

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:542.952

© 1992 г. Б. Л. Ерусалимский

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССОВ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Изложены данные, полученные в последнее время при теоретическом изучении модельных и реальных активных центров анионной природы и их взаимодействия с ненасыщенными и некоторыми гетероциклическими мономерами. При обсуждении элементарных актов полимеризации использованы данные о геометрии и электронной структуре исследованных объектов.

ВВЕДЕНИЕ

Среди центральных вопросов, выяснение которых необходимо для корректного формулирования механизма процессов ионной полимеризации, важное место занимает геометрия и распределение электронной плотности, характеризующие активные центры (АЦ) реакции роста. Экспериментальные методы могут привести к получению вполне удовлетворительных данных относительно параметров такого рода лишь в ограниченном числе случаев. Поэтому особую роль приобретает квантово-химическое изучение подобных объектов, тем более что многие из них не поддаются непосредственному исследованию в силу низкой устойчивости в условиях, обычно используемых при проведении полимеризации.

Использование квантово-химического подхода к изучению процессов ионной полимеризации отражено в обобщающей литературе сравнительно скромно. Первая и пока единственная специальная монография такого характера [1] была опубликована в середине 70-х годов. Попытка сходного обобщения, охватывающая работы вплоть до начала 80-х годов была предпринята в работе [2]. Появились также обзоры по приложению методов квантовой химии к изучению процессов катионной полимеризации различных мономеров [3] и анионной полимеризации диенов [4]. Такая ситуация делает целесообразным суммирование результатов, полученных в последнее время при теоретическом изучении анионных АЦ типа свободных ионов, ионных пар, их комплексов и взаимодействия этих агентов с полимеризующимися соединениями.

Ряд специальных моментов, характеризующих квантово-химическое изучение различных ионных объектов и их реакций, подробно обсужден в работах [1, 3]. Здесь мы кратко остановимся на более общем вопросе, связанном с существованием различных взглядов на ценность теоретических расчетов, относящихся к ионной полимеризации, — от их игнорирования до значительной переоценки.

Как подчеркнуто в книге [2], это в заметной мере обусловлено ограниченной возможностью выполнения расчетов реальных систем; чаще всего их приходится заменять упрощенными моделями. Принимаемые при этом допущения ставят под вопрос правомерность использования расчетных данных для детализации механизма реальных процессов. В то же время нередко обнаруживается удовлетворительная корреляция между теоретическими характеристиками выбранных моделей и экспериментальными величинами, полученными для близких к ним аналогов. Это придает весомость использованию квантово-химических данных для выяснения определенных вопросов.

Осторожное отношение к расчетным данным вызывает также зависимость полученных параметров от конкретного метода квантовой химии. Большее доверие обычно вызывают результаты неэмпирических расчетов. Однако такие расчеты были пока использованы лишь в случаях немногих простейших структур из числа имеющих отношение к обсуждаемой области. Проблема моделирования отпадает только при изучении индивидуальных соединений несложного строения, например анионных инициаторов. Иначе дело обстоит с АЦ реакции роста, которые в теоретических работах обычно фигурируют в виде одновалентных соединений $H - M - Mt$, где M – молекула мономера и Mt – противоион. Тем самым из рассмотрения исключается взаимодействие противоиона с электронодонорными группами других звеньев реальных АЦ, часто играющее большую роль. К особенно значительным упрощениям приходится прибегать при исследовании многокомпонентных систем АЦ – M – электронодонор (ЭД). В этих случаях моделирование становится самостоятельной методической задачей. Отсюда следует, что оценка значимости результатов теоретических исследований требует учета как специфики использованных методов, так и степени упрощения реальных объектов.

Принцип выбора модели определяется конкретной целью исследования. Поясним это на примере изучения конформации анионных АЦ. Речь при этом часто идет о тенденции развернутых форм активных центров $A\bar{C}_p$ к образованию циклических структур $A\bar{C}_n$, обусловленной внутримолекулярным комплексообразованием противоиона с ЭД-группами макромолекулы. С этим явлением нередко связывают реакционную способность АЦ, их стереоспецифичность и склонность к спонтанной дезактивации. Отсюда возникает интерес к относительной стабильности $A\bar{C}_p$ - и $A\bar{C}_n$ -форм. При попытке выяснения данного вопроса квантово-химическим путем весьма важен выбор числа звеньев n в объекте исследования M_nMt . Он зависит от того, к чему сводится поставленная задача – только ли к оценке энергетической выгодности сопоставляемых форм АЦ или, наряду с этим, к оценке зависимости обсуждаемой тенденции от значения n . Очевидно, что условие $n=2$ позволяет решить лишь первую из указанных задач, хотя оно и может быть использовано для выяснения роли природы противоиона и мономера как факторов, определяющих конечный эффект.

Зависимости склонности к образованию $A\bar{C}_n$ от значения n пока удлено внимание в немногих теоретических работах. Такие результаты получены для следующих модельных АЦ общего вида M_nMt :

Звено М	M^+	n	Литература
$-CH_2CH-$	Li	1–3	[5]
$\begin{array}{c} \\ CN \end{array}$			
$-CH_2CH_2O-$	Na	1–6	[6]

В обоих случаях обнаружено возрастание такой склонности с увеличением n . Причина этого в большей энергетической выгодности образования полилигандных внутримолекулярных комплексов по сравнению с моно-

лигандными. К сходному заключению приводят и спектроскопические характеристики соединений той же природы.

Уместно заметить, что обращение к такому критерию достоверности результатов теоретических расчетов, как корреляция с экспериментальными показателями, часто исключено из-за отсутствия данных, необходимых для этой цели. Кроме того, подобные сопоставления не всегда можно считать оправданными. Показателен в этом отношении вопрос о природе связи С—литий, на котором мы остановимся далее.

СВОБОДНЫЕ КАРБАНИОНЫ

Для детализации механизма свободоанионной полимеризации основное значение имеют распределение электронной плотности на концевом звене (КЗ) растущей цепи и относительная роль внутримолекулярного взаимодействия КЗ с другими звеньями активной макромолекулы. Реальность этого явления бесспорна (например, обзор [7]), но теоретическому изучению оно не подвергалось; квантово-химические данные о внутримолекулярных взаимодействиях в пределах анионных АЦ пока получены только для ионных пар. Это обстоятельство вынуждает ограничиться рассмотрением электронных характеристик и геометрии карбанионов, известных для объектов, в большей или меньшей степени моделирующих КЗ растущих цепей.

