ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, 1993, том 35, № 2.

УДК 541.64:539.2

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ВЫГОДНОСТИ СПОНТАННОЙ И ИНДУЦИРОВАННОЙ ДЕЗАГРЕГАЦИИ ДИМЕРОВ МЕТИЛЛИТИЯ

© 1993 г. А. В. Якиманский, Б. Л. Ерусалимский

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 17.05.92 г.

Методом МПДП оценены значения энергии дезагрегации димера метиллития и его комплексов с бензолом и акрилонитрилом. Полученные результаты свидетельствуют о большом энергетическом преимуществе дезагрегации изученных комплексов по сравнению с ассоциатом, свободным от электронодонорных лигандов. Обнаружена корреляция этих данных с электронными характеристиками изученных объектов.

К спорным вопросам механизма полимеризации в системах неполярный мономер – $(RLi)_n$ – неполярный растворитель относится конкретизация пути образования мономерных форм RLi, отличающихся наиболее высокой инициирующей активностью. Довольно обычное представление о способности литийорганических ассоциатов к спонтанной диссоциации не имеет прямого экспериментального подтверждения. Оно базируется только на косвенных (кинетических) данных. Более правдоподобной кажется "индуцированная" дезагрегация этих ассоциатов, протекающая через стадию комплексообразования с электронодонорами D, функцию которых могут выполнять молекулы мономера или ароматического растворителя. Весьма вероятно, что повышенная скорость полимеризации неполярных мономеров в бензоле по сравнению с теми же процессами в алифатических растворителях [1] является следствием равновесия

$$(RLi)_n + xD \rightleftharpoons nRLi \cdot xD. \quad (1)$$

Для выяснения того, имеют ли такие превращения существенное энергетическое преимущество перед спонтанной дезагрегацией ассоциатов $(RLi)_n$, мы прибегли к квантово-химической оценке относительной прочности димера метиллития и его комплексов с бензолом и акрилонитрилом. Бензол был выбран как простейшая модель ароматического растворителя, а также такого неполярного мономера, как стирол, а акрилонитрил является типичным представителем полярных мономеров, способных к анионной полимеризации и к выполнению функции агента, дезагрегирующего обсуждаемые ассоциаты. Результаты, полученные при изучении этих модельных систем методом МПДП [2], составляют предмет настоящей работы.

Расчеты выполняли на ЭВМ ЕС-1066 с использованием программы AMPAC. Оптимальное геометрическое строение указанных комплексов найдено с помощью минимизации их полной энергии по геометрическим параметрам. При этом единственное ограничение, налагаемое на строение исследуемых комплексов, состояло в том, что бензольные кольца полагали плоскими.

В качестве параметров сравнения выбрали теплоту образования ΔH_f обсуждаемых объектов и энергию их дезагрегации $E_д$, которую рассчитывали по формуле

$$E_д = \Delta H_f(2CH_3Li \cdot D) - \Delta H_f((CH_3Li)_2 \cdot D).$$

Оптимизированное геометрическое строение этих систем для $D = C_6H_6$ иллюстрирует рис. 1, причем были изучены два комплекса различного строения, в которых ось Li – Li перпендикулярна и параллельна плоскости бензольного кольца (структуры I^1 и I^2 соответственно). На этом же рисунке показано геометрическое строение комплекса бензола с двумя молекулами метиллития (структура I^3). Для систем, включающих акрилонитрил, выбраны два варианта структур с несимметричным II^1 и симметричным II^2 расположением метиллития относительно акрилонитрила, а также два структурных варианта комплекса димера метиллития с акрилонитрилом (II^3 и II^4); в них димер метиллития расположен вблизи винильной (II^3) и нитрильной (II^4) групп акрилонитрила. Геометрическое строение систем II^1 – II^4 показано на рис. 2. Электронные характеристики всех изученных систем приведены в табл. 1 и 2.

Основной интерес для настоящего обсуждения представляют результаты оценки значений ΔH_f и $E_д$ (табл. 3). Эти значения являются термодинамическими характеристиками рассматриваемых комплексов, поскольку отражают энергию взаимодействия их компонентов. Полученные зна-

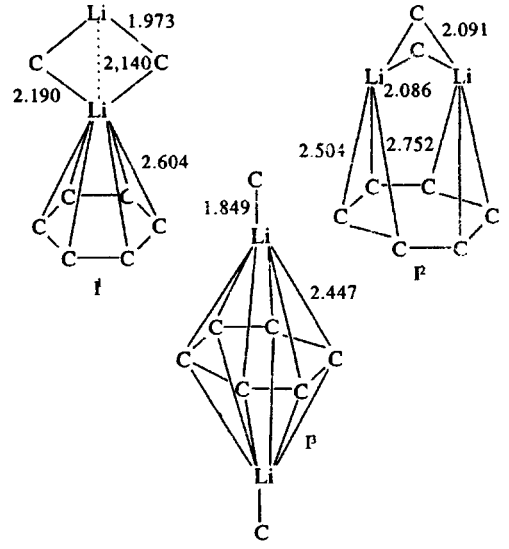

Рис. 1. *Оптимизированное геометрическое строение комплексов бензола с димером метиллития (I^1 и I^2) и с двумя молекулами метиллития (I^3). Расстояния между атомами даны в Å. Атомы водорода не показаны.*

