

УДК 541.64:547 (39+241)

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ АКРИЛОНИТРИЛ-ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ, АКТИВИРОВАННЫЙ *н*-БУТИЛЛИТИЕМ

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

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

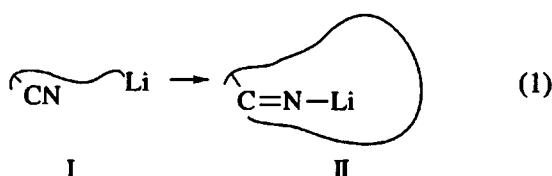
Поступила в редакцию 01.08.92 г.

Методом МПДП охарактеризована энергетика внутримолекулярной циклизации модельного активного центра акрилонитрила  $\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{Li}$ , свободного от дополнительных лигандов, и в составе комплексов  $\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{Li} \cdot x\text{HCHO}$ , где  $x = 1, 2, 3$ . Энергетическое преимущество циклической формы исходного соединения заметно понижается в его комплексах с одной и двумя молекулами  $\text{HCHO}$ . В составе комплекса с тремя молекулами  $\text{HCHO}$  более выгодна развернутая форма активного центра. На основе полученных результатов обсуждена возможная причина отсутствия типичной для анионных акрилонитрильных цепей спонтанной дезактивации при синтезе привитых сополимеров в системах акрилонитрил-поливинилацетат, активированный *н*-бутиллитием.

## ВВЕДЕНИЕ

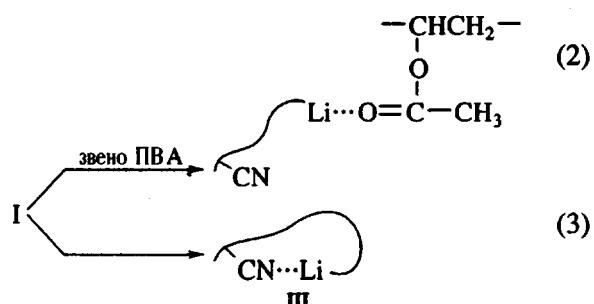
Согласно работам [1 - 3], взаимодействие акрилонитрила (АН) с ПВА, активированным *н*-бутиллитием, приводит к образованию "мультипривитых" сополимеров. Об этом, в частности, свидетельствует высокое значение  $M_w$  сополимера ( $5.4 \times 10^5$ ), полученного на основе ПВА с  $M_w = 2.0 \times 10^3$ , при содержании АН в сополимере 25% [2, 3]. Такой результат был приписан многократным актам прививки, приводящим к образованию "мультипривитых" сополимеров, что было подтверждено исследованиями ЯМР  $^1\text{H}$  конечных дезактивированных продуктов [3].

Обнаруженное большое различие между значениями  $M_w$  исходного ПВА и отвечающего ему сополимера указывает на исключение или на чрезвычайно малую роль спонтанной дезактивации растущих АН-цепей, типичной для полимеризации в обычных системах АН-RLi [4, 5], механизм которой поясняет схема



Инертность структур II по отношению к АН [4] должна была бы препятствовать повторным актам прививки. Следующее из данных работ [1 - 3] отсутствие или крайне малый вклад реакции (1) в обсуждаемый процесс может быть обусловлено успешной конкуренцией комплексооб-

разования (2) с актами (3), являющимися промежуточной стадией реакции (1):



Выяснение справедливости этого предположения составляет предмет настоящей работы, посвященной квантово-химической оценке конкурентоспособности превращений, моделирующих акты (2) и (3).

