

О. В. Мацевич, З. С. Самигуллина, В. М. Янборисов,
Н. В. Улитин

УЧЕТ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ МЕХАНИЗМА СИНТЕЗА ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ

Ключевые слова: поликонденсация, 3-хлор-3-фенилфталилиден, нитробензол.

В рамках исследования влияния растворителя на синтез полиариленфталидов установлена структура переходного состояния реакции поликонденсации, включающая в себя одну молекулу растворителя, и показано, что присутствие растворителя несколько снижает величину энергии активации рассматриваемой реакции по сравнению с газовой фазой. На основании полученных результатов предложен механизм, учитывающий влияние растворителя на реакцию роста полимерной цепи при поликонденсации псевдохлорангидридов ароматических *o*-кетокарбоновых кислот.

Keywords: polycondensation, 3-chloro-3-phenylphthalide, nitrobenzene.

In the framework of research of influence of solvent on the synthesis polyarylenephthalides the structure of the transition state polycondensation reaction, including one molecule of the solvent, is defined, and it is shown that solvent presence reduces the value of activation energy reactions in comparison with a gas phase. On the basis of the received results the mechanism, taking into account the influence of the solvent on the growth response of a polymer chain by the polycondensation of pseudohermitian aromatic about-ketocarboxylic acids is proposed.

Введение

В настоящее время в литературных источниках изложен обширный материал по экспериментальным работам, связанным с получением полиариленфталидов поликонденсацией псевдохлорангидридов ароматических *o*-кетокарбоновых кислот [1, 2]. Однако механизм данной реакции до конца не изучен (хотя на данный момент благодаря развитию вычислительной техники и методов кинетических расчетов поликонденсации – см. библиографию работы [3] – наблюдается безусловный интерес к изучению механизмов различных процессов поликонденсации численными методами). Были проведены квантово-химические расчеты по установлению механизма рассматриваемого процесса поликонденсации [4], но, в его рамках не учитывалось влияние растворителя (растворитель сильно влияет на разные аспекты процессов поликонденсации [5], поэтому этот момент необходимо учитывать). В экспериментальных исследованиях выбор растворителя осуществлялся опытным путем: реакция поликонденсации проводилась с различными растворителями при одинаковых условиях (время реакции, концентрация мономера, температура, катализатор), были получены разные результаты относительно целевого продукта реакции. Наиболее универсальным растворителем по результатам экспериментов был признан нитробензол (НБ) [6].

При исследовании взаимодействия 3-хлор-3-фенилфталилдена, простейшего представителя класса псевдохлорангидридов ароматических *o*-кетокарбоновых кислот, с молекулами катализатора (кислоты Льюиса) было установлено [4], что происходит безбарьерное экзотермическое образование комплексов мономер-катализатор различного строения и состава, и показано, что один из этих комплексов представляет собой ионную пару и выступает в качестве активного центра поликонденсации. Были локализованы переходные состояния модельной реакции поликонденсации 3-хлор-3-

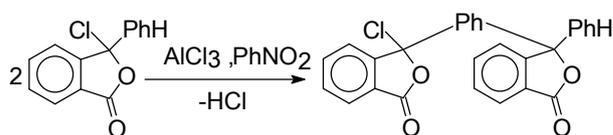
фенилфталилдена и определены ее активационные барьеры в присутствии катализатора и без него [4]. В первых работах по учету влияния растворителя на поликонденсацию было показано, что активный центр может образовывать комплексы с молекулами растворителя состава 1:1, 1:2 и 1:3; завершенная первая сольватная оболочка содержит 3 молекулы нитробензола, присутствие которого практически не изменяет электронное строение функциональной части ионной пары мономер-катализатор [7].

В настоящей работе проведено моделирование структуры переходного состояния реакции димеризации 3-хлор-3-фенилфталилдена в приближении супермолекулы в среде нитробензола.

Экспериментальная часть

Расчеты в работе вели в программном пакете PRIRODA в рамках квантово-химического метода РВЕ/3z, основанного на теории функционала плотности в приближении РВЕ с полноэлектронным базисным набором 3z.

В качестве модельной реакции рассматривали димеризацию 3-хлор-3-фенилфталилдена под действием катализатора $AlCl_3$ в среде нитробензола:



Выбор мономера обусловлен тем, что данная молекула при минимальных размерах способна в совокупности с $AlCl_3$ достоверно смоделировать структуру комплекса активного центра поликонденсации [4]. Температура, при которой определяли энергию активации исследуемой реакции, соответствует условиям эксперимента [2].

