ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1995, том 37, № 4, с. 709 - 712

УДК 541(64+12):547.31

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С ГЕТЕРОАТОМАМИ[1]

© 1995 г. С. К. Игнатов, Ю. Д. Семчиков, В. В. Изволенский

Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского 603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 05.05.94 г.

Ограниченным методом Хартри–Фока в валентном приближении AM1 с полной оптимизацией геометрии проведены расчеты электронных параметров 32 виниловых мономеров. Рассчитанные значения порядков связей, π-электронной плотности и потенциалов ионизации сопоставлены с экспериментальными параметрами реакционной способности по схеме Алфрея–Прайса Q и e. Обнаруженная корреляция расчетных и экспериментальных величин имеет ряд особенностей для N- и O-виниловых мономеров, причиной чего, по-видимому, является различие механизмов π–p–π-сопряжения с участием неподеленной пары гетероатомов.

Электронные параметры двойной связи представляют существенную ценность для предсказания реакционной способности мономеров, при оценках полупотенциалов их восстановления с целью полярографического анализа смесей мономеров, при выборе оптимального механизма раскрытия двойной связи реакционноспособных олигомеров.

Выполненные до настоящего времени расчеты электронных параметров двойной связи мономеров имеют существенный недостаток – практически все они проведены с использованием метода Хюккеля [1, 2]. Известно, что принципиальный недостаток этого метода связан с проблемой адекватного выбора кулоновского и резонансного интегралов для гетероатомов. Поскольку большинство мономеров имеет в составе заместителей гетероатомы, становится ясной ограниченная ценность полученных до настоящего времени результатов. Исключение составляют ab initio расчеты переходных состояний и интермедиатов реакции полимеризации [3].

В данной работе выполнены квантово-химические расчеты электронных параметров молекул 32 мономеров в приближении ОХФ МО ЛКАО ССП полуэмпирическим методом AM1 [4], реализованном в пакете MOPAC. Выбор метода обусловлен тем, что он весьма адекватно воспроизводит термодинамические, геометрические и электронные параметры органических соединений элементов H, C, N, O, Cl. В частности, ошибка расчета длин связи составляет 0.05 Å, потенциалов ионизации 0.61 эВ, дипольных моментов 0.35 Д. Последнее значение является лучшим для полуэмпирических методов, основанных на приближении NDDO [5, с. 201]. Все расчеты проводились с полной оптимизацией молекулярной геометрии. Часть расчетов продублирована также с использованием метода PM3 [5, с. 209] и модифицированного метода MNDO, расширенного на s, p, d-базис АО [6] (таблица).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанные значения электронных параметров молекул мономеров были сопоставлены с экспериментальными параметрами реакционной способности Q и e схемы Алфрея–Прайса [7 - 11]. На рис. 1 представлена зависимость $\lg Q$ от порядка двойной связи мономеров. Как следует из приведенных данных, характер зависимости $\lg Q$ от порядка связи различен для разных групп мономеров. Для двух рядов мономеров, содержащих группировки $=-\overset{|}{N}-X$ и $=-O-X$, $\lg Q$ практически не зависит от порядка связи p: для каждого из этих рядов характерно одно значение $\lg Q$, близкое для всех входящих в ряд мономеров. В первом случае $Q \approx 0.13$, во втором ≈ 0.03.

Сходство результатов, полученных разными методами, независимо от их параметризации, свидетельствует о глубоких различиях в электронном строении и механизме сопряжения у мономеров с гетероатомными заместителями. С точки зрения теории строения это может означать, что для системы π–p–π отсутствует передача эффектов сопряжения через неподеленную пару электронов. Возможно, что отсутствие передачи

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5425).

