

Хим. сдвиги сигналов, их отнесение в спектрах растворов низкомолекулярных сополимеров бутадиена, акрилонитрила и метакриловой кислоты

Отнесение сигналов	δ , м. д. в сополимере с содержанием акрилонитрила	
	10%	25%
C ₁₃ в БМБ-триадах	21,6	20,6
C ₇ в ББ-диадах (1,4-цис, звено-1,2)	24,3	24,1
C ₇ в ББ-диадах (1,4-цис, 1,4-транс)	26,9	26,7
C ₇ в ББ-диадах (транс-1,4)	29,4	29,2
C ₇ в ББ-диадах (1,4-транс, звено-1,2)	30,6	30,4
C ₈ в ББ-диадах (звено-1,2 1,4-транс)	37,6	37,3
C ₉ в изолированных звеньях-1,2	42,8	42,6
C ₁₃ в гетероатактических МММ-триадах	45,2	45,0
C ₁₁ в звеньях-1,2	113,7	113,8
C ₁ в БАБ-триадах	121,9	121,5
C ₁ в БЛА-триадах	122,6	123,7
C ₁ в ААА-триадах	124,4	124,2
C ₅ в МБМ-триадах (M, 1,4-транс, M)	125,1	125,7
C ₅ в БББ-триадах (1,4-цис)	125,5	127,4
C ₅ в БББ-триадах (1,4-транс)	128,3	128,6
C ₆ в ББ-диадах и в БББ-триадах (1,4-цис)	129,0	129,1
C ₆ в БББ-триадах (1,4-цис, 1,4-транс)	130,7	130,6
C ₆ в БББ-триадах (1,4-транс)	131,3	131,1
C ₆ в МБМ-триадах (M, 1,4-цис, M)	133,8	133,6
C ₁₅ в МММ-триадах	142,0	141,7
C ₁₄ в МММ-триадах	142,6	142,3
C ₁₅ в МБМ-триадах	155,7	155,8
C ₁₃ в БМБ-триадах	181,9	181,0
C ₁₅ в БМБ-триадах	182,7	182,0

На основании проведенного анализа микроструктуры сополимеров удалось установить наличие в них триадных блоков Б, А и М.

ЛИТЕРАТУРА

- Дмитриева Т. С., Валуев В. И., Тризна Н. Н., Шляхтер Р. А. // Каучук и резина. 1977. № 10. С. 6.
- Калаус А. Е., Кузенок Б. Е., Брыль Д. Г., Лейзерович М. Ю. // Каучук и резина. 1974. № 3. С. 5.
- Gatti G., Carbonaro A. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. № 5. S. 1627.
- Шапиро Ю. Е., Швецов О. К., Уставщикова Б. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 10. С. 736.
- Ebdon J. R., Kandil S. H. // J. Macromolec. Sci. A. 1980. V. 14. № 3. P. 409.
- Johnsen A., Klesper E., Wirthlin T. // Makromolek. Chem. 1976. B. 177. № 8. S. 2397.

Всесоюзный заочный институт
пищевой промышленности

Поступила в редакцию
17.VII.1986

УДК 541.64:539.199

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ В АДДИТИВНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

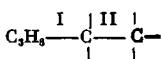
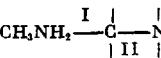
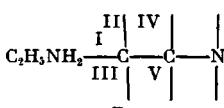
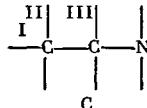
Садыкова А. Ю., Аминова Р. М., Латыпова А. С.

Одним из наиболее важных аспектов теоретического изучения строения и свойств молекул методами квантовой химии является возможность предсказания отдельных физико-химических характеристик молекул.

Использование методов локализации волновых функций [1] и строгих неэмпирических методов вычисления электронного распределения отдельных молекулярных фрагментов позволяет в рамках простого аддитивного приближения изучать различные свойства больших молекул.

