

УДК 541.64.02.678

*Е. М. ШАЙХУТДИНОВ, М. Е. ЕРМАГАНБЕТОВ,
А. Ж. КЕРИМКУЛОВА, И. А. АРХИПОВА, Г. Ж. ЕЛИГБАЕВА*

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ МОНОМЕРОВ ВИНИЛПИПЕРИДОЛЬНОГО РЯДА В РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Рассчитаны значения основных квантовохимических параметров реакционной способности при полимеризации мономеров винилпиперидольного ряда: 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидола-4, его ацетил- и бензоилпроизводных и их гидрохлоридов. Установлено, что величина зарядов на атомах углерода винильной группы, их пространственная доступность и значения теплового эффекта полимеризации для всех мономеров довольно близки. В то же время показано, что при переходе от свободных оснований к их гидрохлоридным солям существенно возрастает сольватационный эффект, значительно влияющий на значения реакционной способности данных мономеров.

Полимеры на основе азотистых винилгетероциклов привлекают внимание исследователей в области химии высокомолекулярных соединений. Подобные линейные и сшитые полимеры находят применение в качестве ионообменных, комплексообразующих и биологически активных материалов [1, 2].

К числу маллоисследованных поливинилгетероциклов относятся полимеры, содержащие пиперидиновый цикл в боковой цепи. Интерес к ним связан с тем, что они обладают высокой физиологической активностью [3, 4]. Кроме того, мономеры винилпиперидинового ряда весьма доступны и легко образуются с высоким выходом по методу Назарова [5-7].

Как показали исследования, проведенные Е. М. Шайхутдиновым с сотр. [7, 8], Халиковым [9, 11] и др., указанные соединения винилпиперидольного ряда способны к избирательной полимеризации по двойной связи винильной группы (без участия тройной) и относятся к мономерам средней активности. При этом скорость полимеризации зависит от природы растворителя, рН-среды, наличия воды в реакционной смеси и ионной силы раствора. Кроме того, переход от мономеров в молекулярной форме (оснований) к их гидрохлоридным солям приводит к существенному замедлению скорости полимеризации [9]. Установлено также, что для гидрохлоридов характерны аномально высокие порядки реакции по мономеру (до значений, близких к 2) и инициатору (около 0,7).

Отмеченные особенности полимеризации гидрохлоридов пиперидольных производных могут свидетельствовать о различной реакционной способности молекулярной и ионизированной форм мономера, изменении механизма полимеризации или влиянии других факторов.

Целью данной работы является квантовохимический расчет сравнительной активности в реакции полимеризации различных форм пиперидольных мономеров – свободных оснований и их гидрохлоридов, а также установление механизма полимеризации ионизированных мономеров (гидрохлоридов).

Результаты и их обсуждение

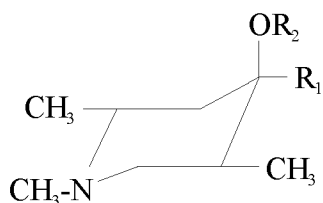
Реакционную способность в реакции полимеризации молекул мономеров винилпиперидольного ряда, а именно 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидола-4, его ацетил- и бензоилпроизводных в форме свободных оснований и гидрохлоридных солей оценивали по нескольким квантово-химическим параметрам. Квантово-химический расчет величины зарядов на атомах углерода винильной группы, их пространственной доступности и теплового эффекта полимеризации проводился по программе МОРАС-6 полуэмпирическим методом РМЗ (метод Хартри-Фока в приближении МОЛКАО) [12]. Величину энергии сольватации и ее кулоновской составляющей рассчитывали по программе GAMESS, модель РСМ [13].

Для оценки сравнительной активности мономеров в реакции полимеризации были взяты

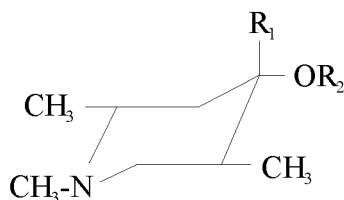
молекулы свободного (неацилированного) 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперида-4 (I) его ацетильного (II), бензоильного (III) производных и их гидрохлоридных солей (обозначаемых соответственно IН, IIН и IIIН).

