text{МВП})_2\text{ZnX}_2$ (табл. 1), но при этом с $(\text{ВП})_2\text{ZnI}_2$ отношение $N_{\text{kp}}/N_{\text{kv}}$ самое большое.

Комплексные соединения по влиянию на прочностные свойства вулканизатов на основе СКЭП располагаются в следующий ряд: $(\text{ВП})_2\text{ZnI}_2 > (\text{ВП})_2\text{ZnBr}_2 > (\text{ВП})_2\text{ZnCl}_2$.

Таким образом, высокая прочность вулканизатов с КС зависит прежде всего от соотношения координационных и ковалентных связей в структуре

Таблица 1

Зависимость свойств ненаполненных вулканизатов на основе СКМС-30 (100 вес. ч) и СКЭП (100 вес. ч) в присутствии перекиси дикумила (1 вес. ч) от природы вулканизующего агента

| Вулканизующий агент * | [η], дл/г | Степень конверсии (диоксан, 24 ч, 60°), % | Свойства ненаполненных вулканизатов ** | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|-----------|-------------------------------------------|----------------------------------------|-----------|-------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------|-------------------|----------------------------|-------------------------|
| | | | СКМС-30 | | | | | СКЭП | | | | |
| | | | σ, кГ/см ² | 1/Q | 1/Q _{kp} | ^m _{KC} | $\frac{N_{kp}}{N_{KB}}$ | σ, кГ/см ² | 1/Q | 1/Q _{kp} | ^m _{KC} | $\frac{N_{kp}}{N_{KB}}$ |
| (MBP) ₂ ZnCl ₂ | 0,081 | 74,6 | 85—110 | 0,25—0,28 | 0,08—0,09 | 5,15 | 4,3 | 50—70 | 0,15—0,25 | 0,04—0,07 | 17,9 | 0,7—1,0 |
| (MBP) ₂ ZnBr ₂ | 0,128 | 74,0 | 60—100 | 0,25 | 0,08 | 4,70 | 1,8 | 50—60 | 0,14—0,24 | 0,025—0,04 | 17,2 | 0,7 |
| (MBP) ₂ ZnI ₂ | 0,135 | 41,8 | 80—99 | 0,10—0,15 | 0,05—0,07 | 4,20 | 2,8 | 50—60 | 0,14—0,23 | 0,025—0,04 | 16,8 | 0,7 |
| (BIP) ₂ ZnCl ₂ | 0,086 | 11,0 | 70—100 | 0,17—0,30 | 0,08 | 5,40 | — | 100—50 | 0,15—0,18 | 0,10—0,14 | 14,0 | 6,0 |
| (BIP) ₂ ZnBr ₂ | — | — | 100 | 0,45 | 0,07 | — | — | 120—150 | 0,16—0,18 | 0,11—0,14 | 13,8 | 5,3 |
| (BIP) ₂ ZnI ₂ | — | не полимер | 98 | 0,10 | 0,07 | — | — | 150—170 | 0,14—0,16 | 0,095—0,13 | 13,0 | 3,0 |

* МВП[η]=0,071 дл/г, степень конверсии 14,4%; ВП[η]=0,10 дл/г, степень конверсии 12,0%.

** σ — сопротивление разрыву, кГ/см²; 1/Q — степень структурирования, 1/Q_{kp} — степень структурирования за счет координационных связей, ^m_{KC} — количество молекул, приходящихся на одну координационную связь.

Таблица 2

Заряды на атомах Q (А), заселенности ρ (А—В), степени ионности связей Δ (А—В) и полный заряд на атомах углерода при двойной связи $\Sigma^*(\tilde{C}, \tilde{C})$