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве упрощенного аналога активных центров АН мы выбрали соединение  $\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{Li}$  (IV), моделирующее трехзвенные растущие цепи, отличающиеся особенно высокой склонностью к внутримолекулярному комплексообразованию [4, 5]. Взаимодействие этой модели с карбонилсодержащим электронодонором было нами изучено на примерах систем IV- $\text{HCHO}$ , где  $x = 1, 2$  или 3. Использование  $\text{HCHO}$  как простейшей модели ацетатной группы ПВА позволило изучить многокомпонентную систему IV-3 $\text{HCHO}$ . Подчеркнем, что соотношения  $\text{C=O} : \text{Li} > 1$  приближаются по стехиометрии к тем, которые отвечают условиям синтеза обсуждаемых сополимеров;

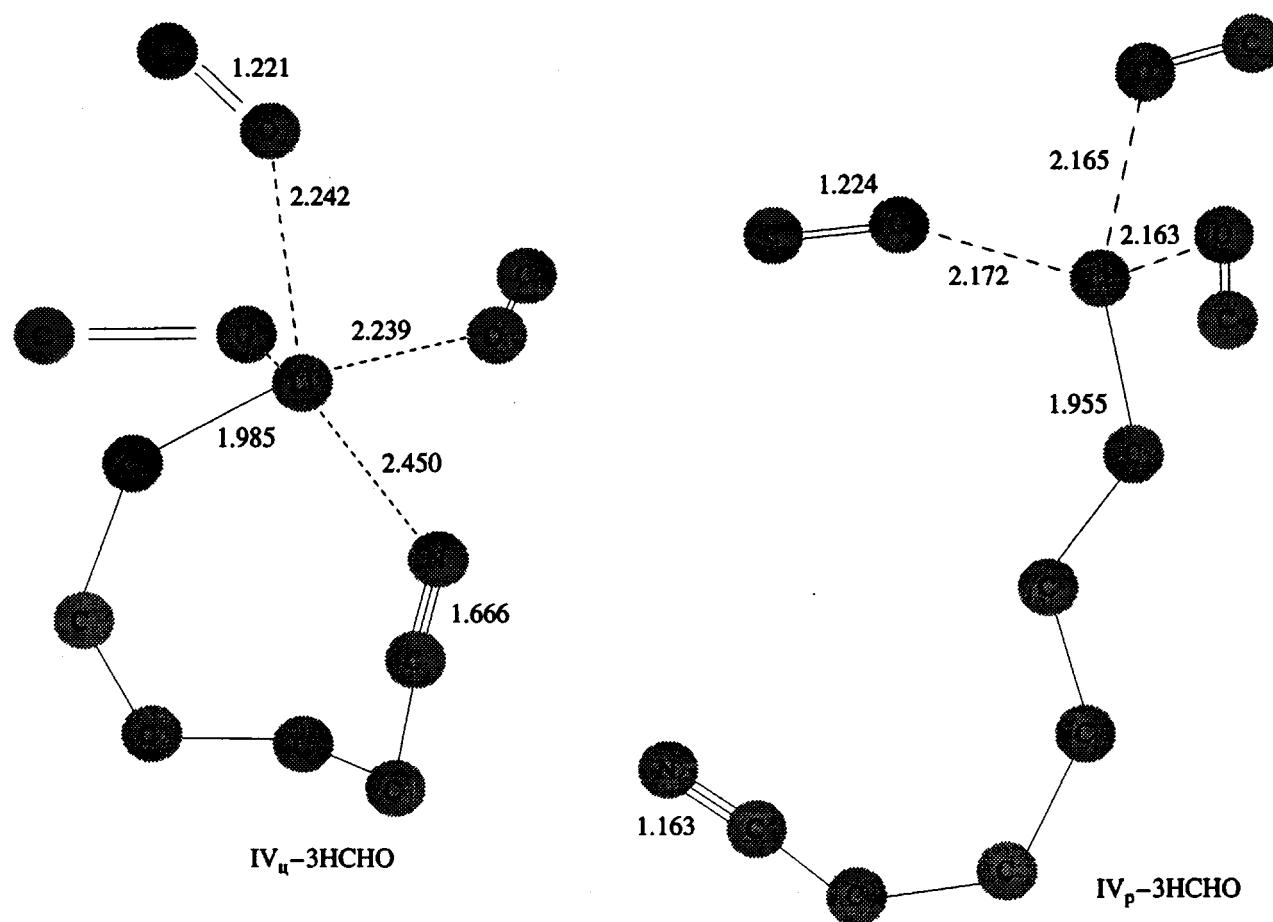


Рис. 1. Оптимизированная геометрия комплексов трех молекул  $\text{HCHO}$  с развернутой и циклической конформациями модельного активного центра  $\text{IV}$ . Расстояния даны в  $\text{\AA}$ . Атомы водорода не показаны.

