

УДК 541.64:547.256.2

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ДЕЙСТВИЕ АЛЮМОПОРФИРИНОВЫХ ИНИЦИATOROV ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 1994 г. А. В. Якиманский, Б. Л. Ерусалимский

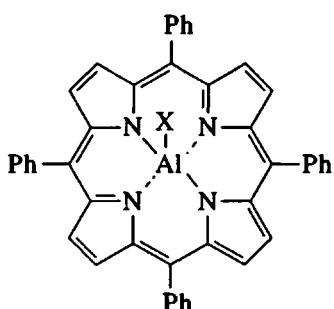
*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 29.06.93 г.

На примере алюминийхлоридного производного порфина, моделирующего алюмопорфириновые инициаторы полимеризации путем квантово-химических расчетов, изучен механизм взаимодействия этих соединений с этиленоксидом, пропиолактоном и валеролактоном. Данные, полученные методом МПДП, свидетельствуют о значительно большей анионной активности связи Al-Cl исходного инициатора по сравнению со связями Al-N. Как следует из энергетических характеристик системы,ключающей этиленоксид, еще большей активностью отличается связь Al-O, возникающая на стадии инициирования. Энергетические параметры систем алюминийхлорпорфин-лактон согласуются с экспериментальными фактами – инертностью хлорсодержащего алюмопорфиринового инициатора по отношению к валеролактону наряду с его активностью по отношению к пропиолактону. Для объяснения этого различия работа дополнена результатами изучения взаимодействия пропиолактона и валеролактона с ионами Cl⁻ и CH₃O⁻.

ВВЕДЕНИЕ

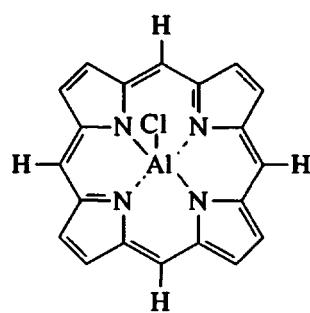
Серия работ Иноэ и сотр., обобщенная в обзора [1 - 3], содержит большой объем данных о полимеризации различных мономеров под действием алюминиевых производных тетрафенилпорфирина (ТФПА-Х) общего вида



Здесь X = Cl, алкил, OR или COOR. Полученные результаты дают основание для отнесения механизма изученных процессов полимеризации к анионному типу. Однако это трудно считать естественным следствием структуры исходных инициаторов и отвечающих им активных центров (АЦ) реакции роста. Заметим, что при полимеризации О-содержащих гетероциклов, в частности эпоксидов (на которых сосредоточена значительная часть упомянутых исследований), вопрос о принадлежности механизма процессов, протекающих под действием алюминийсодержащих иницирующих систем, к анионному или катионному типу не всегда решается однозначно [4]. В данном случае сомнения по этому поводу вызывает то обстоятельство, что эффективная поли-

меризация эпоксидов достигается при проведении процесса в системах CH₂Cl₂-ТФПА-Cl причем, как экспериментально доказано, мономер внедряется в связь Al-Cl; на стадии роста реакция идет по связи Al-O.

Для анионной полимеризации более естественной казалась бы реакция инициирования за счет связи Al-N. По-видимому, в инициаторах ТФПА-Х эти связи гораздо устойчивее, чем в алюминийамидных фрагментах таких анионных инициаторов, как, например, Ph₂N-Al(C₂H₅)₂. Допустимо также, что отрицательный заряд на хлоре в инициаторе ТФПА-Cl выше зарядов на атомах азота в том же инициаторе. Правомерность такой интерпретации удалось подтвердить путем квантово-химических расчетов ряда систем, основу которых составила структура, моделирующая инициатор ТФПА-Cl



I

Таблица 1. Характеристики исходных и конечных продуктов взаимодействия модельного алюмопорфиринового инициатора I с этиленоксидом