При расчете мы предполагали, что пиперидиновый цикл в этих соединениях находится в своей наиболее устойчивой конфигурации – в форме кресла, а все метильные группы ориентированы в экваториальном положении. Винилэтильная группа может принимать как аксиальное (*a*), так и экваториальное (*e*) положение.

Исходя из этих допущений, химические структуры пиперидольных производных, для которых проводился квантово-химический расчет, можно представить в виде нижеприведенных формул:



Ie = при $R_2 = H$
IIe = при $R_2 = COCH_3$
IIIe = при $R_2 = COC_6H_5$



Ia = при $R_2 = H$
IIa = при $R_2 = COCH_3$
IIIa = при $R_2 = COC_6H_5$

Нейтральные молекулы азотистых винилгетероциклов обычно полимеризуются по радикальному механизму [9-11], тогда как для их ионизованных форм известны примеры ионной полимеризации [13]. Для ионных реакций наиболее существенным квантово-химическим параметром реакционной способности является величина заряда на атомах реакционного центра. Расчет величины зарядов на α - и β -атомах углерода винильной группы, участвующей в реакции полимеризации показал, что при переходе от свободных оснований 1,2,5-триметилпиперида и его ацильных производных к их гидрохлоридам заряд на α -углеродном атоме винильной группы снижа-

ется более чем на порядок, тогда как на β -углеродном атоме заряд несколько возрастает. Однако абсолютная величина отрицательных зарядов на обоих атомах углерода ничтожно мала и предпологать возможность ионного механизма реакции полимеризации в этом случае нет оснований.

Косвенной мерой реакционной способности полярных мономеров, особенно объемных молекул с несколькими заместителями, может служить величина доступной Ван-дер-ваальсовой поверхности реакционного центра, в нашем случае – винильной группы. Исходя из этого, была рассчитана доступная поверхность α - и β -атомов углерода, составляющих двойную связь (табл. 1). Сравнение доступной поверхности α -углеродного атома показывает, что этот параметр в различных производных пиперида практически одинаков.

При радикальной полимеризации за меру реакционной способности часто принимают также тепловой эффект модельной реакции присоединения к мономеру этильного радикала.

Тепловой эффект рассчитывали как разность между полной энергией двух реагентов и образующего радикала: $\Delta E = E(M) + E(Et^\bullet) - E(R^\bullet)$.

Как показывают данные расчетов (табл. 1), значения теплового эффекта полимеризации свободных оснований и их гидрохлоридных солей в ряду исследованных мономеров колеблются в интервале приблизительно от 13 до 15 кДж/моль почти для всех форм пиперидольных мономеров – спиртовой и ацилированных.

Таким образом, пространственное расположение винилэтильной группы по отношению к пиперидиновому циклу (аксиальное или экваториальное) также не вносит существенных изменений в эти величины.

При химических реакциях ионогенных молекул в растворителях тепловой эффект реакции должен рассчитываться с учетом существенного вклада энергии сольватации мономера растворителем: $\Delta Q_s = \Delta Q + \Delta E_s$, где ΔQ_s – общий тепловой эффект с учетом сольватации, ΔE_s – тепловой эффект сольватации.

