

УДК 541.64:547.315

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ КООРДИНАЦИОННОЙ И АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

© 1996 г. Г. Н. Бондаренко, Б. А. Долгоплоск

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 12.07.95 г.

Предлагается новый подход к рассмотрению механизма взаимодействия конца растущей полимерной цепи с диеном, основанный на анализе электронных и структурных характеристик активного центра и диена. Показано, что взаимодействие диена с концом растущей цепи анионной и анионно-координационной полимеризации при максимальном перекрывании их π-электронных систем приводит к образованию слабого комплекса с переносом заряда. Используя квантово-химические расчеты с полной оптимизацией геометрических параметров, удалось построить структурную модель элементарного акта взаимодействия диена с различными активными центрами анионной полимеризации и показать, что стереонаправленность процесса зависит от распределения электронной плотности на конце растущей цепи. При координационной полимеризации диенов под влиянием катализических систем, включающих переходный металл, рассмотрена стадия координации мономера на π-алкенильной группе, связанной с металлом.

Изучение структуры активных центров (АЦ) полимеризации диенов, содержащих и не содержащих переходный металл, и кинетики процесса позволило выдвинуть экспериментально обоснованные представления о механизме стереорегулирования при полимеризации, изложенные в монографии [1]. Для катализаторов циглеровского типа неоднократно отмечалось, что системы, содержащие в своем составе атомы галогена (или другие электроноакцепторные группы) у переходного металла или в алюминийорганическом соединении, приводят к образованию полимеров с 1,4-*цис*- или *транс*-структурой звеньев. При участии систем, не содержащих акцепторных лигандов, образуются полимеры с преимущественным содержанием 1,2- и 3,4-звеньев. В процессах анионной полимеризации диенов под влиянием литийорганических соединений тоже наблюдается различная стереонаправленность в зависимости от условий. При полимеризации диенов в углеводородных растворителях формируются в основном 1,4-*цис*-звенья, причем стереорегулярность полизопрена всегда выше, чем стереорегулярность полибутadiена, полученного в тех же условиях [2]. Изучение механизма полимеризации диенов под влиянием литийалкилов сильно усложнено склонностью этих соединений к образованию ассоциатов в углеводородных растворителях. Многочисленные работы по изучению кинетики процесса и зависимости стереонаправленности полимеризации от концентрации инициатора [3–10] показали, что в актах роста цепи участвует только мономерная форма литийорга-

нического соединения. Небольшие добавки электронодоноров резко увеличивают содержание боковых 1,2- и 3,4-звеньев в цепи полимеров [11, 12], а сильно сольватирующие соединения, такие, как дипиперидиноэтан приводят к образованию полимеров, содержащих 99% 1,2-звеньев [9].

Сложность состава циглеровских катализаторов и склонность к агрегации литийорганических соединений затрудняют изучение структуры АЦ, инициирующих процесс полимеризации, экспериментальными методами. Это обстоятельство стимулировало немало работ по квантово-химическим расчетам моделей АЦ полимеризации диенов [13–21].

В наших работах [22–25] полуэмпирическими квантово-химическими методами с полной оптимизацией всех геометрических параметров были изучены мономерные формы кротил- и изопрениллития и изоструктурные им свободные анионы. Позднее мы впервые использовали неэмпирические квантово-химические расчеты для изучения моделей АЦ координационной полимеризации бутадиена, включающие титан в степени окисления +3 [26].

В настоящей работе предлагается совершенно новый подход к рассмотрению механизма стереорегулирования в процессах полимеризации диенов, основанный на анализе электронных и структурных характеристик АЦ и диена. Этот подход является в определенной мере дискуссионным, поскольку в работе обосновывается возможность координации диена на алкенильной

группе АЦ, связанной с металлом, а не на самом металле, как это принимается в большинстве работ.