Простейшие из объектов такого рода представляют собой анионы XCH_2^- с заместителями X=H, CH₃, C₂H₅, CH₂=CH, CH₃CO, C≡N. Согласно неэмпирическим расчетам [8], карбанионы с насыщенными заместителями имеют пирамидальное строение с sp^3 -гибридизацией C_α-атома. Для анионов с ненасыщенными заместителями оптимальным является плоское строение с sp^2 -гибридизацией. С этим различием согласуется пониженное сродство к протону (оцененное по разности энергии $\Delta E_{\text{XCH}_2^-}^{\text{XCH}_3}$) у анионов с ненасыщенными заместителями, о чем свидетельствуют следующие примеры [8]:

Анион	CH_3CH_2^-	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^-$	$\text{N}\equiv\text{CCH}_2^-$	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}=\text{CH}_2^-$
$\Delta E_{\text{XCH}_2^-}^{\text{XCH}_3}$, кДж/моль	1912,35	1769,96	1668,24	1631,04

Такой последовательности могло бы отвечать уменьшение заряда на C_α-атоме в том же ряду, что, однако, не обнаружено. Без полной конкретизации этих характеристик авторы отмечают близость значений $q_{\text{C}\alpha}$ у анионов с насыщенными и ненасыщенными заместителями X. Из числа упомянутых выше объектов исследования значения $q_{\text{C}\alpha}$ приведены только для аллильного и ацетонитрильного анионов ($-0,875$ и $-0,886$ соответственно).

В большом числе теоретических работ внимание уделено структуре аллильного аниона. В последней из них [9] отмечена неполнота оптимизации в ряде выполненных ранее исследований и подчеркнут следующий интересный момент. Попытки изучения аниона C₃H₅⁻ и его дейтероаналогов методом фотоэлектронной спектроскопии привели к результатам [10], которым не может быть отдано предпочтение перед параметрами, полученными квантово-химическим путем. Такой вывод, следующий из подробного анализа суммы известных результатов, приписан малой пригодности упомянутого метода для получения корректных геометрических параметров аллильного аниона. В качестве довода в пользу большей достоверности расчетных данных приведено хорошее согласие между полученными расстояниями C—C и ожидаемыми для делокализованной структуры C≡C≡C⁻: они составили 1,388 Å, что практически совпадает с найденными в работе

[9] расстояниями С–С для бензола. В то же время экспериментальные значения, найденные для анионов $C_6H_5^-$, $C_6D_5H^-$ и $C_6D_5H_2^-$, лежат в пределах 1,505–1,612 Å, т. е. в области, близкой к этому параметру простой связи С–С.

Для иллюстрации зависимости результата расчетов от метода, использованного при их выполнении, приведем данные о геометрии аниона Ph_2CH^- , моделирующего КЗ, образующиеся при взаимодействии анионных инициаторов или растущих цепей с 1,1-дифенилэтиленом. К такой модификации указанных агентов прибегают для понижения относительной роли побочных реакций на стадии инициирования или при синтезе блок-сополимеров.

В работе [11] внимание сосредоточено на геометрии этого аниона, отражающей наложение двух факторов, действующих в противоположных направлениях – стремления фенильных ядер к копланарности (обеспечивающей максимальную делокализацию π -электронов) и отклонения от такой ориентации из-за тенденции «внутренних» σ -Н-атомов к выгодному в пространственном отношении удалению друг от друга.

В качестве основного критерия авторы использовали угол отклонения α системы Ph–C–Ph от копланарного расположения фенильных ядер, для которого получены следующие значения:

Метод	МЧПДП/3	МПДП	STO-3G
α°	0	21	10

Подчеркивая неполноту оптимизации геометрии в случае неэмпирического расчета (обусловленную экономией машинного времени), авторы принимают полученное этим методом значение α за несколько заниженное и полагают, что истинное значение данного параметра является промежуточным между результатами МПДП и STO-3G.

К предмету настоящего обсуждения в большей мере приближаются данные изучения методом STO-3G бензильного аниона (I), его o - и n -производных $CH_3OC_6H_4CH_2^-$ (o -II и n -II) и α -алкилзамещенных $C_6H_5CH(R)^-$, где R=CH₃, C₂H₅ и C₃H₇, (III, IV, V) [12].

Для аниона I плоская относительно C_α-атома геометрия на 26 кДж/моль выгоднее тетраэдрической; отвечающие ей заряды на C_α-атоме и на фенильной группе составляют –0,319 и –0,485. Характер связи C₁–C_α принят за несколько приближающийся к двойной, поскольку ее π -заселенность (0,24) немного превышает тот же показатель связей С–С в ядре (0,22). Распределение электронной плотности по всему аниону I найдено следующим:

Атом углерода	C _α	C ₁	o -С	m -С	n -С
Суммарный заряд	–0,319	0,002	–0,140	–0,072	–0,168
π-Заряд	–0,504	0,087	–0,180	0,009	–0,242

В случае анионов II плоская геометрия относительно C_α-атома также выгоднее, но значение имеет и геометрия метоксигруппы. Из ее плоского и перпендикулярного вариантов (обозначенных авторами через символы // и ⊥ соответственно) более выгодна конформация ⊥ (на 26 кДж/моль для n -II и на 24,2 для o -II):



Метоксигруппа мало влияет на заряд C_α-атома, но заметно увеличивает π -электронную плотность на ядре: на 0,021 для n -II и на 0,034 для o -II.

В работе [12] обращено внимание на гораздо меньшее влияние группы CH_3O в данном случае по сравнению с эффектом, наблюдаемым при переходе от бензола к анизолу. Эта особенность рассматривается авторами с точки зрения так называемого «резонансного насыщения», т. е. неаддитивности действия двух ЭД-групп (CH_2^- и CH_3O) на ароматический цикл¹.

Плоская структура более выгодна и для анионов III–V. Электронная плотность на заместителе R независимо от его природы заметно превышает приходящуюся на H-атом при CH_2^- в анионе I (в среднем на 0,146). Введение алкила лишь слабо понижает π -заряды на C_α -атоме и на ядре, но заметно отражается на суммарном заряде C_α -атома; в ряду анионов III–V эти заряды составляют $-0,237$; $-0,240$ и $-0,241$ против $-0,319$ для аниона I. Данный эффект интерпретирован как σ -акцепторное индуктивное влияние алкила.

Авторы попытались оценить приложимость некоторых из полученных ими данных к рассмотрению зависимости реакционной способности карбанионов от их структуры [13], к чему мы вернемся в другом разделе.

Результаты, относящиеся к свободным анионам диенового ряда, удобнее обсудить вместе с отвечающими им ионными парами.