Таблица 1

Молярная магнитная восприимчивость локализованных связей C—C и C—H

Молекула	$-\chi \cdot 10^{-6}$ (см ³ /моль) для связи	
	C—C	C—H
CH ₄	—	3,804
C ₂ H ₆	3,758	3,801
	3,758	I 3,807 II 3,800
	—	I, II 3,800
A	3,745	I, II 3,800
	3,747	I, III 3,807 II 3,801 IV, V 3,799
	3,747	I 3,799 II 3,800 III 3,797
$\text{ПЭ} \left(-\overset{\text{III}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}} - \overset{\text{III}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}} - \right)_n$	3,745	3,799
$\text{ПП} \left(\overset{\alpha}{\underset{\text{I}}{\text{C}}} - \overset{\text{II}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}} - \overset{\beta}{\underset{\text{I}}{\text{C}}} \right)_n$	I 3,758 II 3,759	α 3,801 β 3,798 γ 3,844
$\text{ПИБ} \left(\overset{\alpha}{\underset{\text{I}}{\text{C}}} - \overset{\text{I}}{\underset{\text{II}}{\text{C}}} - \overset{\text{I}}{\underset{\text{II}}{\text{C}}} - \overset{\beta}{\underset{\text{I}}{\text{C}}} \right)_n$	I, II 3,751	α 3,875 β 3,851

Примечание. Длины связей в расчетах соответствуют экспериментальным данным для этих соединений. Для молекулы C₂H₅NH₂ параметры двухэлектронных орбиталей определены для трех конформаций: для А и С связь C—C лежит в плоскости C—N и неподеленной электронной пары атома N, для конформации Б выходит из этой плоскости.

В данной работе проведены теоретические оценки магнитной восприимчивости ряда молекул (*n*-гексана, 2-метилгексана, 2,2-диметилпентана, *n*-октана, *трет*-бутилциклогексана, *n*-гексадекана) и мономерных звеньев ПЭ, ПП, ПИБ в аддитивном приближении с помощью методов, основанных на концепции локализованных двухэлектронных орбиталей химических связей и неподеленных электронных пар.

Успешное применение метода двухэлектронных локализованных орбиталей для изучения электронного строения молекул CH₄, C₂H₆, C₃H₈, NH₃, CH₃NH₂, C₂H₅NH₂, ПЭ, ПП, ПИБ ([2] и ссылки в этой статье) позволило сделать выводы о весьма несущественных изменениях вида волновых функций однотипных связей при переходе от одного представителя гомологического ряда к другому. Волновые функции, полученные в работе [2], были использованы в данной работе для расчета магнитной восприимчивости χ -связей C—C и C—H в молекулах CH₄, C₂H₆, C₃H₈, CH₃NH₂, C₂H₅NH₂, ПЭ, ПП, ПИБ вариационным методом в базисе гауссовых функций [3]. При этом начало отсчета векторного потенциала магнитного поля было выбрано в электронном центре тяжести связи, что

Таблица 2

Молярная магнитная восприимчивость молекул

Молекула	$-\chi \cdot 10^{-6}$, см $^{-3}$ /моль			
	настоящая работа	I ^a	I ^b	эксперимент
Метан	15,4	16,4 [9]	13,5 [6] ^b 13,59	17,4±0,8 [4]
Этан	27,15	27,95 [9]	23,7 [6] ^b 24	26,8±0,8 [7,8]
Пропан	37,81	39,44[9]	34,03	40,5 [5]
<i>n</i> -Гексан	72,95	74	64,69	74,6 [5]
2-Метилгексан	84,58 ^c 84,46	85,52	74,91	86,24 [5]
2,2-Диметилпентан	84,93 ^c 84,46	85,52	74,91	86,97 [5]
<i>n</i> -Октан	95,98	97,04	85,02	96,63 [5]
<i>t</i> рет-Бутилциклогексан	115,16	115,20	102,2	115,09 [5]
<i>n</i> -Гексадекан	188,11	189,20	166,89	187,63 [5]
Мономерные звенья полимеров				
ПЭ (-CH ₂ -)	11,50	11,52	10,22	11,68 [10] ^d
ПП	34,66	34,58	30,66	—
ПИБ	46,46	46,08	40,88	—

^a Значения получены в аддитивном приближении на основании данных для χ связей С—С и С—Н, равных соответственно -3,244 и -4,063, которые вычислены в работах [7—9] методом варьирования векторного потенциала.

^b Значения получены в аддитивном приближении на основании эмпирических расчетов χ связей, равных $\chi_{C-C} = -3,36$ и $\chi_{C-H} = -3,35$ [6].

^c Вклад в χ от 1s электронов атома С не учтен.

^d Значения получены с учетом пространственного расположения молекулярных фрагментов.

^e Значение получено в работе [10] путем экстраполяции экспериментальных данных.

приводит к более корректным теоретическим значениям, позволяя свести к минимуму величину парамагнитного вклада в χ .

