

УДК 541.64:547.82

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В СИСТЕМЕ 2-ВИНИЛПИРИДИН-МЕТИЛПИКОЛИЛМАГНИЙ

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

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

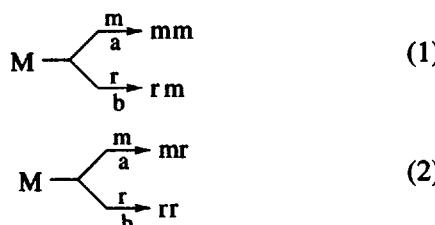
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 22.09.93 г.

Охарактеризованы различные структурные варианты одно- и двухзвенных аддуктов, образующихся при взаимодействии 2-винилпиридина с метилпиколилмагнием. Последний выбран как модель бензилпиколилмагния, обеспечивающего образование поли-2-винилпиридинов с высоким содержанием изотактических последовательностей. Как следует из расчетов, выполненных методом МПДП, конформацию изученных соединений определяет донорно-акцепторное взаимодействие атома магния со всеми пиридиновыми циклами, входящими в их состав, в том числе с пиколильной группой исходного инициатора. В энергетическом отношении заметное преимущество обнаружено у мезоформы двухзвенного аддукта (на 20.7 кДж/моль против рацемической формы), что качественно согласуется с экспериментальными эффектами, известными для системы 2-винилпиридин-бензилпиколилмагний. Полученные результаты использованы для уточнения интерпретации механизма стереорегулирования, предложенного в литературе для указанной системы.

Квантово-химический подход к изучению механизма стереорегулирования в процессах анионной полимеризации, широко используемый применительно к диенам [1], почти не используется пока при исследовании полимеризации полярных ненасыщенных мономеров. Исключение составляет лишь недавняя работа [2], относящаяся к системам $\text{RLi}-\text{M}$, где M – метилакрилат или акрилонитрил.

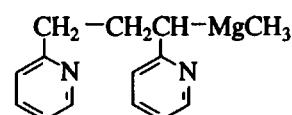
Не меньший интерес представляют системы 2-винилпиридин (**ВП**)– $\text{R}'\text{RMg}$, позволяющие в определенных условиях синтезировать полимеры с высоким содержанием изотактических триад (более 90%) [3]. В работе [3] эта специфика соединений $\text{R}'\text{RMg}$, отличающая их от других анионных инициаторов, приписана преимущественности направлений реакции роста (1) по сравнению с направлениями (2)



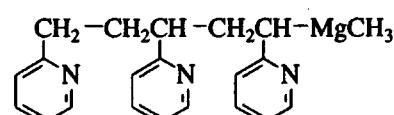
Здесь m и r – мезо- и рацемические диады, mm и gg – изо- и синдиотактические триады, rm и mg – гетеротактические триады.

В настоящей работе предпринята попытка оценить правомерность такой интерпретации экспериментальных эффектов на примерах систем, включающих метилпиколилмагний (**МПМ**) (моделирующий один из наиболее эффективных

в обсуждаемом отношении инициаторов – бензилпиколилмагний), **ВП** и активные центры (**АЦ**), образующиеся при взаимодействии инициатора с одной и с двумя молекулами **ВП** (структуры I и II соответственно)



I



II

Для двухзвенных **АЦ** были рассмотрены структуры с m - и r -концевыми диадами. В соответствии с данными работы [3] мы полагали, что на

Таблица 1. Сопоставление некоторых электронных параметров **БПМ** и **МПМ**

Соединение	Заряды на атомах		Суммарные заряды	
	магний	С в группе CH_2 пиколинового фрагмента	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	CH_3
БПМ	0.6744	-0.3809	-0.3636	-
МПМ	0.6690	-0.3890	-	-0.3587

стадиях инициирования и роста мономер внедряется в связь магний–пиколил. Таким образом, на активном конце цепи сохраняется группировка магний–бензил. Использование МПМ в качестве модели бензилпиколилмагния (БПМ) потребовало проверки правомерности такой замены. С этой целью было рассчитано распределение электронной плотности по связям С–магний в той и другой молекуле, т.е.



Результаты расчетов приведены в табл. 1. Как они показывают, распределение электронной плотности по связям С–магний в молекулах БПМ и МПМ качественно совпадает, что обосновывает выбор МПМ в качестве упрощенной модели БПМ.

Заметим, что наличие в структурах I и II пиколильных групп, которые были ранее связаны с инициатором, позволяет рассматривать выбранные объекты как модели диадных и триадных фрагментов “живущих” цепей ВП.