С целью изучения электронного аспекта взаимодействия диена с концом растущей цепи, т.е. элементарного акта анионной полимеризации, были проведены квантово-химические расчеты *цис*-структур кротильного аниона и кротиллития в присутствии бутадиена. Задав определенное расстояние между двумя углеродными атомами модели АЦ и диена, проводилась полная оптимизация всех геометрических параметров довольно сложной системы, включающей в себя 21 (22) атома и 40 (41) атомных орбиталей. Число вариантов взаимодействия диена с АЦ оказалось очень большим. В табл. 1 представлены лишь основные типы взаимодействия, всего же было изучено более 20 различных типов комплексообразования между диеном и моделями АЦ анионной полимеризации.

При изучении многочисленных структур, моделирующих элементарный акт взаимодействия диена и АЦ, установлено, что оба компонента этой реакции способны образовывать слабый  $\pi$ -комплекс только тогда, когда возникает перекрывание их  $\pi$ -электронных облаков, т.е. когда они расположены в параллельных плоскостях. Попытка смоделировать взаимодействие компонентов, расположенных в одной плоскости (табл. 1, структуры 1 и 2), не привела к образованию комплекса. В случае возможного перекрывания  $\pi$ -облаков уже на расстоянии 3 Å для диена и аниона и 2.8 Å для диена и кротиллития происходит образование слабого  $\pi$ -комплекса с переносом заряда. Полные энергии этих  $\pi$ -комплексов (табл. 1) тем выше, чем больше возможность  $\pi$ -электронного перекрывания. В частности, все комплексы *цисоидных* форм диена с *цис*-моделями АЦ имеют более глубокий энергетический минимум по сравнению с изоструктурными моделями *трансоидных* форм диена.

При взаимодействии аниона с бутадиеном наиболее выгодным оказывается состояние, когда первый углеродный атом *цисоидной* формы диена расположен над третьим углеродным атомом *цис*-кротильного аниона ( $\Delta E = 49.3$  кДж/моль). Такой комплекс (структура 6) оказывается даже выгоднее по энергии на 14.2 кДж/моль, чем комплекс, в котором обеспечено максимальное перекрывание  $\pi$ -электронных плотностей (структура 4). Из этого следует, что кротильный анион наиболее предпочтительно атакует диен своим третьим углеродным атомом с последующим формированием 1,2-звена в полимере. В полученном комплексе электронные характеристики диена и аниона меняются очень слабо по сравнению с электронным распределением в исходных компонентах; перенос электронов от аниона на диен со-

Таблица 1. Энергия комплексообразования диена с АЦ полимеризации бутадиена

| Взаимное расположение диена и АЦ | Расстояние между ближайшими атомами диена и АЦ, Å | $\Delta E = E_{\text{комп}} - (E_{\text{диена}} + E_{\text{АЦ}})$ , кДж/моль |
|----------------------------------|---|--|
|                                  | 3   | Нет комплекса  |
|                                  | 2.8   | Нет комплекса  |
|                                  | 3   | 12.5   |
|                                  | 3   | 39.5   |
|                                  | 2.8   | 59.8   |
|                                  | 3   | 49.3   |
|                                  | 2.8   | Нет комплекса  |
|                                  | 3   | 19.6   |
|                                  | 3   | 12.5   |

ставляет всего 0.05e, и весь избыточный отрицательный заряд сосредоточен на крайнем, выходящем из системы взаимодействия углеродном атоме диена. При дальнейшем уменьшении расстояния между первым углеродным атомом диена и третьим углеродным атомом аниона до 2.5 Å система переходит в новый очень глубокий энергетический минимум, происходит перегибридизация некоторых углеродных атомов и возникает новая химическая связь  $C_1-C_3$ .

Структура полученного в результате оптимизации комплекса показана на схеме Ia, а электронные характеристики его представлены в табл. 2.

