

Таблиця 7. Параметри елементарних комірок купратів $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_7$

y	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
1	3,895	3,931	11,79	180,58
0,75	3,887	3,933	11,79	180,27
0,5	3,864	3,930	11,80	179,20
0,25	3,852	3,924	11,82	178,60
0	3,839	3,909	11,82	177,51

Рентгенівські дослідження свідчать, що збільшення вмісту Лантану в $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ супроводжується зменшенням ромбічного спотворення та збільшенням об'єму елементарної комірки. За даними гравіметричних досліджень побудовано P_{O_2} - T фазові діаграми і проведено розрахунки парціальної ентальпії Оксигену купратів складу $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$, де $y = 0,25; 0,50; 0,75$. Отримані дані складають фізико-хімічну базу для оптимізації технології отримання купратів барію-ітрію-лантану.

Література

1. Wu H.K. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure // J.Phys.Rev. Lett., 1987. — V. 58. — N 9. — P. 908–909.
2. Kishio K., Shimoyama J., Hasegawa T. et al. Determination of oxygen nonstoichiometry in a high-Tc superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Jap. J. Appl. Phys., 1987. — V. 26. — N 7. — P. L1228–L1230.
3. Приседский В.В., Ройзенблат Е.М., Удодов И.А., Гусакова Л.Г., Климов В.В. $p(O_2)$ - T -Фазовая диаграмма куприта бария-иттрия $YBa_2Cu_3O_{9-y}$ // Докл. АН УССР, Сер.Б, 1988. — № 3. — С. 59–62.
4. Приседский В.В., Удодов И.А. $p(O_2)$ - T -Фазовый разрез диаграммы купрата бария-лантана $LaBa_2Cu_3O_x$ // Украинский химический журнал, 2002. — Т. 68. — № 2. — С. 98–101.
5. Liang R. and Takamura T. Oxygen content and phase diagram of the high -Tc superconductor $Ba_2ErCu_3O_y$ // Jap.J. Appl. Phys., 1988. — V. 27. — № 7. — P. 1277–1280.
6. Nakabayashi Y., Kubo Y., Manako T. et al. The orthorhombic - tetragonal phase transformation and oxygen deficiency in $LaBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // Jap. J. Appl. Phys., 1988. — V. 27. — № 1. — P. L64–L66.
7. Грабой Н.Э., Путляев В.Н. Кислородная стехиометрия высокотемпературных сверхпроводников // ЖВХО им. Д.Н.Менделеева, 1989. — Вып. 34. — № 4. — С. 473–480.
8. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. — М.: Изд-во МГУ, 1974. — 287 с.
9. Ковтуненко П.В., Хариф Я.Л. Нестехиометрия окислов щелочноземельных металлов // Успехи химии, 1979. — Т. 47. — Вып. 3. — С. 448–480.

© Приседський В.В., Удодов І.О., Мнускіна І.В., Іваненко Д.І., 2009

Рецензент к.х.н., доцент ДонНТУ Волкова Е.І.

УДК 541.621.3

Зайцева В. В., Тюрина Т. Г. (ИнФОУ НАНУ)

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СТИРОЛА

Методом АМ1 рассчитаны семь наиболее вероятных конфигураций комплексов, из которых пять относятся к стиролу с малеиновым ангидридом и два — к стиролу с акрилонитрилом. Найденные изменения энергетических и электронных параметров, смещение расчетных ИК полос поглощения указывают на то, что эти комплексы могут реально существовать в газовой фазе. Теплота их образования ($-\Delta H$), составляющая 0,29–1,46 ккал/моль, пропорциональна сумме вкладов электростатической и резонансной энергии, а также векторной разности дипольных моментов комплекса и исходной молекулы акцептора. По распределению общих молекулярных орбиталей выявлены π - π - (I, II), C-H \cdots π - (III, IV), C-H \cdots O- (VII) и

смешанные π -H- (V, VI) комплексы, из которых I и V являются наиболее перспективными для сополимеризации.

Из ароматических π -доноров и обычных π -акцепторов наиболее подробно изучено взаимодействие стирола с малеиновым ангидридом (МА), например [1–3]. Эти мономеры, а также акрилонитрил (АН) содержат в структуре несколько функциональных групп, и поэтому можно ожидать, что они будут давать различного типа комплексы. При взаимодействии двойных связей донора и акцептора явно должны образовываться π - π -комплексы, а если участвуют протоны стирола и атомы кислорода МА или азота АН, то могут получаться H-комплексы с полным или частичным переносом заряда. Структура этих комплексов пока не установлена даже расчетным путем, хотя имеются величины констант равновесия (метод ПМР) [3, 4]. Для этилена, малеимида, бензола, триазина теоретически была показана возможность образования комплексов типа C-H \cdots O, C-H \cdots π , π - π [5–8]. Предполагая, что такие же взаимодействия могут осуществляться и для стирола с малеиновым ангидридом и акрилонитрилом, методом AM1, границы применимости которого рассмотрены ранее [9]¹, мы рассчитали электронные и геометрические параметры указанных мономеров и их бинарных комплексов.