Система	Порядок связи P			Заряд на атоме q				ΔH_f , кДж/моль	ΔQ , кДж/моль (для образования конечного продукта)
	Al-N	Al-Cl	Al-O	Al	N	Cl	O		
I	0.481	0.709	—	1.140	-0.296	-0.504	—	344.74	—
II	0.445;	—	0.736	1.212	-0.297;	-0.245	-0.610	203.93	-75.88
	0.459				-0.295				
III	0.443;	—	0.745	1.213	-0.296;	-0.223	-0.614;	32.64;	-106.36
	0.457				-0.294		-0.354	-64.93	
ЭО	—	—	—	—	—	—	-0.282	-64.93	—

Примечание. Здесь и в табл. 2 и 3 два значения относятся к разным атомам азота.

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчеты были выполнены методом МПДП [5] с использованием программы АМРАС [6]. Геометрическая структура соединения I была оптимизирована с наложением ограничивающих условий на симметрию молекулы. Расчеты были выполнены для двух структур данной молекулы: с симметрией C_{2v} и C_{4v} . В первом из этих случаев ось симметрии второго порядка проходит через связь Al-Cl перпендикулярно плоскости порфиринового фрагмента, атом Al приподнят над этой плоскостью, плоскости симметрии проходят по диагоналям четырехугольника NNNN (структуре C_{2v}^1) или через середины его противоположных сторон (структуре C_{2v}^2). Во втором случае порфириновый фрагмент имеет симметрию квадрата. Для структур C_{2v}^1 , C_{2v}^2 и C_{4v} были получены равные значения теплоты образования ΔH_f , а именно, 334.7 кДж/моль.

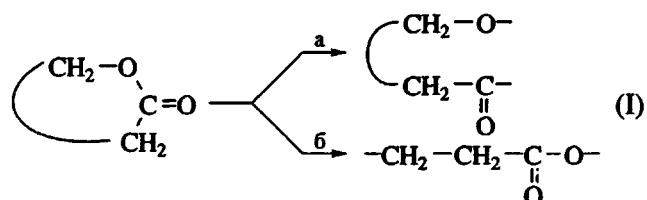
Во всех дальнейших расчетах комплексов и продуктов взаимодействия инициатора I с мономерами структура порфиринового фрагмента оптимизировалась в рамках C_{4v} -симметрии несмотря на то что участие соединения I в соответствующих актах нарушает эквивалентность всех атомов N и, следовательно, C_{4v} -симметрию. Это упрощение позволило уменьшить число варьируемых геометрических параметров, без чего расчет выбранных систем потребовал бы слишком больших затрат машинного времени. На наш взгляд, это упрощение не затрагивает качественный характер выводов, следующих из дальнейших расчетов; высокая степень симметрии порфина связана с внутренне ему присущей электронной структурой и делокализацией π -электронов. Поэтому отклонения от указанной симметрии не могут быть значительными.

Другие детали проведения расчетов совпадают с описанными ранее в работах [7, 8].

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Работа была выполнена на примерах этиленоксида (ЭО), пропиолактона (ПЛ) и валеролактона (ВЛ). В первом случае были охарактеризованы реакции образования одно- и двувзвиненных АЦ, т.е. продуктов, содержащих фрагменты $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$, где $n = 1$ (структуре II) или 2 (структуре III). Полученные для этих АЦ параметры электронной структуры – заряды на атомах q , порядки связей P и теплоты образования ΔH_f приведены в табл. 1. Там же показаны значения тепловых эффектов ΔQ реакций образования АЦ, которые рассчитывались как разность между значением ΔH_f конечного продукта и суммой значений ΔH_f исходных реагентов.

Для ПЛ и ВЛ были охарактеризованы реакции образования однозвиненных АЦ и сопоставлена энергетическая выгодность двух возможных направлений разрыва цикла



Результаты, относящиеся к реакциям (1a) и (1b), представлены в табл. 2. Для конечных продуктов этих реакций приняты обозначения IVa, IVb (ПЛ) и Va, Vb (ВЛ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено во введении, соединение ТФПА-Cl является анионным инициатором с активной связью Al-Cl. Поэтому интересно сопоставить параметры электронной структуры соединения I и AlCl_3 (как компонента катионных инициаторов), а также Al-содержащих анионных инициаторов $\text{Ph}_2\text{N}-\text{AlR}_2$ с активной связью Al-N.

