

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АЦЕТИЛАМИНОБЕНЗИМИДАЗОЛА

Юнусхужа Йулдошхон Толибхужа-огли

ст. преподаватель
Ташкентской медицинской академии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: yunuskhuja@gmail.com

Машарипов Собир

проф.
Ташкентской медицинской академии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Кадирова Зухра Чингизовна

доц.
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

QUANTUM CHEMICAL CALCULATION OF REACTIVITY OF VINYL DERIVATIVES OF 2-ACETYLAMINOBENZIMIDAZOLE

Yunuskhuja Yuldoshkhon Tolibkhuja-ugli

Senior lecturer,
Tashkent Medical Academy,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Sobir Masharipov

Professor,
Tashkent Medical Academy,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Zukhra Kadirova

Associate Professor,
Tashkent Chemical and Technology Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Квантово-химическими расчетами определены факторы активности (Q и e) для радикалов непредельных производных 2-аминобензимидазола по методу Хартри-Фока. Установлена разница теплота образования между мономерными и радикальными формами (для некоторых не превышает 1-2 ккал/моль, а в случае мономеров 2-акрилоиламинобензимидазола, 2-метакрилоиламинобензимидазола составляет 6-7 ккал/моль.). Также были проведены расчеты полной энергии по методу РМ-3 и расчет величин общего заряда (сумма зарядов σ - и π -электронов) на углеродных атомах винильной связи мономера.

ABSTRACT

Quantum chemical calculations determined the activity factors (Q and e) for the radicals of unsaturated derivatives of 2-aminobenzimidazole by the Hartree-Fock method. The difference in the heat of formation between monomeric and radical forms has been established (for some it does not exceed 1-2 kcal/mol, and in the case of monomers of 2-acryloylaminobenzimidazole, 2-methacryloylaminobenzimidazole is 6-7 kcal/mol.). The total energy was also calculated using the RM-3 method and the values of the total charge (the sum of the charges of σ - and π -electrons) on the carbon atoms of the vinyl bond of the monomer were calculated.

Ключевые слова: полимеризация, 2-акрилоиламинобензимидазол, 2-метакрилоиламинобензимидазол, факторы активности (Q и e), метод Хартри-Фока, теплота образования мономеров, *цис*- и *транс*- формы непредельных производных 2-аминобензимидазола.

Keywords: polymerization, 2-acryloylaminobenzimidazole, 2-methacryloylaminobenzimidazole, activity factors (Q and e), Hartree-Fock method, heat of formation of monomers, *cis*- and *trans*- forms of unsaturated derivatives of 2-aminobenzimidazole.

В данной работе был использован метод квантово-химических расчетов для количественной оценки сравнительной активности радикалов, участвующих в реакции полимеризации.

Оценка активности мономеров в реакции полимеризации проводили путем сравнения параметров Q и e , предложенных Алфреем и Прайсом, которые определяются по данным о константах сополимеризации двух мономеров, один из которых является стандартным. Определить экспериментально параметры Q и e для какого-либо мономера можно лишь путем отнесения к тем же параметрам стандартного соединения. В схеме Алфрея-Прайса в качестве стандарта выбран винилхлорид, которому приписаны величины $Q = 0,044$ и $e = -0,2$ [1]. Развитие методов квантово-химических расчетов позволило выявить определенное физическое содержание параметров Q и e . Считается, что параметр e определяется π -электронной плотностью винильной группы и связан с ней обратной зависимостью, т.е. величина e возрастает с уменьшением электронной плотности на реакционном центре углеродного атома C_β мономера и C_α радикала. Параметр же Q прямо соотносится с порядком двойной связи в мономере [2].

Для определения факторов Q и e , квантово-химический метод позволяет исключить проведение трудоемких и длительных экспериментов по сравнительной кинетике сополимеризации [3]. Квантово-химические параметры реакционной способности, которые мы рассчитали для различных форм ненасыщенных производных 2-аминобензимидазола, могут быть использованы для сравнения, а также для последующего использования простого метода расчета.

Экспериментальная часть

Квантово-химический расчет мономеров и радикалов проводился по методу Хартри-Фока в приближении МО ЛКАО согласно программе HYPERCHEM-7 [4]. Расчет полной энергии свободных молекул мономеров и радикалов проводился по методу PM-3 [5].

Обсуждение результатов

Для сравнительной оценки активности молекулярных, радикальных форм мономеров, участвующих в реакции радикальной полимеризации с помощью оптимизации электронной структуры квантово-химическими расчетами были получены значения теплота образования изучаемых мономеров.