Предполагается, что анализ теплоты образования комплексов, изменение длины связей участвующих групп и зарядов на соответствующих атомах, смещение валентных колебаний в расчетных ИК спектрах комплексно-связанных по сравнению с индивидуальными молекулами, распределение энергии общих молекулярных орбиталей (МО) позволит выявить типы комплексов, в которых возможно участие двойных связей донорно-акцепторных мономеров. Это поможет более полно понять механизм роста цепи комплексно-радикальной сополимеризации донорно-акцепторных мономеров и прогнозировать условия получения чередующихся или статистических сополимеров на основе стирола.

Цель работы — получить с помощью метода AM1 наиболее вероятные конфигурации комплексов стирола с малеиновым ангидридом и стирола с акрилонитрилом.

Экспериментальная часть

Для проведения квантово-химических расчетов индивидуальных молекул стирола, малеинового ангидрида или акрилонитрила и комплексов стирол...МА, стирол...АН использовали полуэмпирический метод AM1 (пакет программ MORAS 6) [12]. Оптимизацию индивидуальных молекул и комплексов осуществляли как описано ранее [13]. Теплоту образования комплекса рассчитывали как разность между его стандартной теплотой образования и суммой этих величин для стирола и МА (АН): ($\Delta H = H^{\text{комп}} - \sum H^{\text{мон}}$).

Векторную разность дипольных моментов комплекса и акцептора ($\Delta \vec{\mu}$) находили согласно общим положениям действий с векторами, учитывая, что для молекулы МА дипольный момент ориентирован отрицательным полюсом к эфирному кислороду, а положительным — к центру связи C=C. В молекуле АН отрицательный полюс диполя направлен к атому азота, а положительный делит связь CH₂=CH, отсекая $\sim \frac{2}{3}$ ее длины со стороны =CH-группы. По координатам атомов углерода при двойной связи и кольцевого атома кислорода МА (атома

¹ Метод AM1 был выбран в связи с тем, что он лучше других полуэмпирических методов дает количественное соответствие по геометрическим и полуколичественное или качественное по энергетическим параметрам в сопоставлении с расчетами ab initio [9–11].

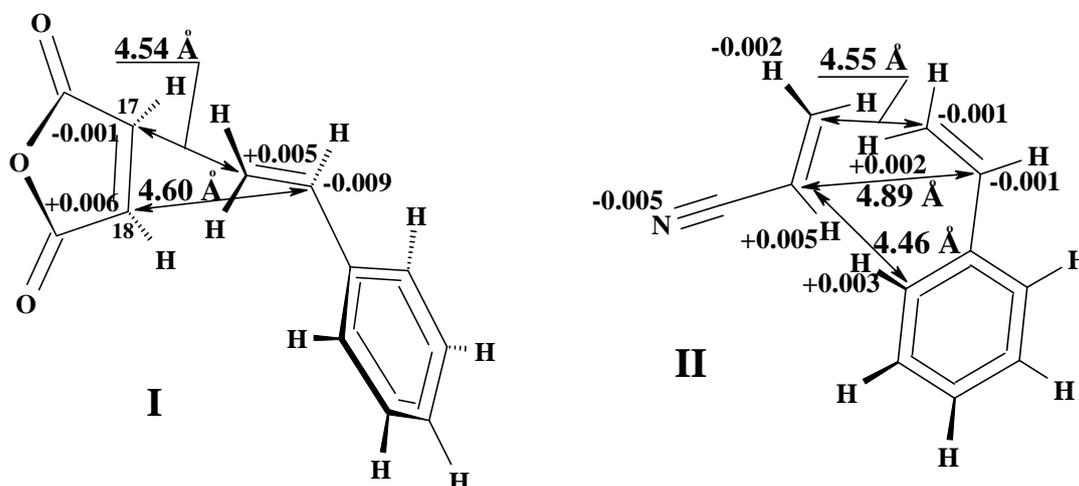
азота для АН) производили разложение вектора по осям, находили соответствующие орты и по ним — составляющие вектора $\Delta\vec{\mu}$. Затем по разности $\mu_k^i - \mu_{MA}^i$ ($i = x, y, z$) вычисляли составляющие вектора $\Delta\vec{\mu}$ и абсолютную величину:

$$\Delta\vec{\mu} = \sqrt{(\Delta\vec{\mu}^x)^2 + (\Delta\vec{\mu}^y)^2 + (\Delta\vec{\mu}^z)^2} . \quad (1)$$

Вклад и направленность дипольного момента стирола (0.012 D) в величину $\Delta\vec{\mu}$ при расчетах не учитывали.

