

УДК 541.64 : 542.952

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА  
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ  
ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВ**

*Асатрян Р.С., Григорян С.Г., Арзуманян А.М.,  
Матнисяян А.А.*

Полуэмпирическими методами ССП МО ЛКАО исследованы возможные пути формирования полисопряженных участков в процессе радикальной полимеризации производных винилацетилена. Смоделированы активные центры, отвечающие за механизм роста цепи. Показано, что относительные изменения спиновых плотностей наиболее вероятных центров, локализованных на  $p_z$ -орбиталях скелетных атомов  $C_2$  и  $C_4$ , объясняют влияние неполярного заместителя на структуру образующихся полимеров. Экспериментальные данные по реализации диеновых участков коррелируют с рассчитанными значениями дипольных моментов мономерных радикалов, причем системы, не содержащие заместителя у терминального атома  $C_4$ , составляют отдельный ряд. Сделан вывод о доминирующей роли электростатических взаимодействий в процессе формирования полисопряженных участков.

Специфические электрофизические свойства полимеров винилацетиленовых (ВА) производных обусловлены наличием в основной цепи участков полисопряжения. Образование таких участков объясняется 1,4-раскрытием ениновой системы мономеров [1].

Экспериментально обнаружено [1, 2] существенное влияние функциональных групп на структуру образующихся полимеров. Наряду с данными ИК- и ЭПР-спектроскопии, критерием реализаций 1,4-раскрытия служило удельное количество малеинового ангидрида, вступающего в реакцию диенового синтеза с полимерами  $L$ .

Учитывая, что в реакцию вступают лишь пространственно благоприятные *цикло*-конфигурации диенов, величину  $L$  можно представить выражением  $L = \frac{ac}{c+t} \cdot 100\%$ , где  $c$  и  $t$  соответствуют долям *цикло*- и *транс*-изомеров, а  $a$  — кинетический параметр, характеризующий степень присоединения малеинового ангидрида<sup>1</sup>.

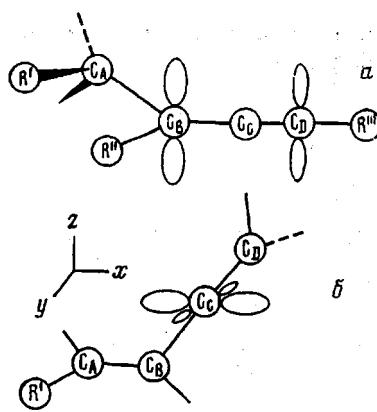
Попытка объяснить резкое изменение величины  $L$  в ряду полимеров привела к необходимости детального теоретического изучения указанного явления. С этой целью проведены квантовохимические расчеты ряда радикалов, моделирующих активные центры, возникающие в результате присоединения радикала-инициатора<sup>2</sup> к винилацетиленовому скелету. Геометрические структуры изученных моделей представлены на схеме

Реакционные центры выделены  $p$ -орбиталями, заселенными неспаренным электроном. Штриховыми линиями обозначена связь мономера с атакующим агентом.  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  — заместители, описанные в таблице.

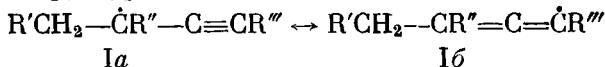
Проведение подобных расчетов обусловлено тем, что теоретические значения спиновых плотностей однотипных радикальных центров ( $\rho_r(m)$ ) — вклад в спиновую плотность на атоме  $r$  от АО  $m$ ) коррелируют не только с термодинамической стабильностью [3], но и с активностью этих систем [4]. Поскольку формирование структуры полимеров во многом определяется природой радикалов-носителей цепи, то очевидна необходимость выяснения механизма раскрытия ениновой связи мономера. Ситуация осложняется наличием двух конкурирующих направлений присоединения — атаки по олефиновой и ацетиленовой связям. В результате могут об-

<sup>1</sup> В диеновый синтез вступают не все участки сопряжения, но при рассмотрении ряда полимеров в первом приближении можно полагать поправки постоянными.

<sup>2</sup> Для простоты расчетов выбран атом Н.



разоваться различные промежуточные радикалы, приводящие к разным структурам полимеров. Известно, что олефиновые связи проявляют большую реакционную способность к радикальному присоединению, чем ацетиленовые. Об этом свидетельствует как эксперимент (реакция ВА с трет-бутилгипохлоритом [5]), так и неэмпирические расчеты в расширенном базисе (ОСТ-4-31ГФ) модельной системы Н + ВА [6]. С другой стороны, интересующее нас 1,4-раскрытие может осуществиться при присоединении радикала по концевому углеродному атому олефиновой связи ( $C_A$  — схема, *a*), что по данным работы [6] требует преодоления наименьшего барьера активации. Следовательно, среди возможных механизмов формирования полимерной цепи полисопряженные участки с большей вероятностью могут генерироваться путем подобного присоединения, что приводит к образованию промежуточного радикала I, представляющего собой сумму двух «резонансных» структур



При этом структура Ia отвечает за полимеризацию по механизму 1,2-раскрытия, а алленовая структура Ib — за 1,4-раскрытие ениновой системы.