Как видно из таблицы 1, незамещенный мономер 2-акрилоиламинобензимидазол (2-ААБ) в молекулярной форме имеет теплоту образования, равную 25,82 ккал/моль. Переход от молекулярной формы мономера к радикальной приводит к существенному увеличению теплоты образования особенно в случае мономеров 2-акрилоиламинобензимидазола и 2-метакрилоиламинобензимидазола (2-МАБ). Но для мономеров 2-кротоноиламинобензимидазола (2-КАБ) и 2-фенилакрилоиламинобензимидазола (2-ФАБ), *цис*-2-ФАБ *транс*-2-ФАБ их молекулярные и радикальные формы имеют близкие теплоты образования.

Это соответствует ранее установленному факту снижения реакционной способности мономеров *цис*-2-КАБ, *транс*-2-КАБ, *цис*-2-ФАБ, *транс*-2-ФАБ при введении заместителей в винильный фрагмент.

Таблица 1.

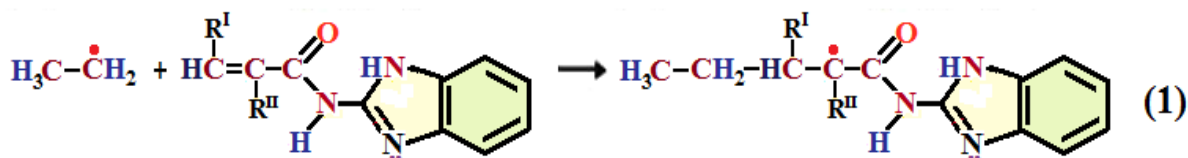
Теплоты образования форм мономеров и радикалов

№	Название мономера	Молекулярная форма, ккал/моль	Радикал ккал/моль
1	2-ААБ	25,82	30,49
2	2-МАБ	16,57	23,59
3	<i>цис</i> -2-КАБ	16,81	15,09
4	<i>транс</i> -2-КАБ	15,40	16,79
5	<i>цис</i> -2-ФАБ	50,85	50,16
6	<i>транс</i> -2-ФАБ	48,18	50,85

Одним из факторов реакционной способности винильной связи является стабильность свободного радикала роста цепи. Принято считать, что реакционная способность полимерных радикалов обратно пропорциональна энергии стабилизации [1]. Исходя из того, что разница теплота образования между мономерной и радикальной формами для мономеров *цис*-2-КАБ, *транс*-2-КАБ, *цис*-2-ФАБ, *транс*-2-ФАБ 3-6 не превышает 1-2 ккал/моль, а в случае мономеров 2-ААБ, 2-МАБ составляет 6-7 ккал/моль (таблица 1). Значит можно полагать, что активность радикалов мономеров *цис*-2-КАБ, *транс*-2-КАБ, *цис*-2-ФАБ, *транс*-2-ФАБ ниже, чем у аналогичных радикалов мономеров 2-ААБ, 2-МАБ, что соответствует экспериментальным данным по полимеризации указанных мономеров. Из этого следует, что

введение заместителей в β -положении снижает скорость полимеризации мономеров *цис*-2-КАБ, *транс*-2-КАБ, *цис*-2-ФАБ, *транс*-2-ФАБ.

Также для оценки активности мономеров, участвующих в реакции радикальной полимеризации, был проведен квантово-химический расчет величин общего заряда на углеродных атомах винильной связи мономера. Поскольку общий заряд на каждом из этих атомов является суммой зарядов σ - и π -электронов, он может служить ориентировочным, то есть качественным показателем для сравнения активности двойной связи. Одновременно рассчитывались также заряды на углеродных атомах первичного радикала роста цепи, за модель которого был принят радикал, образующийся путем соединения мономера с этильным радикалом:



Исследуемые мономеры являются сравнительно малоактивными, так как содержат типичную электродонорную группу $-\text{CH}_3$, сопряженную с реакционным центром. Это должно отразиться на величине зарядов углеродных атомов винильной группы, что подтвердит возможность использования величин зарядов на атоме углерода (α - или β -) мономера и радикала в качестве квантово-химических параметров реакционной способности.

Полученные данные о величине зарядов на атомах углерода винильной группы (таблица 2) значений зарядов на C_β винильной связи, переход от незамещенных мономеров к β -замещенным (*цис*-2-КАБ, *транс*-2-КАБ, *цис*-2-ФАБ, *транс*-2-ФАБ мономеры), приводит к уменьшению частично-отрицательного заряда на атоме C_β у мономеров и C_β их радикалов. Введение в молекулу мономера

Таблица 2.