Результаты и обсуждение

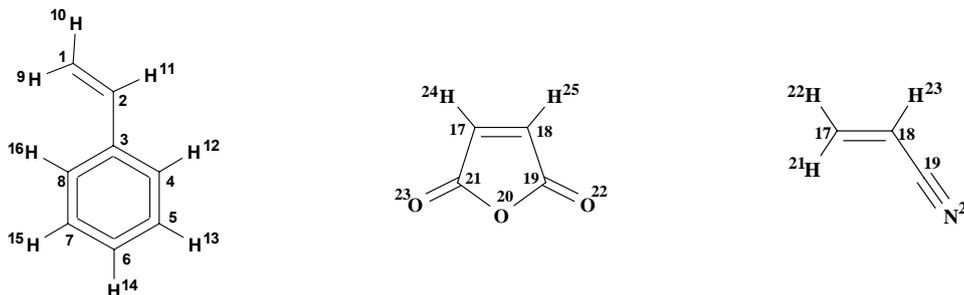
Из множества конфигураций молекулярных комплексов стирола с такими акцепторами, как малеиновый ангидрид (МА) и акрилонитрил (АН), в качестве примера представлены структуры I и II, в которых взаимодействие осуществляется по двойным связям мономеров:



Для их получения исходные оптимизированные молекулы стирола с МА или стирола с АН располагали параллельно на расстоянии 3,3 Å. Тогда образуются комплексы, в которых плоскости С=С связей развернуты под углом примерно 35° (I) и 25° (II), атомы кислорода и азота в молекулах МА и АН, комплексно-связанных со стиролом, выведены из зоны взаимодействия. Низкие $-\Delta H$, изменение зарядов на $C^1=C^2$ и $C^{17}=C^{18}$, а также уменьшение величины торсионного угла $C^1-C^2-C^3-C^4$ (φ) стирола (табл. 1) по сравнению с $\varphi = 20,3^\circ$ в его индивидуальной молекуле, позволяют нам считать, что в структурах I и II происходит π - π -взаимодействие. Более того, сдвиг расчетных полос поглощения стирола при 3086 (3085 cm^{-1} эксперимент) и 980 (995 cm^{-1} эксперимент) на -1 (I) и -2 (II) cm^{-1} , увеличение расчетной интенсивности полосы валентных колебаний $C^1=C^2$ стирола в 95,5 (I) и 61,5 (II) раз при уменьшении интенсивности $\nu_{C=C}$ МА на 15 (I) и АН на 10% (II) указывают на участие двойных связей молекул мономеров в π -взаимодействии. Для комплексов I и II обнаружен также сдвиг полосы при 3024 (3030 cm^{-1} эксперимент) на -3 (I) и -1 cm^{-1} (II), что можно принять как включение фрагмента бензольного кольца стирола во взаимодействие с молекулой акцептора. Наблюдаемые изменения геометрических и электронных параметров, а также смещение центров двойных связей комплексно-связанных молекул относительно друг друга, не противоречащее

теоретическим представлениям [8, 14], свидетельствуют о том, что структуры I и II являются π - π -комплексами.

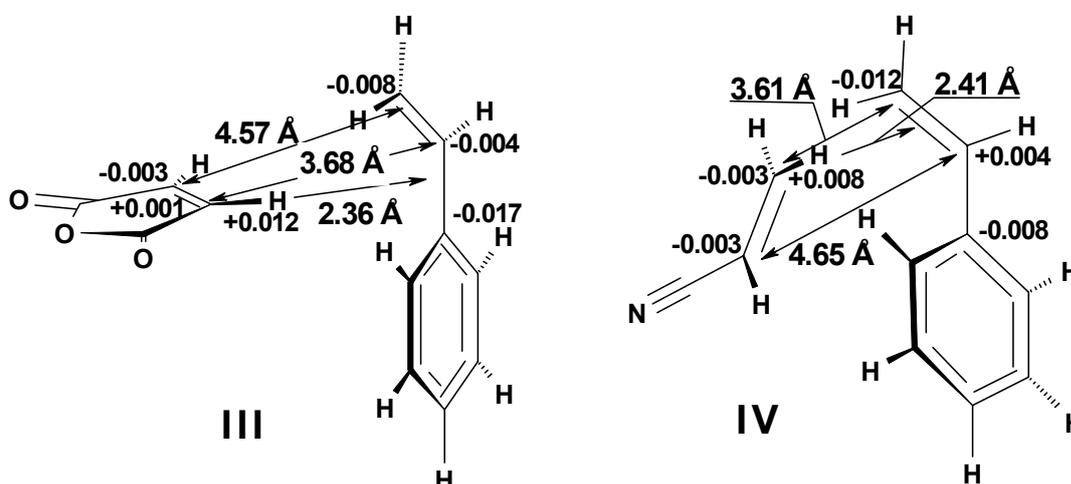
Таблица 1. Основные расчетные параметры молекулярных комплексов



Комплексы	$-\Delta H$, ккал/моль	$\Delta\bar{\mu}$, Д	ϕ , град	Расстояние C-H...O (C-H... π) Å	Изменение заряда на атомах C=C			
					донора		акцептора	
					C ¹	C ²	C ¹⁷	C ¹⁸
I	0,67	0,17	17,7	-	+0,005	-0,009	-0,001	+0,006
II	0,29	0,09	18,1	-	-0,001	-0,001	0	0
III	1,18	0,39	14,4	(2,74) ^a	-0,008	-0,004	+0,001	-0,003
IV	0,62	0,29	21,0	(2,26) ^a	-0,012	+0,004	-0,003	-0,003
V	1,09	0,18	19,2	2,52	-0,008	-0,013	0	-0,005
VI	1,46	0,27	0,1	2,47; 2,43	-0,030	+0,012	-0,0004	+0,0001
VII	0,76	0,49	19,6	2,38	+0,008	-0,013	+0,0015	-0,0003

Примечание. а) π соответствует $\text{CH}_2=\text{CH}$ стирола.

