

УДК 541.64:542.952.547.39

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ АЛКИЛ- И АЛКОКСИЛИТИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К АКРИЛОНИТРИЛУ

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

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

Поступила в редакцию 17.06.92 г.

Методом модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием рассчитаны теплоты образования предреакционных комплексов, переходных состояний и энергии активации реакций присоединения метоксида и *n*-бутоксида лития к акрилонитрилу. Сопоставление рассчитанных значений энергии активации с полученными ранее для реакций присоединения метиллития и *n*-бутиллития к акрилонитрилу свидетельствует о большей реакционной способности литийалкилов как инициаторов полимеризации акрилонитрила по сравнению с литийалоксидами. Это различие коррелирует с различием в электронодонорной способности соединений RLi и ROLi по отношению к тому же мономеру, что следует из рассчитанных потенциалов ионизации обсуждаемых инициаторов.

Алкил- и алкохипроизводные лития относятся к числу наиболее широко используемых инициаторов анионной полимеризации. Во всех известных случаях большей относительной активностью отличаются литийалкилы. Степень различия в активности тех и других инициаторов зависит от ряда моментов, в том числе от природы полимеризуемого мономера. Это обстоятельство особенно отчетливо иллюстрирует сопоставление инициирующей активности обсуждаемых соединений по отношению к неполярным и полярным ненасыщенным мономерам. В частности, к инициированию полимеризации мономеров диенового и стирольного рядов алкохиды лития вообще не проявляют способности. Эта особенность алкохидов лития может быть связана с двумя факторами — с прочностью ассоциатов (ROLi)_n (более высокой, чем прочность ассоциатов (RLi)_n) [1, 2] и с различием в инициирующей активности мономерных форм ROLi и RLi, чаще всего играющих основную роль в соответствующих процессах полимеризации. В настоящей работе внимание сосредоточено на втором из этих моментов.

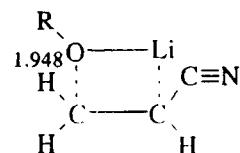
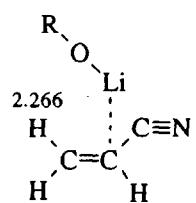
Поскольку какие-либо данные по этому вопросу в литературе отсутствуют, мы выполнили квантово-химическое исследование систем акрилонитрил-метоксид лития и акрилонитрил-*n*-бутоксид лития и сопоставили полученные результаты с нашими прежними данными, характеризующими системы акрилонитрил-метиллитий [3] и акрилонитрил-*n*-бутиллитий [4].

Расчеты выполнены методом МПДП [5] на ЭВМ EC-1066 по программе AMPAC [6]. Для оптимизации предреакционных комплексов использовали метод Дэвидсона-Флетчера-Пауэлла

[7], а геометрию переходных состояний находили методом минимизации нормы градиента [8].

Основные характеристики изученных систем приведены в табл. 1 и 2. В их числе заряды на атомах *q*, порядки связей *P*, реализованные валентности лития *V*_{Li}, теплоты образования ΔH_f предреакционных комплексов и переходных состояний и энергии активации реакций инициирования, т.е. $\Delta E^\ddagger = (\Delta H_f^{\text{ПК}} - \Delta H_f^{\text{ПС}})$.

Оптимизированную геометрию предреакционных комплексов и переходных состояний поясняют схемы, на которых приведены расстояния между реагентами (в Å), не зависящие от природы заместителя R:



Некоторое различие обнаружено для расстояний C_α-литий в переходном состоянии; в случаях R = CH₃ и R = C₄H₉ они найдены равными 2.085 и 2.147 Å соответственно.