Таблица 1. Характеристики комплексов развернутых и циклических форм модельного активного центра  $\text{NC}(\text{CH}_2)_5\text{Li}$  ( $\text{IV}$ ) с разным числом молекул  $\text{HCHO}$

| Система                  | Межатомные расстояния $r$ |       | Заряд на атоме $q$ |                |         |         | $\Delta H_f$ , кДж/моль |
|--------------------------|---------------------------|-------|--------------------|----------------|---------|---------|-------------------------|
|                          | Li-C <sub>α</sub>         | Li-O  | Li                 | C <sub>α</sub> | O       | N       |                         |
| $\text{IV}\text{-HCHO}$  | 1.866                     | 2.057 | 0.512              | -0.3473        | -0.2618 | -0.0853 | 173.89                  |
|                          | 1.850                     | 2.0   | 0.099              | -0.3406        | -0.2561 | -0.0407 | 216.94                  |
| $\text{IV}\text{-2HCHO}$ | 1.911                     | 2.097 | 0.1650             | -0.3249        | -0.2411 | -0.1120 | 361.15                  |
|                          | 1.947                     | 2.155 | 0.0361             | -0.3118        | -0.2323 | -0.0830 | 382.89                  |
| $\text{IV}\text{-3HCHO}$ | 1.955                     | 2.165 | 0.0430             | -0.3140        | -0.2340 | 0.111   | 535.04                  |
|                          | 1.985                     | 2.239 | 0.0286             | -0.3050        | -0.2200 | 0.0810  | 512.05                  |
|                          |                           |       |                    | 2.172          | -0.2310 |         |                         |
|                          |                           |       |                    | 2.301          | -0.2320 |         |                         |
|                          |                           |       |                    | 2.163          | -0.2330 |         |                         |
|                          |                           |       |                    | 2.242          | -0.2260 |         |                         |

Примечание. В числителе указаны данные для развернутой формы, в знаменателе – для циклической.

доля активированных звеньев в ПВА, использованном для прививки АН, составляла не более 5% по отношению к "свободным" звеньям ПВА [2, 3].

Расчеты были выполнены методом МПДП [6] на ЭВМ EC-1066 по программе AMPAC [7]. Геометрические параметры изученных объектов были полностью оптимизированы. Детали проведения расчетов приведены в недавних работах [8, 9].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрение конкурентности комплексообразования (2) и (3) требует учета существования активных центров в виде развернутой ( $\text{AЦ}_\text{р}$ ) и циклической ( $\text{AЦ}_\text{ц}$ ) форм (структуры I и III). Форма  $\text{AЦ}_\text{ц}$  является энергетически предпочтительной, что следует из расчетов моделей  $\text{H}(\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CN})\text{Li}$  (метод ППДП/2) [10] и IV (метод МПДП) [9]. В частности, энергия  $\text{AЦ}_\text{ц}$ -формы модели IV на ~50 кДж/моль ниже, чем энергия ее  $\text{AЦ}_\text{р}$ -формы. Это различие заслуживает упоминания в связи с тем, что образование продукта дезактивации по схеме (1) возможно только для  $\text{AЦ}_\text{ц}$ -формы III. Напротив, акты прививки АН к ПВА реальны лишь для  $\text{AЦ}_\text{р}$ -формы I.

Основные характеристики изученных систем, а именно межатомные расстояния  $r$ , заряды на атомах  $q$  и теплоты образования комплексов  $\Delta H_f$ , включены в табл. 1. Для иллюстрации геометрии комплексов мы ограничились данными, относящимися к системе IV-ЗНCHO (рис. 1).