Согласно данным табл. 1, соединение I характеризуется значениями $q_{\text{Cl}} = -0.504$ и $P_{\text{Al-Cl}} = 0.709$.

Таблица 2. Характеристики исходных и конечных продуктов взаимодействия инициатора I с пропио- и валеролактоном

Система	Порядок связи P		Заряд на атоме q				ΔH_f , кДж/моль	ΔQ , кДж/моль (для образования конечного продукта)
	Al-N	Al-O	Al	N	O	Cl		
IVa	0.446;	0.725	1.217	-0.298;	-0.610	-0.252	68.47	11.53
	0.460			-0.297				
IVб	0.479;	0.651	1.234	-0.308;	-0.566	-0.233	7.25	-49.69
	0.467			-0.294				
Va	0.442;	0.747	1.211	-0.295;	-0.607	-0.235	35.60	92.24
	0.457			-0.295				
Vб	0.458;	0.660	1.233	-0.308;	-0.572	-0.224	-29.28	27.36
	0.465			-0.292				
ПЛ	-	-	-	-	-0.284	-	-287.80	-
ВЛ	-	-	-	-	-0.316	-	-401.38	-

Для AlCl_3 значения q_{Cl} и $P_{\text{Al}-\text{Cl}}$ составляют -0.330 и 0.942, а для AlCl_4^- -0.474 и 0.756. Следовательно, параметры связи Al-Cl в соединении I гораздо ближе к таковым в анионе AlCl_4^- , чем в нейтральной молекуле AlCl_3 . Это объясняет факт анионной, а не катионной активности соединения I, моделирующего реальный инициатор ТФПА-Cl. Данные табл. 1 показывают также, что значение q_{Cl} в соединении I существенно превышает значение q_N в том же соединении. Заслуживает внимания и то обстоятельство, что отрицательные заряды на атомах азота в этом соединении значительно уступают тому же параметру соединения $\text{Ph}_2\text{N}-\text{Al}(\text{CH}_3)_2$, моделирующему анионные инициаторы, активные по отношению к метилметакрилату [9]. По данным МПДП, значение q_N составляет в этом модельном соединении -0.458.

Рассмотренные выше результаты в известной мере объясняют специфику ТФПА-Cl как анионного инициатора. Необходимо также считаться с жесткостью центральной группировки порфиновых производных, создающих исключительно неблагоприятные условия для внедрения мономера в связь Al-N. Такое внедрение повлекло бы за собой нарушение π -электронного сопряжения и ароматичности порфинового фрагмента, которое должно было бы сопровождаться значительными энергетическими затратами.

Из других данных табл. 1 отметим заметное различие между значениями ΔQ , характеризующими образование структур II и III (30.48 кДж/моль в пользу реакции $\text{II} + \text{ЭО} \rightarrow \text{III}$ по сравнению с реакцией $\text{I} + \text{ЭО} \rightarrow \text{II}$). Это несложно приписать большей нуклеофильности кислорода в связи Al-O по сравнению с нуклеофильностью хлора в инициаторе I (см. соответствующие значения q в табл. 1).

Другой особенностью инициаторов общего вида ТФПА-X является зависимость их поведения от природы заместителя X. Об этом свидетельст-

вуют данные, относящиеся к полимеризации ПЛ и ВЛ. Согласно результатам, приведенным в работе [1], только ПЛ полимеризуется под действием инициатора ТФПА-Cl. ВЛ пассивен по отношению к данному инициатору, но проявляет способность к полимеризации под действием ТФПА- OCH_3 . В согласии с таким различием находятся значения ΔQ , приведенные в табл. 2. Для реакций образования IVa и IVб они значительно ниже, чем для образования Va и Vб. Подчеркнем, что реакции образования Va и Vб отличаются высокой эндотермичностью; это делает их реализацию крайне маловероятной. Такая специфика может быть качественно интерпретирована следующим образом.