Сравним прежде всего значения ΔE^\ddagger , относящиеся к переходным состояниям систем с участием метоксида лития (табл. 1 и 2) с

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Таблица 1. Характеристики предреакционного комплекса и переходного состояния системы метоксид лития–акрилонитрил

Объект исследования	Заряд на атоме q						Порядок связи P		V_{Li}	ΔH_f	ΔE^\ddagger
	Li	O	C_{CH_3}	C_α	C_β	N	$Li-C_\alpha$	$O-C_\beta$		кДж моль	кДж моль
Предреакционный комплекс	0.289	-0.596	0.315	-0.017	0.051	-0.009	0.139	0.003	1.285	-146.93	
Переходное состояние	0.462	-0.602	0.282	-0.359	0.358	-0.137	0.222	0.267	0.973	-37.03	109.9

Таблица 2. Характеристики системы *n*-бутоксид лития–акрилонитрил

Объект исследования	Заряд на атоме q						Порядок связи P		V_{Li}	ΔH_f	ΔE^\ddagger
	Li	O	C_{Bu}^*	C_α	C_β	N	$Li-C_\alpha$	$O-C_\beta$		кДж/моль	кДж/моль
Предреакционный комплекс	0.247	-0.616	0.278	-0.028	0.070	-0.035	0.1429	0.0032	1.3521	-210.40	
Переходное состояние	0.353	-0.598	0.245	-0.343	0.356	0.094	0.2044	0.2512	1.1675	-120.06	90.34

* C_α -атом бутильной группы.

тами, которые характеризуют переходные состояния систем акрилонитрил–метиллитий и акрилонитрил–*n*-бутиллитий; последние составляют 63.80 [3] и 59.52 кДж/моль [4] соответственно. Это сравнение приводит к выводу о существенно большей реакционной способности литийалкилов как инициаторов полимеризации акрилонитрила по сравнению с литийалкооксидами. Это заключение согласуется с зарядовыми характеристиками сопоставляемых инициаторов. Подчеркнем, что для настоящего рассмотрения важны не абсолютные отрицательные заряды на O-атомах алкооксидов и C_α -атомах литийалкилов, которые гораздо выше в случае первых из этих соединений

$$\begin{array}{llll} q_O(CH_3OLi) & q_O(BuOLi) & q_C(CH_3Li) [3] & q_C(BuLi) [4] \\ -0.6010 & -0.6206 & -0.3067 & -0.3682 \end{array}$$

Показательной здесь является существенно большая избыточность заряда Δq на C_α -атомах этих литийалкилов по сравнению с тем же параметром O-атомов алкооксидов лития, что показывают следующие данные¹:

$$\begin{aligned} \Delta q_C(CH_3Li - CH_4) &= -0.3771, \\ \Delta q_C(n-C_4H_9Li - n-C_4H_{10}) &= -0.3939, \\ \Delta q_O(CH_3OLi - CH_3OH) &= -0.2769, \\ \Delta q_O(n-C_4H_9OLi - n-C_4H_9OH) &= -0.2977. \end{aligned}$$

¹ Значения q для C- и O-атомов соединений CH_4 , CH_3OH , $n-C_4H_{10}$ и $n-C_4H_9OH$ составляют по данным МПДП 0.0704, -0.3332, 0.0308 и -0.3229 соответственно.

При интерпретации связи между инициирующей активностью обсуждаемых соединений и электронными эффектами, сопутствующими их взаимодействию с мономером, необходимо учитывать следующее. На стадии образования предреакционного комплекса инициатор выступает в качестве электроноакцептора по отношению к мономеру. Напротив, в составе переходного состояния функцию электроноакцептора выполняет мономер. Следовательно, в качестве меры относительной активности инициатора можно принять долю электронной плотности, перенесенную от инициатора на мономер (ниже она обозначена через q_{tr}) на стадии перехода предреакционный комплекс \rightarrow переходное состояние.

$$\begin{array}{llll} \text{Инициатор } CH_3Li & CH_3OLi & C_4H_9Li & C_4H_9OLi \\ q_{tr} & 0.2740 & -0.0340 & 0.2709 & 0.1706 \end{array}$$

Более высокие значения q_{tr} , относящиеся к системам с участием литийалкилов, согласуются с повышенной инициирующей активностью этих соединений по сравнению с литийалкооксидами.