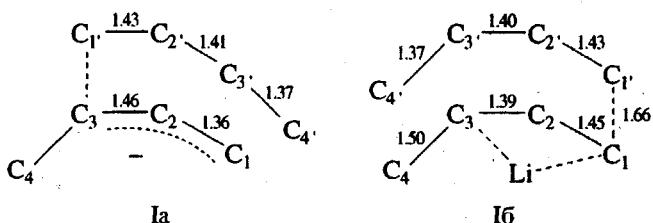


Схема I.

Из данных табл. 1 видно, что образование предреакционного комплекса кротиллития с диеном энергетически наиболее выгодно, когда ди-

**Таблица 2.** Заряды на атомах  $q$  и  $\pi$ -электронные порядки на связях  $P$  структур, моделирующих элементарный акт внедрения диена в концевое растущее звено

| Электронные характеристики | Анион + диен |                     | Кротиллитий + диен |                     |
|----------------------------|--------------|---------------------|--------------------|---------------------|
|                            | комплекс     | исходные компоненты | комплекс           | исходные компоненты |
| $q_1$                      | 0.026        | -0.300              | -0.040             | -0.201              |
| $q_2$                      | -0.022       | 0.130               | 0.166              | 0.160               |
| $q_3$                      | 0.009        | -0.312              | -0.110             | -0.120              |
| $q_{Li}$                   | -            | -                   | 0.140              | 0.033               |
| $q_r$                      | 0.118        | -0.031              | 0.161              | -0.031              |
| $q_2$                      | -0.319       | 0.025               | -0.231             | 0.025               |
| $q_3$                      | 0.164        | 0.025               | 0.111              | 0.025               |
| $q_4$                      | -0.295       | -0.031              | -0.306             | -0.031              |
| $P_{1-2}^\pi$              | 0.761        | 0.741               | 0.272              | 0.476               |
| $P_{2-3}^\pi$              | 0.243        | 0.615               | 0.700              | 0.678               |
| $P_{1'-2'}^\pi$            | 0.328        | 0.770               | 0.228              | 0.770               |
| $P_{2'-3'}^\pi$            | 0.420        | 0.442               | 0.476              | 0.442               |
| $P_{3'-4'}^\pi$            | 0.623        | 0.770               | 0.712              | 0.770               |

ен, взаимодействуя с первым углеродным атомом АЦ, имеет возможность максимального  $\pi$ -электронного перекрывания. Дальнейшее сближение первых углеродных атомов АЦ и диена до 2.6 Å приводит, как и в случае комплекса аниона с диеном, к появлению нового очень глубокого минимума энергии и возникновению химической связи между первыми углеродными атомами АЦ и диена. Структура полученного комплекса представлена на схеме Iб, а электронные характеристики даны в табл. 2.

Структурные и электронные характеристики модели (схема Iб) отчетливо демонстрируют формирование внутренней двойной связи  $C_2=C_3$  в кротильном лиганда и делокализацию электронов между 4' и 2' углеродными атомами бутадиена. При этом атомы  $C_1$  кротильного лиганда и  $C_1'$  диена имеют уже отчетливые признаки  $sp_3$ -гибридизации, так как угол  $C_2-C_1-C_1'$  близок к  $109^\circ$ , т.е. возникает возможность свободного вращения вокруг новой связи  $C_1-C_1'$  с выходом из системы  $\pi$ -электронного перекрывания между  $\pi$ -облачами кротильного лиганда и диена и приближением четвертого углеродного атома диена к атому Li. Подобный же поворот вокруг новой связи  $C_3-C_1'$  наблюдается и для структуры комплекса кро-

тильного аниона с диеном (схема Ia). Длина связей и электронные характеристики этого комплекса свидетельствуют о возникновении в бывшем анионе виниловой группы ( $C_1=C_2$ ), а в бывшем диене о таком перераспределении зарядов между четвертым и вторым углеродными атомами, которое приводит к электронной структуре, сходной со структурой бывшего аниона.

