

© 1992 г. А. В. Якиманский, Б. Л. Ерусалимский

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ
ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛЬНОГО АНИОННОГО АКТИВНОГО
ЦЕНТРА 2-ВИНИЛПИРИДИНА ОТ ПРИСУТСТВИЯ
ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРОНОДОНОРА**

Методом МПДП охарактеризованы соединение $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Li}$ и его комплексы с одной и двумя молекулами NH_3 . Полученные параметры согласуются с представлением об уменьшении реакционной способности исходного соединения как анионного активного центра при переходе к его комплексам с электронодонором.

При теоретическом изучении анионных активных центров (АЦ), отвечающих полярным мономерам $\text{CH}_2=\text{CHX}$, пока не затрагивался вопрос о влиянии дополнительных электронодоноров (ЭД) на их электронные характеристики. Подобные сведения имеются только для неполярных мономеров [1, 2]. Данные, относящиеся к полярным мономерам, ограничиваются описанием структуры модельных соединений $\text{H}(\text{CH}_2\text{CHX})_n\text{Li}$, отличающихся природой заместителя X (CN , COOCH_3 , NO_2) [3] или значением n (для $\text{X}=\text{CN}$) [4]. Вместе с тем сопоставление электронной структуры объектов типа АЦ и $\text{A}\bar{\text{C}} \cdot x \text{ED}$ представляет значительный интерес, так как последние являются простейшими моделями АЦ в электронодонорных средах, часто используемых при анионной полимеризации полярных мономеров.

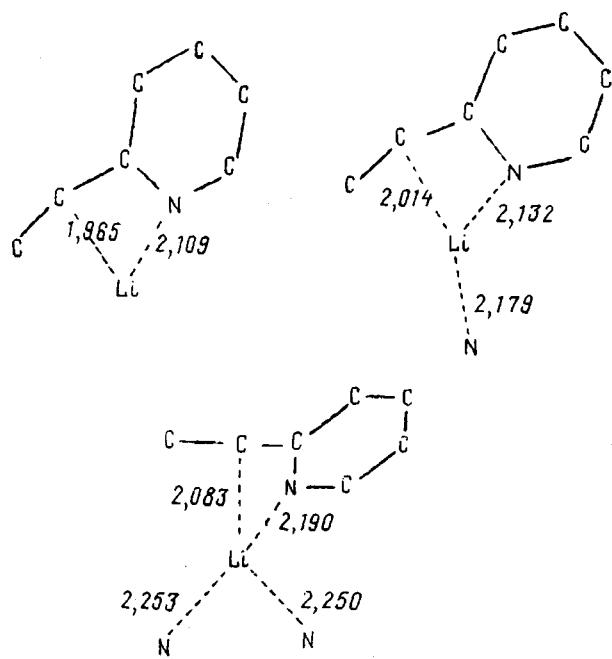
Настоящая работа является первой попыткой подобного сопоставления, выполненной на примере модельного АЦ 2-винилпирдины $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Li}$ (I) и его комплексов с одной и двумя молекулами NH_3 . Расчеты выполнялись на ЭВМ ЕС-1006 полуэмпирическим методом МПДП [5] по программе AMPAC.

Полностью оптимизированная геометрия изученных объектов показана на рисунке, заряды на атомах q , порядки связей P и энергетические характеристики приведены в таблице. Как следует из этих данных, введение ЭД в координационную сферу противоиона заметно ослабляет его взаимодействие с N-атомом ВП-цикла, но не приводит к исключению этого эффекта.

Такой результат нельзя принять за соответствующий реальной ситуации в полярных средах, в которых АЦ окружен большим числом молекул ЭД. Выбранные объекты скорее моделируют состояние АЦ в неполярных средах в присутствии каталитических количеств ЭД. Подобные системы имеют широкое применение на практике, однако в этих случаях нередко используются би- и полидентатные ЭД (например, алкилдиами-

Характеристики модельного анионного активного центра 2-винилпирдина $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Li}$ (I) и его комплексов с NH_3

Соединение	Заряд атома q				Порядок связи P			ΔH_f , кДж/моль
	C_{α}	Li	$\text{N}_{\text{ВП}}$	N_{NH_3}	$\text{Li}-\text{C}_{\alpha}$	$\text{Li}-\text{N}_{\text{ВП}}$	$\text{Li}-\text{N}_{\text{NH}_3}$	
I	-0,4492	0,3956	-0,3188	-	0,4599	0,3243	-	13,38
I· NH_3	-0,4325	0,2288	-0,3243	-0,1478	0,3944	0,3171	0,3547	-93,23
I· 2NH_3	-0,4184	0,1426	-0,3192	-0,1419	0,3680	0,2887	0,3090	-156,42
				-0,1420			0,3121	



Оптимизированная геометрия однозвездного анионного активного центра 2-винилпиридина и его комплексов с одной и двумя молекулами аммиака. Расстояния даны в Å. Атомы водорода не показаны

ны и глимы), возможно, способные устраниТЬ внутримолекулярное комплексообразование противоиона с гетероатомом АЦ.