Активность связи Al-Cl в ТФПА-Cl достаточно высока для раскрытия напряженного четырехчленного цикла ПЛ, но недостаточна для раскрытия шестичленного цикла ВЛ, являющегося ненапряженным. Более высокая активность связи Al-O в ТФПА- OCH_3 приводит к возможности раскрытия циклов в обоих случаях, но с меньшей эффективностью для ВЛ. В согласии с этими соображениями находятся значения ΔQ , характеризующие взаимодействие ПЛ и ВЛ с анионами Cl^- и CH_3O^- , моделирующими анионные центры инициаторов ТФПА-Cl и ТФПА- OCH_3 . Они свидетельствуют о существенной термодинамической невыгодности раскрытия цикла ВЛ под действием иона Cl^- наряду с выгодностью такой реакции

Таблица 3. Сопоставление энергетики реакций взаимодействия пропио- и валеролактона с ионами Cl^- и CH_3O^-

Мономер	Ион	ΔQ , кДж/моль	
		реакция типа (1a)	реакция типа (1b)
ПЛ	Cl^-	76.49	-39.49
	CH_3O^-	-102.41	-193.95
ВЛ	Cl^-	192.70	50.58
	CH_3O^-	1.25	-116.20

Таблица 4. Характеристики комплексов $\text{O} \cdots \text{Al}$, образующихся при первичном взаимодействии этиленоксида и лактонов с инициатором I и с AlCl_3 . В скобках приведены параметры исходных мономеров

Система	Порядок связи P			Заряд на атоме q			Суммарный заряд мономера в комплексе	ΔH_f , кДж/моль	ΔQ (для образования комплекса)
	$\text{O}-\text{C}_{\text{CH}_2}$	$\text{O}-\text{C}_{=\text{O}}$	$\text{O}=\text{C}$	O	$\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$	$\text{C}_{\text{C}=\text{O}}$			
ЭО-I	0.921	-	-	-0.289	-	-	0.178	340.32	60.51
	0.882 (0.981)	-	-	-0.310 (-0.282)	-	-	0.284	-727.30	-75.57
ПЛ-I	0.953	1.032	1.785	-0.260	-0.277	0.390	0.144	93.11	36.18
	0.936 (0.964)	1.115 (0.982)	1.634 (1.909)	-0.227 (-0.284)	-0.307 (-0.270)	0.445 (0.314)	0.279	-959.43	-84.99
ВЛ-I	0.928	1.045	1.729	-0.293	-0.319	0.427	0.164	-22.05	34.60
	0.901 (0.944)	1.129 (0.982)	1.572 (1.877)	-0.272 (-0.316)	-0.347 (-0.305)	0.487 (0.337)	0.307	-1093.06	-105.03

как для ПЛ, так и для ВЛ в случае их взаимодействия с ионом CH_3O^- (табл. 3).

Специального внимания заслуживает резкое ускорение полимеризации в системе ВЛ-ТФПА- OCH_3 , в присутствии ТФПА-Cl, т.е. соединения, пассивного по отношению к ВЛ. Такой результат получен при соотношении ТФПА- OCH_3 /ТФПА-Cl = 2 в отсутствие растворителя [2]. В цитированной работе этот эффект рассматривается как следствие координации карбонильного кислорода лактона с атомом алюминия соединения ТФПА-Cl со стороны, противоположной расположению хлора. Допускается, что такое взаимодействие облегчает следующую далее реакцию ВЛ с инициатором ТФПА- OCH_3 .

Сопоставляемые процессы различаются и по некоторым кинетическим особенностям. Так, в отсутствие ТФПА-Cl реакция полимеризации имеет второй порядок по инициатору, а в его присутствии реакция характеризуется первыми порядками по каждому из ТФПА-производных.