Таким образом, используя квантово-химические методы с полной оптимизацией геометрических параметров удалось построить структурную модель элементарного акта взаимодействия диена с АЦ анионной полимеризации. При этом показано, что максимальное перекрывание  $\pi$ -электронных систем диена и алкенильного конца растущей цепи, т.е. расположение их во взаимно параллельных плоскостях, приводит к формированию именно тех структурных единиц цепи полидиена, которые реализуются в условиях полимеризации.

Обычно АЦ координационной полимеризации диенов включает в себя переходный металл, связанный с алкенильным лигандом растущей полимерной цепи и один или более электроноакцепторных лигантов L. Оттягка электронов от металла к лиганду приводит к подаче электронной плотности от  $\pi$ -алкенильного лиганда к металлу, что способствует упрочнению связи металл–углерод. Иллюстрацией этого явления служит достаточно высокая стабильность  $\pi$ -алкенилметаллгалогенидов ( $\pi$ -AlNiHal)<sub>2</sub> по сравнению с поли- $\pi$ -алкенильными соединениями ( $\pi$ -Al<sub>2</sub>Ni) [1]. Следовательно, наличие акцепторных лигантов при металле приводит к дефициту электронной плотности на алкенильной группе, связанной с ним. Квантово-химические расчеты, проведенные нами для кротильных комплексов Ti(+3), показали, что суммарный отрицательный заряд на кротильной группе не превышает -0.5, а на титановой +0.76 ... +0.98, в зависимости от геометрии и лигандного окружения [26]. Аналогичная ситуация наблюдалась для кротиллития: электронная плотность на кротильном лиганде в мономерной форме кротиллития значительно ниже, чем в свободном кротильном радикале и тем более, чем в кротильном анионе. Положительный заряд на атоме Li в значительной мере снижен и составляет всего 0.033e. Индексы реакционной способности, выведенные нами из анализа электронной плотности на связях в кротильном лиганде [22], в кротиллитии и в кротиллитанметилхлориде показывают, что наиболее реакционным при взаимодействии с диеном является первый углеродный атом кротильной группы. Из анализа симметрии и энергетики молекулярных орбиталей (МО) кротиллитанметилхлорида следует, что у самого титана нет ни одной подходящей по симметрии МО для взаимодействия с диеном, зато низшая вакантная МО кротильного лиганда совпадает по

симметрии с высшей занятой МО диена. Из этого следует, что в элементарном акте координационной полимеризации, как и в случае анионной полимеризации, наиболее благоприятным оказывается взаимодействие диена с алкенильной группой при металле с максимальным перекрыванием  $\pi$ -электронных плотностей, т.е. во взаимно параллельных плоскостях (схема II).

Возможность диена координироваться по алкенильной группе АЦ снимает множество вопросов, возникающих при обсуждении координации диена на металле. В частности, такая координация не требует предварительной изомеризации диена из термодинамически более выгодной трансоидной конформации, часто обсуждаемой в литературе [1, 21], в цисоидную. Диен может координироваться по алкенильной группе как в цисоидной, так и в трансоидной конформациях, зеркально повторяя при этом структуру АЦ (*анти*- или *син*-). Если по электронным и стерическим параметрам первоначально образованный АЦ имеет *анти*-форму кротильной группы, то диен, координируясь по ней в цисоидной форме, будет внедряться, давая *цис*-звено в полимере; если же центр живет долго и успевает пройти *анти*-*син*-изомеризация [1], диен координируется по *син*-алкенильной группе АЦ в трансоидной форме, идет *транс*-полимеризация (схема II).

