

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Малкин, О. Ю. Сабсай, Л. П. Лукьянова, К. А. Чочуа, В. П. Азовцев, Высокомолек. соед., A18, 2031, 1976.
2. А. Я. Малкин, О. Ю. Сабсай, Е. А. Веребская, В. А. Золотарев, Г. В. Виноградов, Коллоидн. ж., 1976, № 1, 181.
3. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
4. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокомодульных материалов, «Химия», 1964.
5. G. V. Vinogradov, A. Ia. Malkin, V. V. Volasevitch, V. P. Shatalov, V. P. Judin, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 1721, 1975.
6. E. K. Borisenkova, O. Ju. Sabsai, M. K. Kurbanaliev, V. E. Dreval, G. V. Vinogradov, Polymer, 19, 1473, 1978.
7. Ф. Р. Эйрих, Т. Л. Смит, Разрушение, т. 7, 1976, стр. 104.

УДК 541.64:547(315.2+253.4)

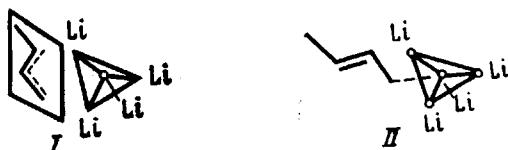
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ МОДЕЛЕЙ МОНОМЕРНЫХ И АССОЦИРОВАННЫХ ФОРМ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛИТИЙАЛКИЛОВ

Ерусалимский Г. Б., Кормер В. А.

Кинетические исследования показывают, что рост цепей полидиенов под влиянием литийалкилов протекает на мономерных и малоассоциированных формах активных центров. Экспериментальные сведения о структуре этих активных центров ограничены из-за чрезвычайной склонности их к образованию более сложных ассоциатов. В подобной ситуации особенно актуальным становится применение квантовохимических методов.

В настоящей работе впервые проведено квантовохимическое рассмотрение зависимости строения активных центров анионной полимеризации бутадиена в неполярной среде от степени ассоциации. Оптимальную геометрию и электронную структуру молекул определяли в рамках модифицированного метода «полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием» [1, 2].

Расчеты σ - и π -форм $(C_5H_5Li)_n$ ($n=1, 2, 4$) обнаружили повышенную устойчивость π -структур, поэтому в качестве модели активного центра был выбран π -кротиолитий. В случае $(\pi-C_4H_7Li)_n$ ($n=1, 2$) более стабильными оказались цис-изомеры, а в случае упрощенной модели тетрамера, $(\pi-C_4H_7Li)_2 \cdot CH_3Li$ — транс-изомер. Стабилизация цис-изомеров обусловлена взаимодействием C_5-Li [3], которое в тетрамере типа I не реализуется из-за стерического отталкивания замещенных аллильных фрагментов. Увеличение объема заместителя



переводит I в II. Заряды q_{C_α} , q_{C_γ} , а также порядки связей $W_{C_\alpha-C_\beta}$ и $W_{C_\beta-C_\gamma}$ ($-0,543; -0,208; 1,153$ и $1,674$ соответственно) согласуются с качественной картиной, установленной методом ЯМР [4, 5].

Полученные результаты позволяют сделать ряд важных выводов относительно механизма формирования звеньев растущих бутадиеновых

макромолекул. Предпочтительность цисоидной конфигурации концевого звена мономерной и димерной форм живущих цепей является, по-видимому, термодинамической предпосылкой преимущественного образования *цис*-1,4-звеньев [6] по крайней мере на мономерном активном центре [2]. Одним из путей возникновения *транс*-звеньев можно считать процессы *цис*-*транс*-изомеризации в ходе ассоциации активных центров в тетрамеры. Относительная роль указанных процессов должна падать с уменьшением концентрации живущих цепей.

Сближение электронных характеристик C_{α} и C_{γ} в димерной форме активных центров ($q_{C_{\alpha}} = -0,503$, $q_{C_{\gamma}} = -0,370$; $W_{C_{\alpha}-Li} = 0,253$, $W_{C_{\gamma}-Li} = 0,218$) по сравнению с мономерной формой ($q_{C_{\alpha}} = -0,505$, $q_{C_{\gamma}} = -0,355$; $W_{C_{\alpha}-Li} = 0,330$, $W_{C_{\gamma}-Li} = 0,181$) свидетельствует, видимо, в пользу возрастания доли актов 1,2-присоединения при увеличении концентрации инициатора, когда роль малоассоциированных активных центров в реакции роста становится доминирующей [7]. Высказанные положения согласуются с тенденциями, проявляющимися в микроструктуре полибутадиена, синтезированного под действием литийалкилов в неполярной среде, в зависимости от условий его образования.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
13 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Э. Львовский, Коорд. химия, 4, 1662, 1978.
2. Г. Б. Ерусалимский, В. А. Кормер, Высокомолек. соед., Б21, 83, 1979.
3. Г. Б. Ерусалимский, В. А. Кормер, Высокомолек. соед., Б19, 169, 1977.
4. W. H. Glaze, J. E. Hanicak, M. L. Moore, J. Organomet. Chem., 44, 39, 1972.
5. M. Morton, L. J. Fetter, Rubber Chem. and Technol., 48, 359, 1975.
6. D. J. Worsfold, S. Bywater, Macromolecules, 11, 582, 1978.
7. V. Zgonnik, E. Schadrina, K. Kalninsch, B. Erussalimsky, Liebigs Ann. Chem., 1975, 617.

УДК 541.64:543.422.27:539(3+839)

СИГНАЛЫ ЭПР В ВЕЩЕСТВАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ СОВМЕСТНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

Жорин В. А., Мельников В. П.

В ряде работ [1–4] изучали полимеризацию различных мономеров в условиях высоких давлений, сочетаемых с деформациями сдвига. В работе [2] было установлено, что в конденсированных ароматических соединениях (нафталин, антрацен, хризен и т. д.) после воздействия высоких давлений и сдвиговых деформаций появлялись парамагнитные центры. Сигналы ЭПР в этом случае представляли собой узкие синглеты, исследованные вещества в этих условиях претерпевали химические превращения. По-видимому, появление парамагнитных центров после воздействия высоких давлений и сдвиговых деформаций связано с протеканием химических реакций и является отражением некоторых этапов превращения мономера, например раскрытие ненасыщенных связей и т. д. Отдельных исследований парамагнетизма органических веществ, подвергнутых воздействию высоких давлений и деформаций сдвига, не проводилось, хотя это является важной характеристикой поведения вещества в выбранных условиях.