Результаты расчета магнитной восприимчивости отдельных связей приведены в табл. 1.

На основании данных табл. 1 и литературных значений для χ связей С—С и С—Н [6—9] в аддитивном приближении были проведены вычисления средних значений молярной магнитной восприимчивости ряда молекул, изученных ранее экспериментальными методами. Эти результаты представлены в табл. 2, в которой приведены также и рассчитанные значения мольной магнитной восприимчивости мономерных звеньев ПЭ, ПП и ПИБ.

Анализ результатов, приведенных в табл. 1 и 2, позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, расчеты электронного распределения и χ связей и молекул подтверждают эмпирические предположения о возможности перенесения свойств однотипных связей в пределах классов родственных соединений. Во-вторых, использование для расчета магнитных характеристик молекул аддитивной схемы по локализованным молекулярным фрагментам позволяет достаточно эффективно предсказывать значения χ больших молекул, для которых трудно осуществимы неэмпирические расчеты не только свойств, но и электронного строения. В-третьих, добавки в χ макромолекул, обусловленные различными конформационными особенностями, незначительны на фоне вклада от числа молекулярных фрагментов (связей и неподеленных электронных пар) или мономерных звеньев. Вычисления такого рода позволяют получать значения χ ранее неизученных молекул и использовать эти значения в качестве начального

приближения при последующем теоретическом изучении и при поиске области возможного экспериментального значения, что особенно важно для вновь синтезируемых молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Локализация и делокализация в квантовой химии. М., 1978. 499 с.
2. Ляст И. Ц. // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. № 1. С. 340.
3. Садыкова А. Ю., Аминова Р. М. // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 2. С. 26.
4. Barter C., Meisenheimer R. G., Stevenson D. P. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 9. Р. 1312.
5. Эмсли Дж., Финней Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. Т. 1. М., 1968. 630 с.
6. Joffe J. A. // Theor. Chim. Acta (Berlin). 1979. V. 51. Р. 121.
7. Шарифбеков Р. И., Ребане Т. К. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. № 6. С. 956.
8. Шарифбеков Р. И., Ребане Т. К. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. № 6. С. 961.
9. Шарифбеков Р. И. // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. № 2. С. 279.
10. Rogie A. M., Llewelyn G. I. W., Stott G. Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. Р. 887.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
18.VII.1986

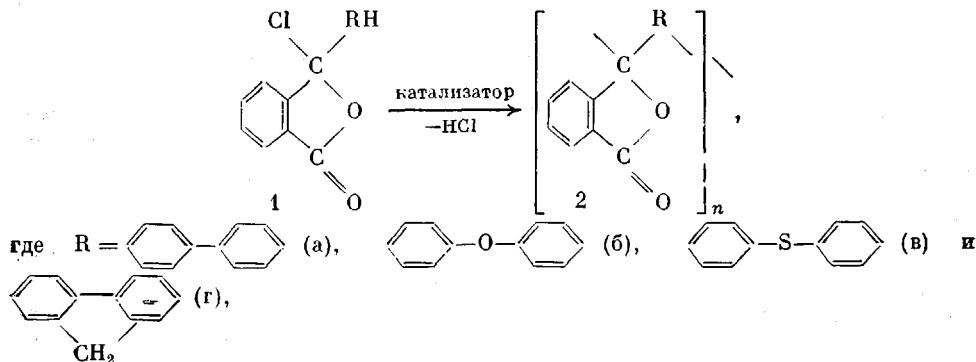
Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

УДК 541.64:542.954

ПРИЧИНЫ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ

Золотухин М. Г., Скирда В. Д., Сундуков В. И.,
Салазкин С. Н., Седова Э. А., Миндияров Х. Г.,
Рафиков С. Р.

При исследовании синтеза полиариленфталидов [1] методом гомополиконденсации 3-арил-3-хлорфталидов по схеме



было найдено, что синтез полимеров 2б–2г при определенных условиях сопровождается образованием геля, причем количество геля может приближаться к количеству полимера в реакционной системе. Исключением является полимер 2а, синтез которого даже в жестких условиях (высокие температуры, большие количества катализаторов) приводит к полностью растворимому полимеру [2].

Образование геля при синтезе полимеров 2б–2г необычно тем, что данный способ синтеза – гомополиконденсации 3-арил-3-хлорфталидов по реакции электрофильного замещения заключается в последовательных ак-