

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Брятые сообщения

Том (B)XXI

1979

№ 2

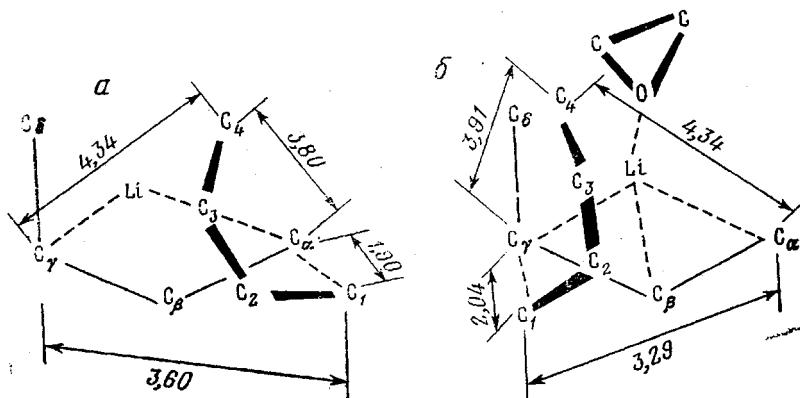
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:547.253.4

КВАНТОВОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЗВЕНЬЕВ ПОЛИБУТАДИЕНОВЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛИТИЙАЛКИЛОВ

Известно, что полибутадиен, полученный под действием литийалкилов в неполярной среде, состоит преимущественно из 1,4-звеньев. Введение электронодоноров вызывает резкое повышение содержания 1,2-звеньев. В настоящей работе впервые предпринята попытка квантовохимической интерпретации этих фактов. Геометрическое строение модельных объектов рассчитано модифицированным методом ППДИ [1, 2]. При этом отталкивание атомных остовов выбрано по работе [3], а параметры отталкивания откалиброваны нами на равновесную геометрию литийорганических соединений.

Мы определили энергетически оптимальную ориентацию молекулы C_4H_6 на модельном анионном активном центре — кротиллитии в отсутствие и в присутствии модельного электронодонора — окиси этилена. Отметим, что расчеты сложных систем типа анионный активный центр — диен — электронодонор в литературе отсутствуют. В обеих моделях задавали одинаковую начальную геометрию пары анионный активный центр — C_4H_6 . Молекулу C_4H_6 в *цис*-конформации помещали над атомом Li симметрично относительно биссектрисы угла $C_\alpha C_\beta C_\gamma$ кротильной группы так, чтобы плоскости последней и C_4H_6 были параллельны. Молекулу окиси этилена располагали симметрично в той же плоскости напротив C_4H_6 . Основой для выбора «внутренних» структурных параметров фрагмента C_4H_6 , послужила оптимальная геометрия *цис*- C_4H_6Li (по нашим данным, наиболее энергетически стабильной конформации кротиллития). Для длин связей и валентных углов в C_4H_6 и окиси этилена взяты экспериментальные значения. В исследуемых системах мы варьировали геометрические параметры, характеризующие расположение Li относительно C_4H_6 и



Оптимизированные структуры комплексов кротиллитий — бутадиен (а) и кротиллитий — бутадиен — окись этилена (б). Атомы водорода не показаны; межатомные расстояния приведены в Å

ориентацию C_4H_6 и окиси этилена на анионных активных центрах. Значения расстояний и углов, отвечающих минимуму полной энергии, вычисляли с точностью до $0,005 \text{ \AA}$ и $0,5^\circ$ соответственно. Как следует из расчетов, в бинарной системе (рисунок, а) молекула C_4H_6 атакует анионный активный центр по α -, а в тройной — по γ -реакционным центрам (рисунок, б). Дальнейшее превращение этих комплексов, по-видимому, должно завершиться формированием звена 1,4 в первом случае и 1,2 — во втором. Это подтверждается рассчитанными порядками связи по Армстронгу [4]: $B(C_1-C_\alpha)=0,453$ и $B(C_1-C_1)=0,270$ для двойной и тройной систем соответственно.

Изложенные результаты можно рассматривать как первое теоретическое обоснование формирования типа звеньев полибутадиена на литий-алкилах в отсутствие и в присутствии электронодонора. Они указывают на решающее влияние места атаки концевого звена на микроструктуру полимерной цепи.

Ерусалимский Г. Б., Кормер В. А.

Поступило в редакцию
8 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Tondello, Inorgan. Chim. Acta, 11, 45, 1974.
2. В. Э. Львовский, Коорд. химия, 4, 1687, 1978.
3. R. J. Boyd, M. A. Whitehead, J. Chem. Soc., Dalton, 1, 73, 1972.
4. D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. J. P. Stewart, J. Chem. Soc., Dalton, 8, 838, 1973.

УДК 541(64+183.12)

ПРИНЦИПЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРАСТВОРIMЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Кооперативные комплексы разнообразных противоположно заряженных полиэлектролитов (ПЭК) эквимольного состава (стехиометрические ПЭК), как известно, не растворимы в воде [1]. Описанные в литературе водорастворимые нестехиометрические ПЭК, соотношение компонентов в которых существенно отличается от эквимольного, образуемые ионенами, рассматривали как исключение. Растворимость таких ПЭК объясняли особенностями строения ионенов, положительно заряженные аммонийные группы которых включены в основную цепь [2]. Вопреки этому мы показали, что нестехиометрические водорастворимые ПЭК можно получить из широкого круга полиэлектролитов различного химического строения

Влияние соотношения степеней полимеризации полиэлектролитов на растворимость ПЭК, образованного ПДМАЭМА·HCl — ЛПЭ и ПФNa — ОПЭ. $[ПДМАЭМА·HCl]/[ПФNa]=3$

$P_{OP\bar{E}}$ P_{PFNa}	РЛПЭ ПДМАЭМА·HCl					
	400		850		3200	
	$P_{LP\bar{E}}/P_{OP\bar{E}}$	растворимость	$P_{LP\bar{E}}/P_{OP\bar{E}}$	растворимость	$P_{LP\bar{E}}/P_{OP\bar{E}}$	растворимость
33	12,1	р	25,8	р	97	р
130	3,1	»	6,5	»	24,6	»
570	0,7	н.р	1,5	»	5,6	»
700	0,57	»	1,2	»	4,6	»
3000	0,13	»	0,28	н.р	1,07	»