

6. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1988.
7. Hay B.P., Uddin J., Firman T.K. // Polyhedron, 2004. — № 23. — P. 145–154.
8. Левин А.А., Дьячков П.Н. Электронное строение, структура и превращения гетеролигандных молекул. — М.: Наука, 1990.
9. Федотов М.А. Координационная химия, 2002. — Вып. 28. — № 8. — 610 с.
10. Pearson R.G. // Proc.Acad.Sci., 1986. — № 109. — P. 4823–4826.

Ó Горбань О.А., Горбань С.В., 2007

УДК 541.124:530.145

Дмитрук А.Ф. (ДонНУЭТ), Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., Заречная О.М. (ИнФОУ НАНУ), Горбань О.А. (ДФТИ НАНУ)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ РАСКРЫТИЯ ЦИКЛОВ СПИРО-ОРТО-КАРБОНАТОВ

Полуэмпирическим методом PM3 рассчитаны параметры переходных состояний и участки поверхности потенциальной энергии реакций раскрытия циклов радикала 8-метил-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]-нонана со свободной валентностью на атоме С(2), которые показывают, что предпочтительно проходит изомеризация радикала, протекающая с образованием линейной структуры $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$. Экспериментально подтверждено наличие в структуре полимера кетонных и карбонатных групп, образование которых вытекает из квантово-химических расчетов.

Введение

Интерес к исследованию ненасыщенных кислородсодержащих спиросомомеров связан с применением этих веществ при создании композиций, которые полимеризуются без изменения объема или с его увеличением за счет раскрытия циклов. Анализ немногочисленных работ по рассмотрению структуры полимерной цепи показывает, что процесс свободно-радикальной (со)полимеризации спиро-орто-карбонатов, содержащих экзометиленовую группу, может протекать как по пути раскрытия двойной связи с сохранением спироструктуры в боковой цепи [1, 2], так и за счет раскрытия одного или обоих циклов спиросомомера в результате возможных реакций изомеризации растущего радикала [3–5].

Цель работы состоит в изучении методами квантовой химии реакций раскрытия циклов радикала 8-метил-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]-нонана со свободной валентностью на атоме С(2), который образуется в процессе радикальной (со)полимеризации спиросомомера 8-метил-2-метил-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]-нонана.

В качестве объекта исследования (с учетом работ, касающихся образования активных центров при радикальной полимеризации алкилзамещенных 2-метил-1,3-диоксоланов [6] и 2-бутил-7-метил-1,4,6-триоксаспиро[4,4]-нонана [7]) была выбрана схема реакций, протекающих при изомеризации радикала 8-метил-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]-нонана (рис.1). Для расчета использована низкомолекулярная модель радикала с группой CH_3 при С(3).

Методика расчетов

Квантово-химические расчеты проводили в рамках полуэмпирического метода PM3 (приближение НХФ) (программа MOPAC93 [8, 9]). С оптимизацией по всем независимым переменным были рассчитаны участки ППЭ, соответствующие возможным каналам реакции изомеризации, приводящие к образованию радикальных структур I, II, III, IV, а также седловые точки TS₁₂, TS₂₃ и TS₂₄ для реакций (I→II), (II→III) и (II→IV) соответственно (рис.1).

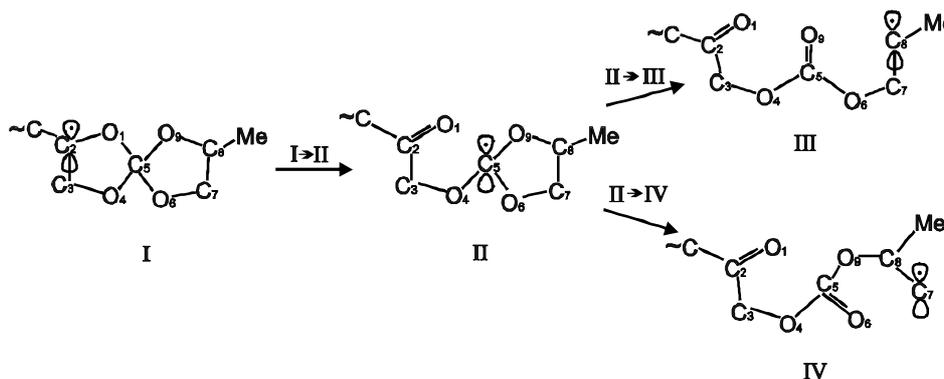


Рис.1. Схема реакции изомеризации радикала СК.

Седловые точки поверхностей потенциальной энергии, соответствующие переходным состояниям (ПС) реакций, находили методом Бартлетта, реализованном в программе MOPAC93, идентификация их осуществлялась по двум критериям: точность локализации (норма градиента менее 0,0001) и наличие единственной мнимой частоты, соответствующей координате данной реакции.

В каждой стационарной точке ППЭ проводился гармонический колебательный анализ. Идентификация ПС была подтверждена расчетом по методу внутренней координаты реакции (IRC) [10]. Установлено, что найденные структуры ПС в каждом случае эволюционно связаны как с реагентом, так и с продуктами реакции вдоль минимального энергетического пути реакции.