#### Рассчитанные характеристики радикалов винилацетиленовых производных

| Мономер, № | Формула  | $\rho_B, e$ | $\rho_D, e$ | $\Delta\rho, \%$ | $\mu_R, D$ | $L, \% [1, 2]$ |
|------------|--|-------------|-------------|------------------|------------|----------------|
| 1          | $CH_2=C-C\equiv CH$<br> <br>CH <sub>3</sub>                          | 0,6731      | 0,2014      | 23,03            | 0,54       | 27             |
| 2          | $CH_3=CH-C\equiv CH$   | 0,7212      | 0,2265      | 23,90            | 0,52       | 23             |
| 3          | $CH_2=C-C\equiv CH$<br> <br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>            | 0,5863      | 0,1768      | 23,17            | 0,43       | 18             |
| 4          | $CH_2=C-C\equiv C-CH_2OH$<br> <br>CH <sub>3</sub>                    | 0,6632      | 0,2008      | 23,24            | 2,45       | 40             |
| 5          | $CH_2=C-C\equiv C-CH_2OH$<br> <br>H                                  | 0,7093      | 0,2253      | 24,10            | 2,32       | 34             |
| 6          | $CH_2=C-C\equiv C-CH_2OH$<br> <br>CH <sub>3</sub>                    | 0,6083      | 0,1585      | 20,67            | 2,19       | 10             |
| 7          | $CH_2=C-C\equiv C-C-OH$<br> <br>CH <sub>3</sub>  <br>CH <sub>3</sub> | 0,7086      | 0,2253      | 24,12            | 2,07       | 8              |
| 8          | $CH_2=CH-C\equiv C-CH_2OCH_3$  | 0,6944      | 0,2428      | 26,95            | 1,98       | —              |
| 9          | $HO-C-CH=CH-C\equiv CH$<br> <br>CH <sub>3</sub>                      | 0,7280      | 0,2223      | 23,39            | 1,46       | 58             |
| 10         | $C_6H_5-CH=CH-C\equiv CH$  | 0,7272      | 0,2248      | 23,61            | 0,42       | 26             |

Другой возможной, но кинетически менее вероятной (во всяком случае для ВА [6]) моделью формирования диеновых участков является радикал II  $R'CH=CR''-C=CCHR''$ , образующийся при присоединении инициатора к атому  $C_B$  (схема, б). Так как по данным эксперимента 3,4-звенья в полимере отсутствуют (в ИК-спектрах не обнаружены частоты колебания свободных винильных групп [1, 2]), вклад данного канала в образование диеновых участков мог бы определяться 4,1-раскрытием ениновой системы, т. е., через образование радикального центра на атоме  $C_A$ . Несостоятельность последнего доказана дополнительными расчетами радикалов II для мономера ВА и его фенилзамещенного производного  $\beta$ -этинилстиrola.

Таким образом, в качестве модельных активных центров полимеризации выбраны радикалы I экспериментально исследованных замещенных ВА (таблица).

При справедливости указанных рассуждений следует ожидать зависимость между величиной  $L$  и спиновой плотностью отдельных углеродных центров: чем большая доля неспаренного электрона локализована на центре  $C_B$  (либо  $C_B$ ), тем больше вероятность роста цепи по механизму 1,4- (либо 1,2-) и тем больше (либо меньше) количество образующихся диеновых участков. Относительное изменение этих плотностей может служить расчетным критерием содержания 1,4-звеньев в полимере.

Для расчета радикальных систем использовано приближение ППДП/2 в формализме неограниченного метода Хартри – Фока [7]. В структуру центра присоединения внесена коррекция с учетом изменений гибридизации соответствующих углеродных атомов. При выборе структуры радикальных центров учтены выводы расчетов модельных прототипов [8]: в случае присоединения инициатора к атому  $C_A$  предположили, что  $\pi$ -радикальный центр имеет плоскую структуру, а центр  $C_B$  – линейную. Последнее предположение оправдано тем, что заметная деформация угла  $C_c-C_B-H$  приводит к дестабилизации системы. Геометрические параметры винилацетилнового скелета заимствованы из расчетов молекулы ВА в рамках метода МЧПДП/3 [9] с полной оптимизацией внутренних переменных. Для заместителей использованы стандартные параметры [10]. Радикалы II охарактеризованы параметрами, благоприятными для делокализации неспаренного электрона по системе сопряжения (центр  $C_A$  считали плоским, а угол  $C_B-C_c-C_B$  равным  $180^\circ$ , схема, б). Относительное изменение спиновых плотностей в радикалах I оценено величиной

