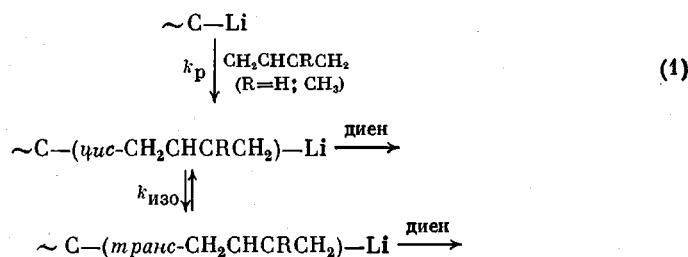


ОБ ИЗОМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНИЛЬНОГО И ИЗОПРЕНИЛЬНОГО АНИОННЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

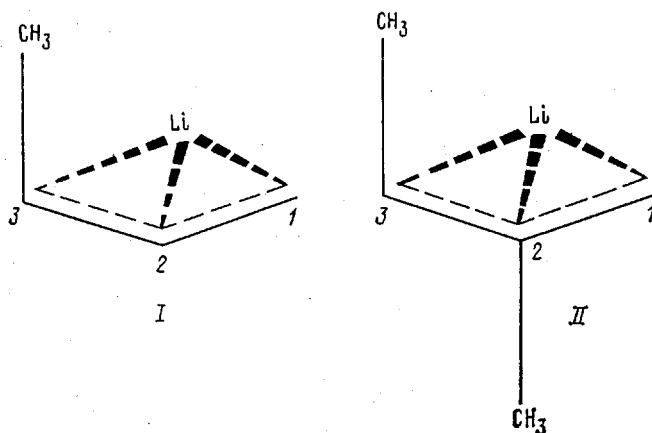
Ерусалимский Г. Б., Кормер В. А.

В работах [1–3] было высказано предположение о том, что изомеризация концевых звеньев растущих металл-полидиенильных цепей, которые представляют собой π -алкенильные производные металлов, является важным элементом механизма формирования микроструктуры полимеров диенов в анионно-координационных процессах. В рамках этой концепции удается, в частности, объяснить более высокое содержание *цис*-1,4-звеньев в полизопрене и других поли-2-алкилбутадиенах по сравнению с полибутадиеном при использовании литийорганических инициаторов в неполярной среде [3–5]. В соответствии со схемой стереорегулирования



указанные особенности полидиенов должны определяться различием численных значений отношения скорости роста цепи v_p к скорости изомеризации концевых звеньев $v_{\text{изо}}$ в обоих случаях. Эта гипотеза не получила пока прямого экспериментального подтверждения, так как о соотношении констант скорости изомеризации никаких сведений не имеется.

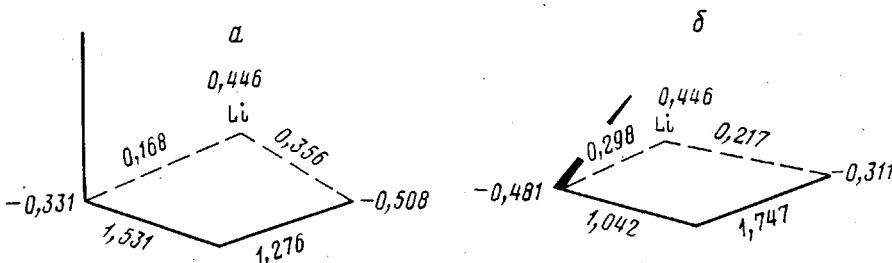
В настоящей работе впервые предпринята попытка, используя квантовохимические модели, обосновать связь между склонностью концевых звеньев литийполидиенилов к *цис*-*транс*-изомеризации и соотношением соответствующих структур в макромолекулах. С этой целью рассчитаны энергетические барьеры вращения в кротиллитии (I) и 2,3-диметилаллиллитии (II)



аналогах полибутадиениллития и полизопрениллития соответственно. Кроме того, для тестирования методики были изучены аллиллитий (III), модель его сольватированной формы — $\text{C}_3\text{H}_5\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (IV) и аллильный

анион (V), образующие ряд по возрастанию карбанионного характера органического лиганда.

Вычисление барьеров ΔE^* осуществлено с помощью модифицированного полуэмпирического варианта метода ССП МО ЛКАО в приближении ППДП, корректно описывающего статические характеристики пространственного и электронного строения органических производных лития [6].



Электронные характеристики (заряды атомов и порядки связей по Уайбергу) модели I в исходном (a) и в переходном состоянии (b)

Пошаговое вращение 3-метильного заместителя (или одного из терминальных атомов водорода в моделях III–V) вокруг связи C₂–C₃ сопровождалось оптимизацией 20 геометрических параметров, характеризующих строение замещенной аллильной группы и относительное расположение атома лития, с использованием процедуры Пауэлла [7]. Выбор столь широкого набора варьируемых переменных предусматривал возможность изменения структуры лиганда, а также перемещения металла в ходе изомеризации. Величина шага вращения в окрестности максимума полной энергии составляла 1°, а точность оптимизации линейных и угловых переменных – 0,01 Å и 1° соответственно.

Основные результаты расчетов приведены ниже.

Модель	I	II	III	IV	V
Барьер вращения, кДж/моль	50	67	42	46	59

Для проверки надежности используемого подхода были привлечены экспериментальные данные о барьерах вращения в аллильных производных щелочных металлов [8]. Поскольку между величинами ΔE^* и ΔG^* в аллильных соединениях лития существует четкая корреляция и довольно хорошее количественное соответствие [9], вполне допустимо сопоставление расчетных характеристик моделей III–V с данными работы [8].