Интерпретация, предложенная в работе [2], послужила поводом для расчета параметров комплексов соединения I как кислоты Льюиса с мономерами ЭО, ПЛ и ВЛ. Результаты этих расчетов сведены в табл. 4. Они показывают, что суммарные заряды мономеров в обсуждаемых комплексах согласуются с большей активностью AlCl_3 как кислоты Льюиса по сравнению с соединениями I, что можно было предвидеть. О масштабе этого различия позволяют судить значения ΔQ . Реакции комплексообразования мономеров с AlCl_3 характеризуются отрицательными значениями ΔQ , т.е. являются экзотермичными, тогда как в случае систем мономер-соединение I эти значения положительны. По-видимому, электроакцепторность соединений типа I недостаточна для превращения рассматриваемых мономеров в катионные АЦ.

Остановимся теперь на избирательности направлений реакции (1). Согласно эксперимен-

тальным данным [2], полимеризация ПЛ протекает с разрывом связи $\text{O}-\text{CH}_2$ (реакция (1б)). С этим эффектом коррелирует понижение порядка указанной связи при переходе от ПЛ к комплексу соединения I-ПЛ (табл. 4). Напротив, полимеризация ВЛ, которая протекает под действием ТФПА- OCH_3 с малой скоростью (конверсия мономера 50% за 300 ч) и происходит практически мгновенно в присутствии ТФПА-Cl в качестве дополнительного агента (как уже отмечено, пассивного по отношению к ВЛ), сопровождается раскрытием связи $\text{O}-\text{C}_{=\text{O}}$ (реакция (1а)) [2]. С учетом данных табл. 4 такой результат можно считать следствием заметного возрастания положительного заряда на карбонильном С-атоме при переходе от ВЛ к комплексу I-ВЛ, моделирующему реальную систему ТФПА-Cl...ВЛ. Подобное перераспределение электронной плотности в мономере повышает эффективность его дальнейшего взаимодействия с инициатором ТФПА- OCH_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue S. // Progr. Polymer Sci. 1988. V. 13. P. 63.
2. Sugimoto H., Aida T., Inoue S. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 11. P. 2869.
3. Ерусалимский Б.Л. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 1. С. 13.
4. Ерусалимский Б.Л. Ионная полимеризация полярных мономеров. Л.: Наука, 1970. С. 217.
5. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 15. P. 4899.
6. Dewar M.J.S. // Res. Group AMPAC, Quant. Chem. Progr. Exchange Bull. 1985. Progr. № 506.
7. Yakimansky A.V., Erussalimsky B.L. // Makromol. Chem., Theory Simul. 1992. V. 1. P. 261.
8. Yakimansky A.V., Erussalimsky B.L. // Macromol. Reports. 1993. V. 30. (Suppl. 1/2). P. 39.
9. Миловская Е.Б., Макарычев-Михайлов М.Н., Скворцов Э.П. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1217.

Quantum-Chemical Study of Some Systems Modeling the Behavior of Alumoporphyrine Initiators of Polymerization

A. V. Yakimanskii and B. L. Erussalimskii

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Science
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – Mechanism of interaction between aluminum chloride derivative of porphyrine, which is model-analog of alumoporphyrine initiators, with ethylene oxide, propiolactone, and valerolactone is studied. Data obtained using the method of modified neglect of diatomic overlap (MNDO) evident to much greater reactivity of Al–Cl anionic bond of the initiator compared to Al–N bonds. Values of energy characteristics obtained for the system containing ethylene oxide point to even greater reactivity of Al–O bond formed in the stage of initiation. Calculated energy parameters of the system aluminum–chlorporphyrine–lactone agree with experimentally observed inactivity of chlorine-containing alumoporphyrine initiator with respect to valerolactone and its reactivity with respect to propiolactone. To explain this difference, study of the interaction of propiolactone and valerolactone with Cl^- and CH_3O^- ions was undertaken additionally.