Обсуждение полученных результатов

В табл. 1 приведены рассчитанные значения тепловых эффектов реакций, энтальпий активации и частот, соответствующих модам координат реакций. Исходя из полученных значений ν^\ddagger , можно заключить, что кривизна ППЭ в районе ПС для всех трех реакций изомеризации близка.

Таблица 1. Энтальпии активации (ΔH^\ddagger), тепловые эффекты (ΔH) и значения мнимых частот (ν^\ddagger) в ПС для реакций (I→II), (II→III) и (II→IV).

	$\Delta H^\ddagger/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta H/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\nu^\ddagger/\text{см}^{-1}$
Реакция (I→II)	124.7	54.0	855
Реакция (II→III)	99.2	-19.2	978
Реакция (II→IV)	104.6	21.8	751

Полученные значения энергий активации близки к известным экспериментальным данным 60–80 кДж·моль⁻¹ для изомеризации циклических кислородсодержащих радикалов, приведенным в недавнем обзоре [11]. С точки зрения термодинамики, раскрытие второго цикла по реакции (II→IV) менее

эндотермично, чем реакция (I→II), а реакция (II→III) экзотермична, т.е., после раскрытия одного из циклов спирановой структуры более предпочтительной по термохимическим и активационным параметрам оказывается реакция (II→III).

На рис. 2 представлены структуры соответствующих ПС для реакций (I→II), (II→III) и (II→IV), стрелками обозначены направления колебания атомов реакционного центра, соответствующие моде координаты реакции, и карты распределения спиновой плотности в плоскости раскрывающегося кольца.

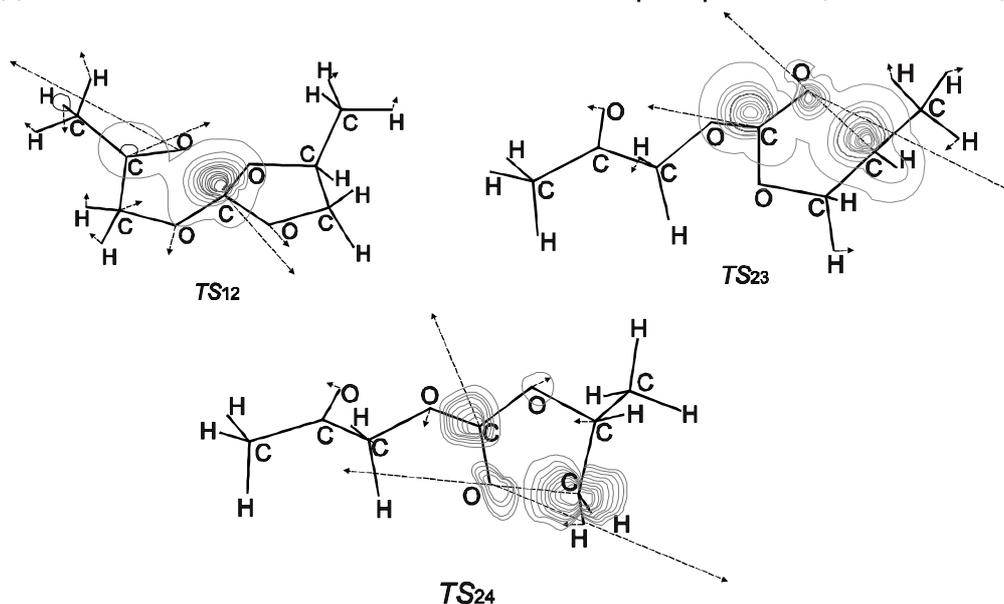


Рис.2. Структуры переходных состояний TS_{12} , TS_{23} и TS_{24} для реакций (I↔II), (II↔III) и (II↔IV) соответственно, а также распределение спиновой плотности и моды координаты реакций.

В табл. 2 даны значения спиновой плотности на атомах реакционного центра для рассчитанных структур и расстояния между ними.

Таблица 2. Распределение спиновой плотности (ρ) и значения длин связей R между атомами структур (I-IV) и соответствующих переходных состояний

Структура	ρ				R/Å					
	C(8)	C(5)	C(7)	C(2)	C(5)-O(1)	O(9)-C(8)	C(7)-O(6)	O(1)-C(2)	C(5)-O(9)	C(5)-O(6)
I	≈ 0	≈ 0	≈ 0	0,980	1,422	1,438	1,426	1,373	1,396	1,399
TS_{12}	≈ 0	0,577	≈ 0	0,304	1,883	1,442	1,430	1,251	1,379	1,375
II	≈ 0	0,721	≈ 0	≈ 0	3,132	1,447	1,433	1,213	1,358	1,373
TS_{23}	0,554	0,369	≈ 0	≈ 0	3,162	1,812	1,452	1,213	1,253	1,358
III	1,115	≈ 0	≈ 0	≈ 0	3,201	3,343	1,426	1,213	1,211	1,360
TS_{24}	≈ 0	0,324	0,666	≈ 0	3,174	1,469	1,803	1,213	1,344	1,258
IV	≈ 0	≈ 0	1,181	≈ 0	3,236	1,435	3,101	1,213	1,351	1,215