При перпендикулярном расположении связи C¹⁷-H молекул акцепторов к плоскости виниловой группы стирола найдены структуры III и IV, в которых протоны МА и АН взаимодействуют с группой C¹=C² стирола, которая, вероятно, приобретает свойства π -акцептора протонов. То, что структуры III и IV образуются за счет взаимодействия указанных групп, следует из изменений зарядов на атомах C¹, C² стирола, H²⁴ МА и H²² АН (см. табл. 1 и структуры комплексов), а также смещения полосы валентных колебаний связи C¹=C² при 1630 (1630 см⁻¹ эксперимент) на -1 см⁻¹ с увеличением ее интенсивности в 28 (III) и 88 (IV) раз. Полосы колебаний C-H атомов H²⁴ и H²² для МА и АН смещаются на -41 (III) и -8 (IV) см⁻¹. Кроме того, обнаружено увеличение на 0,0051 и 0,0028 Å длины связей C¹⁷-H²⁴ (III) и C¹⁷-H²² (IV).

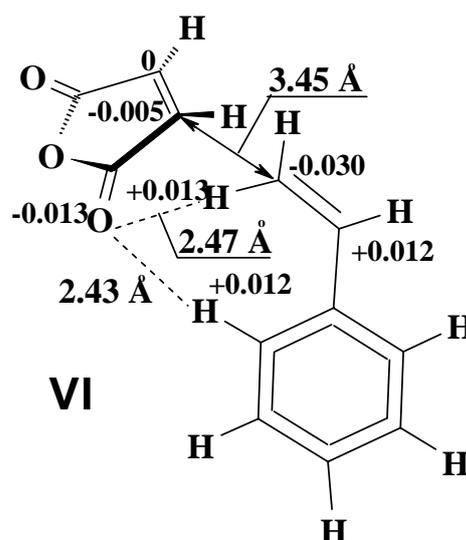
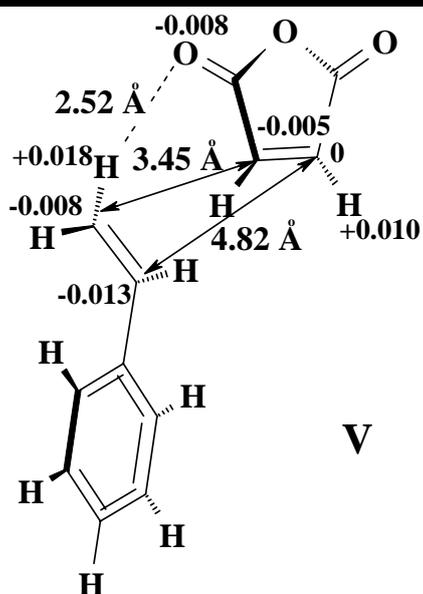


Энергия одной из общих МО структуры III (табл. 2) составляет примерно -35 эВ с локализацией в основном на виниловой группе стирола (74 %), а две другие МО (-15,5 и -15,4 эВ) распределены большей частью на $C^{17}H=C^{18}H$ молекулы МА, что дает нам право считать эту структуру π -комплексом с небольшим вкладом протона H^{16} бензольного кольца. Для комплекса IV обнаружена МО с энергией -35 эВ (табл. 2) с несколько большей локализацией на $C^1H_2=C^2H$, чем в структуре III. Общие МО с энергией -24,5, -16 эВ сосредоточены в основном (~84, 69%) на $C^{17}H_2=C^{18}H$ комплексно-связанной молекулы АН, причем в последнюю МО вносит вклад группа $C\equiv N$. Следовательно, в структурах III и IV взаимодействуют в основном двойные связи акцепторов и донора.

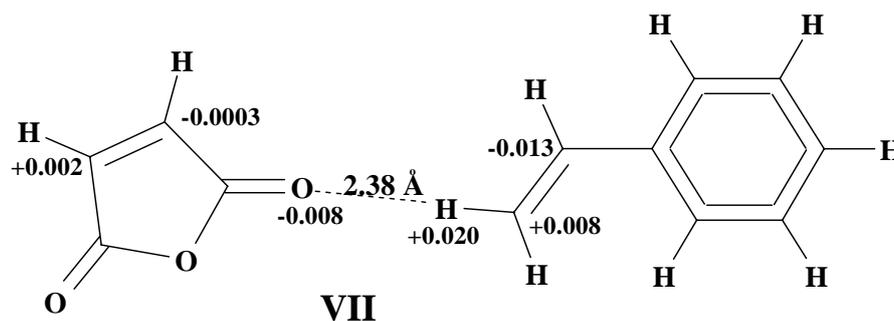
Таблица 2. Энергия МО и распределение по взаимодействующим группам комплексов стирола