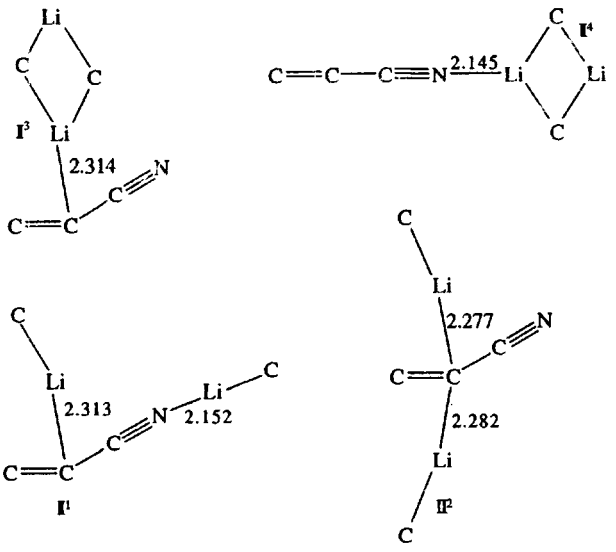

Рис. 2. *Оптимизированное геометрическое строение комплексов акрилонитрила с димером метиллития (II^3 и II^4) и с двумя молекулами метиллития (II^1 и II^2). Расстояния между атомами даны в Å. Атомы водорода не показаны.*

чения свидетельствуют о большом энергетическом преимуществе индуцированной дезагрегации димеров метиллития по сравнению со спонтанной. Однако эти данные лишь качественно отражают эффекты, отвечающие реальным условиям полимеризации в системах рассматриваемого типа. Обычные для них концентрационные соотношения мономер : инициатор порядка 10^3 - 10^4 благоприятствуют образованию комплексов стехиометрии D : $(RLi)_2$ > 2. Такая ситуация может обусловить еще большее понижение $E_д$.

При обращении к данным табл. 3 внимания заслуживают следующие моменты. Во-первых, дезагрегирующее действие бензола на димер метиллития заметно превышает эффект, вызываемый акрилонитрилом. Однако этот результат, который трудно было предвидеть, находится в согласии с потенциалами ионизации, составляющими для бензола акрилонитрила, по данным МПДП, 9.4 и 10.8 эВ соответственно. Во-вторых, в случае D = C_6H_6 структуре I^2 отвечает заметно большее понижение прочности димера метиллития по сравнению со структурной I^1. В то же время структура I^1 отличается от структуры I^2 более низкой энергией, поэтому комплексу димера метиллития с бензолом следует приписать структуру I^1. Данное обстоятельство позволяет принять за энергию дезагрегации димера метиллития, закомплексованного бензолом, величину, относящуюся к структуре I^1.

Положительные значения ΔH_f комплексов II^1 и II^2 обусловлены большим положительным зна-

Таблица 1. Электронные характеристики систем на основе метиллития и бензола

Система	Порядок связи P			Заряд на атоме			Реализованная валентность лития V_{Li}
	Li–C	Li–$C_{C_6H_6}$	Li–Li	Li	C	$C_{C_6H_6}$	
$(CH_3Li)_2$	0.430	–	0.136	0.359	–0.261	–	1.112
$(CH_3Li)_2$–C_6H_6							
I^1	0.373(0.471)*	0.069	0.133	0.195 (0.300)*	–0.237	–0.032 –0.046	1.418(1.203)*
I^2	0.415	0.101 0.054 0.051	0.146	0.237	–0.243	–0.030 –0.069	1.336
$2CH_3Li$–C_6H_6	0.828	0.097	–	0.079	–0.277	–0.012	1.515

* *Значения относятся к атому лития, более удаленному от бензола.*

Таблица 2. Электронные характеристики систем на основе метиллития и акрилонитрила (АН)