Параметры винильной связи исходных и сольватированных форм мономеров и радикалов

№	Название мономера	Заряды на атоме С			
		C_α	C_β	C_α	C_β
		Мономеры:		Первичные радикалы:	
1	2-ААБ	-0,181	-0,091	-0,080	-0,213
2	2-МАБ	-0,051	-0,114	-0,057	-0,204
3	<i>цис</i> -2-КАБ	-0,196	-0,064	-0,081	-0,220
4	<i>транс</i> -2-КАБ	-0,211	-0,060	-0,083	-0,267
5	<i>цис</i> -2-ФАБ	-0,203	-0,017	-0,196	-0,017
6	<i>транс</i> -2-ФАБ	-0,211	-0,012	-0,211	-0,012

CH_3 -группы (мономер 2) оказывает противоположное влияние. Оно сопровождается увеличением отрицательного заряда C_β мономера 2 от -0,091 до -0,114. При этом заряд на C_α как радикала так и мономера снижается до -0,051 и -0,057, тогда как в радикале незамещенного производного соответственно он равен -0,181 и -0,080. Таким образом, CH_3 -группа в α -положении должна способствовать увеличению реакционной способности мономера 2-МАБ по сравнению с 2-ААБ, что связано с её электродонорным влиянием.

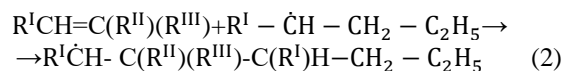
В случае введения метильной или фенильной группы в структуру мономера (2-КАБ и 2-ФАБ) в β -положении возможно существование двух близких по энергии геометрических (*цис*- и *транс*-) изомеров. Электродонорные свойства метильной группы при C_β атоме для мономеров 2-КАБ существенно увеличивают отрицательный заряд в C_α атоме мономера и образующихся вторичных радикалов, особенно в случае *транс*-изомера.

Из приведенных данных следует, что β -замещенные мономеры 3-6 менее активны в реакции полимеризации, чем молекулы мономеров 1-2, что согласуется с экспериментально полученными результатами.

Как отмечалось выше, при полимеризации в качестве модели первичного радикала роста цепи принято рассматривать продукт присоединения мономера к этильному радикалу (уравнение 1). Одним

из квантово-химических параметров реакционной способности мономеров при их радикальной полимеризации может служить также тепловой эффект этой реакции.

Его количественное значение рассчитывают обычно для модельной реакции присоединения этильного радикала ($\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}_2$) к мономеру с образованием первичного радикала мономера $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_5$, который рассматривается как промежуточное состояние системы. Эта реакция имитирует стадию роста цепи при полимеризации и изображается следующей схемой:



Согласно правилу Поляни, чем ниже энергетический уровень промежуточного состояния, тем ниже барьер активации и тем выше тепловой эффект реакции перехода от исходного состояния (мономера) к продукту [6]. Исходя из этого, тепловой эффект указанной модельной реакции напрямую связан зависимостью с реакционной способностью исходной системы. Величину теплового эффекта для вышеприведенной модельной системы вычисляли как разность между значениями полной энергии образующегося радикала и исходных реагентов по уравнению:

$$\Delta E = E_{(\text{M}^0-\text{Et})} - E_{(\text{M})} - E_{(\text{Et}^0)} \quad (3)$$

Таблица 3.

Справочные характеристики вспомогательных компонентов модельной реакции роста цепи

Компонент	ΔH_f , ккал/моль	$E_{\text{общ}}$, ккал/моль	ПИ, эВ	$D_{\text{ип}}$, Моль
$(\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}_2)$	14,53	-313,31	9,358	0,22
H_2O	-53,43	-324,90	12,30	1,74

Справочные данные об их полной энергии ($E_{\text{общ}}$), а также энергии этильного радикала ($\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}_2$), использованные для расчетов, приведены в таблице 3.

На основе полученных данных значений $E_{\text{общ}}$, вычисляли тепловой эффект отдельной реакции полимеризации в соответствии с уравнением 3. Расчетная теплота образования первичных радикалов приведены в таблице 4.

Таблица 4.

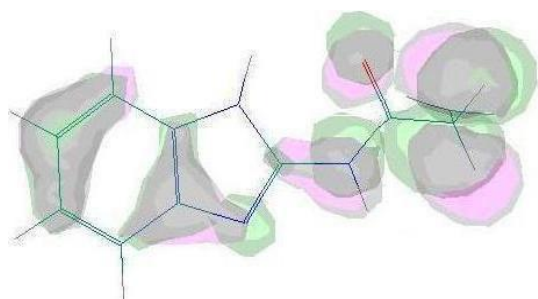
Тепловой эффект модельной реакции присоединения этильного радикала ($\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}_2$)

	ΔH_f перв.радикал	ΔH_f мономер	$\Delta E = E_{(R-\text{CH}-\text{CH}_2)} - E_{(M)}$
1	13,71	25,82	-26,64
1	15,25	25,82	-25,1
2	11,3	16,57	-19,8
2	4,16	16,57	-26,94
3-4	7,38	16,81	-23,96
3-4	2,44	15,4	-27,49