| Винилпиридины и КС | $Q(\text{Me})$ | $Q(\text{N})$ | $\Delta(\text{Me}-\text{N})$ | $Q(\text{X})$ | $Q(\overset{*}{\text{C}})$ | $Q(\tilde{\text{C}})$ | $\Delta^*(\text{C}-\tilde{\text{C}})$ | $\rho(\text{Me}-\text{X})$ | $\rho(\text{Me}-\text{N})$ | $\rho(\overset{*}{\text{C}}-\tilde{\text{C}})$ | $\Sigma^*(\overset{*}{\text{C}}, \tilde{\text{C}})$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------|------------------------------|---------------|----------------------------|-----------------------|---------------------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\overset{*}{\text{CH}}=\tilde{\text{CH}}_2)$ МВII | — | -0,1343 | — | — | 0,0641 | -0,0847 | 0,1488 | — | — | 1,3558 | -0,0200 |
| $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\overset{*}{\text{CH}}=\tilde{\text{CH}}_2)]_2\text{ZnCl}_2$ (МВII) ₂ ZnCl ₂ | 0,1966 | 0,0099 | 0,1867 | -0,3660 | -0,0472 | 0,0527 | -0,0999 | 0,6500 | 0,38 | 1,3258 | 0,0055 |
| $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\overset{*}{\text{CH}}=\tilde{\text{CH}}_2)]_2\text{ZnBr}_2$ (МВII) ₂ ZnBr ₂ | 0,1712 | 0,0043 | 0,1669 | -0,2957 | -0,0543 | 0,0531 | -0,1074 | 0,6875 | 0,26 | 1,3235 | -0,0012 |
| $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\overset{*}{\text{CH}}=\tilde{\text{CH}}_2)]_2\text{ZnI}_2$ (МВII) ₂ ZnI ₂ | 0,1381 | -0,0192 | 0,1573 | -0,1536 | -0,0543 | 0,328 | -0,0866 | 0,7394 | 0,34 | 1,3153 | -0,0220 |
| $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\overset{*}{\text{CH}}=\tilde{\text{CH}}_2)$ BII | — | -0,1278 | — | — | 0,0126 | -0,0660 | 0,0786 | — | — | 1,2438 | -0,0534 |
| $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\overset{*}{\text{CH}}=\tilde{\text{CH}}_2)]_2\text{ZnCl}_2$ [(BII) ₂]ZnCl ₂ | 0,2310 | -0,0440 | 0,2750 | -0,3740 | 0,0010 | -0,0290 | 0,0300 | 0,6364 | 0,40 | 1,3228 | -0,0286 |
| $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\overset{*}{\text{CH}}=\tilde{\text{CH}}_2)]_2\text{ZnBr}_2$ [(BII) ₂]ZnBr ₂ | 0,2081 | -0,0495 | 0,2576 | -0,3106 | -0,0104 | -0,0392 | 0,0288 | 0,6753 | 0,38 | 1,3154 | -0,0496 |
| $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\overset{*}{\text{CH}}=\tilde{\text{CH}}_2)]_2\text{ZnI}_2$ | 0,1780 | -0,0589 | 0,2369 | -0,1917 | -0,0327 | -0,0657 | 0,0390 | 0,7326 | 0,34 | 1,2933 | -0,0980 |

вулканизата, от количества молекул, приходящихся на одну поларную связь, и, видимо, от прочности самих координационных связей. Распределение заряда в исходном комплексе часто играет определяющую роль и оказывается непосредственным показателем реакционной способности и прочности координационных связей, поэтому его определение является важной задачей координационной химии и химии полимеров.

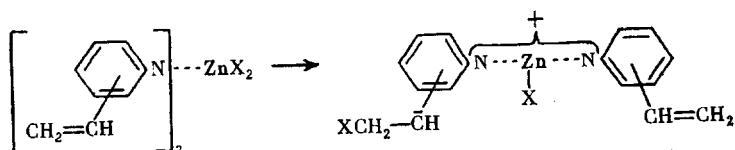
Квантовохимический метод позволяет объяснить некоторые из вышеупомянутых закономерностей в поведении КС в процессе вулканизации. С этой целью для расчета электронного строения винилпиридинов и их комплексов с галогенидами металлов использован один из вариантов Малликена — Рюденберга в форме полумпирического варианта метода Малликена — Вольфгана — Гельмгольца, включающего самосогласование электронной конфигурации атомов металла и эффективных зарядов всех остальных атомов [6—7]. В базис включены все валентные атомные орбитали.

Геометрия изучаемых систем заимствована из работ [8—13]. Остальные параметры метода взяты из работы [7]. В табл. 2 представлены результаты расчета — эффективные заряды Q (А), электронные заселенности ρ (А—В) интересующих нас атомов и связей, по которым можно судить об изменении реакционной способности двойной связи и устойчивости комплексов. При этом можно сделать следующие предположительные выводы.

1. В комплексах $(\text{ВП})_2\text{ZnX}_2$ заселенность двойной связи увеличивается, а для $(\text{МВП})_2\text{ZnX}_2$ уменьшается. Это находится в согласии с данными по radicalной полимеризации (в присутствии перекисных инициаторов), согласно которым полимеризация $(\text{ВП})_2\text{ZnX}_2$ затруднена, а для $(\text{МВП})_2\text{ZnX}_2$ облегчена по сравнению со свободными ВП и МВП, причем степень конверсии мономеров (табл. 1) в ряду Cl, Br, I коррелирует с ρ двойной связи. Кроме того, замедление, а не ускорение, реакции полимеризации $(\text{ВП})_2\text{ZnX}_2$ может быть объяснено стерическими факторами [14]. Отметим, что степень полярности двойной связи, оцениваемая как разность зарядов на атомах углерода (табл. 2), при образовании комплекса понижается в обоих случаях, поэтому можно ожидать, что реакционная способность двойной связи в комплексах в реакциях ионного типа будет уменьшаться.