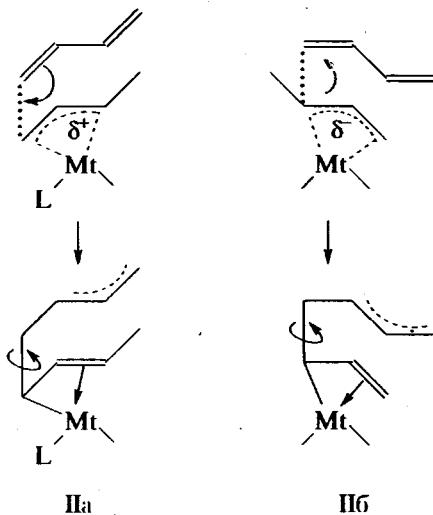


Схема II.

Вопрос о дефиците вакантных мест на металле АЦ координационной полимеризации, содержащем акцепторные лиганды, носитель в гетерогенных процессах, а также алюминийорганическое соединение или другой сокатализатор, снимается с обсуждения, если координация диена происходит по алкенильной группе АЦ.

Схема IIa показывает элементарный акт внедрения диена в АЦ координационной полимеризации, содержащий переходный металл и лиганд. Электронная плотность с  $\pi$ -системы диена стягивается к первому углеродному атому, способному

взаимодействовать с наиболее реакционным в этой ситуации первым углеродным атомом алкенильной группы, связанной с металлом; при этом часть электронной плотности переходит с диена на электронодефицитную алкенильную группу, что приводит к дестабилизации связи  $\pi$ -алкенильной группы с металлом, возможно даже к переходу ее из  $\pi$ -формы в  $\sigma$ -форму и к перераспределению электронов с конца диена внутрь молекулы; при этом создается "заготовка" для будущей  $\pi$ -алкенильной группы. Возникшая в результате электронной перестройки двойная связь  $C_2=C_3$  в алкенильной группе стремится к  $\pi$ -координации с металлом, что электронно и стерически способствует удалению ее из сферы взаимодействия с диеном. Бывший диен поворачивается вокруг пока еще длинной, вновь возникшей связи  $C_1-C_1'$ , при этом три концевых атома с делокализованной электронной плотностью стремятся к координации с металлом. При таком повороте неустойчивая  $\sigma$ -связь  $Mt-C_1$  рвется, отходит очередное полимерное звено 1,4-структуры, а при металле вновь появляется электронодефицитная  $\pi$ -алкенильная группа. Таким образом можно представить механизм элементарного акта роста цепи 1,4-координационной полимеризации диенов.

Если АЦ не имеет акцепторных групп (схема IIб), например, при полимеризации с участием олигодиенилметаллов, или имеет донорные заместители при металле, то на алкенильной группе, связанной с металлом, сохраняется избыток электронной плотности. Электронное распределение в такой группе приближается к распределению электронов в свободном кротильном анионе, для которого мы показали, что наиболее реакционным при взаимодействии с диеном является третий углеродный атом [22]. Тогда при рассмотренной выше координации диена по алкенильной группе при металле так, чтобы осуществлялось основное взаимодействие между третьим углеродным атомом алкенильной группы и первым углеродным атомом диена, элементарный акт внедрения закончится образованием 1,2-полимерного звена. При этом, если металл, входящий в состав АЦ, стоит в начале периода и имеет вакантные  $d$ -орбитали, способные хотя бы частично принять на себя электронную плотность с  $\pi$ -алкенильного лиганда и тем самым способствовать дальнейшей координации диена, то идет процесс полимеризации с образованием, в основном, боковых 1,2- или 3,4-групп. Если же металл имеет заполненные  $d$ -орбитали, то появляется дополнительный фактор дестабилизации связи металл-углерод из-за возможной подачи электронов с металла на  $\pi$ -алкенильную группу, что приведет не к росту цепи, а скорее к образованию олигомеров или даже димеров, как это наблюдается при взаимодействии диенов с *бис*- $\pi$ -аллилникелем [1].