Расчеты были выполнены методом МПДП [4] с использованием программы AMPAC [5]. Параметры метода МПДП для атома магния взяты из работы [6].

При отборе низкоэнергетических конформаций структур I и II мы исходили из допущения, что наиболее важным стабилизирующим фактором является донорно-акцепторное взаимодействие атома магния с N-атомами пиридиновых циклов или со всей их π -электронной системой. Это позволило ограничить набор исходных конформаций теми, в которых пиридиновые циклы находятся на оптимальном для такого взаимодействия расстоянии от акцепторного центра. Отобранные таким образом исходные конформации структур I и II подвергали полной оптимизации методом Флетчера–Паузэлла [7].

Для структуры I были получены две оптимизированные конформации, геометрия которых показана на рис. 1. По взаимному расположению пиридиновых циклов одна из этих конформаций (Ia) подобна диадным фрагментам типа A и C, приведенным в работе [3], а другая (Ib) – диадным фрагментам B и D, фигурирующим в той же работе.

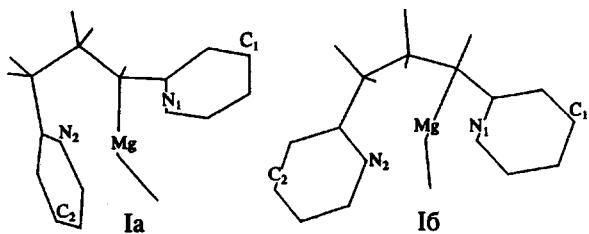


Рис. 1. Геометрия оптимизированных конформаций структуры I. Атомы водорода не показаны.

Основные электронные характеристики структур Ia и Ib приведены в табл. 2, а геометрические – в табл. 3. В их числе теплоты образования ΔH_f , тепловые эффекты ΔQ соответствующих реакций, заряды на атомах q , порядки связей P , суммарная реализованная валентность магния V_{Mg} и межатомные расстояния r .

Как следует из значений ΔH_f , структура Ia существенно стабильнее, чем структура Ib (на ~40 кДж/моль). Это расходится с заключением работы [3] о примерно равной стабильности диадных структур A, B, C и D. Отметим также, что в структуре Ia, несмотря на ее сходство со структурами A и C, реализуется иной тип взаимодействия атома магния с пиридиновым циклом пиколильной группы; в структуре Ia этот атом взаимодействует со всей π -электронной системой указанного цикла – он расположен на примерно одинаковых расстояниях от всех его С-атомов. Величины порядков связей магний со всеми атомами цикла, в том числе с атомом азота, близки (в табл. 2 приведено только значение $P_{\text{Mg-N}}$, равное 0.0813). В отличие от этого, в структуре Ib, как и в диадных фрагментах A, B, C и D [3], атом магния связан только с атомом азота второго от активного конца цепи пиридинового цикла. Возможно, что взаимодействие, реализующееся в структуре Ia, более выгодно. Это и приводит к меньшему значению ΔH_f для структуры Ia против структуры Ib.

О более сильном взаимодействии атома магния с пиридиновыми циклами в структуре Ia по сравнению со структурой Ib свидетельствует и

Таблица 2. Электронные характеристики структур Ia и Ib (см. рис. 1)

Структура	Заряд на атоме q				Порядок связи P			V_{Mg}	ΔH_f , кДж/моль	ΔQ , кДж/моль
	N ₁	N ₂	C _α	Mg	Mg–N ₁	Mg–N ₂	Mg–C _α			
Ia	-0.295	-0.198	-0.484	0.541	0.273	0.081	0.518	2.279	-669.1	-475.0
Ib	-0.356	-0.223	-0.500	0.633	0.306	0.261	0.310	2.167	-625.7	-431.6

Примечание. Нижние индексы у атомов азота отвечают номерам пиридиновых циклов, начиная от активного конца структуры. Рассчитанные методом МПДП значения ΔH_f для МПМ и ВП равны -380.6 и 186.5 кДж/моль соответственно.