ИОННЫЕ ПАРЫ

Простейшие металлоорганические соединения. Большой объем квантово-химических исследований в этой области выполнен на примерах литийалкилов, причем преимущественно вне связи с их применением в качестве анионных инициаторов. Значительное место во многих работах заняло выяснение принадлежности связи C – литий к ионному или ковалентному типу. Долгое время предпочтение отдавали второму из них, главным образом на основании экспериментальных характеристик, относящихся к кристаллическому или ассоциированному состоянию этих соединений. Однако неэмпирические расчеты распределения электронной плотности в мономерных формах RLi ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2=\text{CH}, \text{HC}\equiv\text{C}$) привели к выводу о ионной природе связи C–Li. Например, заряд q_{CH_3} в CH_3Li был найден превышающим $-0,8$ при электронной плотности в межъядерном пространстве p , равной 0,038 [14]. Сходные результаты получены для более чем 20 соединений лития в работе [15]. В частности, характеристики q_{Li} и p производных $\text{CH}_3\text{Li}, \text{C}_2\text{H}_5\text{Li}, \text{CH}_2=\text{CHLi}, (\text{CH}_3)_2\text{CHLi}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ найдены лежащими в пределах $0,91$ – $0,94$ и $0,041$ – $0,043$ соответственно. Позже тот же метод расчета, но при другом способе оценки зарядовых характеристик привел для метиллития к значениям $q_{\text{C}}=-1,01$ и $q_{\text{Li}}=-0,68$ [16].

Заметим, что если метиллитий крайне редко применяется в качестве анионного инициатора (вследствие нерастворимости в обычно используемых при полимеризации средах), то в различных органических и металлоорганических синтезах ему принадлежит большая роль. Этим обстоятельством во многом обусловлен значительный интерес к его изучению разными методами, в том числе квантово-химическим. Как известно, метиллитий не существует в мономерной форме даже в газовой фазе, чем вызвано большое внимание, уделяемое его ассоциатам в теоретических работах. Прежние данные, полученные в указанной области, обобщены в исследовании [17], содержащем также новые результаты изучения соединений $(\text{RLi})_n$ с $n=1$ – 4 .

Специфику литийалкилов как инициаторов полимеризации чаще всего связывают с равновесием (1), положение которого при прочих равных

¹ Это явление проанализировано в цитированной работе с большой обстоятельностью.

Таблица 1

Электронные характеристики изомеров бутиллития, полученные методом МПДП

Соединение	q_{C_α}	$r_{Li-C_\alpha} \text{ \AA}$	Порядок связи			
			Li—C $_\alpha$	Li—C $_\beta$	Li—C $_\gamma$	Li—C $_\delta$
<i>n</i> -Бутиллитий	-0,3682	1,843	0,7356	0,0569	0,0859	0,0956
<i>трет</i> -Бутиллитий	-0,5725	1,853	0,5984 0,0474 -0,0478	—	—	—

условиях зависит от природы R

$$(RLi)_n = nRLi \quad (1)$$

Заместители *изо*-строения способствуют сдвигу равновесия (1) вправо. Это подлежит учету из-за гораздо большей относительной активности мономерных форм литийалкилов как реагентов по сравнению с их ассоциатами².

Однако природа заместителя может влиять и на реакционную способность мономерных форм литийалкилов. К такому заключению привели результаты квантово-химических расчетов геометрии и электронной структуры *n*- и *трет*-бутиллития, последний из которых отличается большей инициирующей активностью. Первые теоретические характеристики этих соединений были получены методом МПДП/2 [19]. Использованный недавно для той же цели метод МПДП привел к качественно сходным, но более корректным параметрам обсуждаемых литийалкилов. Из их числа для настоящего обсуждения важны данные³, приведенные в табл. 1.

Эти различия находятся в хорошем согласии с представлением о том, что повышенная активность *трет*-бутиллития определяется не только положением равновесия (1), но и упомянутыми выше параметрами.

В качестве объектов неэмпирических расчетов *n*- и *трет*-бутиллитий фигурируют только в работе [20], сосредоточенной на энергетике образования и параметрах связей различных соединений лития, бериллия и бора. Их геометрия и электронная структура авторами не рассматриваются.

Теоретические исследования соединений лития, относящихся к другим классам, обобщены в обзоре [21]. В их числе (наряду с CH₃Li) такие соединения, как LiH, LiBeH, LiBH₂, LiNH₂. Основное внимание здесь уделено энергии образования и характеристикам ассоциатов этих соединений и их комплексов с *n*- и *л*-ЭД.

Изучение натрийорганических соединений выполнено на примерах некоторых модельных АЦ (см. следующий раздел). Из простейших представителей данного класса соединений имеется лишь краткое упоминание о мономерной форме метилнатрия, расстояние C—Na в котором найдено равным 2,315 Å. Это значение сопоставлено с экспериментальной характеристикой той же связи в тетramerе метилнатрия (2,58 Å).

Модели АЦ растущих цепей. В работах последних лет относительно большее место занимает изучение АЦ стирольного ряда. Неэмпирические расчеты выполнены на примерах ионных пар, отвечающих анионам I и

² Различие между константами роста k_p , относящимися к мономерной и ассоциированным формам АЦ, оценено для системы *n*-бутиллитий — бутадиен — неполярная среда. Порядок значений k_p для мономерной, димерной и тетрамерной форм растущих цепей составил единицу, 10⁻² и 10⁻⁴ л/моль·с соответственно; данные относятся к комнатной температуре [18].

³ Данные А. В. Якиманского.

II [13]. Теоретические характеристики их литиевых производных найдены соответствующими данными ПМР- и ЯМР ^{13}C -спектров, полученным в той же работе. Пользуясь прежними обозначениями, дополненными противоионами, приведем некоторые из параметров ионных пар I-Li и II-Li и соображения, высказанные авторами по их поводу.

Оптимальной для I-Li оказалась структура, в которой атом лития расположен над плоскостью фенильного цикла на расстоянии 1,60 Å при следующих значениях межатомных расстояний и электронной заселенности между теми же атомами:

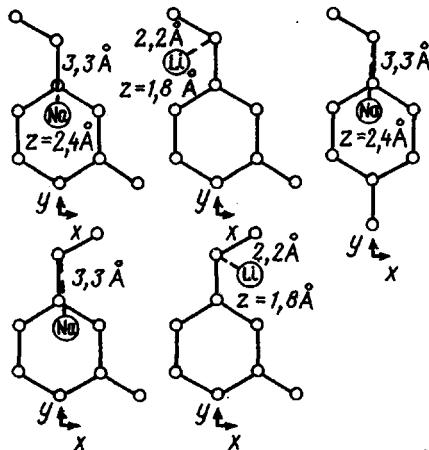
Связь	$\text{C}_\alpha-\text{Li}$	C_1-Li	C_2-Li
$r, \text{\AA}$	1,93	2,00	2,22
ρ	0,44	0,10	0,00

Заряды на атомах лития и C_α , составляющие 0,165 и -0,211 соответственно, проявляют крайне малую чувствительность к введению CH_3O -группы в орто- или пара-положение. Геометрия этой группы, как и в случае анионов o-II и n-II, энергетически выгоднее при конформации \perp .