Комп-лекс	E_{MO} , эВ	Доля общей части в МО	Распределение общей орбитали на фрагментах молекул в комплексе			
			стирол		МА (АН)	
			$C^1H_2=C^2H$	C^3H-C^8H (фенил)	$C^{17}H=C^{18}H$ ($C^{17}H_2=C^{18}H$)	$C=O$ ($C\equiv N$)
III	-35,16	0,659	0,490	0,103	0,066	-
	-15,50	0,369	0,001	0,036	0,328	-
	-15,37	0,215	0,040	-	0,175	-
IV	-35,00	0,641	0,551	0,084	0,006	-
	-24,55	0,558	0,060	0,065	0,433	-
	-16,00	0,453	0,036	-	0,313	0,104
V	-35,09	0,673	0,437	0,094	0,142	-
	-16,75	0,274	0,089	0,036	0,051	0,098
VI	-34,97	0,650	0,316	0,067	0,267	-
	-17,68	0,575	0,103	0,456	-	0,016
	-12,67	0,270	0,252	-	-	0,018
VII	-12,40	0,157	0,043	-	-	0,114

Структура V имеет подобное III распределение МО с E_{MO} -35 эВ, но с большим вкладом $C^{17}H=C^{18}H$ МА. Вклад $C^1=C^2$, $C=O$ в МО этого комплекса с энергией около -16,7 эВ примерно одинаков при очень малом участии $C^{17}=C^{18}$ и атомов бензольного кольца (табл. 2). Несколько меньше величина доли виниловой группы стирола в МО с энергией -35 эВ для структуры VI по сравнению с таковым для комплексов III-V, но здесь возрастает вклад $C^{17}H=C^{18}H$. Другая МО (-17,7 эВ, VI) распределена в основном на протонах бензольного кольца (~80%) и только на 3% на O^{22} . Кроме того, в комплексе VI появляется общая МО с энергией примерно -12,7 эВ, которая на 90% распределяется на C^1H^9 и одинаково с предыдущей МО на $C=O$. Это означает, что при взаимодействии указанных соединений участвуют, кроме двойных связей, также и другие их функциональные группы, в частности, протоны бензольного кольца во всех структурах, атом азота в IV, $C=O$ в структурах V и VI. Появление МО с энергией около -12 эВ в VI отличает его от рассмотренных выше структур наличием двух водородных связей на расстоянии 2,47 и 2,43 Å, образованных при участии протона H^9 виниловой группы стирола, H^{16} бензольного кольца и O^{22} молекулы МА.



Полагая, что МО с энергией около -12 эВ указывает на наличие водородной связи в комплексе, мы проверили это при получении структуры VII, сближая молекулы так, чтобы атомы O²² МА и Н¹⁰ стирола лежали на одной прямой.



В этом случае образуется водородная связь O²²...H¹⁰ с расстоянием 2,38 Å, и имеется общая МО с энергией -12,4 эВ, которая распределяется в основном на C=O группе молекулы МА с незначительной долей на C¹H¹⁰ стирола (табл. 2), а все другие МО, характерные для структур III-VI, отсутствуют. Следует отметить, что $-\Delta H$ для π - и H-комплексов I и VII неожиданно одинаковы (0,76 ккал/моль), возможно, за счет отсутствия в молекуле стирола полярных групп. В то же время величины $\Delta\bar{\nu}$ этих структур различаются примерно в 3 раза (табл. 1).

В отличие структур I-IV, для комплексов V-VII обнаружено не только изменение зарядов на взаимодействующих атомах (табл. 1, структуры комплексов), но и длины связей C¹-H¹⁰ (V, VII) и C¹-H⁹, C⁸-H¹⁶ (VI) стирола, которые увеличиваются на 0,0028, 0,0022 и 0,0020, 0,0024 Å, а также C¹⁹=O²² МА на 0,0009 (V), 0,0013 (VI) и 0,0006 Å (VII). Связь C¹⁸-H²⁵ МА удлиняется на 0,0041 (V) и 0,0027 Å (VI), что свидетельствует о значительном вкладе этой группы в образование комплексов V и VI (табл. 1). Кроме того, обнаружено смещение полос валентных колебаний ν_{C-H} концевой группы =CH₂ стирола, C-H и C=O МА на 12, 35 и 2 (V); 9, 22 и 3 см⁻¹ (VI), а также C-H (=CH₂) стирола и C=O МА (VII) – на 6,5 и 1 см⁻¹ в длинноволновую область. Валентные колебания $\nu_{C=C}$ МА не изменяются, но для виниловой группы стирола их интенсивность увеличивается в 1,5 (V) и 388 раз (VI), указывая на то, что в этих структурах основным является взаимодействие C-H молекулы МА и C¹=C².

Итак, все рассмотренные структуры представляют собой слабые комплексы, и часть из них (комплексы V–VII) имеют Н-связи. Исходя из существующих представлений [15, 16], основная роль в стабилизации структур слабых комплексов принадлежит поляризационным взаимодействиям. Мы проверили, выполняется ли это положение для комплексов стирола. Анализ зависимости $-\Delta H$ от вклада в нее энергии электростатического взаимодействия ($\Delta E_{эл}$) показал, что она описывается уравнением прямой:

$$-\Delta H = 0,3 - 3,7 \Delta E_{эл}, \quad (2)$$

Выражение (2) объединяет данные для всех рассчитанных структур, но имеет низкий коэффициент корреляции (0,87). Вероятно, корреляция, предложенная для Н-комплексов [15], в нашем случае не вполне пригодна из-за неполярности молекулы стирола и высокой степени ее сопряжения. Поэтому в уравнение (2) мы ввели терм резонансной энергии ($\Delta E_{рез}$), описывающий взаимодействие за счет делокализации π -электронов, что привело к выражению:

$$\Delta H = a (\Delta E_{эл} + \Delta E_{рез}) + b \quad (3)$$

Коэффициенты a и b равны 7,0 и 0,22, 7,2 и 0,45 для комплексов акрилонитрила и малеинового ангидрида соответственно (рис. 1, кривые 1 и 2).