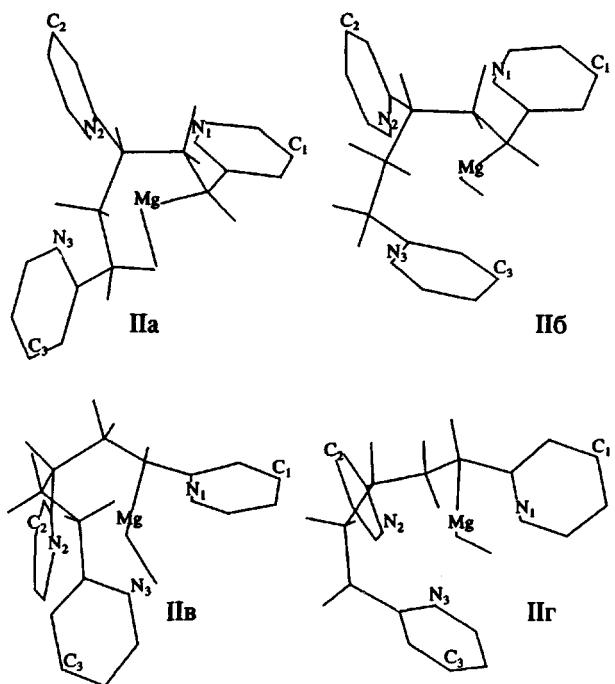


Рис. 2. Геометрия оптимизированных конформаций структуры II с концевыми мезо- (IIa, IIb) и рацемической диадами (IIc, IIe). Атомы водорода не показаны.

то обстоятельство, что заряд q_{Mg} в структуре Ia ниже, а значение V_{Mg} выше, чем в структуре Ib.

Перейдем к рассмотрению конформаций структуры II. Для них получены по две оптимизированные конформации с т- (рис. 2, структуры IIa, IIb) и г-диадой (рис. 2, структуры IIc, IIe) на активном конце цепи. Электронные характеристики структур IIa - IIe приведены в табл. 4, а геометрические – в табл. 5. Подчеркнем, что в каждой из них атом магния связан с пиридиновым циклом николиновой группы, которая, как уже было отмечено, моделирует предпредконцевое звено цепи. Этот результат расходится с представлением работы [3], согласно которому предпредконцевое звено не взаимодействует с противоионом.

Выполненные расчеты показали, что конформации структуры II, в которых предпредконцевой пиридиновый цикл не связан с атомом магния, имеют значения ΔH_f более, чем на 60 кДж/моль

Таблица 3. Некоторые межатомные расстояния, характеризующие геометрию структур Ia и Ib

Структура	Межатомные расстояния r , Å			
	N ₁ -Mg	N ₂ -Mg	N ₁ -N ₂	C ₁ -C ₂
Ia	2.130	2.462	3.154	6.960
Ib	2.086	2.090	3.164	8.673

Примечание. Нумерация атомов приведена на рис. 1.

высокие, чем структуры, фигурирующие на рис. 2. Согласно этим данным, применительно к трехзвенной модели II для атома магния предпочтительным в энергетическом отношении является взаимодействие с пиридиновыми циклами каждого из звеньев этой модели.

В работе [3] связь атома магния с тремя атомами азота допускается только на стадии образования предреакционного комплекса активной диады с молекулой мономера. В этом комплексе магний связан с атомами азота мономера и пиридиновых циклов обоих звеньев диады. В зависимости от ориентации винильной группы мономера относительно плоскости, образованной атомом магния, атомом азота предконцевого звена и C_α-атомом, внедрение мономера в связь C-магний должно приводить к образованию концевой т- или г-диады [3]. Предпочтительность образования т-диады связывается авторами с тем, что соответствующий предреакционный комплекс более стабилен, чем комплекс, приводящий к образованию концевой г-диады [3].

Вместо сопоставления энергий предреакционных комплексов, с нашей точки зрения возможно сопоставление по энергии конформаций уже образовавшихся диадных и триадных фрагментов, поскольку как в предреакционном комплексе, так и в продуктах их превращения атом магния (по нашим данным) связан с тремя циклами цепи.

Как следует из табл. 2, значения ΔH_f для структур IIa и IIc близки, а величина ΔH_f для структуры IIb значительно ниже, чем для структуры IIe. Этот результат кажется достаточным для вывода о качественном согласии расчетных данных с фактом преобладания изотактических последовательностей в поли-2-винилпиридине, полученном под действием бензилниколилмагния.