Структурной спецификой ионной пары o-II-Li является включение группы CH_3O в донорно-акцепторное взаимодействие с противоионом. Этот эффект, дающий дополнительный выигрыш в энергии (на 50 кДж/моль по сравнению с n-II-Li), понижает значение q_{Li} до 0,099 и удлиняет связь $\text{C}_\alpha-\text{Li}$ на 0,12 Å; расстояние O-Li составляет в этом случае 2,15 Å.

В ионной паре n-II-Li обнаружено существенное уменьшение заряда группы CH_3O по сравнению со свободным анионом n-II (-0,015 против -0,207). Это рассматривается как следствие понижения роли резонансного насыщения, обусловленного значительным переносом заряда от группы CH_2^- к литию (0,834).

Сходные зарядовые характеристики C_α -атомов были ранее получены методом ППДП/2 для соединений $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Mt}$; их конкретные типы обозначены далее через m-VI-Li, n-VI-Li и m-VI-Na. Геометрия однозвездных моделей ионных пар стирольного ряда [23] показана ниже.



Распределение электронной плотности приведено в табл. 2 вместе с данными для соединений $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Mt}$ с литиевым и калиевым противоионами (VII-Li и VII-K), основанными на спектрах ЯМР ^{13}C . Видно, что экспериментальные и расчетные значения, полученные для m-VI-Li и m-VII-Li, достаточно близки, хотя они и относятся к несколько различающимся структурам. Заметно меньшее различие между дан-

Таблица 2

Распределение электронной плотности в соединениях, моделирующих однозвенные АЦ α -алкилстирольного ряда [23]

Соединение	Метод	Заряды на атомах							Суммарный заряд фенильного ядра
		C _α	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	
<i>m</i> -VI-Li	ППДП/2	-0,46	0,14	-0,17	0,09	-0,17	0,09	-0,18	-0,20
<i>m</i> -VI-Na	ППДП/2	-0,41	0,12	-0,21	0,11	-0,09	0,09	-0,16	-0,24
<i>n</i> -VI-Na	ППДП/2	-0,41	0,11	-0,15	0,07	-0,15	0,07	-0,16	-0,21
<i>m</i> -VII-Li	ЯМР ¹³ C	-0,52	0,11	-0,12	0,11	-0,16	0,00	-0,07	-0,11
<i>m</i> -VII-K	ЯМР ¹³ C	-0,41	0,01	-0,15	0,00	-0,22	0,01	-0,10	-0,45

Таблица 3

**Содержание мезо-диад в полимерах ряда стирола в зависимости от природы противоиона [24, 25]
(Растворитель толуол, температура 30°)**

Мономер	Противоион	<i>m</i> , %
Стирол	Литий	30
	Калий	54
<i>o</i> -Метилстирол	Литий	23
	Калий	45
<i>n</i> -Метилстирол	Литий	31
	Калий	55

ными тех же методов получено для соединения *o*-VII-Li; для большинства С-атомов оно не превышает 0,03 и только в случае атомов C₁ и C₅ это различие составляет 0,05–0,06.

Обращая внимание на более высокий отрицательный заряд фенильного ядра в модельном АЦ с калиевым противоионом по сравнению с его аналогами, включающими другие металлы, авторы связывают с этим эффектом зависимость микротактичности полистирола, образующегося под действием разных анионных инициаторов, от природы противоиона. Для иллюстрации приведены собственные результаты по полимеризации мономеров ряда стирола, наиболее показательные из которых включены в табл. 3 [24, 25].

Допускается, что повышение отрицательного заряда на фенильном ядре КЗ вызывает возрастание эффективности его взаимодействия с противоионом и способствует изотактическому направлению реакции роста.

Переходя к обсуждению АЦ диенового ряда, напомним о несоответствии между структурой полимеров бутадиена и изопрена, образующихся в неполярных средах под действием литиевых инициаторов, и строением КЗ, моделирующих растущие цепи; согласно данным ПМР, эти КЗ находятся преимущественно в *транс*-форме, тогда как содержание звеньев 1,4-транс в ПБ, образующемся в обычных условиях полимеризации, составляет ~50%. Это расхождение удавалось интерпретировать, исходя из равновесия (1) и резкого различия в активности мономерных и ассоциированных форм полибутадиениллития (сноска 2). Имелось в виду, что цепям (M_nLi)_m, различающимся значением *m*, отвечают КЗ нетождественного строения.

Такое предположение было позднее подтверждено результатами теоретических расчетов мономерной, димерной и тетрамерной форм кротил-

лития, использованных в качестве моделей КЗ полибутидиениллития. Как следует из данных, полученных модифицированным методом ППДП [26], в случае мономерной формы более выгодна *цис*-структура (на 50 кДж/моль), а для тетрамера⁴ (C_4H_7Li)₂·CH₂Li преимущество имеет *транс*-структура (на 112 кДж/моль). Эти факты являются первым свидетельством зависимости конфигурации аллильных групп в соединениях R—CH₂CH=CHCH₂Li от степени их ассоциации. Как показал анализ компонентов полной энергии мономерной и ассоциированных форм кротиллития, структура указанных соединений определяется эффектами, действующими в противоположных направлениях. Один из них — выигрыш в энергии для структур с максимальной делокализацией ненасыщенной связи в *цис*-кротильных группах, а другой — одновременное с этим возрастание стерического отталкивания атомных остовов соседних лигандов.

Что касается выбора между закреплением 1,4-*цис* и 1,4-*транс*-структур при формировании макромолекулы, то его часто связывают с *цис*-*транс*-изомеризацией КЗ. С этой точки зрения структура полидиенов рассматривается как функция отношения скоростей актов роста и изомеризации КЗ. Подтвердить такое представление удалось только путем теоретического изучения данного вопроса.

В работе [27] на основе модифицированного метода ППДП были рассчитаны энергетические барьеры вращения ΔE^* вокруг связи C_α—C_β в моделях КЗ полибутидиениллития и полиизопрениллития на примерах кротил- и 2,3-диметилаллиллития соответственно. Расчеты преследовали цель поиска корреляции между тенденцией КЗ к *цис*-*транс*-изомеризации и структурой отвечающих этим моделям макромолекул; значительно большее содержание звеньев 1,4-*цис* в полиизопрене, синтезированном в указанных выше условиях, чем в полибутидиене, хорошо известно.