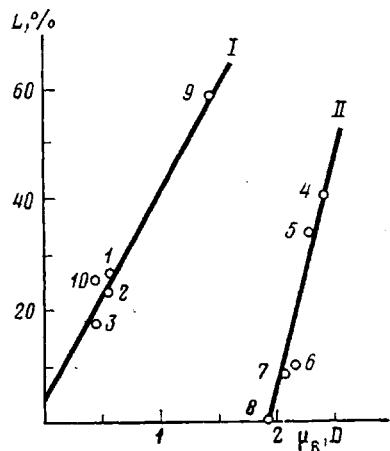
$$\Delta\rho = \frac{\rho_B(p_z)}{\rho_B(p_z) + \rho_B(p_z)} \cdot 100\%$$

Проведенные расчеты носят сопоставительный характер в выбранном конкретном ряду мономеров. Поэтому можно надеяться, что тенденция в изменениях величины  $L$  будет передаваться правильно, тем более, что рассматриваются спиновые плотности в различных положениях мономеров в отдельности.

По данным работы [11], переходное состояние реакции присоединения метильного радикала к олефинам, рассчитанное методом МЧПДП/3, имеет двоякий характер. Это состояние локализовано в начальном участке потенциальной поверхности, но его структура близка к структуре продуктов (метильный радикал имеет тетраэдрическую форму). Наряду с исследованием электронных характеристик продуктов присоединения (мономерных радикалов) представляет определенный интерес выяснение возможной связи реакционной способности отдельных центров со статическими характеристиками волновых функций реагентов. С этой целью проведен анализ граничных молекулярных орбиталей (МО) молекулы ВА на основании расчетов индексов  $f_r$  [12] углеродных атомов

$$f_r^c = \sum_i (C_{ri}^{v\text{азмо}})^2 + (C_{ri}^{h\text{омо}})^2,$$

Зависимость удельного количества диеновых участков от дипольного момента мономерных радикалов. Системы характеризуются отсутствием (I) и наличием заместителя у реакционного центра  $C_D$  (II). Номера точек соответствуют номерам мономеров в таблице



где  $C_{ri}$  — коэффициенты при граничных МО (высшей заполненной и нижней свободной), рассчитанные методом МЧПДП/3. Суммирование проводится по всем валентным орбиталам соответствующих атомов.

Найденные значения  $f_r^c$ , в соответствии с данными *ab initio* [6], указывают на большую реакционную способность углеродного центра  $C_A$  ( $f_A^c=0,7600$ ,  $f_B^c=0,4763$ ,  $f_C^c=0,5250$ ,  $f_D^c=0,2386$ ). В то же время подобное соответствие не наблюдается для остальных атомов. Ограниченностю статических подходов, вероятно, связана с пренебрежением взаимодействия реагентов в переходном состоянии [13]. Таким образом, с методологической точки зрения оправдано использование изложенного подхода, включающего расчеты промежуточных радикалов — продуктов присоединения.

Сопоставление энергетических характеристик радикалов I и II для систем ВА и  $\beta$ -этинилстирола привело к выводу о меньшей стабильности последних, что свидетельствует о меньшей вероятности их образования. Кроме того, расчеты показали, что радикальный центр в системе II, даже при включении фенильного заместителя у центра  $C_A$ , преимущественно локализуется на  $p_x$  и  $p_y$  орбиталях атома  $C_c$ , т. е. по данному каналу возможно лишь осуществление 3,4-раскрытия ениновой системы.

В таблице приведены результаты расчетов радикалов I, отвечающих за 1,4-раскрытие и, следовательно, за процесс образования диеновых участков. Из таблицы видно, что спиновая плотность во всех рассматриваемых случаях главным образом локализуется на  $p_z$  орбиталях атомов  $C_B$ , причем значения  $\Delta\rho$  лежат в интервале 23–25 %. Разница между мономерами, таким образом, невелика. Достаточно сильный эффект наблюдается лишь для радикала диметилизопропенилэтинилкарбинола ( $\Delta\rho=20,67\%$ ). Примечательно, что величины  $L$  в соответствии с теорией, имеют близкие значения в ряду мономеров с неполярными заместителями. В случае полярных мономеров наблюдается их широкая вариация. Так, при переходе от ВА ( $L=23\%$ ) к первичному винилэтинил- и третичному диметилвинилэтинилкарбинолам величина  $L$  резко меняется ( $L=34$  и 8 соответственно). Расчетные данные, согласно общим представлениям о влиянии заместителя, предсказывают близость электронной структуры этих систем и близость их реакционной способности ( $\Delta\rho$  принимает значения 24,10 и 24,12 %).

