

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. В. В. Шаманин

ОСНОВЫ АКСИОМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. РОЛЬ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ ИНТЕРМЕДИАНТА В АНИОННОЙ И АНИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В развитие теории аддитивной полимеризации предложена качественная квантово-химическая концепция элементарного акта полимеризации нециклических мономеров, которая с единых позиций и по-новому объясняет широкую совокупность экспериментальных данных по кинетике и механизму структуро- и стереорегулирования полимеров. Основу концепции, которая построена в рамках развиваемого автором аксиоматического подхода к общей теории полимеризации, составляют пять постулатов, а именно: принципы интермедиата, цикличности, соответствия, локальной симметрии и запрета по спину. С позиций развивающихся представлений рассмотрен механизм формирования виниловой структуры диеновых звеньев в анионной и анионно-координационной полимеризации.

Вплоть до настоящего времени в теории полимеризации доминирующими и успешно решаемыми были вопросы, связанные с определением природы (cationная, радикальная или анионная) и строения активного центра растущей полимерной цепи. При этом второстепенным, за исключением анионно-координационной полимеризации, оказалось изучение самого процесса внедрения мономера непосредственно в полимерную цепь. Априори представляется очевидным, что без учета определенных электронных факторов нельзя дать исчерпывающего ответа на вопрос: почему в данной ситуации образуется именно эта первичная структура макромолекулы, а не какая-либо иная?

С химической точки зрения все процессы полимеризации — лишь подкласс более широкого класса реакций присоединения. В самом элементарном акте полимеризации нет ничего специфически высокомолекулярного. Поэтому задачу исследования механизма полимеризации можно рассматривать как задачу исследования механизма присоединения активного центра к мономеру, информация о которой частично подарена нам природой в виде первичной структуры макромолекулы.

Учитывая, с одной стороны, ограниченность современных экспериментальных физико-химических методов в деле прямого изучения и детализации процесса внедрения мономера в полимерную цепь, а с другой, принимая во внимание большой объем накопленной к настоящему времени информации о зависимости первичной структуры образующихся макромолекул от условий проведения процесса, представляется, что единственным реальным путем поиска закономерностей, связывающих электронный аспект изучаемой реакции с наблюдаемой микроструктурной статистикой полимеров, является эвристический способ формулирования определенных правил. Последнее целесообразнее всего проводить в рамках аксиоматического подхода.

Аксиоматический подход. В рамках аксиоматического подхода любая развивающаяся теоретическая схема, в том числе и концепция элементарного акта полимеризации, строится по образцу аксиоматической теории, т. е. таким образом, чтобы все ее результаты выступали как строгие следствия единой системы «фундаментальных», в данном случае, физико-химических, предположений — аксиом. В нашем случае смысл кавычек у слова «фундаментальных», заключается в том, что гипотезы, рассматриваемые на на-

чальном этапе развития теории в качестве постулатов, в дальнейшем сами могут явиться объектом самостоятельного исследования и предстать со временем или в измененном виде, или в виде следствий более фундаментальной системы аксиом.

Существенное преимущество аксиоматического подхода состоит в его универсальности (см., например, [1]). Объективным критериям адекватности возникающей теоретической конструкции является предсказательная сила развиваемых представлений. В качестве основы выдвигаемой концепции, своего рода путеводной звезды в поиске и формулировке постулатов в настоящей работе выступают идеи симметрии.

Роль симметрии. Симметрию в физике и математике понимают как инвариантность некоторых свойств исследуемого объекта относительно совокупности рассматриваемых преобразований. В химии симметрию обычно отождествляют с инвариантностью гамильтониана системы относительно пространственных преобразований объекта (молекулы). Знание симметрии позволяет делать определенные выводы о поведении системы, не прибегая в полной мере к ее описанию в рамках математического формализма квантовой теории.

В 1965 г. Вудворд и Хоффман сформулировали эвристический принцип сохранения орбитальной симметрии [2], который позволил на качественном уровне вывести ряд правил отбора, позволяющих предсказывать стереохимическую направленность различных типов согласованных реакций. В свете этого можно ожидать, что в стереоспецифической полимеризации, а следовательно, и в полимеризации вообще также существуют определенные правила отбора, т. е. существуют некие принципы, контролирующие течение процесса.