Значения ΔE^* , полученные при оптимизации 20 геометрических параметров, составили 50 кДж/моль для кротиллития и 67 кДж/моль для 2,3-диметилаллиллития. Согласно выполненной в работе [27] оценке, это означает, что при комнатной температуре данному различию отвечает отношение $k_{\text{изо}}(\text{бутидиен})/k_{\text{изо}}(\text{изопрен}) \geq 10$. При этом подчеркнуто, что выполнение расчетов на примерах мономерных форм модельных АЦ могло лишь уменьшить масштаб обнаруженного эффекта, поскольку изомеризация КЗ происходит с участием ассоциатов. Продолжительность пребывания растущих цепей в их составе, в известной мере определяющая вклад актов изомеризации, является прямой функцией прочности ассоциатов. Из обсуждаемых растущих цепей более прочные ассоциаты образует полибутидиениллитий.

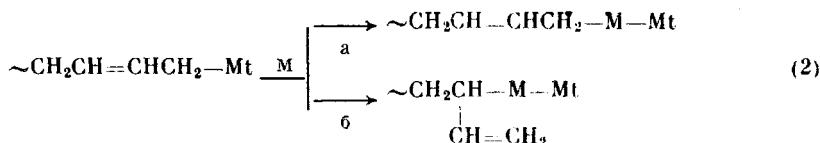
Зарядовые характеристики моделей диеновых АЦ, полученные теоретическим путем, удовлетворительно согласуются с данными о структуре полимерных цепей. В частности, это иллюстрирует различие между зарядами C_α- и C_γ-атомов в мономерной и димерной формах *цис*-кротиллития [28].

Соединение	<i>цис</i> -C ₄ H ₇ Li	(<i>цис</i> -C ₄ H ₇ Li) ₂
q_{C_α}	-0,505	-0,484
q_{C_γ}	-0,355	-0,353

Уменьшение различия при переходе к димерной форме можно рассматривать как эффект, повышающий конкурентоспособность C_γ-атома в акте роста, т. е. вклад направления (26), приводящего к образованию

⁴ Правомерность такого упрощения тетрамерной модели была подтверждена путем сопоставления расчетных характеристик ассоциатов (C_3H_5Li)₄ и (C_3H_5Li)₃·CH₃Li.

звеньев 1,2:



Такой вывод коррелирует с обогащением полибутадиена звенями 1,2 при повышении концентрации литийорганического инициатора в неполярной среде, т. е. в условиях, благоприятствующих участию ассоциированных АЦ в реакции роста.

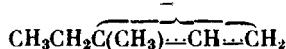
К сближению зарядов тех же атомов приводит и переход от литиевых АЦ к натриевым. Этот эффект, установленный при расчетах однозвездных АЦ бутадиена и изопрена (метод ППДП/2), более отчетливо проявляется в случае изопреновых моделей — 2,3-диметилаллильных производных указанных металлов [29, 30] (табл. 4).

Изменение распределения электронной плотности при переходе от динновых ионных пар к свободным анионам рассмотрено в работах [31, 32]. По данным, полученным методом ШДП/2, во всех изученных случаях отрицательный заряд на C_6 -атоме оказался более высоким, чем на атоме C_a . Приведем результаты, относящиеся к моделям КЗ изопреновых цепей [31]:

Анион	<i>цикло</i> -2-Метилбутенил	<i>транс</i> -2-Метилбутенил	3-Метилбутенил
$q_{C\alpha}$	-0,297	-0,289	-0,266
$q_{C\gamma}$	-0,310	-0,314	-0,282

В энергетическом отношении более выгодна структура 1,4 (на 37 кДж/моль по сравнению с 4,1), чем авторы объясняют известную тенденцию к повышению содержания звеньев 1,2 в полиизопрене, образующемся в условиях, благоприятствующих росту цепей на свободных анионах.

В несколько усложненной модели



найдено небольшое энергетическое преимущество структуры *транс*-1,4 по сравнению с *цис*-формой (на 13,8 кДж/моль). Заметим, однако, что применительно к методу ППДП/2 столь малыми значениями ΔE следует оперировать с большой осторожностью. В данном случае речь скорее должна идти не о преимущественности *транс*-формы АЦ, а о практическом совпадении энергетических характеристик сопоставленных моделей.

Таблица 4

**Разность зарядов атомов C_a и C_v соединений C_5H_9Mt
в зависимости от их геометрии и природы Mt**

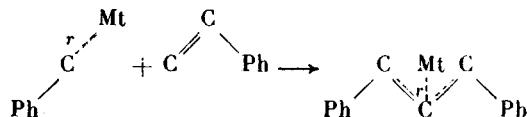
Геометрия соединений	Mt	$q_{C_\alpha} - q_{C_\beta}$
цис	Li	-0,10
	Na	-0,07
транс	Li	-0,05
	Na	0,00

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНИЦИATORОВ И МОДЕЛЬНЫХ АЦ С МОНОМЕРАМИ

Сравнительно небольшое число исследований в этой области разнообразно по характеру поставленных задач. В работах прежних лет главное внимание уделялось взаимной ориентации реагентов в предреакционных комплексах. Выяснение этого вопроса, остающегося предметом изучения и в настоящее время, в немногих работах дополнено исследованием маршрута реакции превращения мономера в звено активного центра.

Качественные представления об ориентационных эффектах достаточно просты в случае неполярных мономеров. Для полярных мономеров ситуация осложнена участием их функциональных групп в донорно-акцепторном взаимодействии с противоионом. Это приводит к отнюдь не оптимальной ориентации мономера относительно ионной пары для осуществления акта предреакционный комплекс \rightarrow АЦ. Подобная специфика делает предпочтительным раздельное обсуждение систем, включающих мономеры той и другой природы.

Неполярные мономеры. Как первую попытку моделирования переходного состояния упомянем работу [33], в которой были изучены системы стирол — PhCH_2Mt , где Mt — щелочной металл, методом Паризера — Парра — Попла в π -приближении. Авторы приняли для ионных пар плоскую структуру (это весьма принципиальное упрощение; клише 2), так как выбранный метод пригоден только для такой геометрии исследовавшихся объектов. Оценивалась зависимость энергии этих систем от степени сближения реагентов при варьировании параметра r . природы противоиона и полярности среды



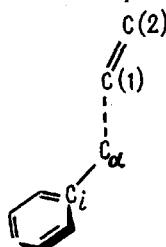
Последний параметр учитывали путем включения в расчет энергии сolvатации как функции диэлектрической проницаемости среды.