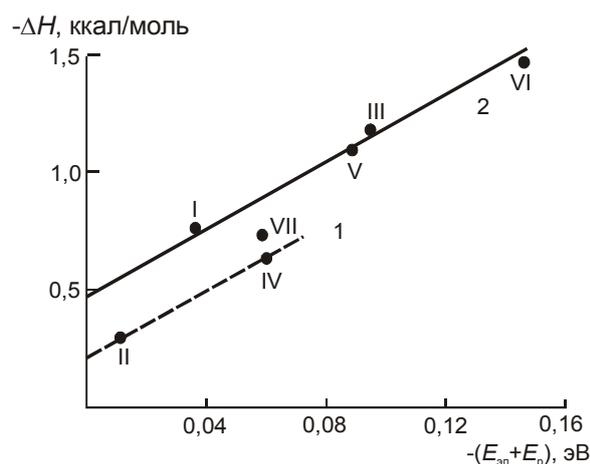


Рис. 1. Зависимость теплоты образования от суммы вкладов в нее электростатической и резонансной энергии для комплексов стирола с АН (1) и МА (2)

При этом коэффициент корреляции для кривой 2 (рис. 1) составляет 0,96 и таким образом становится очевидной необходимость учета двух типов энергетических вкладов в стабилизацию комплексов стирола. Как видим, найденная корреляция достаточно четко разделяет комплексы стирола с МА и АН, что количественно выражается в величинах отрезков, отсекаемых на оси ординат. Однако, полученные прямые имеют практически одинаковый коэффициент a , который, по-видимому, обусловлен тем, что донором в обоих случаях является стирол.

Для выявления зависимости между величинами ΔH и $\Delta \bar{\mu}$ мы привлекли уравнение (4), которое было предложено [15] для Н-комплексов с величиной ΔH от 3 до 20 ккал/моль:

$$-\Delta H = \frac{\hbar \nu_{пз}}{A} \cdot \frac{\Delta \bar{\mu}}{er} - [E_0 - (E_A + E_D)], \quad (4)$$

где $A = a^2 (1 + \frac{a}{b} S_{01}) (1 + \frac{a^2}{b^2} + \frac{a^{*2}}{b^{*2}})$, $\nu_{пз}$ — частота полосы переноса заряда комплекса, E_0 — энергия структуры «без связи», $E_A + E_D$ — сумма энергий основного состояния исходных компонентов, a, b, a^*, b^* — коэффициенты, характеризующие долю структур «без связи» и с переносом заряда в основном

и возбужденном состоянии, S_{01} — интеграл перекрывания волновых функций систем «без связи» и с переносом заряда.

$-\Delta H$, ккал/моль

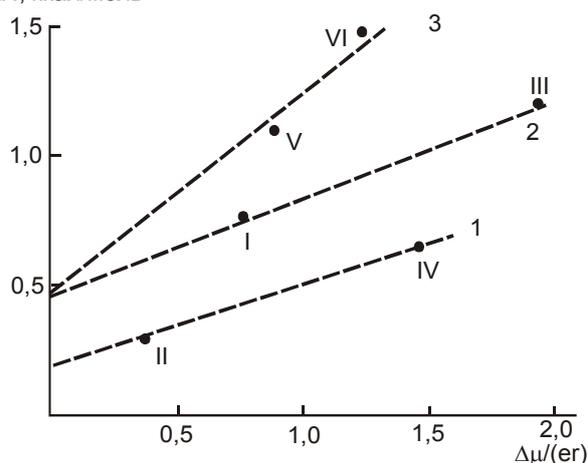


Рис. 2. Зависимость теплоты образования от величины $\Delta\bar{\mu}$ в координатах уравнения (4) для комплексов стирола: 1 — с АН (π - π - и $C-H\cdots\pi$), 2 (π - π - и $C-H\cdots\pi$) и 3 (π - и $C-H\cdots O$) — с МА

Поскольку в структурах комплексов основным является взаимодействие между группами двойных связей, то мы приняли за величину r среднее расстояние между атомами C^1 и C^{17} , C^2 и C^{18} двойных связей молекул стирола и акцептора $r_{cp} = \frac{1}{2} (r_{C^1\cdots C^{17}} + r_{C^2\cdots C^{18}})$. Тогда согласно уравнению (4) можно получить корреляцию в координатах $\Delta H - \frac{\Delta\bar{\mu}}{er}$ (рис. 2). Как

показано на рис. 2, расчетные данные укладываются на три условные прямые. Первая включает комплексы стирола с АН (II, IV), вторая — стирола с МА с π - π - и $C-H\cdots\pi$ -взаимодействиями (I, III), а третья — комплексы V и VI, которые