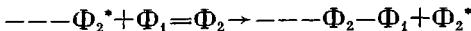
Постановка задачи. Основная особенность гомогенной аддитивной полимеризации нециклических мономеров заключается в том, что процесс присоединения очередной молекулы мономера к растущей полимерной цепи происходит через раскрытие одной π-связи с переносом активного центра на молекулу присоединяющегося мономера. При этом благодаря неизменности σ-остова конфигурация концевого звена полимерной цепи во многом напоминает конфигурацию исходного мономера. В частности, конфигурации отдельных фрагментов фактически совпадают. Кроме того, элементарный акт роста с топологической точки зрения будет выглядеть как раскрытие одних и образование некоторых других связей в ходе сближения мономера с активным центром полимерной цепи, рассматриваемым как самостоятельное низкомолекулярное соединение.

Формальная постановка задачи заключается в том, чтобы с учетом перечисленных выше свойств реакции роста и теоретического багажа органической химии в рамках аксиоматического подхода на основе учения о симметрии с учетом известных принципов инвариантности попытаться построить качественную квантово-химическую модель элементарного акта полимеризации, адекватно описывающую совокупность имеющихся экспериментальных фактов. Свою задачу автор видит прежде всего в том, чтобы продемонстрировать перспективность предлагаемого подхода и направления в целом.

Приближение линейной комбинации граничных молекулярных орбиталей фрагментов (ЛКГМОФ). С точки зрения классификации волновой функции процесса полимеризации по свойствам пространственной симметрии, в целях простоты и удобства, с учетом упомянутой выше специфики аддитивной полимеризации, в дополнение к приближению линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) целесообразно ввести аппроксимацию полимеризационной волновой функции в виде линейной комбинации молекулярных орбиталей фрагментов (ЛКМОФ). Законность введения подобного приближения обусловлена общим квантово-механическим принципом суперпозиции.

С этих позиций, например, любой виниловый мономер можно рассматривать как некую «субатомную» частицу, состоящую из двух фрагментов ($\Phi_1 = \Phi_2$), а процесс полимеризации анализировать как взаимодействие соответствующих граничных молекулярных орбиталей выделенных фраг-

ментов



Следовательно, симметрию волновой функции процесса можно и удобно оценивать в приближении ЛКГМОФ.

Постулаты теории. Ранее автором данной работы в результате обобщения и интерпретации экспериментальных данных в рамках представлений квантовой механики в развитие учения о механизме полимеризации была предложена качественная квантово-химическая концепция элементарного акта полимеризации, основу которой (на момент написания настоящей работы) составляют пять постулатов [3].

I. Принцип интермедиата. Встраивание мономера в полимерную цепь, как правило, происходит через стадию образования (по крайней мере одногого!) интермедиата.

II. Принцип цикличности. Интермедиаты, соответствующие основному каналу реакции, как правило, имеют циклическое строение.

III. Принцип соответствия. Реакции, которые при прочих равных условиях лучше согласованы по симметрии (в смысле Будворда — Хоффмана), протекают с более высокими скоростями.

IV. Принцип локальной симметрии. При взаимодействии симметричного или квазисимметричного мономера с собственным активным центром, находящимся в радикальном или свободноионном состоянии, в качестве одного из интермедиатов образуется аддукт донорно-акцепторного типа, обладающий локальной симметрией третьего порядка.

Мономер будем называть квазисимметричным, если разность энергий двух низших незаполненных или заполненных наполовину (одним электроном) орбиталей хотя бы одной из мыслимых структур промежуточного комплекса по величине не превосходит корреляционную энергию Ферми между данными орбиталями [4].

Локально-симметричный интермедиат в приближении ЛКМОФ можно изобразить в виде треугольника, имеющего пару вырожденных или квазивырожденных по энергии орбиталей

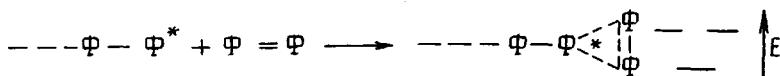


Схема 1

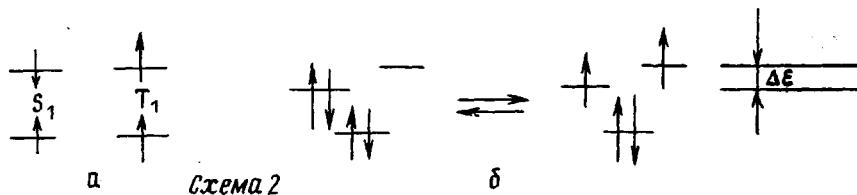
В случае радикальной полимеризации образующийся локально-симметричный интермедиат будет крайне неустойчив в силу эффекта Яна — Теллера.

V. Принцип запрета по спину. Реакции, координаты которых приводят к образованию интермедиатов, находящихся в триплетном состоянии, протекают с относительно низкими скоростями.