На кривых зависимости E от r при $\epsilon=1$ были получены отчетливые минимумы, отвечающие значениям $r=3,5 \text{ \AA}$ для $\text{Mt}=\text{Li}$ и 4 \AA для $\text{Mt}=\text{Cs}$. При $\epsilon=4$ минимумы, выраженные менее резко, были найдены в области $5,5-6 \text{ \AA}$. В исходных бензилметаллах соответствующие расстояния составили $2,2-2,5$ и $4-5 \text{ \AA}$. Они могут быть приняты за характеристики, приближающиеся к контактным ионным парам (при $\epsilon=1$) и разделенным ионным парам (при $\epsilon=4$).

Изучение взаимодействия неполярных мономеров с анионными АЦ с использованием неэмпирического метода пока можно проиллюстрировать единственным примером. Речь идет о системах, в которых функцию АЦ выполняли анионы I и n -II, а мономеров — этилен, бутадиен и стирол [13]. Авторы преследовали цель сопоставления реакционной способности указанных анионов, учитывая, что, согласно литературным данным, относительная активность полистирильного и поли- n -метокси-стирильного анионов существенно различаются; судя по константам скорости их присоединения к 1,1-дифенилэтилену, второй из них существенно активнее первого (цитировано по работе [13]).

Для всех систем I — M и n -II — M, изученных методом STO-3G, была

выбрана стандартная исходная геометрия:



Из ряда деталей, относящихся к выполненным расчетам, упомянем следующие. По мере сближения реагентов по оси $C_\alpha-C(1)$ связь между этими атомами упрочняется, а двоесвязанность атомов $C(1)-C(2)$ уменьшается, причем каждый из этих эффектов усиливается в ряду этилен – бутадиен – стирол. В том же ряду возрастает доля заряда q_{tr} , перенесенного от аниона к мономеру.

В количественном отношении преимущество в значениях q_{tr} обнаружено в системах, включающих анион $n\text{-II}$. Авторы подчеркивают несоответствие между данными для изученных бинарных систем и характеристиками изолированных анионов; основания для вывода о существенном различии в активности анионов I и $n\text{-II}$ эти характеристики не давали. В связи с этим обстоятельством повышенная активность аниона $n\text{-II}$ (согласующаяся с уже упомянутыми литературными данными) рассматривается как следствие усиления электронодонорного действия группы CH_3O в бинарных системах, обусловленного переносом заряда от C_α -атома к мономеру. В терминах авторов данное явление понимается как отсутствие «резонансного насыщения» в системах АЦ – мономер, что согласуется с уменьшением значения $q_{\text{сис}}$ при переходе от $n\text{-II}$ к продуктам его реакции с мономерами. При этом сохраняется последовательность, в которой возрастают значения q_{tr} (табл. 5).

В предреакционных комплексах, включающих диены, важна ориентация мономера относительно АЦ как фактора, контролирующего стереохимию реакции роста. Согласно работе [26], в оптимизированных структурах *цикло*-кротиллития с *цикло*- и *транс*-конформерами бутадиена концевой атом C^1 мономера сближен с C_α -атомом модельного АЦ. В системе $(\text{C}_4\text{H}_9\text{Li})_2$ – бутадиен отчетливая ориентация C^1 на определенный атом кротильной группы отсутствует. Существенное изменение ориентации мономера вызывает присутствие независимого ЭД в координационной сфере противоиона, что иллюстрируют приведенные ниже порядки связей P [4]:

ПК	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li} \cdot \text{C}_4\text{H}_6$	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Li} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$
$P_{\text{C}^1-\text{C}_\alpha}$	0,45	0,06
$P_{\text{C}^1-\text{C}_\gamma}$	0,05	0,27

Преимущество C_1 во втором из этих случаев как атома, атакующего мономер, коррелирует с повышением роли направления 2б (см. выше) при полимеризации бутадиена в неполярной среде под действием литий-ионных инициаторов в присутствии малых количеств ЭД.

Авторами обращено внимание на отсутствие связи между эффектом, вызываемым ЭД, и зарядовыми характеристиками кротильной группы в сопоставленных системах; в обоих случаях разность $q_{\text{сис}} - q_{\text{с}}$, составляющая около 0,15 е. Такой результат принят за естественное следствие уменьшения поляризующего влияния связанного с ЭД противоиона на мономер. Это привело к выводу об определяющей роли орбитального контроля, в пользу которого свидетельствует состав верхней заполненной моле-

Таблица 5

Некоторые результаты изучения систем анион бензильного типа – ненасыщенный мономер [13]

Анион	Мономер	q_{tr}	$q_{CH_3O}^*$
I	Этилен	0,501	-0,182
<i>n</i> -II	"	0,514	-0,182
I	Бутадиен	0,665	-
<i>n</i> -II	"	0,679	-0,162
I	Стирол	0,718	-
<i>n</i> -II	"	0,732	-0,156

* В исходном анионе *n*-II $q_{CH_3O} = -0,207$.

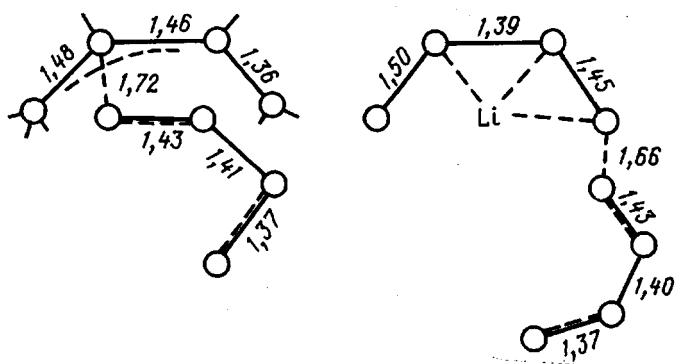
Таблица 6

Вклады атомов углерода в ВЗМО изомеров К3

АТОМ	Вклады, %	
	чис	транс
C _α	40	31
C _γ	45	50

кулярной орбитали (ВЗМО) в комплексе двувалентного модельного АЦ с этиленоксидом [34]: H–(C₂H₅)₂Li·(CH₂)₂O (табл. 6).

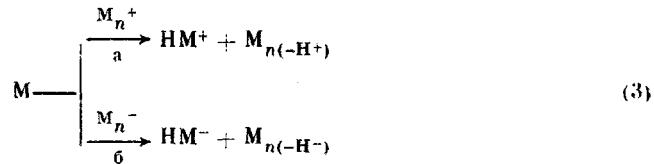
Здесь уместно дополнить уже упомянутые различия в распределении электронной плотности в диеновых ионных парах и свободных анионах результатами работы [32], показывающими, как эти особенности отражаются на структуре соответствующих предреакционных комплексов бутадиена с кротильтным анионом и кротиллитием.