Любопытно, что величина  $L$  коррелирует со значениями постоянных дипольных моментов мономерных радикалов ( $\mu_R$ ). Как видно из рисунка, линейная зависимость наблюдается в двух рядах мономеров (коэффициенты корреляции для прямых I и II имеют значения 0,97 и 0,96). Принципиальное отличие этих рядов заключается в наличии и отсутствии заместителя у атома  $C_D$ , являющегося центром 1,4-раскрытия, т. е. центром образования диеновых участков. Можно полагать, что на стадии генерирования последних (во всяком случае их *чис-конформеров*) доминирующую роль играют электростатические составляющие общей энергии взаимодействия.

Примечательно, что образование 1,4-звеньев, в отличие от 1,2-, происходит через промежуточную стадию аллен-диеновой изомеризации. Однако

в диеновом радикале следует ожидать преимущественную локализацию спиновой плотности на терминальном атоме  $C_D$ , как это имеет место в системе  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$  (для транс-изомера  $\rho_{C_D}=0,8015e$ ). Следовательно, радикалы типа I будут более стабильными в силу большей делокализованности  $\rho_r$ , что затруднит указанную изомеризацию в первичном радикале. Вероятно, внутримолекулярная миграция водорода происходит на более поздней стадии роста цепи (или в готовом полимере) и является следствием появления дальнего порядка [14].

Таким образом, в рамках методов квантовой химии предложен подход к исследованию механизма образования диеновых участков при радикальной полимеризации замещенных винилацетиленов. С помощью этого подхода показано, что наиболее вероятный механизм роста цепи заключается в атаке двухцентрового радикала-носителя цепи по концевому углеродному атому олефиновой связи мономера. Высказано предположение о важной роли электростатических взаимодействий в процессе 1,4-раскрытия ениновой связи, что основано на найденной корреляции между значениями постоянных дипольных моментов промежуточных радикалов и экспериментальными критериями реализации диеновых участков.

Авторы благодарят А. А. Багатурьяна и Н. П. Гамбарян за обсуждение работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Арзуманян А. М., Мацоян С. Г. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 6, с. 1384.
2. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Арзуманян А. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2752.
3. Асатрян Р. С., Абронин И. А. Вестник МГУ. Химия, 1980, № 6, с. 584.
4. Жидомиров Г. М., Багатурьянц А. А., Абронин И. А. Прикладная квантовая химия. М.: Химия, 1979.
5. Poutsma M. L., Ibarbia P. A. J. Organ. Chem., 1970, v. 35, № 13, p. 4038.
6. Nagase S., Kern C. W. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 13, p. 4513.
7. Pople J. A., Beveridge D. Approximate Molecular Orbital Theory. N. Y.: McGraw-Hill, 1970.
8. Жидомиров Г. М., Счастлив П. В., Чусылкин Н. Д. Квантовохимические расчеты магнитно-резонансных параметров. Свободные радикалы. Новосибирск: Наука, 1978.
9. Bingham R. C., Dewar M. J. S., Lo D. H. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 6, p. 1285.
10. Pople J. A., Gordon M. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 17, p. 4253.
11. Dewar M. J. S., Olivella S. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 18, p. 5290.
12. Fukui K., Yonezawa T., Shingu H. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, № 4, p. 722.
13. Асатрян Р. С., Герман К. Э., Филатов Э. С., Несмеянов А. Н. Радиохимия, 1982, № 5, с. 567.
14. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хугорева Г. В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1973.

Армянский филиал Всесоюзного  
научно-исследовательского института  
реактивов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию:  
24.IV.1984

#### QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE MECHANISM OF RADICAL POLYMERIZATION OF SUBSTITUTED VINYL ACETYLENES

*Asatryan R. S., Grigoryan S. G., Arzumanyan A. M., Matnishyan A. A.*

#### Summary

The possibilities of formation of polyconjugated fragments during radical polymerization of vinyl acetylene derivatives have been studied using SCF MO LCAO semiempirical methods. The active centres have been simulated. The relative changes of spin densities of the most probable centres partially explain the effect of the polar substituents on the polymer structure. The experimental data on the realization of diene fragments correlate with calculated values of dipole moments of monomer radicals. The dominant role of electrostatic interactions during formation of polyconjugated fragments is concluded.