Отличие пятого принципа от четырех предыдущих состоит в том, что область его применения ограничена анионной и анионно-координационной полимеризацией. Только при анионном механизме роста возможно образование триплетных интермедиатов. Именно в этом, по-видимому, и заключается отличительная и одна из главных причин высокой структуро- и стереорегулирующей способности анионных и анионно-координационных катализитических систем, в том числе и катализаторов Циглера — Натта.

Образование триплетного интермедиата выгодно с энергетической точки зрения благодаря высокому значению корреляционной энергии Ферми. Экспериментально установлено, что величина синглет-триплетного расщепления низшего возбужденного состояния $\epsilon_{\text{кор}}^{\text{Ферми}} = E_s - E_t$, (см. схему 2а) мало зависит от структуры молекулы и определяется главным образом ее размерами. Например, в ряду аценов величина синглет-триплетного расщепления, уменьшаясь с увеличением размеров молекул, тем не менее не становится пренебрежимо малой величиной, а приближается к предельно-

му значению ≥ 1 эВ [4].



Строгость запрета по спину должна, по-видимому, зависеть от величины синглет-триплетного расщепления в интермедиате: $E = \varepsilon_{\text{кор}}^{\text{Ферми}} - \Delta\varepsilon$, где $\Delta\varepsilon$ характеризует степень вырождения граничных орбиталей (схемы 1 и 2б) и в отличие от $\varepsilon_{\text{кор}}^{\text{Ферми}}$ является структурно-чувствительным параметром, своего рода количественной мерой симметрии. Чем больше $\Delta\varepsilon$, тем ниже симметрия интермедиата, тем хуже соблюдается принцип запрета по спину.

Симметричный или квазисимметричный мономер может избежать спиновой ловушки и благополучно встроиться в полимерную цепь: а) при взаимодействии с чужим активным центром (например, при сополимеризации); б) при взаимодействии с собственным активным центром, если у системы есть степени свободы для изменения топологии перекрывания молекулярных орбиталей (например, в случае гомополимеризации диенов на свободных анионах или сольватно разделенных ионных парах); в) при полимеризации на ионных парах, когда мономер находится под воздействием электрического и квантово-химического полей противоиона, если возмущающая сила последних достаточно велика для эффективного снятия локальной симметрии (например, при полимеризации в углеводородных средах); противоион здесь выполняет функцию «переключателя симметрии».

С другой стороны, в случае анионно-координационной полимеризации наличие неспаренных электронов в активном центре может привести к стабилизации триплетного состояния интермедиата путем включения неспаренных спинов переходного металла в обменное взаимодействие с неспаренными электронами интермедиата, что должно усилить влияние спинового запрета. Однако конечный результат будет зависеть от противоречия двух начал: стабилизирующих (симметрия и обменное взаимодействие) и дестабилизирующих (электрическое и квантово-химическое поля противоиона) триплетный локально-симметричный интермедиат.

В заключение поставим себе задачу: исходя из развиваемой концепции предсказать какой-либо экспериментально проверяемый результат, который было бы невозможно объяснить с позиций других представлений. Очевидно, это явилось бы очень строгой проверкой всего идеиного фундамента предлагаемого подхода. Рассмотрим в связи с этим механизм образования виниловой структуры полимеров в анионной и анионно-координационной полимеризации.

При взаимодействии симметричного диена с собственным свободным анионом в случае атаки по α -углеродному атому полимерной цепи согласно принципу локальной симметрии должен образовываться триплетный локально-симметричный интермедиат (см. схему 3а). В соответствии с принципом запрета по спину этот канал реакции, т. е. присоединение молекулы квазисимметричного диена к α -углеродному атому, будет подавлен. Заметим, что физически значимым является не предлагаемая на схеме 3а конкретная структура локально-симметричного интермедиата (она должна быть установлена экспериментально), а предположение о триплетном характере последнего.

В отличие от винилового мономера, процесс полимеризации которого остановился бы на стадии образования локально-симметричного интермедиата, в случае диена существует возможность атаки по γ -углеродному атому с образованием интермедиата более низкой симметрии. Таким образом, открывается возможность снять, или, по крайней мере, ослабить

принцип запрета по спину. Следовательно, процесс полимеризации по γ -углеродному атому на свободном анионе должен протекать более интенсивно, чем по α -углеродному атому. Это должно привести к преимущественному формированию 1, 2, (3, 4)-структур звеньев полимерной цепи.