Обращает на себя внимание отрицательное значение q_{tr} для системы метоксид лития–акрилонитрил. Это можно объяснить переносом несколько большей доли электронной плотности от C_α -атома акрилонитрила на атом лития по сравнению с долей, перенесенной от O-атома инициатора на C_β -атом акрилонитрила. Такой результат коррелирует с наименьшей инициирующей активностью метоксида лития в ряду обсуждаемых соединений (табл. 1 и 2, значения ΔE^\ddagger).

ЯКИМАНСКИЙ, ЕРУСАЛИМСКИЙ

Повышенная реакционная способность *n*-бутоксида лития по сравнению с метоксидом, по-видимому, связана с более значительным индуктивным влиянием бутильной группы на О-атом инициатора по сравнению с метильной группой (табл. 1 и 2, значения q_0).

Отрицательное значение q_{tr} , полученное для системы акрилонитрил-метоксид лития, может быть артефактом, обусловленным недостаточно точным представлением волновой функции методом МПДП. Мы подчеркиваем лишь антибатность изменения значений q_{tr} и ΔE^\ddagger в ряду изученных систем.

Как следует из совокупности полученных результатов, эффективность инициирования анионной полимеризации в немалой степени зависит от соотношения электронодонорных способностей инициатора и мономера. Эти параметры можно охарактеризовать соответствующими потенциалами ионизации I_p , учитывая, что понижению значений I_p отвечает повышение электродонорной способности реагента. Ниже приведены расчетные методом МПДП значения I_p для обсуждаемых соединений.

Соединение	I_p , эВ
Акрилонитрил	10.612
CH_3OLi	9.185
<i>n</i> -BuOLi	8.833
CH_3Li	7.978
<i>n</i> -BuLi	7.769

Более низкие значения I_p , относящиеся к литийалкилам, согласуются с их большей инициирующей активностью по сравнению с литийалкооксидами. При этом для всех обсуждаемых ини-

циаторов значения I_p ниже, чем для акрилонитрила. Это в свою очередь согласуется с тем, что акрилонитрил проявляет способность к полимеризации под действием всех указанных выше инициаторов, электронодонорная способность которых в значительной степени превышает электронодонорную способность акрилонитрила.

С той же точки зрения можно подойти к пассивности литийалкооксидов по отношению к неполярным мономерам. Для этого достаточно привести значения I_p , полученные методом МПДП для стирола (9.127) и бутадиена (9.135). Они даже уступают значению I_p метоксида лития и лишь немного превышают величину, характеризующую бутильный оксид лития. По-видимому, электронодонорная способность алкооксидов лития недостаточно высока для проявления ими способности к полимеризации неполярных мономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Турова Н.Я., Новоселова А.В. // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 3. С. 385.
2. Yuong R.N., Quirk R.P., Fetter L.J. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 56. P. 1.
3. Yakimansky A.V., Erussalimsky B.L. // Makromol. Chem., Theory and Simul. 1992. V. 1. N. 4. P. 261.
4. Yakimansky A.V., Erussalimsky B.L. // Makromol. Sci. Chem., 1992 (in press).
5. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. N. 15. P. 4899.
6. Dewar M.J.S., Res. Group AMPAC // Quant. Prog. Exchange Bull. 1985. Program. N. 506.
7. Fletcher R., Powell M.J.D. // Comput. J. 1963. V. 6. N. 1. P. 163.
8. McIver J.W., Komormicki A. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. N. 8. P. 2625.

Quantum-Chemical Investigation of the Initiation Activity of Alkyl- and Alkoxyllithium Compounds Compared to Acrylonitrile

A. V. Yakimanskii and B. L. Erusalimskii

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

Abstract – Using the method of modified neglect of differential overlap, we calculated the formation heats of pre-reaction complexes, transition states, and activation energies of the reaction of addition of methoxide and lithium *n*-butoxide to acrylonitrile. Comparison of the calculated values of activation energy with those obtained earlier, for the reactions of the addition of methylolithium and *n*-butyllithium to acrylonitrile shows that lithium alkyles are more reactive as initiators of acrylonitrile polymerization than lithium alkoxydes. As follows from the calculated values of the ionization potentials of initiators under study, this difference correlates with the difference in the electron-donating abilities of the compounds RLi and ROLi with respect to the same monomer.