Главный интерес представляют различия в значениях  $\Delta H_f$ , характеризующих комплексы НCHO с  $\text{AЦ}_\text{ц}$ - и  $\text{AЦ}_\text{р}$ -формами модели IV. Как следует из полученных данных, энергетическое преимущество  $\text{AЦ}_\text{ц}$ -формы сохраняется в комплексах IV · HCHO и IV · 2HCHO, но в комплексе IV · 3HCHO преимущество имеет  $\text{AЦ}_\text{р}$ -форма

| Система  | IV        | O<br>IV - HCHO | O<br>IV - 2HCHO | O<br>IV - 3HCHO |
|--|-----------|----------------|-----------------|-----------------|
| $\Delta H_f^\text{р} - \Delta H_f^\text{ц}$ , кДж/моль | 50.80 [9] | 43.05          | 21.74           | -23.10          |

Конечно, понижение тенденции к переходу  $\text{AЦ}_\text{ц} \rightarrow \text{AЦ}_\text{р}$ , обусловленное присутствием независимого электронодонора, можно было предви-

деть, но количественные оценки этого эффекта для анионных АЦ акрилонитрила отсутствовали. Для настоящего рассмотрения существенно и то обстоятельство, что ацетатные группы ПВА способны привести к результату, качественно совпадающему с обнаруженным для системы IV-ЗНCHO, уже при соотношении (звено ПВА) : литий < 3. К такому заключению приводят бидентатность звеньев ПВА и их повышенное экранирующее действие на противоион по сравнению с действием НCHO.

Результаты настоящей работы подтверждают представление о том, что исключение спонтанной дезактивации растущих цепей АН в системах АН-активированный ПВА обусловлено предпочтительностью межмолекулярного комплексообразования (2) по сравнению с внутримолекулярным (1) в условиях, использованных в работах [1 - 3], при синтезе привитых сополимеров.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Артамонова И.Л., Барановская И.А., Виноградова С.И., Кленин С.И., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 364.
- Artamonova I.L., Baranovskaya I.A., Klenin S.I., Erusalimsky B.L. // Macromol. Reports. 1991. V. A28, Suppl. 1. P. 59.
- Артамонова И.Л., Барановская И.А., Денисов В.М., Кленин С.И., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 8. С. 578.
- Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. N. 8. С. 1571.
- Erussalimsky B.L., Berger W. // Acta Polymerica. 1988. B. 39. N. 11. S. 632.
- Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. N. 15. P. 4899.
- Dewar M.J.S. Res. Group AMPAC // Quant. Chem. Progr. Exchange Bull. 1985. Program N. 506.
- Якиманский А.В., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 33. № 2. С. 40.
- Yakimansky A.V., Erussalimsky B.L. // Makromol. Chem., Theory and Simulations. 1992. V. 1. N. 4. P. 261.
- Tsvetanov Ch. B., Eizner Yu. E., Erussalimsky B.L. // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. N. 3. P. 219.

# Quantum-Chemical Study of the Reaction Mechanism in the System Acrylonitrile–Polyvinyl Acetate Activated by *n*-butyllithium

A. V. Yakimansky and B. L. Erusalimsky

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

**Abstract** – The MNDO method was used to characterize the energy of intramolecular cyclization of the model active center of acrylonitrile,  $\text{NC}(\text{CH}_2)_5\text{Li}$ , free from additional ligands as well as in the complexes  $\text{NC}(\text{CH}_2)_5\text{Li} \cdot x\text{HCHO}$ , where  $x = 1, 2$  and  $3$ . The energy preference of folded conformation of the initial compound decreases markedly in complex with one and two molecules of HCHO. In complex with three molecules of HCHO, the unfolded conformation of the active center is more favorable. A possible cause of the suppression of spontaneous deactivation, typical for anionic acrylonitrile chains, in the synthesis of grafted copolymers in the acrylonitrile–polyvinyl acetate system activated by *n*-butyllithium is discussed on the basis of the results obtained.