Величины Q, e и рассчитанные электронные параметры мономеров

Образец, №	Мономер	Q	e	Литература	Порядок связи –C=C–, рассчитанный разными методами			Заряд атома* c_β	Электронная плотность на c_β	Заселенность p_z- АО c_β	Потенциал ионизации, эВ
					AM1	PM3	[6]				
1	Стирол	1.00	−0.80	–	1.921	1.932	1.932	−0.209	4.209	1.006	8.996
2	Этилен	0.01	−0.21	[8]	2.002	1.965	2.002	−0.218	4.218	1.000	10.551
3	Винилхлорид	0.06	0.20	[7]	1.954	1.931	1.954	−0.218	4.218	0.998	10.210
4	Винилиденхлорид	0.31	0.34	[7]	1.907	1.905	1.888	−0.206	4.206	0.993	10.190
5	Акролеин	0.80	1.31	[8]	1.920	1.937	1.886	−0.124	4.124	0.887	10.691
6	Акрилонитрил	0.60	1.20	[8]	1.928	1.935	1.915	−0.157	4.157	0.932	10.859
7	Винилиденцианид	20.13	2.58	[8]	1.861	1.871	1.856	−0.106	4.106	0.874	11.167
8	Акриловая кислота	1.15	0.77	[8]	1.926	1.942	1.890	−0.126	4.126	0.889	11.186
9	Метакриловая кислота	2.34	0.65	[8]	1.893	1.912	1.908	−0.141	4.141	0.906	10.570
10	Метакрилонитрил	1.12	0.68	[8]	1.896	1.906	1.862	−0.168	4.168	0.951	10.433
11	Метакролеин	1.83	0.71	[7]	1.889	1.908	1.877	−0.133	4.133	0.905	10.412
12	Метакриламид	0.40	−0.05	[7]	1.904	1.914	1.911	−0.138	4.138	0.910	10.341
13	Акриламид	0.23	0.54	[7]	1.937	1.945	1.892	−0.131	4.131	0.897	10.498
14	Бутадиен	1.70	−0.50	[7]	1.921	1.931	1.896	−0.209	4.209	0.995	9.332
15	Изопрен	1.99	−0.55	[7]	1.925	1.936	1.935	−0.211	4.211	0.999	9.165
16	N-винилпирролидон	0.14	−1.14	[7]	1.874	1.891	1.778	−0.312	4.312	1.118	8.953
17	N-винилуретан	0.12	−1.62	[8]	1.886	1.914	1.797	−0.305	4.305	1.105	9.342
18	N-винилкарбазол	0.26	−1.29	[8]	1.874	1.884	1.869	−0.289	4.289	1.091	8.211
19	N-винилкапролактам	0.14	−1.18	[7]	1.886	1.913	1.857	−0.306	4.306	1.111	8.967
20	N-винилсукцинимид	0.15	−0.26	[8]	1.908	1.924	1.844	−0.254	4.254	1.038	9.489
21	N,N-дивиниланилин	0.19	−1.54	[9]	1.871	1.910	1.847	−0.307	4.307	1.106	8.093
22	N-виниламин	0.14	−1.14	[1]	1.864	1.894	1.836	−0.326	4.326	1.131	8.835
23	Винилэтилат	0.03	−1.17	[8]	1.899	1.913	1.887	−0.283	4.283	1.086	9.346
24	Винилформиат	0.04	−1.19	[7]	1.922	1.934	1.890	−0.251	4.251	1.047	10.012
25	Винилхлорацетат	0.04	−1.61	[7]	1.922	1.933	1.907	−0.252	4.252	1.047	10.095
26	Винил-2-хлорэтилат	0.02	−1.58	[7]	1.904	1.917	1.898	−0.273	4.273	1.074	9.574
27	Винилбензоат	0.03	−0.70	[7]	1.918	1.931	1.899	−0.260	4.260	1.058	9.846
28	Винилацетат	0.03	−0.22	[8]	1.919	1.931	1.903	−0.258	4.258	1.056	9.898
29	Винилметилат	0.03	−1.17	[11]	1.902	1.917	1.867	−0.279	4.279	1.082	9.405
30	2-Метил-5-винилпиридин	1.22	−0.55	[10]	1.917	1.929	1.827	−0.205	4.205	0.911	9.056
31	4-Винилпиридин	1.12	−0.72	[10]	1.924	1.932	1.923	−0.192	4.192	0.974	9.688
32	2-Винилпиридин	1.35	−0.70	[10]	1.923	1.929	1.859	−0.166	4.166	0.944	9.223

* На β-виниловом углероде имеется избыточный заряд (δ–) относительно α-атома.

эффектов сопряжения в системе π–p–π характерно лишь для переходного состояния.