Обратим внимание на различие в характере связи атома магния с предпредконцевыми пиридиновыми циклами структур IIb и IIe (табл. 2, рис. 2). В структуре IIb этот атом расположен над плоскостью цикла и связан с его N- и C-атомами; в табл. 2 приведено только значение $P_{Mg-N} = 0.061$. С другой стороны, в структуре IIe атом магния связан только с азотом предпредконцевого пиридинового цикла; порядок этой связи равен 0.275 (табл. 2). По-видимому, этот тип взаимодействия в меньшей степени стабилизирует конформацию IIe, чем взаимодействие магния со всей π-электронной системой предпредконцевого пиридинового цикла стабилизирует конформацию IIb. С таким заключением согласуется меньшее значение q_{Mg} в структуре IIb, чем в структуре IIe и обратное соотношение между величинами V_{Mg} .

Итог настоящей работы привел к интерпретации механизма стереорегулирования при анионной полимеризации в некоторых системах ВП-магнийорганический инициатор, уточняющий представления, существующие для указанных

Таблица 4. Электронные характеристики структур IIa - IIg (см. рис. 2)

Структура	Заряд на атоме q					Порядок связи P				V_{Mg}	ΔH_f , кДж/моль
	N ₁	N ₂	N ₃	C _α	Mg	Mg-N ₁	Mg-N ₂	Mg-N ₃	Mg-C _α		
IIa	-0.305	-0.183	-0.204	-0.505	0.554	0.200	0.281	0.181	0.400	2.289	-617.2
IIб	-0.296	-0.238	-0.201	-0.489	0.529	0.124	0.292	0.061	0.485	2.312	-607.1
IIв	-0.349	-0.244	-0.194	-0.505	0.584	0.253	0.180	0.226	0.309	2.249	-621.7
IIг	-0.349	-0.222	-0.213	-0.491	0.579	0.224	0.245	0.275	0.347	2.258	-586.4

Примечание. Нижние индексы у атомов азота отвечают номерам пиридиновых циклов, начиная от активного конца структуры.

Таблица 5. Некоторые межатомные расстояния, характеризующие геометрию структур IIa - IIg

Структура	Межатомные расстояния r , Å								
	N ₁ -Mg	N ₂ -Mg	N ₃ -Mg	N ₁ -N ₂	N ₁ -N ₃	N ₂ -N ₃	C ₁ -C ₂	C ₁ -C ₃	C ₂ -C ₃
IIa	2.313	2.108	2.309	2.762	4.373	2.714	7.324	8.531	7.865
IIб	2.535	2.089	2.671	2.977	5.092	3.041	6.694	5.903	7.246
IIв	2.212	2.270	2.179	4.456	2.980	3.172	7.688	8.172	6.736
IIг	2.263	2.148	2.129	4.368	3.262	2.966	7.833	7.342	8.467

Примечание. Нумерация атомов приведена на рис. 2.

процессов в литературе. С методической точки зрения заслуживает внимания установленная в работе возможность выявления причин, ответственных за стереохимические эффекты в реальных процессах, без привлечения многокомпонентных систем. Как показано на изученных примерах, для этой цели может оказаться достаточным сопоставление энергетики относительно простых объектов, моделирующих активные центры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 3.
2. Yakimansky A.V., Erusalimsky B.L. // Makromol. Chem., Theory and Simul. 1993. V. 2. № 5. P. 805.
3. Soum A., Fontanille M. // Makromol. Chem. 1982. B. 183. № 5. S. 1145.
4. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 15. P. 4899.
5. Dewar M.J.S. // Res. Group, AMPAC, Quantum Chem. Progr. Exchange Bull. Progr. № 506. 1985.
6. Войтюк А.А. // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 6. С. 128.
7. Fletcher R., Powell M.J.D. // Comput. J. 1963. V. 6. № 1. P. 163.

The Quantum-Chemical Analysis of Stereochemical Effects in the System of 2-Vinylpyridine-Methylpicolyl Magnesium

A. V. Yakimanskii and B. L. Erusalimskii

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

Abstract – Various structures of one- and two-unit adducts of 2-vinylpyridine and methylpicolyl magnesium were studied by quantum-chemical calculations. The second reactant is used as a model of benzylpicolyl magnesium that yields poly(2-vinyl pyridine) with high content of isotactic sequences. The calculations with MNDO method showed that conformations of the compounds studied are governed by the donor-acceptor interactions of magnesium atom with all the pyridine cycles of an adduct, the picolyl group of initiator included. The mesomorphic form of the two-unit adduct was found to be energetically favorable (20.7 kJ/mol below the racemic form). This qualitatively agrees with the known experimental observations on the system of 2-vinylpyridine-benzylpicolyl magnesium. The results of the calculations were used to clarify the interpretation of the mechanism of stereoregularity in this system previously proposed in the literature.