Полученные данные интересно рассмотреть с точки зрения влияния ЭД на реакционную способность АЦ. Напомним, что для таких систем, как M_nLi – ЭД – неполярный мономер – неполярная среда известна пониженная активность растущих цепей $M_nLi\cdot$ ЭД по сравнению с мономерными формами M_nLi , действующими в отсутствие ЭД¹⁾ [6]. Для полярных мономеров сведения по этому поводу отсутствуют. Здесь есть примеры как повышения, так и понижения общей скорости полимеризации в присутствии малых количеств ЭД в неполярном растворителе. Причиной подобной специфики, зависящей от природы реагентов, может быть различное влияние ЭД на константы скорости реакций роста k_p и обрыва k_o , определяющее отношение k_p/k_o [7].

Рассмотрим изменение реакционной способности АЦ в ряду I, I·NH₃, I·2NH₃, исходя из электронной структуры этих объектов. Важны в этом отношении показателями являются параметры, отражающие электроноизбыточность атома C_α (заряд $q_{C\alpha}$ и порядок связи $P_{Li-C\alpha}$) и электронодефицитность атома лития (заряд q_{Li} и его реализованная валентность V_{Li} , т. е. сумма порядков связей атома Li со всеми атомами молекулы I·xNH₃). Данные, содержащиеся в таблице, приводят к выводу о понижении реакционной способности АЦ с ростом x . Особенно показательны в этом отношении электронные характеристики атома лития. При переходе от $x=0$ к $x=2$ заряд q_{Li} уменьшается почти в 3 раза, а реализованная валентность значительно возрастает (при $x=0,1$ и 2 значения V_{Li} составляют 1,0595; 1,3693 и 1,5193 соответственно). Такое изменение электрон-

¹⁾ Исключение составляют системы, включающие такие ЭД, как краун-эфиры или криптаны, способствующие переходу контактных ионных пар в разделенные.

ной структуры АЦ должно резко ослабить его способность к образованию предреакционного комплекса с мономером, что может привести к падению k_p .

Сравнение приведенных в таблице величин ΔH_f показывает, что энергия связи атома лития с внешними ЭД (к которым можно отнести и молекулы мономера) падает с ростом x . Учитывая, что для молекулы аммиака $\Delta H_f = -25,08$ кДж/моль, можно видеть, что энергия связи первой молекулы NH_3 с I составляет 81,5 кДж/моль, а энергия связи второй молекулы NH_3 с комплексом I· NH_3 всего 38,1 кДж/моль.

Эти эффекты могли бы быть отчасти компенсированы ослаблением атома лития с атомами C_α и N пиридинового цикла — порядки связей $P_{\text{Li}-C_\alpha}$ и $P_{\text{Li}-N}$ уменьшаются в ряду, отвечающем значениям $x=0, 1, 2$. Сомнительно, однако, что такая компенсация имеет место, так как уменьшение значения $P_{\text{Li}-C_\alpha}$ сопровождается не возрастанием, а уменьшением заряда q_{C_α} . Следует также учитывать, что пространственные затруднения при образовании предреакционного комплекса АЦ с мономером возрастают с увеличением числа молекул ЭД, связанных с этим АЦ.

Конечно, указанные электронные и стерические факторы могут в различной степени отражаться на эффективности реакций роста и обрыва, последние из которых в той или иной мере сопутствуют анионной полимеризации полярных мономеров. Решающим поэтуому может оказаться изменение отношения k_p/k_o , обусловленное переходом от АЦ к его комплексам с ЭД. Выяснение характера этого изменения в принципе возможно путем исследования предреакционных комплексов $(\text{АЦ}\cdot x \text{ЭД})\cdot M$, что является сложной самостоятельной задачей.

Список литературы

1. Эйзнер Ю. Е., Ерусалимский Б. Л. // Электронный аспект реакций полимеризации. Л., 1976. С. 135.
2. Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4.
3. Eizner Yu. Ye., Erussalimsky B. L. // Europ. Polymer J. 1976. V. 12. № 1. P. 59.
4. Tsvetanov Ch. B., Eizner Yu. Ye., Erussalimsky B. L. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 3. P. 219.
5. Dewar M. J. S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 15. P. 4899.
6. Young R. N., Quirk R. P., Fetters J. J. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 56. P. 1.
7. Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1571.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
05.06.91