Система	Порядок связи P					Заряд на атоме q					Реализованная валентность лития V_{Li}
	Li–C	Li–$C_{\alpha\,АН}$	Li–$C_{\beta\,АН}$	Li–N	C_α–$C_{\beta\,АН}$	Li	C_{CH_3Li}	$C_{\beta\,АН}$	$C_{\alpha\,АН}$	N	
$2CH_3Li$–АН											
II[1]	0.823	0.134	0.127	0.277	1.809	0.195	–0.296	0.091	–0.056	–0.013	1.310(1.197)*
	(0.816)*					(0.261)*	(–0.284)*				
II[2]	0.814;	0.151;	0.108;	0.030;	1.694	0.205;	–0.295;	0.161	–0.068	0.027	1.289; 1.292
	0.816	0.147	0.110	0.029		0.206	–0.297				
$(CH_3Li)_2$–АН											
II[3]	0.419	0.135	0.113	0.024	1.832	0.342	–0.245;	0.028	0.003	–0.026	1.139; 1.442
	0.422					0.175	–0.244				
II[4]	0.406	0.006	0.0003	0.292	1.913	0.232	–0.234	0.028	0.003	–0.026	1.349(1.170)**
						(0.321)**	(–0.235)**				

* *Значения относятся к молекуле метиллития, сближенной с нитрильной группой АН.*

** *Значения относятся к атому лития, более удаленному от АН.*

Таблица 3. Энергетические характеристики метиллития, его димера и их комплексов с электронодонорами

Система	ΔH_f, кДж/моль	$E_д$, кДж/моль
$2CH_3Li$	–11.78	–
$(CH_3Li)_2$	–313.88	302.16
$2CH_3Li$–C_6H_6 (I[3])	–152.59	–
$(CH_3Li)_2$–C_6H_6		
I[1]	–284.82	132.23
I[2]	–240.67	88.08
$2CH_3Li$–CH_2=CHCN		
II[1]	28.41	–
II[2]	33.21	–
$(CH_3Li)_2$–CH_2=CHCN		
II[3]	–189.48	217.89
II[4]	–192.45	220.86

чением ΔH_f акрилонитрила (~185 кДж/моль). Сумма этого значения и величины ΔH_f, характеризующей две молекулы метиллития (–12 кДж/моль), выше, чем теплота образования комплексов II[1] и II[2].

В итоге необходимо отметить повышенную энергетическую предпочтительность образования комплексов $(CH_3Li)_2$ с бензолом и акрилонитрилом по сравнению со структурами типа I[3] или II[2]. Однако в подобных структурах уменьшаются энергетические затраты на дезагрегацию димера метиллития; проигрыш в энергии, обусловленный нарушением контакта между молекулами метиллития, здесь частично компенсируется выигрышем, к которому приводит их связывание с электронодонором. Такой вывод следует из изложенных выше расчетов.

Корреляцию между более эффективным дезагрегирующим действием бензола по сравнению с акрилонитрилом и электронными характеристиками изученных объектов отражают следующие ряды, основанные на данных табл. 1 - 3:

$$E_д: (CH_3Li)_2 > II^3 > I^1,$$

$$P_{Li-C}: (CH_3Li)_2 > II^3 > I^1,$$

$$q_{Li}: (CH_3Li)_2 > II^3 > I^1,$$

$$V_{Li}: (CH_3Li)_2 < II^3 < I^1.$$

Вывод о существенном энергетическом преимуществе индуцированной дезагрегации литийорганических ассоциатов, полученный в настоящей работе на простых моделях, может быть распространен и на более сложные системы, используемые в реальных процессах полимеризации. Сомнение, на первый взгляд, может вызывать только вопрос о том, следует ли считаться с некоторым вкладом спонтанной диссоциации алкиллитиевых инициаторов в суммарный процесс. Однако акты такого рода не представляются вероятными даже с формальной точки зрения. Большой избыток электронодонорных молекул в обычных экспериментальных условиях практически исключает присутствие в обсуждаемых системах незакомплексованных ассоциатов $(RLi)_n$. Из числа приведенных нами характеристик в литературе имеется только значение $E_д$ для $(CH_3Li)_2$. Согласно неэмпирическому расчету, в базисе 3-21*G* оно составляет 193.53 кДж/моль [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Young R.N., Quirk R.P., Fetters L.J.* // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 56. P. 1.
2. *Dewar M.J.S., Thiel W.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. N. 15. P. 4899.
3. *Kaufmann E., Raghavachari E., Reed A.E., Schleyer P. v.R.* // Organometallics. 1988. V. 7. N. 7. P. 1597.

Quantum-Chemical Evaluation of Energy Preference between Spontaneous and Induced Deaggregation of Methyllithium Dimers

A. V. Yakimanskii and B. L. Erusalimskii

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi Pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – The MNDO method was used to evaluate the deaggregation energies of methyllithium dimer and its complexes with benzene and acrylonitrile. The results obtained show that deaggregation of these complexes has a considerable energy preference over deaggregation of associates which contain no electron donor ligands. A correlation was found between these data and the electron characteristics of the compounds studied.