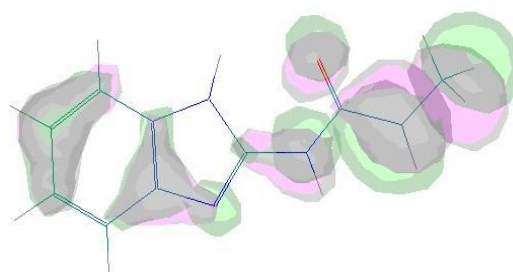
Полученные данные показывают, что теплота образования модельной реакции для первичных радикалов мономеров составляет 27,5-20 ккал/моль. Это подтверждает найденную разницу в реакционной способности исследуемых мономеров. Неспаренный электрон радикала находится в сопряжении с ацетиламинобензимидазольным остатком. В результате

этого радикал обладает сильной резонансной стабилизацией, в особенности для мономера в случае 3-4.

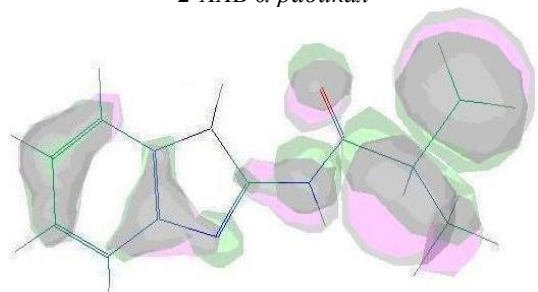
Также показана локализация ВЗМО на атомах радикалов, которая свидетельствует о значительной делокализации ВЗМО для мономера 3 и локализации неспаренного электрона на винильной группе (рис.1).



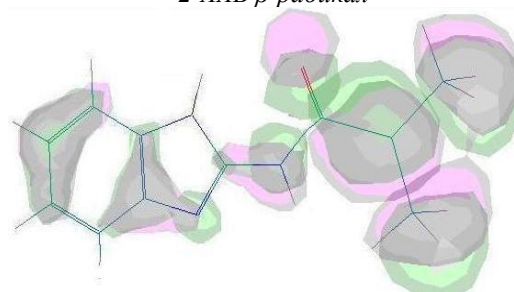
2-ААБ α-радикал



2-ААБ β-радикал



2-МАБ α-радикал



2-МАБ β-радикал

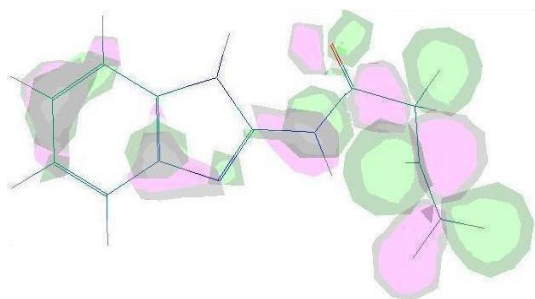
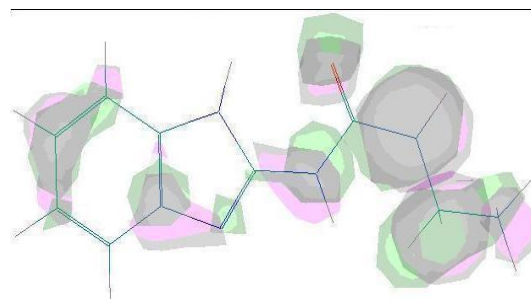
2-КАБ α -радикал2-КАБ β -радикал

Рисунок 1. Локализация высшей занятой молекулярной орбитали по радикалам мономеров 1-3

Таким образом, проведенные кванто-химические расчеты показали следующее:

1) величина зарядов на C_β мономера и C_α первичного радикала позволяют связать разницу в реакционной способности с различием в индукционных эффектах, т.е. первая из них приводит к положительной поляризации, вторая – к отрицательной;

2) вычисленные значения теплового эффекта реакции показывают, что реакции полимеризации сопровождается дополнительным выигрышем в энергии, за счет повышения энергии стабилизации приводит к снижению их активности.

Список литературы

1. Багдасарян С.Х. Теория радикальной полимеризации. – М.: Наука, 1966. – 300 с.
2. Семчиков Ю.В. Высокмолекулярные соединения. – М.: Академия, 2006. – 368 с.
3. Майер И. Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 384 с.
4. Кларк Т. Компьютерная химия. – М.: Мир, 1990. – 383 с.
5. Фок В.А. Начала квантовой механики. — М.: Наука, 1976. — 376 с.
6. McMurry J.E. Fundamentals of Organic Chemistry, 7th ed. – 2010. – 667 p.