образованы за счет π - и H -связывания. Для прямых 1, 2 и 3 величина тангенса угла наклона, представляющая собой $h\nu_{ПЗ}/A$, равна 32, 41 и 77 ккал/моль (рис. 1). Поскольку ранее [3] установлено, что комплекс стирола с МА поглощает при $\lambda = 340$ нм, то величина $h\nu_{ПЗ}$ составляет 3,65 эВ = 84,1 ккал/моль, и это дает значение параметра A , равное 2,05 и 1,09 для структур I, III и V, VI. Такие результаты позволяют считать, что в данном случае доля структуры с переносом заряда и величина интеграла перекрывания невелики. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\sim 0,44$ и $\sim 0,17$ ккал/моль для комплексов с МА и АН соответственно. Согласно уравнению (4) он представляет собой разность между энергией системы «без связи» и суммы энергий основного состояния исходных компонентов, т. е. является мерой энергии межмолекулярного взаимодействия, осуществляющегося без переноса заряда. Отметим, что на оси ординат (рис. 2) отсекаются отрезки, примерно равные тем, что получены по уравнению (3) (рис. 1), т. е. эти величины действительно можно считать характеристичными для комплексов стирола с указанными акцепторами. Кроме того, полученные зависимости наводят на мысль, что величина $\Delta\bar{\mu}$, несмотря на ее малые значения для рассмотренных здесь комплексов стирола, является значимой характеристикой слабых комплексов.

По характеру изменения зарядов на атомах углерода $C^1=C^2$ стирола (табл. 1) структуры комплексов можно разделить на две группы: в комплексах I, V и VII отрицательный заряд на атоме C^1 возрастает, а на C^2 уменьшается, тогда как в остальных — наоборот (за исключением структуры II, в которой заряды на атомах двойных связей обеих молекул практически не изменяются). Повышение электронной плотности на атоме углерода должно приводить к росту экранирования, т. е. к смещению сигнала ЯМР ^{13}C в сильное поле, а уменьшение — соответственно в слабое [17]. Именно это наблюдали для атомов C^1 и C^2 при добавлении МА к стиролу [2], что свидетельствует о поляризации виниловой группы [18, 19], в данном случае $C^1=C^2$. Поэтому представляется, что комплексно-связанный стирол в структурах I, V и VII может быть активнее исходного мономера в реакции сополимеризации. В то же время

изменение зарядов на атомах $C^{17}=C^{18}$ молекулы МА наибольшее и примерно одинаковое в комплексах I и V. Можно полагать, что в этих структурах активируются донор и акцептор, и это позволяет считать такие комплексы оптимальными для участия в росте цепи при сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом.

Таким образом, найденные изменения энергетических и электронных параметров, смещение расчетных полос поглощения комплексно-связанных по сравнению с индивидуальными молекулами указывают на то, что приведенные комплексы I–VII могут реально существовать в газовой фазе. Полученные корреляции свидетельствуют, по нашему мнению, о том, что тип взаимодействия между донором и акцептором определяет численные коэффициенты уравнений (3) и (4), причем характер зависимостей остается общим для всех типов комплексов. Структуры I, II отнесены нами к π - π -комплексам, а III, IV в соответствии с распределением МО — к $C-H\cdots\pi$ с небольшой долей участия протонов бензольного кольца стирола и группы $C\equiv N$ (АН). Комплексы V и VI характеризуются образованием водородной связи и равномерным вкладом $C^1=C^2$, $C^{17}=C^{18}$ мономеров. Более того, для комплексов стирола с такими акцепторами, как малеиновый ангидрид и акрилонитрил, наличие общих МО с энергией меньше -35 эВ свидетельствует об участии во взаимодействии, кроме двойных связей донора и акцептора, других функциональных групп. В нашем случае это протоны бензольного кольца и атомы кислорода или азота акцепторов. Появление общей МО с энергией около -16 эВ дает основание ожидать образования водородной связи, что характерно для комплексов V и VI. Однако в структурах VI и VII имеется еще МО с энергией -12 эВ, которая распределяется на атомах водорода и кислорода донора и акцептора. Из рассчитанных комплексов наиболее перспективными для сополимеризации можно считать комплексы I и V.