Величина параметра e схемы Алфрея–Прайса была сопоставлена с электронными параметрами молекул мономеров: зарядом на β-атоме углерода виниловой группы, π-электронной плотности на этом атоме (заселенности, соответствующей p_z-орбитали) и рассчитанным потенциалом ионизации. Во всех случаях наблюдалась линейная корреляция между выбранными параметрами. Две из этих зависимостей приведены на рис. 2, 3. Нам представляется, что особенно большое значение имеет корреляция между потенциалами ионизации мономеров, поскольку наличие такой корреляции позволяет с единых позиций трактовать природу полярного эффекта в радикальной сополимеризации.

Известно, что в рамках схемы Q–e влияние полярного фактора рассматривается с позиции электростатического взаимодействия реагентов.

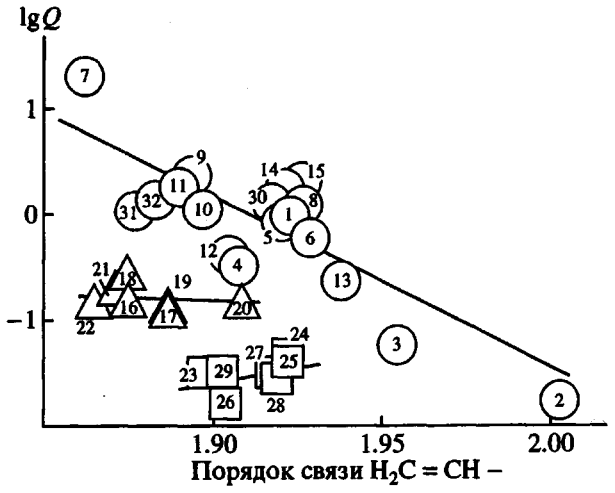

Рис. 1. Зависимость lg$Q$ от порядка связи C=C виниловой группы.

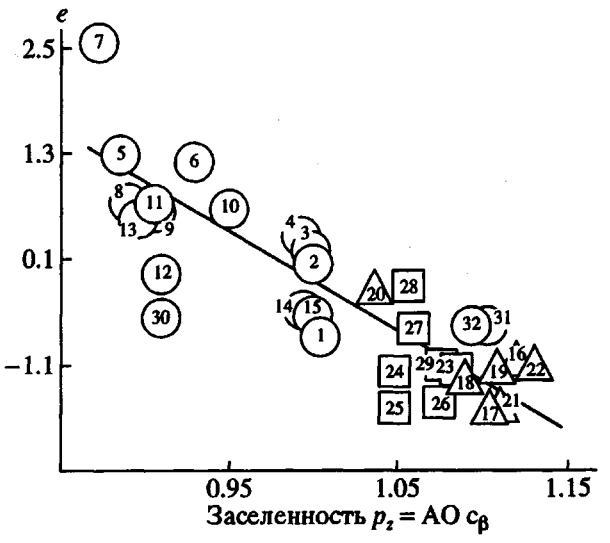

Рис. 2. Зависимость параметра e от заселенности p_z-орбитали β-углерода виниловой группы.

В то же время применительно к чередующейся сополимеризации предположение о переносе заряда между реагентами, об образовании донорно-акцепторных комплексов (**КПЗ**) мономеров, а также мономеров и радикалов было неоднократно доказано экспериментально [12]. Величина потенциала ионизации отражает склонность молекулы к образованию КПЗ. Поэтому наличие корреляции, приведенной на рис. 3, позволяет предположить, что при сополимеризации электронодонорных и электроноакцепторных мономеров различной силы полярный эффект связан с переносом заряда между ними. В случае доноров (акцепторов) умеренной силы или слабых частичный перенос электрона имеет место в переходном состоянии, что можно выразить следующими предельными структурами:

$$\sim\!\dot{m}_1 + M_2 \longrightarrow \sim\!\dot{m}_1 \cdots M_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim\!m_1^- \cdots \dot{M}_2 \quad \text{или} \quad \sim\!m_1^+ \cdots M_2^{\cdot -} \longrightarrow \sim\!m_1\dot{M}_2$$

I II

Возникающие ионные структуры должны понижать за счет резонанса энергию переходного комплекса и, следовательно, снижать энергию активации реакции перекрестного роста. Очевидно, что вклад этого эффекта будет возрастать с увеличением разницы в потенциалах ионизации мономеров, поскольку она связана с разностью энергий верхней занятой (комплекс I) или низшей свободной (комплекс II) орбиталей мономера и полузанятой орбитали радикала.

