

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64 : 547.315.2

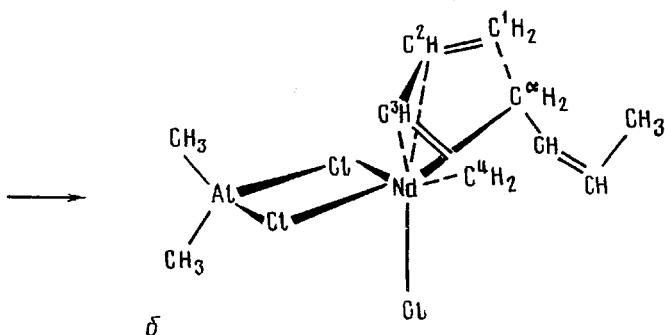
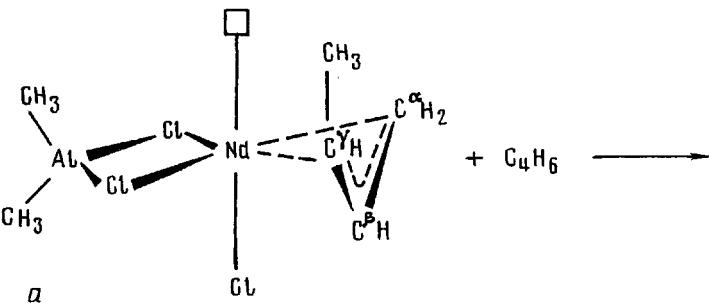
© 1992 г. З. М. Сабиров, В. П. Уразбаев, Ю. Б. Мошаков

**цис-СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЕ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАНТАНОИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Известно, что лантаноидные катализаторы, в частности система $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{L} - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, (L — трибутилфосфат), обладают высокой *цис*-стереоспецифичностью при полимеризации бутадиена [1]. Однако механизм такого действия активных центров (АЦ) в этих системах до конца неясен. Нами обнаружено, что делокализованная (η^3 -аллильная) структура концевых звеньев (КЗ) растущих полимерных цепей служит своеобразным «замком», позволяющим молекулам бутадиена вступать в реакцию роста (внедрения) исключительно в *цис*-конформации.

Согласно современным представлениям о механизме полимеризации диенов на лантаноидных катализаторах, КЗ растущих цепей связаны с атомами металла АЦ связью η^3 -аллильного типа и рост цепи осуществляется путем внедрения мономера по η^1 -связи металл — углерод. В случае неодимовых катализаторов в ряде работ зафиксировано спектральными методами, что аллильные КЗ имеют делокализованное η^3 -строение (например, работа [2]). Последнее означает, что если η^1 имеет место равновесие $\eta^3 \leftrightarrow \eta^1$, то η^1 -структура является короткоживущей. Отсюда следует, что для успешного протекания элементарного акта роста цепи (внедрения) координирующаяся молекула диена должна определенным образом стабилизировать η^1 -структуру КЗ. Это первое необходимое условие. Очевидно, что оно может быть удовлетворено путем координации диена на освобождающееся (после перехода КЗ из η^3 - в η^1 -структуру) координационное место в АЦ. Кроме того, чтобы реакция внедрения могла осуществиться, двойные связи диена (или хотя бы одна двойная связь) должны иметь при этом возможность взаимодействовать с η^1 -связью Nd — C активного центра.

Проведенные квантово-химические расчеты модельных комплексов АЦ с бутадиеном показали, что независимо от геометрического строения АЦ в целом (октаэдрическое, тетраэдрическое и т. д.) выполнение одновременно этих двух условий (функций) возможно только тогда, когда молекула бутадиена имеет *цис*-конформацию. На рисунке изображено переходное состояние для модельного комплекса АЦ с молекулой бутадиена в *цис*-конформации. Из анализа электронных заселенностей связей следует, что внедрение осуществляется за счет взаимодействия только одной двойной связи диена со связью Nd — C. Вторая двойная связь скоординирована на атом металла так, что уже в переходном состоянии три углеродных атома бутадиена начинают формировать η^3 -аллильную связь с атомом Nd. Та-



Геометрическое строение соединения $\pi\text{-C}_4\text{H}_6\text{NdCl}_3\cdot(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ -- модели АЦ (а) и комплекса АЦ с молекулой бутадиена в переходном состоянии реакции внедрения (б). а -- электронные заселенности связей АЦ; Nd--C^α=0,06; Nd--C¹=0,04; Nd--C^β=0,03; квадрат -- свободное координационное место; б -- электронные заселенности связей комплекса; Nd--C⁴=0,04; Nd--C³=0,04; Nd--C²=0,03; C¹--C^α=0,18; Nd--C^α=0,14

ким образом, одновременно с реакцией внедрения осуществляется восстановление первоначальной η^3 -структуры АЦ.

Если молекула бутадиена имеет транс-конфигурацию, то выполнение одновременно рассмотренных условий в принципе невозможно, что и обеспечивает, на наш взгляд, исключительную цис-стереоспецифичность действия каталитической системы $\text{NdCl}_3\cdot3\text{L} - \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Сабиров З. М., Толстиков Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 467.
2. Авдеева О. Г., Шараев О. К., Маркович И. Н., Тинякова Е. И., Бондаренко Г. П., Долгоплоск Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 367.

Институт органической химии
УрО Российской академии наук,
Уфа

Поступило в редакцию
16.12.91