Результаты и их обсуждение

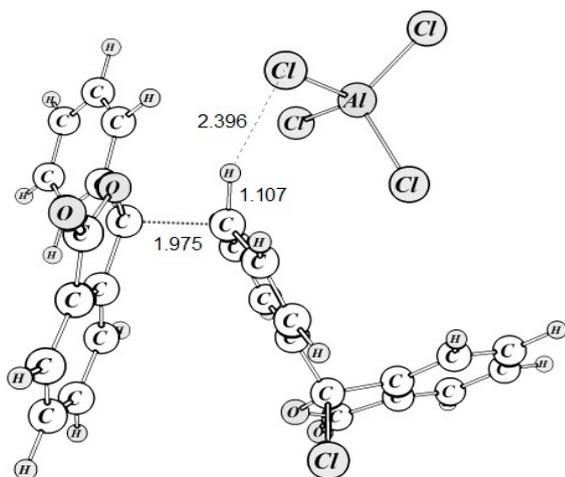


Рис. 1 – Переходное состояние в отсутствие растворителя: межатомные расстояния указаны в Å, энтальпия активации $\Delta H_{383}^\ddagger = 79$ кДж/моль

Переходное состояние модельной реакции поликонденсации в газовой фазе, т.е. без учета растворителя было определено ранее [4] (рис. 1). Очевидно, что присутствие растворителя не должно коренным образом менять его структуру, иначе это был бы уже не растворитель, а компонент реакционной смеси, непосредственно участвующий в химической реакции. Поиск переходного состояния с учетом растворителя в рамках теории супермолекулы в исследуемой системе осложняется наличием большого количества динамически превращающихся друг в друга сольватных комплексов, образующихся при взаимодействии активного центра поликонденсации и нитробензола [7]. Несмотря на то, что для активного центра были рассчитаны состав и строение (рис. 2) первой сольватной оболочки, которая включает в себя 3 молекулы растворителя [7], не удалось определить переходное состояние для такой структуры, что, по-видимому, связано со стерическими затруднениями, возникающими вследствие экранирования молекулами нитробензола аниона $[AlCl_4]^-$, входящего в состав функциональной группы активного центра

Уменьшение количества молекул нитробензола до двух в структуре активного центра при моделировании переходного состояния еще более усугубило ситуацию: начальная геометрия системы, заданная с учетом строения несольватированного активированного комплекса, стала искажаться в направлении, препятствующем образованию конечного продукта реакции поликонденсации (рис. 3).

Таким образом, присутствие молекул нитробензола вблизи (менее 5 Å) аниона $[AlCl_4]^-$ препятствует образованию активированного комплекса, а, следовательно, протеканию реакции поликонденсации. Подтверждением данного обстоятельство явилось сравнительно быстрое нахождение структуры переходного состояния, в составе которого присутствует одна молекула нитробензола, не взаимодействующая с $[AlCl_4]^-$ вследствие удаленности (более 6,5 Å) и стерического фактора, обусловленного

пространственным расположением присоединяемой молекулы мономера (рис. 4).

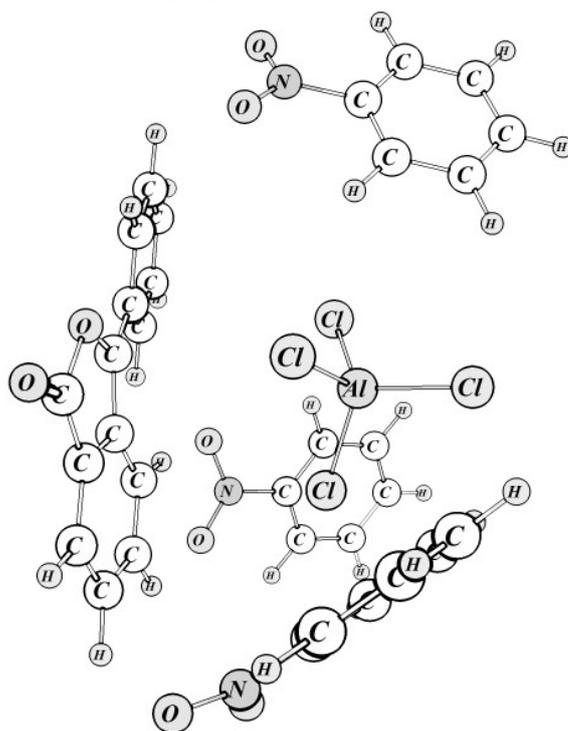


Рис. 2 – Сольватация активного центра молекулами нитробензола

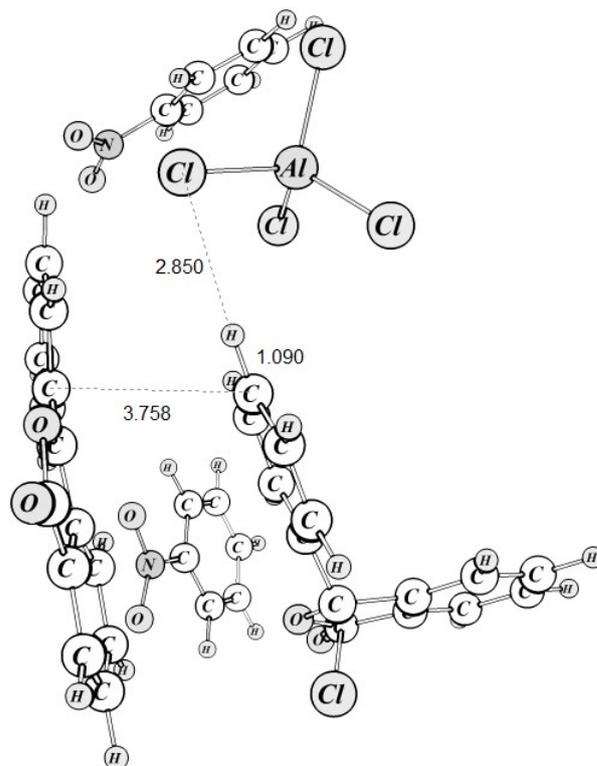


Рис. 3 – Изменение строения активированного комплекса при сольватации активного центра двумя молекулами нитробензола