С приведенными соображениями хорошо согласуются данные работы [3], в которой содержатся квантово-химический анализ строения интермедиатов реакции роста. В этой работе был обнаружен перенос заряда между компонентами интермедиата при сополимеризации доноров и акцепторов умеренной силы и высказано предположение о том, что этот эффект должен снижать энергию интермедиата.

Отклонения отдельных данных от корреляционных прямых, по-видимому, обусловлены несколькими причинами. Прежде всего это является следствием несовершенства современных квантово-химических методов расчета сложных молекул и ненадежности данных по величинам параметров Q и e для малоизученных мономеров. В отдельных случаях причины отклонений от корреляций понятны. Так, на рис. 2, 3 наиболь-

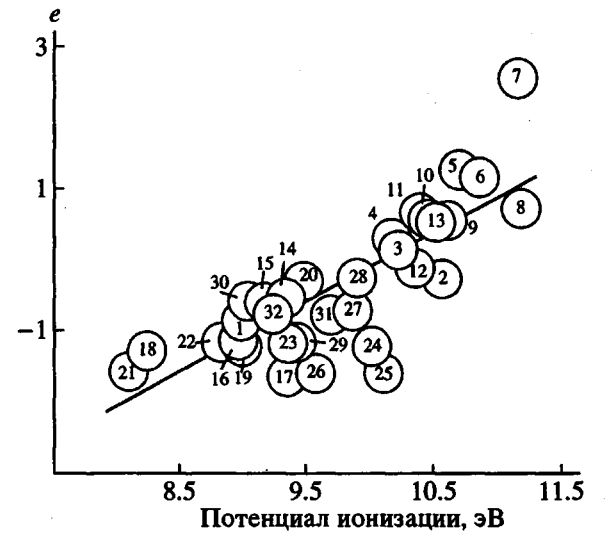

Рис. 3. Зависимость параметра e от потенциала ионизации мономера.

шие отклонения характерны для малоизученных винилформиата, винилхлорацетата, винил-2-хлорэтилата (таблица, образцы 24, 25, 26). Сопоставление их с мономерами, сходными по химической структуре, заставляет предположить, что приписываемые им значения $e < -1$ сильно занижены. Так, для хлорацетата использовано $e = -1.61$ [7]. В более ранней сводке параметров Q и e [8] приведено значение $e = -0.65$. При использовании этого значения отклонения от корреляции минимальны.

Другую природу имеют отклонения от корреляции, представленной на рис. 2, для стирола (образец 1) и метилвинилпиридина (образец 30). Существенно, что для корреляции 3 эти отклонения незначительны. Учитывая надежность значений по величинам e для мономеров 1 и 30, данный факт может указывать на то, что корреляция величины параметра e мономера с его потенциалом ионизации более обоснована.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lussi H.* // Makromol. Chem. 1967. B. 103. S. 47.
2. *Kawabata N., Tsuruta T., Furukawa J.* // Makromol. Chem. 1962. B. 51. S. 80.
3. *Coltup N.B.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 51. P. 3167.
4. *Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 1. P. 3902.
5. *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209, 221.
6. *Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Кокорев В.Н.* // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35. № 5. С. 40.
7. *Greenley R.Z.* // J. Macromol. Sci. Chem. 1980. V. 14. № 4. P. 427.
8. Young L.J. // J. Polym. Sci. 1961. V. 54. № 10. P. 411.
9. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. С. 179.
10. *Семчиков Ю.Д., Рябов А.В., Кашаева В.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 1. С. 57.
11. *Fleischer G.* // Plaste und Kautschuk. 1073. B. 20. № 1. S. 10.
12. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. С. 184.

Quantum-Chemical Calculations of the Electronic Parameters of Double Bonds Between Vinyl Monomers and Heteroatoms

S. K. Ignatov, Yu. D. Semchikov, and V. V. Izvolenskii

Research Institute of Chemistry, Lobachavskii State University, pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

Abstract – The electronic parameters of 32 vinyl monomers have been calculated by using a restricted Hartree–Fock method in the valence AM1 approximation with complete geometry optimization. The calculated values of the bond orders, π-electron densities, and ionization potentials are compared with the experimental reactivity parameters Q and e according to the Alfrey–Price scheme. The correlation between the calculated and experimental values exhibits special features for the N- and O-vinyl monomers, which are attributed to various mechanisms of the π–p–π-coupling via the lone pairs of heteroatoms.