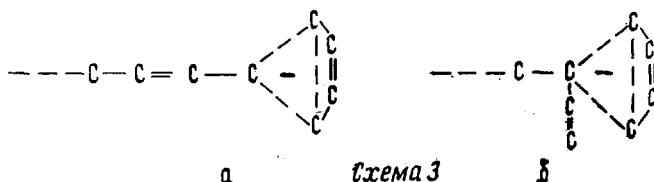


Схема 3

По причине, указанной выше, можно ожидать, что полимеризация симметричных диенов, таких, как бутадиен или квазисимметричный изопрен, на парамагнитных анионно-координационных центрах сопровождается формированием если не преимущественно, то по крайней мере в значительной степени виниловой микроструктуры полимера.

Для проверки этого предсказания наиболее интересной представляется полимеризация на чисто π -аллильных комплексах переходных металлов. Сам по себе аллил является хорошей низкомолекулярной моделью концевого звена растущей полимерной цепи. В связи с этим можно ожидать, что в процессе полимеризации симметрия лигандного окружения переходного металла будет фактически оставаться неизменной. Последнее в свою очередь гарантирует сохранение и постоянство спинового состояния центрального атома.

В литературе упоминаются четыре чисто π -аллильных комплекса переходных металлов, способных инициировать полимеризацию диенов высокой ММ [5, 6]. Все они приведены в таблице вместе с данными о процентном содержании 1,4- и 1,2-звеньев в полибутадиене. Каждый из них содержит по три аллильных (кротильных) лиганда. Известно, что комплексы Ti, Cr, Nb парамагнитны, а Rh диамагнитен [7, 8].

Микроструктура полибутадиена, полученного на разных комплексах

π -Аллильный комплекс	Содержание звеньев, %	
	1,4	1,2
$(C_6H_5)_3Cr$	10–19	81–90
$(C_6H_7)_3Cr$		
$(C_6H_5)_3Nb$	0	100
$(C_6H_7)_3Ti$	17	83
$(C_6H_7)_3Rh$	94	6
$(C_6H_7)_2NbCl$	96,5	3,5
$(C_6H_5)_2NiX$	97–99	1–3

Таким образом, следует ожидать, что полибутадиен, полученный на π -аллильных комплексах Ti, Cr, Nb, должен отличаться более высоким содержанием виниловой структуры, чем полибутадиен, заполимеризованный с помощью $(C_6H_7)_3Rh$. Сравнивая данные, приведенные выше, с ожидаемыми результатами, приходится только удивляться столь ярко выраженному совпадению. Вряд ли подобное соответствие является чисто случайным.

Более того, если в π -кротильном комплексе с Nb произвести замену одного кротила на Cl, то наблюдается полное обращение структурорегулирующей способности катализатора. Кроме того, наиболее широко применяемые в промышленности для получения *цис*-1,4-полидиенов никелевые катализаторы по причине низкой симметрии и общего четного количества электронов также диамагнитны [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаманин В. В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1982. 125 с.
2. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М., 1971. 206 с.
3. Шаманин В. В. // Тез. докл. IV Междунар. симпоз. по гомогенному катализу. Т. 1. Л., 1984. С. 201.
4. Мак-Глин С., Адауми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., 1972. С. 80.
5. Долголос Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М., 1985. 535 с.
6. Стереорегулярные каучуки. Т. 1./Под ред. Солтмена У. М., 1981. С. 112.
7. Wilke G., Bogdanovic B., Hardt P., Heimbach P., Keim W., Kröner M., Oberkirch W., Tanaka K., Steinrucke E., Walter D., Zimmermann H. // Angew. Chemie. 1966. B. 78. № 2. S. 157.
8. Powell J., Shaw B. L. // Chem. Commun. 1966. № 11. Р. 323.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.09.89

V. V. Shamanin

BASES OF THE AXIOMATIC THEORY OF POLYMERIZATION. ROLE OF THE INTERMEDIATE TRIPLET STATE IN ANIONIC AND ANIONIC-COORDINATIONAL POLYMERIZATION

Summary

As a development of the theory of additional polymerization the qualitative quantum-chemical conception of the elementary act of polymerization of noncyclic monomers is proposed giving the new and general explanation of various experimental data on kinetics and mechanism of structure- and stereoregulation of polymers. This conception developed in the framework of the axiomatic approach to the general theory of polymerization is based on five postulates: intermediate principle, cyclicity principle, correspondence principle, local symmetry principle and spin prohibition principle. The mechanism of formation of the vinyl structure of diene units in anionic and anion-coordinational polymerization is discussed in the framework of this approach.