В ином аспекте на основе метода МЧПДП/З было изучено взаимодействие бутадиена со свободными анионами, моделирующее реакции инициирования (анионы CH₃⁻ и C₂H₅⁻) и роста (анион C₄H₇⁻) [35]. Энталпия образования конечных продуктов $-\Delta H_f$ составила в этих случаях 418, 258 и 143 кДж/моль соответственно. Заметим, что оценка указанных значений отнюдь не являлась единственной целью цитированной работы. Ее задачей было сопоставление результативности взаимодействия бутадиена с перечисленными АЦ и с их катионными аналогами. Небольшое преимущество перед анионными АЦ было обнаружено только у ка-

тионов CH_3^+ и C_2H_5^+ ; данные для кротильных ионов разных знаков полностью совпали.

Значительное различие, обусловленное природой атакующего иона, выявилось при изучении систем $\text{C}_4\text{H}_6-\text{H}^-$ и $\text{C}_4\text{H}_6-\text{H}^+$; для них получены значения $-\Delta H_f = 207$ и 823 кДж/моль . Правомерно связать этот результат с большой ролью передачи цепи на мономер при катионной полимеризации по механизму (За) (захват протона) при малом значении, если не полном отсутствии, формально аналогичного акта (3б) в анионных процессах (захват гидрид-иона):



В пользу весьма ограниченного вклада реакции передачи цепи на мономер в анионных процессах по сравнению с катионными свидетельствуют данные, известные для стирола [36] и бутадиена [37].

Полярные мономеры. Теоретическому изучению систем анионный АЦ – полярный мономер было уделено заметное внимание в прежние годы [1, 2]. Существенного развития оно пока не получило.

Несколько известно, применительно к мономерам винилового ряда появились данные только для системы АН – метиллитий. В рамках метода ППДП/2 исследована поверхность потенциальной энергии этой системы [38].

На стадии предреакционный комплекс \rightarrow переходное состояние расстояние между С-атомами инициатора и метиленовой группы мономера сближается от 4,05 до 2,47 Å. В конечном продукте реакции это расстояние составляет 1,50 Å. Данному переходу сопутствует изменение суммарного заряда инициатора от $-0,48$ в ПК до $-0,32$ в переходном состоянии. Из электронных характеристик АН результаты приведены только для предреакционного комплекса, где заряды на C_α - и C_β -атомах найдены равными $-0,10$ и $-0,06$ соответственно.

Больший круг мономеров охвачен в работе [39], посвященной изучению системы CH_3O^- – мономер эпоксидного ряда. Авторы сосредоточились на выяснении причин, препятствующих анионной полимеризации таких мономеров этого типа, размер циклов которых превышает трехчленный. Согласно данным, полученным методом ППДП/2, решающим фактором, обеспечивающим полимеризацию трехчленных циклов, является значительный перенос заряда от аниона на мономер, существенно ослабляющий связи С–О. В случае циклов большего размера указанные эффекты выражены несравненно слабее (табл. 7).

Таблица 7

Характеристики предреакционных комплексов некоторых систем эпоксид – CH_3^- , полученные методом ППДП/2

Мономер	Заряд на мономере в составе предреакционного комплекса	Расстояние О–С, Å	
		в мономере	в предреакционном комплексе
Этиленоксид	-0,388	1,419	1,457
Оксациклобутан	-0,046	1,421	1,426
ТГФ	-0,017	1,400	1,405

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Попытаемся теперь охарактеризовать нынешнее состояние рассмотренной проблематики и возможные направления дальнейших исследований в этой области.

Сравнительно узкий круг изученных объектов при скромном использовании наиболее корректных методов расчета придает приложению полученных теоретических данных к разработке механизма анионной полимеризации фрагментарный характер. Приходится констатировать, что квантово-химический подход привлекается крайне редко к разрешению дискуссионных вопросов, применительно к которым он может оказаться весьма плодотворным. Иными словами, теоретические исследования еще не стали в обсуждаемой области систематическими, хотя их перспективность не вызывает сомнения.

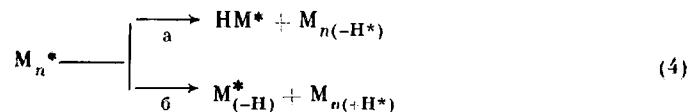
Напомним, что при подытоживании результатов изучения любых процессов ионной полимеризации не раз отмечалось наличие ряда спорных моментов, относящихся к механизму образования макромолекул; соображения по этому поводу формулировались как в 60-е годы [40], так и более позднее время [2, 41]. Уточнение некоторых из них мало изменило общую ситуацию, тем более что обнаружение новых путей синтеза полимеров в ионных системах практически никогда не обходится без возникновения дополнительных неясностей, связанных с механизмом действия инициаторов или с другими элементарными актами. Для краткой иллюстрации пользы, которую могут принести теоретические исследования в области, составляющей предмет настоящего обзора, приведем несколько примеров, относящихся к традиционным процессам анионной полимеризации.

Реакционная способность инициаторов (RLi_n). В этих случаях необходимо учитывать роль природы заместителя R как фактора, определяющего, во-первых, положение равновесия (1) и, во-вторых, активность мономерной формы RLi . Под вопросом остается относительное значение каждого из этих эффектов. К их оценке может привести изучение различных систем инициатор – мономер, причем задача моделирования здесь отпадает.

Структура предреакционных комплексов. Параметр ΔE принято оценивать в теоретических работах исходя из модельных систем $A\bar{C}\cdot M$, что кажется приемлемым только для неполярных мономеров. Полярные мономеры, как отмечалось выше, ориентированы в предреакционных комплексах такого состава не особенно благоприятным образом для необратимого взаимодействия реагентов. Это наводит на мысль о необходимости считаться с тем обстоятельством, что в реальных процессах $A\bar{C}$ находятся в окружении большого числа молекул M , ориентация которых различна. Наличие среди них более склонных к переходу из предреакционного комплекса в переходное состояние, чем в простейшей модели, вполне вероятно. Отсюда следует целесообразность изучения таких объектов, как $A\bar{C}\cdot xM$, где $x \geq 2$.