2. Электронная заселенность двойной связи $\rho(\overset{*}{\text{C}}=\overset{\sim}{\text{C}})$ (табл. 2) в комплексах с ZnX_2 как для ВП, так и для МВП уменьшается в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, а степень полярности этой связи изменяется незначительно. Вообще говоря, это противоречит данным по степени структурирования каучуков СКМС-30 и СКЭП, которая выше у вулканизатов с хлоридами, затем с бромидами и иодидами. Поэтому можно предположить, что на активность двойной связи (способность ее раскрытия) влияет не только ее электронная заселенность, но имеются также какие-либо другие причины, например, в зависимости от типа галогена стерический эффект для $(\text{ВП})_2\text{ZnX}_2$ возрастает в ряду $(\text{ВП})_2\text{ZnCl}_2 < (\text{ВП})_2\text{ZnBr}_2 < (\text{ВП})_2\text{ZnI}_2$.

Другой причиной является конкурирующая реакция полимеризации и прививки, которая может быть ионного типа, чему способствует полярная среда и возможная катализическая активность галогенидов металлов и их комплексов. Отметим также, что в комплексах винилпиридинов с ZnX_2 раскрытие двойной связи, вероятно, может происходить по специфически-му ионному механизму, описанному в работе [15]



чему способствует уменьшение отрицательного заряда на атомах азота при образовании комплекса (табл. 2). Кроме того, можно также ожидать, что индекс $\Sigma_{(C,C)}^* = Q_{(C)}^* + Q_{(C)}^-$, смысл которого — полный заряд на атомах углерода двойной связи — отражает способность виниловых мономеров полимеризоваться по ионному механизму. Согласно данным табл. 2, для $(\text{ВП})_2\text{ZnX}_2$ и $(\text{МВП})_2\text{ZnX}_2$ индекс $\Sigma_{(C,C)}^*$ убывает в ряду $(\text{ВП})_2\text{ZnI}_2 > (\text{ВП})_2\text{ZnBr}_2 > (\text{ВП})_2\text{ZnCl}_2 > (\text{МВП})_2\text{ZnI}_2 > (\text{МВП})_2\text{ZnB}_2 > (\text{МВП})_2\text{ZnCl}_2$, что соответствует экспериментально наблюдаемой их структурирующей активности. Степень структурирования за счет связей координационного типа уменьшается в этом же ряду (табл. 1). Для выяснения закономерностей полимеризации комплексно-связанных винилпиридинов в диоксане и среде каучука следует предположить также существование в реакционной системе ассоциатов молекул мономера — «лабильных заготовок» [16]. В такой упорядоченной структуре вероятность продолжения цепи существенно выше, чем в неупорядоченном гомогенном растворе.

Цинкхлориды ВП и МВП образуют, видимо, более упорядоченные ассоциаты, чем облегчен рост цепи, а цинкиодиды ВП и МВП из-за стерических препятствий образуют ассоциаты, менее упорядоченные. Надо ожидать, что в последнем случае полимеризация КС будет затруднена, что и доказано экспериментально [3, 4]. Например, количество молекул $(\text{ВП})_2\text{ZnI}_2$, приходящихся на одну поперечную связь в найденных вулканизатах, несколько ниже, чем с другими КС (табл. 1).

Лабильные заготовки, видимо, являются зародышами образования гетерогенных структур, и, как только начинается полимеризация, полученный полимер как бы выкристаллизовывается из раствора каучука из-за плохой растворимости полимера КС в каучуке. Микрогетерогенная структура вулканизата установлена в результате исследования резин методом малоуглового рассеяния [14–19].

Сделаем попытку в общем виде сопоставить электронные характеристики связи Zn—N с данными по физико-механическим свойствам вулканизатов. Как для $(\text{ВП})_2\text{ZnX}_2$, так и для $(\text{МВП})_2\text{ZnX}_2$ $\rho(\text{Zn—N})$ уменьшается в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Степень полярности этой связи также убывает в той же последовательности. Данные по сопротивлению разрыву (табл. 1) для каучуков СКМС-30 и СКЭП мало отличаются от типа галогена в КС с МВП, а для $(\text{ВП})_2\text{ZnX}_2$ вулканизаты на основе СКЭП более прочны и в зависимости от галогена располагаются в ряду $\text{I} > \text{Br} \approx \text{Cl}$. Это находится в соответствии с тем, что $\rho(\text{Zn—X})$ несколько выше для $(\text{ВП})_2\text{ZnX}_2$. Кроме того, повышенную прочность иодидов можно, видимо, объяснить меньшей степенью ионного характера связи Zn—I, если считать, что разрыв этой связи происходит гетеролитически.