Литература

1. Cowie J.M.G. Radical initiated alternating copolymerization // Alternating Copolymers / Ed. Cowie J.M.G. - New York, London: Plenum Press, 1985. — P. 19–74.
2. Смирнов А.И., Дерябина Г.Н., Ратовский Г.В., Калабин Г.А., Кушнарев Д.Ф., Петрова Т.Л., Фролов Ю.Л. Донорно-акцепторные комплексы винилариловых эфиров с малеиновым ангидридом // Изв. АН СССР, 1977. — № 1. — С. 74–79.
3. Tsuchida E., Tomono T., Sano H. Solvent effects on the alternating copolymerization systems. Evaluation of equilibrium constants by NMR spectroscopy // Makromol. Chem., 1972. — B. 151. — P. 245–264.
4. Zaitseva V.V. Zaitsev S.Yu., Zaitsev Yu.S. Kinetics of the copolymerization of the donor-acceptor monomers // Macromolecules, 1992. — Vol. 25. — P. 2551–2556.
5. Scheiner S., Grabovski S.J., Kar T. Influence of hybridization and substitution on the properties of the $C-H\cdots O$ hydrogen bond // J. Phys. Chem. A, 2001. — Vol. 105. — № 46. — P. 10607–10612.
6. Wang B., Hinton J.F., Pulay P. $C-H\cdots O$ Hydrogen bond between *N*-methyl maleimide and dimethyl sulfoxide: a combined NMR and Ab initio study // J. Phys. Chem. A, 2003. — Vol. 107. — № 23. — P. 4683–4687.
7. Hobza P., Špirko V., Selzle H.I., Schlag E.W. Anti-hydrogen bond in the benzene dimer and other carbon proton donor complexes // J. Phys. Chem., 1998. — Vol. 102. — № 15. — P. 2501–2504.
8. Zaccheddu M., Filippi C., Buda F. Anion- π and π - π cooperative interaction regulating the self-assembly of nitrate-triazine triazine complexes // J. Phys. Chem. A, 2008. — Vol. 112. — № 7. — P. 1627–1632.
9. Dannenberg J.J. Hydrogen bonds: a comparison of semiempirical and ab initio treatments // J. Mol. Struct., 1997. — Vol. 401. — P. 279–286.

10. Ксианг Ш., Ю Г., Лианг Е., Вю Л. Экспериментальные свидетельства стереоконтролируемого образования межмолекулярных С-Н...О связей в растворах // Журн. общ. химии, 2007. — Т. 77. — Вып. 1. — С.137–140.
11. Yan C., Su N., Wu S. Structure and spectra of the hydrogen bonding complexes formed by 2-pyridone // Журн. физ. химии, 2007. — Т. 81. — № 12. — С. 2198–2204.
12. Stewart J.J.P. MOPAC manual. <http://www.fujitsu.co.jp/hypertext/>
13. Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., Фарафонова А.В., Зайцев С.Ю. Взаимодействие некоторых циклических кетенацеталей с малеиновым ангидридом и акрилонитрилом // Журн. общ. химии, 2007. — Т. 77. — Вып. 6. — С. 961–966.
14. Johnston M.D., Jr., Gasparro F.P., Kuntz I.D., Jr. Nuclear Magnetic Resonance Solvent Effects and molecular interactions. II. A comparison of dipolar, hydrogen-bonding, and charge-transfer effects // J. Amer. Chem. Soc. 1969. — Vol. 91. — № 21. — P. 5715–5724.
15. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. — М.: Химия, 1973. — 400 с.
16. Зубков В.А., Колегов Б.И., Бирштейн Т.М. Современное состояние квантово-химических расчетов межмолекулярного взаимодействия многоатомных молекул // Усп. химии, 1983. — Т. 52. — Вып. 7. — С. 1057–1085.
17. Бови Ф.А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. — М.: Химия, 1979. — 456 с.
18. Афонин А.В., Ващенко А.В., Воронов В.К. и др. Конформационные исследования сложных виниловых эфиров на основе пространственных эффектов в мультядерной спектроскопии ЯМР (¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁷O) и квантово-химических расчетов // Изв АН СССР. Сер. хим., 1989. — № 4. — С. 865–873.
19. Афонин А.В., Андриянков М.А. Изучение строения арил- и гетероарилвиниловых эфиров на основе регрессионного анализа параметров спектров ЯМР // Журн. орган. химии, 1988. — Т. 24. — Вып 5. — С. 1034–1040.

© Зайцева В. В., Тюрина Т. Г., 2009

Рецензенты д.х.н., профессор ДонНУЭТ Дмитрук А.Ф.,
д.х.н., профессор ДонНТУ Высоцкий Ю.Б.

УДК 547.678.3

Мысык Р.Д. (ИнФОРУ НАНУ), **Мысык Д.Д.** (ДонНТУ)

СИНТЕЗ ФЛУОРЕН-2,7-ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ ПОЛИФТОРАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ФРАГМЕНТАМИ 1,2-ДИТИОЛА И 1,3-СЕЛЕНАТИОЛА

Описано ацилирование 2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентанола 9H-флуорен-2,7-дисульфохлоридом и нитрование 9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфира. Конденсацией 4,5-динитро-9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфира с солями 1,2-дитиоля и 1,3-селенатиоля осуществлен синтез эфиров с фрагментами 1,2-дитиола и 1,3-селенатиола — эффективных сенсibilизаторов фотопроводимости органических полупроводников.

Интерес к химии флуорена вызван поиском материалов с особыми фотофизическими свойствами [1]. Среди таких материалов важное место занимают электрофотографические и голографические материалы для записи оптической информации, в которых широко используются флуореновые электроноакцепторы и соединения с внутримолекулярным переносом заряда в качестве сенсibilизаторов фотопроводимости органических полупроводниковых полимерных веществ. Применение разнообразных флуоренов в качестве сенсibilизаторов ограничивается их малой растворимостью в полимерной матрице и кристаллизацией, что резко ухудшает электрофизические характеристики таких материалов [1]. Эти осложнения могут быть преодолены