Таким образом, анализ электронных и структурных характеристик моделей АЦ анионной и координационной полимеризации диенов, позволил предложить новые подходы к рассмотрению механизма взаимодействия конца растущей полимерной цепи с диеном и показать, что стереона правленность процесса полимеризации зависит от распределения электронной плотности в АЦ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982. С. 509.
2. Morton M., Fettters L.I., Pett R.A., Meier J.F. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 3. P. 327.
3. Спирин Ю.Л., Гантиахер А.Р., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146. № 2. С. 363.
4. Worsfold D.J., Bywater S. // Canad. J. Chem. 1964. V. 42. № 12. P. 2884.
5. Hernandez A., Semel J., Broecker H.C., Zachmann H.G., Sinn H. // Makromol. Chem., rapid. Commun. 1980. V. 1. № 2. P. 75.
6. Morton M., Pett R.A., Fettters L.I. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 3. P. 333.
7. Спирин Ю.Л. Реакции полимеризации. Киев: Наукова думка, 1977. С. 86.
8. Sinn H., Patat F. // Angew. Chem. 1963. В. 75. № 18. S. 805.
9. Gerbert W., Hinz J., Sinn H. // Makromol. Chem. 1971. В. 144. № 4. S. 97.
10. Гантиахер А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1263.
11. Korotkov A.A. // Angew. Chem. 1958. В. 70. № 3. S. 85.
12. Долгоплоск Б.А., Кропачев В.А. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 110. № 5. С. 789.
13. Ерусалимский Г.Б., Кормер В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 169.
14. Erusalimsky G.B., Kormer V.A. // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. № 6. P. 463.
15. Erusalimsky G.B., Kormer V.A. // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. № 6. P. 467.
16. Ерусалимский Г.Б., Кормер В.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1981. Т. 26. № 3. С. 266.
17. Ерусалимский Г.Б., Кормер В.А. // Теоретические основы анионной полимеризации. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1985. С. 23.
18. Сабиров З.М., Пономарев О.А., Монаков Ю.Б., Минскер К.С. // Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 18. № 5. С. 542.
19. Сабиров З.М., Монаков Ю.Б., Пономарев О.А., Минскер К.С., Рафиков С.Р. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 5. С. 1136.
20. Сабиров З.М., Монаков Ю.Б., Пономарев О.А., Минскер К.С. // Теоретические основы анионной полимеризации. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1985. С. 31.
21. Монаков Ю.Б., Марьина Н.Г., Сабиров З.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1680.
22. Бондаренко Г.Н., Овчинников А.А., Мисуркин И.А., Авакян В.Г., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. № 4. С. 905.
23. Бондаренко Г.Н., Сверчинская С.Б., Овчинников А.А., Мисуркин И.А., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 1. С. 130.
24. Бондаренко Г.Н., Долгоплоск Б.А. // Теоретические основы анионной полимеризации. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1985. С. 23.
25. Багдасарьян А.Х., Бондаренко Г.Н., Подольский А.Ф., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 418.
26. Сверчинская С.Б., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 1. С. 151.

### Quantum-Chemical Studies of the Mechanism of Stereoregulation in Coordination and Anionic Polymerization of Dienes

G. N. Bondarenko and B. A. Dolgoplosk<sup>†</sup>

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

**Abstract**—A new approach to study the mechanism of interaction between the terminal unit of the growing polymer chain with diene is proposed. This approach is based on the analysis of electronic and structural characteristics of the active site and diene. A weak charge-transfer complex is formed when there is a maximum overlap between the interacting  $\pi$ -electron systems of diene and the terminal unit of the growing chain during anionic or coordinated anionic polymerization. A structural model of the elementary step of interaction between diene and various active sites in anionic polymerization is proposed on the basis of quantum-chemical calculations with full optimization of geometric parameters. It is shown that the stereochemistry of the process depends on the electron density distribution in the terminal unit of the growing chain. A stage of coordination between the monomer and  $\pi$ -alkenyl group attached to the metal is discussed for coordination polymerization of dienes with catalytic systems containing transition metals.