Наличие в структуре переходного состояния молекулы нитробензола приводит к незначительному понижению величины активационного барьера с 79 до 76 кДж/моль, что, конечно, не может свидетельствовать о положительном влиянии растворите-

ля на протекание целевой реакции поликонденсации, поскольку эта величина сопоставима с энергией теплового движения молекул. Однако, очевидно, что в реальном растворе сольватная оболочка активированного комплекса содержит большее количество молекул растворителя, и снижение энергии активации при включении в структуру переходного состояния одной молекулы дает основание ожидать увеличения этого эффекта с ростом числа молекул растворителя, составляющих первую сольватную оболочку активированного комплекса.



Рис. 4 – Переходное состояние с одной молекулой НБ; $\Delta H_{383}^\ddagger = 76$ кДж/моль

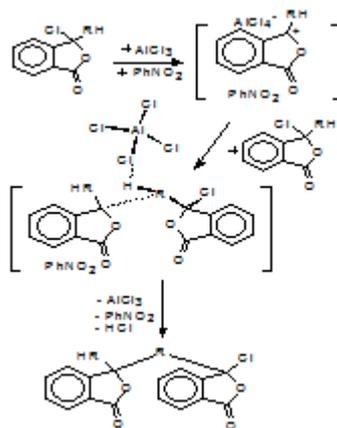


Рис. 5 – Схема поликонденсации полиарилефталидов

На основании результатов настоящего исследования предложена следующая модель механизма реакции поликонденсации (рис. 5): в реакционной смеси, состоящей из мономера (3-хлор-3-фенилфталид) и катализатора (AlCl_3), растворенных в нитробензоле, образуется большое количество различных сольватированных комплексов мономер-катализатор, находящихся в динамическом равновесии, часть из которых представляет собой ионные пары мономера с катализатором, являющие-

ся активными центрами поликонденсации; при отсутствии стерических затруднений, вызванных экранированием функциональной группы активного центра молекулами растворителя, свободная молекула мономера взаимодействует с активным центром через образование переходного состояния, представленного на рис. 4, в результате чего происходит рост полимерной цепи.

Заключение

Проведено моделирование влияния растворителя на поликонденсацию псевдохлорангидридов ароматических *o*-кетокислот: определена структура переходного состояния модельной реакции роста полимерной цепи, включающая в себя одну молекулу растворителя – нитробензола; показано, что присутствие растворителя несколько снижает величину энергии активации рассматриваемой реакции. На основании полученных результатов предложен механизм, предполагающий участие растворителя в образовании активных центров и активированных комплексов поликонденсации, и намечены пути дальнейших исследований в этом направлении, а именно: определение сольватной оболочки переходного состояния реакции роста полимерной цепи, протекающей при синтезе полиарилефталидов, и, как следствие, проверка предположения о снижении потенциального барьера для данной реакции в присутствии растворителя.

Литература

1. Салазкин С.Н. Ароматические полимеры на основе псевдохлорангидридов / С.Н. Салазкин // Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Т. 46, № 7. – С. 1244-1269.
2. Гилева Н.Г. Дисс. д-ра хим. наук, Ин-т органической химии УНЦ РАН, Уфа, 2011. 254 с.
3. Дебердеев Т.Р. Описание топологической структуры модифицированных циклокарбонатом эпоксиаминных систем / Т.Р. Дебердеев, Р.М. Гарипов, М.В. Сычева, Н.В. Улитин, А.А. Фомин, В.И. Иржак // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – № 4. – С. 112-118.
4. Самигуллина З.С. Квантовохимические исследования механизма поликонденсации хлорзамещенных арилфталидов / З.С. Самигуллина, В.М. Янборисов // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13, № 3. – С. 496-501.
5. Якушева А.В. Влияние pH среды на выход продуктов поликонденсации аминокислот с фенилизотиоцианатом / А.В. Якушева, Р.Р. Спиридонова, А.М. Кочнев, Я.Д. Самуилов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 5. – С. 62-66.
6. Золотухин М.Г. Дисс. канд. хим. наук, Ин-т химии Башкирского филиала АН СССР, Уфа, 1980. 120 с.
7. Мацевич О.В. Влияние растворителя на образование активного центра поликонденсации псевдохлорангидридов ароматических *o*-кетокислот на примере 3-хлор-3-фенилфталидена в среде нитробензола / О.В. Мацевич, З.С. Самигуллина, В.М. Янборисов // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, № 13. – С. 20-23.