Из результатов, приведенных на рис. 2 и в табл. 2, видно, что спиновая плотность, сосредоточенная на атоме C(2) структуры I ($\rho=0.980$), в TS_{12} существенно уменьшается ($\rho=0.304$), и основная ее часть мигрирует от атома C(2) к атому C(5) ($\rho=0.577$). Это приводит к разрыву цикла спирановой структуры по связи O(1)–C(5) с образованием кетонной связи C(2)=O(1), наличие которой подтверждается присутствием полосы 1720 см^{-1} в ИК-спектрах полимеризационной смеси спиромономера [12]. Радикальный центр переходит на центральный спиро-атом C(5), при этом изменяется порядок связи C(2)–O(1),

участвующей в реакции (I→II). Этот показатель равен 1,03; 1,70 и 1,94 в исходной структуре I, TS₁₂ и структуре II, являющейся продуктом реакции (I→II), соответственно, что подтверждает образование двойной связи C=O. Далее спиновая плотность в процессе реакции (II→III) мигрирует к атому C(8), при этом образуется карбонатная группа O(4)–C(5)(=O(9))–O(6) (порядок связи C(5)–O(9) в TS₂₃ равен 1.4, а в структуре III — 1.8). Альтернативный канал реакции — разрыв второго цикла по связи O(6)–C(7), что приводит к образованию продукта IV (рис. 1, 2). В этом случае неспаренный электрон перемещается к атому C(7), для которого $\rho=0.666$ и 1.181 в TS₂₄ и структуре IV соответственно. Экспериментальным доказательством образования структур, содержащих карбонатную группу, является характеристическая полоса валентных колебаний этой группы 1740 см⁻¹, присутствующая в ИК-спектрах полимеризационных смесей и (со)полимеров 8-метил-2-метилен-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]нонана [12, 13].

Данные табл. 2 указывают на существенное увеличение длины разрываемой связи в ПС всех рассмотренных реакций: на 0.46 Å в случае TS₁₂ и на 0.37 Å для TS₂₃ и TS₂₄. Кроме того, длина циклической эфирной связи C–O, которая после раскрытия цикла преобразуется в C=O, уменьшается в ПС на 0.10–0.12 Å (табл. 2).

Таким образом, анализ полученных расчетных и экспериментальных результатов показывает, что преимущественно протекает реакция (II→III), и следует полагать, что в макромолекулярную цепь входит звено спиромономера, содержащее кетонную и карбонатную группы структуры III. Проведенные квантово-химические расчеты и экспериментальное изучение продуктов реакции раскрытия циклов 8-метил-2-метилен-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]нонана не противоречат данным работы [6], в которой обсуждаются результаты изучения структуры цепи полимеров 4-*n*-алкил-2-метилен-1,3-диоксоланов.

Литература

1. Sugiyama J.-I., Yokozawa T., Endo T. // J. Polym. Sci. A., 1990. — V. 28. — P. 3529.
2. Mozner N., Zeuner F., Rheinberger V. // Macromol. Rapid Commun., 1995. — V. 16. — P. 667.
3. Endo T., Bailey W.J. // J. Polym. Sci. A., 1975. — V. 13. — P. 2525.
4. Sanda F., Takata T., Endo T. // Macromolec., 1993. — V. 26. — P. 737.
5. Tagoshi H., Endo T. // J. Polym. Sci. A., 1989. — V. 27. — P. 1415.
6. Bailey W.J., Wu S.-R., Ni Z. // J. Macromol. Sci. Chem. A., 1982. — V. 18. — P. 973.
7. Pan C.-Y., Wang Y., Bailey W.J. // J. Polym. Sci. A., 1988. — V. 26. — P. 2737.
8. Stewart J.J.P. // Quant. Chem. Prog. Exch., 1990. — V. 10. — P. 86.
9. Stewart J.J.P. // MOPAC program package, QCPE, 1993. — № 455.
10. Baldrige K.K., Gordon M.S., Stecler R., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem., 1989. — V.93. — P. 5107.
11. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Успехи химии, 2004. — Т. 73. — С. 1181.
12. Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., Дмитрук Т.В., Зайцев С.Ю. // Тез. докл. III Всерос. Карг. конф. "Полимеры-2004" (Москва, 27.01–1.02.2004 г.) Москва, 2004. — С. 71.
13. Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., Зайцев С.Ю. // Высокомолекуляр. соединения, Сер. А, 2004. — Т. 46. — С. 234 [Polym. Sci., Ser. A, V.46. — P. 119 (Engl. Transl.)].

Ó Дмитрук А.Ф., Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., Заречная О.М., Горбань О.А., 2007