Рост барьера вращения ΔG^* в ряду Li–K–Cs (45, 70 и 75 кДж/моль соответственно) естественно объясняет одновременным снижением ковалентной стабилизации переходного состояния атомом металла. Значение 75 кДж/моль рассматривают [8] как нижнюю границу обсуждаемого параметра аллильного аниона в растворе. В таком контексте характер изменения ΔE^* в моделях III–V представляется правдоподобным. Используемый нами метод верно передает и порядок указанных величин, хотя масштаб их несколько занижен. К аналогичному выводу приводят сравнение наших результатов с итогами неэмпирических расчетов, согласно которым разность барьеров в соединениях III и V составляет ~38 кДж/моль [10, 11]. Не исключено, впрочем, что проведение более полной оптимизации геометрии в этих последних работах приблизило бы чисто теоретические оценки к полученным нами значениям.

Из сказанного выше следует, что разность барьеров вращения, вычисленных для структур I и II, является значимой и, по-видимому, преуменьшена за счет специфики метода. Однако даже рассчитанное значение (17 кДж/моль) достаточно, чтобы в соответствующих реальных ана-

логах при комнатной температуре выполнялось неравенство

$$k_{\text{изо}}(\text{бутадиен})/k_{\text{изо}}(\text{изопрен}) \geq 10 \quad (2)$$

(данные цитированной выше работы [9] позволяют допустить, что предэкспоненциальные множители в константах отличаются здесь не более, чем в 5–6 раз).

Подчеркнем, что рассмотрение ограничено моделями мономерной формы литийполидиенилов исключительно из соображений простоты. Фактически изомеризация активных концевых звеньев происходит с участием ассоциатов растущих цепей. Прочность ассоциатов, а следовательно, и среднее время пребывания цепи в их составе выше в случае полибутадиениллития [12]. Кроме того, дополнительные стерические препятствия для *цикло-транс*-переходов, обусловленные взаимным отталкиванием соседних макролигандов в агрегате, должны быть более существенны для полизопрениллития, по сравнению с полибутадиениллитием [6], т. е. учет явления ассоциации, лишь усилил бы обнаруженный расчетами эффект.

Таким образом, полученные в работе результаты выявляют роль изомеризации концевых звеньев как фактора, способного оказывать решающее влияние на микроструктуру полидиенов, синтезируемых в присутствии металлоорганических соединений.

Показано также, что изомеризация литийалкенилов может происходить путем вращения заместителя при третьем атоме углерода непосредственно вокруг полуторной связи углерод – углерод в аллильной группе без предварительной локализации связи, например π – σ -перехода. В то же время в процессе изомеризации электронная плотность существенно перераспределяется по аллильному лиганду, и в переходном состоянии кратность указанной связи заметно понижена (рисунок).

Отметим, что рассчитанные нами электронные характеристики стабильной формы кротиллития и 2,3-диметиаллиллития качественно согласуются с результатами соответствующих расчетов, выполненных стандартным методом ППДП/2 [13–18].

ЛИТЕРАТУРА

1. Gebert W., Hinz J., Sinn H. Makromolek. Chem., 1971, B. 144, S. 97.
2. Кленикова В. И., Лобач М. И., Кормер В. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 2.
3. Worsfold D. J., Vyshwater S. Macromolecules, 1978, v. 11, № 3, p. 582.
4. Розинова О. А., Долинская Э. Р., Хачатуров А. С., Кормер В. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 5, с. 1219.
5. Розинова О. А., Маргина Е. Ю., Долинская Э. Р., Кормер В. А. Ж. орган. химии, 1983, т. 19, № 3, с. 658.
6. Ерусалимский Г. Б., Кормер В. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1981, т. 26, № 3, с. 266.
7. Powell M. J. D. Computer J., 1964, v. 7, № 2, p. 155.
8. Thompson T. B., Ford W. T. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 19, p. 5459.
9. Boche G., Buckl K., Martens D., Schneider D. R. Liebigs Ann. Chem., 1980, S. 1135.
10. Boche G., Martens D., Wagner H.-U. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, № 9, p. 2668.
11. Clark T., Jemmis E. D., Schleyer P. v. R., Binkley J. S., Pople J. A. J. Organometal. Chem., 1978, v. 150, № 1, p. 1.
12. Worsfold D. J., Vyshwater S. Macromolecules, 1972, v. 5, № 4, p. 393.
13. Ерусалимский Г. Б., Кормер В. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 169.
14. Бондаренко Г. Н., Овчинников А. А., Мисуркин И. А., Авакян В. Г., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 4, с. 905.
15. Erussalimsky B. L., Smirnova N. V., Dmitrieva N. S., Sgonnik V. N. Acta Polymericata, 1980, B. 31, № 6, S. 357.
16. Рафиков С. Р., Сабиров З. М., Пономарев О. А., Ломакин Г. С., Монаков Ю. Б., Минскер К. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 5, с. 1139.
17. Сабиров З. М., Пономарев О. А., Монаков Ю. Б., Минскер К. С. Теор. и эксперим. химия, 1982, т. 18, № 5, с. 542.
18. Бондаренко Г. Н., Сверчинская С. Б., Мисуркин И. А., Овчинников А. А., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, № 1, с. 130.

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

Поступила в редакцию
9.IX.1983