Формы существования ионных пар. Для ионных пар полярных мономеров в неполярных средах типично существование в виде $A\bar{C}_i$. Присутствие каталитических количеств сильных ЭД обычно отражается на кинетике полимеризации и часто на микротактичности образующихся полимеров. Одним из факторов, ответственных за эти явления, может быть переход $A\bar{C}_i$ в $A\bar{C}_p\cdot x\bar{E}D$. Реальность такого превращения, экспериментальные данные в пользу которого отсутствуют, может быть проанализирована путем изучения геометрии комплексов $A\bar{C}\cdot x\bar{E}D$. Варьирование природы $A\bar{C}$, ЭД и значения x способно привести к полезной информации, пока полностью отсутствующей.

Передача цепи на мономер. Причины меньшей роли этой реакции в анионных процессах по сравнению с катионными не подвергались специальному изучению. Они были затронуты в связи с косвенными данными, приведенными выше. К более определенному заключению могло бы привести теоретическое исследование актов:



Надстрочный индекс символизирует любой знак заряда. Допустимо, что из четырех реакций, объединяемых схемой (4), наиболее выгоден акт (4a), относящийся к катионной системе (захват мономером протона от АЦ). К выводу о действительном положении дела может привести количественная оценка энергетики всех реакций (4) для некоторого эталонного мономера, способного и к анионной, и к катионной полимеризации. Итог такой оценки представляет интерес, выходящий за пределы поставленного конкретного вопроса.

Мы выбрали эти примеры из числа многих других, чтобы показать разнообразие частных проблем, заслуживающих теоретической разработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эйзнер Ю. Е., Ерусалимский Б. Л. Электронный аспект реакций полимеризации. Л., 1976. 180 с.
2. Erussalimsky B. L. // Mechanisms of Ionic Polymerization. Current Problems. N. Y., 1986. 360 p.
3. Hallpar P., Bölk M., Henklein G. // Advances Polymer Sci. 1988. V. 86. P. 175.
4. Ерусалимский Г. Б., Кормер В. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1981. Т. 26. № 3. С. 266.
5. Tsvetanov Ch. B., Eizner Yu. Ye., Erussalimsky B. L. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 3. P. 219.
6. Берлин А. А., Лебедев В. А., Багатурьянц А. А., Казанский К. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1606.
7. Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1571.
8. Hopkinson A. C., Lien M. H. // Intern. J. Quantum Chem. 1980. V. 18. № 6. P. 1371.
9. Schleyer P. v. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 16. P. 4793.
10. Oakes J. M., Ellison G. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 25. P. 7734.
11. Adams S. M., Bank S. // J. Comput. Chem. 1983. V. 4. № 4. P. 470.
12. Vanermen G., Toppet S., Geerlings P., Van Beylen M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1986. P. 699.
13. Vanermen G., Toppet S., Van Beylen M., Geerlings P. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1986. P. 707.
14. Streitwieser A. Jr., Williams J. A., Alexandratos S. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 16. P. 4778.
15. Ritchie J. P., Bachrach S. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 20. P. 5909.
16. Jug K., Fasold E., Gopinathan M. S. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. № 8. P. 965.
17. Kaufmann E., Raghavachari E., Reed A. E., Schleyer P. v. R. // Organometallics. 1988. V. 7. P. 1597.
18. Shamanin V. V., Melenevskaya E. Yu., Sgonnik V. N. // Acta Polymerica. 1982. B. 33. № 3. С. 175.
19. Erussalimsky B. L. // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. № 3. С. 941.
20. Sana M., Leroy G., Wilante C. // Organometallics. 1991. V. 10. P. 264.
21. Sannigrahi A. B., Kar T., Guha Niyogi B., Hobza P., Schleyer P. v. R. // Chem. Revs. 1990. V. 90. P. 1061.
22. Luke B. T., Pople J. A., Krogh-Jespersen M.-B., Apeloig Y., Chandrasekhar J., Schleyer P. v. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 2. P. 260.
23. Matsuzaki K., Henmi M., Kanai T., Iwamoto T. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. № 1. P. 83.
24. Uryu T., Kawamura T., Matsuzaki K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 7. P. 2019.
25. Kawamura T., Uryu T., Matsuzaki K. // Makromolek. Chem. 1982. B. 183. № 1. С. 153.
26. Erussalimsky G. B., Kormer V. A. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 6. P. 463.
27. Ерусалимский Г. Б., Кормер В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 12. С. 919.

28. Erussalimsky G. B., Kormer V. A. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 6. P. 467.
29. Рафиков С. Р., Сабирова З. М., Пономарев О. А., Ломакин Г. С., Монахов Ю. Б., Минскер К. С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 5. С. 1139.
30. Сабирова З. М., Монахов Ю. Б., Пономарев О. А., Минскер К. С., Рафиков С. Р. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 5. С. 1136.
31. Бондаренко Г. Н., Сверчинская С. Б., Мисуркин И. А., Овчинников А. А., Долгоплоск Б. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 1. С. 430.
32. Бондаренко Г. Н., Долгоплоск Б. А. // Матер. Всесоюз. конф. по анионной полимеризации. Т. 1. М., 1985. С. 23.
33. Miertus S., Kysel O., Májek P. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 4. P. 418.
34. Ерусалимский Г. Б., Кормер В. А. // Матер. Всесоюз. конф. по анионной полимеризации. Т. 1. М., 1985. С. 3.
35. Hallpar P., Bölké M., Heublein G., Erussalimsky B. L. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1987. V. 8. № 1. P. 7.
36. Еремина М. А., Эренбург Е. Г., Згонник В. Н., Меленевская Е. Ю., Левенга-ген Е. Н., Пальчик Р. Т. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
37. Эренбург Е. Г., Еремина М. А., Згонник В. Н., Меленевская Е. Ю., Васильев В. К., Торопов С. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 682.
38. Лазарева М. А., Эйзнер Ю. Е. М., 1989. 10 с.- Деп. в ВИНТИ 13.02.89, № 910-B89.
39. Geller N. M., Eizner Yu. Ye., Kropachev V. A. // Acta Polymerica. 1985. В. 36. № 5. S. 263.
40. Мэйо Ф., Мортон М. // Химия и технология полимеров. 1965. № 7. С. 12.
41. Unsolved Problems of the Mechanism of Ionic Polymerization // J. Macromolec. Sci. Chem. 1975. V. 9. № 5/6.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук
Санкт-Петербург

B. L. Yerusalimskii

QUANTUM-CHEMICAL APPROACH TO THE STUDY OF THE MECHANISM OF ANIONIC POLYMERIZATION PROCESSES

Summary

Recent theoretical data obtained as a result of the study of model and particular active centres of the anionic nature and their interaction with unsaturated and some heterocyclic monomers are reviewed. The elementary polymerization acts are discussed using the data on the geometry and electronic structure of objects under study.