Основной составляющей теплового эффекта сольватации является энергия электростатического (кулоновского) взаимодействия (E_s). Расчет этих величин (E_s и ΔE_s) позволяет определить влияние растворителя на общий тепловой эффект реакции и изменение реакционной способности молекул в растворе. Проведенные расчеты для

Таблица 1. Квантово-химические параметры реакции винильной связи $\text{CH}_2=\text{CH}$ -1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперида-4 и его производных

Мономер		Параметр реакционной способности $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группы				
Название	Индекс	Заряд на атоме С		Доступная поверхность, А°		ΔE , кДж/моль
		С α	С β	С α	С β	
Свободные основания						
ВП	Ia	-0,007	-0,135	16,43	10,62	13,62
	Ie	-0,004	-0,139	16,74	10,46	13,57
АВП	IIa	-0,017	-0,127	16,59	10,93	13,58
	IIe	-0,003	-0,141	16,81	10,59	13,53
БВП	IIIa	-0,016	-0,127	16,62	10,87	13,58
	IIIe	-0,003	-0,142	16,99	10,81	14,24
Гидрохлоридные соли						
ГХВП	IaH	-0,074	-0,058	16,65	10,93	14,06
	IeH	-0,059	-0,075	16,77	10,81	13,62
ГХАВП	IIaH	-0,079	-0,054	16,56	10,93	13,58
	IIeH	-0,052	-0,085	16,71	10,46	13,66
ГХБВП	IIIaH	-0,077	-0,057	16,52	10,84	13,59
	IIIeH	-0,048	-0,091	17,09	10,87	14,57

молекул свободного основания пиперида Ia и его гидрохлорида IaH (табл. 2) показали, при переходе к заряженной форме мономера энергия сольватации увеличивается почти вдвое, а ее кулоновская составляющая возрастает на порядок. Значительное изменение параметров E_s и ΔE_s оказывает, по-видимому, решающее влияние на активность мономеров и скорость реакции радикальной полимеризации при переходе от свободных оснований пиперидольных мономеров к их гидрохлоридным солям. Сильные сольватационные эффекты при полимеризации гидрохлоридов приводят к уменьшению скорости за счет снижения общего теплового эффекта реакции, а также за счет того, что сольватные оболочки ограничивают доступность реакционных центров. Кроме того, с ростом цепи увеличивается ее суммарный положительный заряд, а значит и силы электростатического отталкивания. С возрастанием вязкости возрастают также стерические препятствия за счет экранирования реакционных центров другими цепями.

Таблица 2. Значения энергии сольватации (ΔE_s) и их кулоновские составляющие (E_s) для молекул 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперида (Ia) и его гидрохлорида (IaH)

Энергия, кДж/моль	Форма молекулы	
	Ia	IaH
E_s	- 2,14	- 22,48
ΔE_s	- 46,71	- 100,65

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов показывают, что существенное снижение скорости полимеризации гидрохлоридов по сравнению со свободными основаниями пиперидольных производных связано с гораздо более сильными сольватационными эффектами в случае солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологические активные полимеры. М.: Химия, 1986. 296 с.
2. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р.З. Катионные полимеры. Алма-Ата: Наука, 1986. 296 с.
3. Курманалиев О.Ш. и др. // Вестник КазГУ. Серия хим. 1996. № 5-6. С. 138-140.
4. Ботбаева К.А., Пралиев К.Д., Поплавская И.А. // Известия МН-АН РК. Серия хим. 1999. № 6. С. 6-9.
5. Назаров И.Н., Райгородская В.Я., Руденко А.В. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1949. № 1. С. 68-75.
6. Керимкулова А.Ж. и др. // Вестник КазНУ. Алматы, 2003. № 2(30). С. 169-172.
7. Шарифканов А.Ш. и др. Алма-Ата: Фильм, 1991. 120 с.
8. Шайхутдинов Е.М. и др. Высокомолек. соед. 1986. Т. 28. № 10Б. С. 735.
9. Халиков Д.Х., Шарифова З.Б., Григина И.Н. Высокомолек. соед. 1990. Т. А32. № 4. С. 732-737.
10. Халиков Д.Х. Высокомолек. соед. 1996. А 38. № 1. С. 183-192.
11. Ермаганбетов М.Е., Шайхутдинов Е.М. // Доклады МН-АН РК. 1998. № 5. С. 44-49.
12. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 383 с.
13. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакции. М.: Химия, 1986. 248 с.

Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева Поступила 15.09.07г.