Следует отметить, что такая трактовка полученных расчетных данных применительно к данным по структурированию каучуков делается впервые и носит предположительный характер.

Таким образом, на основе этого метода получены качественные выводы о зарядовом распределении, а также сделана попытка связать эти данные с реакционной способностью КС в реакции структурирования каучуков, а также в общем виде показана зависимость физико-механических свойств вулканизатов от прочности координационной связи в КС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Донцов А. А., Лобачева Г. К., Догадкин Б. А. Исследование комплексных соединений 2-метил-5-винилпиридинина и хлоридов металлов в качестве вулканизующих агентов для каучуков.— Каучук и резина, 1968, № 12, с. 49.
2. Донцов А. А., Лобачева Г. К., Поджунаас А. А., Догадкин Б. А. Сравнительная активность комплексных соединений 2-метил-5-винилпиридинина с галогенидами металлов как вулканизующих агентов для каучуков.— Каучук и резина, 1968, № 11, с. 5.
3. Донцов А. А., Лобачева Г. К., Догадкин Б. А. Влияние внешнесферных заместителей на активность комплексных соединений 2-винилпиридинина с галогенидами цинка при вулканизации.— Высокомолек. соед. А., 1970, т. 12, № 5, с. 1007.

4. Донцов А. А., Лобачева Г. К., Догадкин Б. А. Влияние внешнесферных заместителей в комплексных соединениях 2-метил-5-винилпиридина, содержащими различные галоиды во внешней сфере на активность при вулканизации. Высокомолек. соед. А., 1969, т. 11, № 11, с. 2370.
5. Догадкин Б. А., Тарасова З. Н., Лыкин А. С., Куанышев К. Г. Влияние вулканических структур и параметров сетки на прочностные свойства вулканизатов - Коллоидн. ж., 1966, т. 28, с. 353.
6. Ballhausen C. G., Gray H. B. Molekular orbital Theory Benjami Books, N. Y.: Benjamin, 1964, p. 280.
7. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. 2-е изд. перераб. и доп. Л.: Химия, 1976, с. 149, 157.
8. Справочник химика. Л.: Химия, 1963. т. 1.
9. Соколова Ю. А., Агоян Л. О., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурное исследование дихлородипиридининика. - Ж. структ. химии, 1966, т. 7, № 6, с. 855.
10. Ковнер М. А., Коростелев Ю. С., Березин В. И. Силовые и постоянные пиридинового кольца. - Оптика и спектроскопия, 1961, № 10, с. 457.
11. Березин В. И. Силовые постоянные пиридинового кольца. - Оптика и спектроскопия, 1963, № 15, с. 310.
12. Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions / ed. by L. E. Sutton. London: Jons Wiley Sons, 1958, p. 343.
13. Березин В. И., Ганин В. В. Колебательные спектры и силовое поле комплексных соединений с галогенидами цинка. - Изв. высш. учебн. заведений, Физика, 1975, № 3, с. 78.
14. Tazuke S., Tsuji K., Junezawa T. Effects of Metal Salts on Polymerization. - Paper Presented to International Sympo Macromolec. Chem., Tokyo - Kyoto, 1966, v. 1, p. 30.
15. Каргин В. А., Кабанов В. А., Алиев К. В., Разводовский Е. Ф. Специфическая полимеризация солей 4-винилпиридина. - Докл. АН СССР, 1965, т. 160, № 3, с. 604.
16. Каргин В. А., Кабанов В. А., Каргина О. В. Полимеризация 4-винилпиридина на полисульфокислоте. - Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 5, с. 1131.
17. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978, с. 83.

Горьковский институт инженеров
водного транспорта

Поступила в редакцию
10.XI.1979

**ELECTRONIC STRUCTURE OF COMPLEXES OF VINYL PYRIDINES
WITH METALS HALIDES AND THEIR CAPACITY
TO THE STRUCTURIZATION**

Litinskii A. O., Lobatcheva G. K., Shatkovskaya D. B.

Summary

The electronic structure of vinyl pyridines and their complexes with zinc halides has been calculated in semiempirical approximation of Mulliken-Rüdenberg method. An attempt to explain some physico-chemical properties of vulcanizates on the basis of SKMS-30 and SKEP rubbers with complexes of vinyl and methylvinyl pyridines with zinc halides is made basing on the calculated characteristics of the distribution of electronic density.