

УДК 541(64+127).547.315.2

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИПЕРИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ ¹

© 1997 г. З. М. Сабиров, В. Н. Уразбаев, Н. Г. Марина, Н. В. Дувакина,
Н. Х. Минченкова, Ю. Б. Монаков

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 11.03.96 г.
Принята в печать 11.05.96 г.

На основе экспериментальных исследований и квантово-химических расчетов электронного строения моделей активных центров показано, что при полимеризации пиперилена под действием катализической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ реализуется механизм кинетического анти-стереоконтроля микроструктуры полимера. После внедрения в цепь образующаяся анти-форма концевого звена между актами роста успевает изомеризоваться в термодинамически более выгодную син-форму.

При ионно-координационной полимеризации диенов под действием цис-регулирующих лантаноидных катализаторов реакция роста как правило включает две стадии: координацию диена на активном центре (АЦ) и стадию внедрения диена в растущую цепь. Структура образующегося концевого звена может при этом подвергаться изменению за счет протекания (между актами роста) реакций анти-син-изомеризации [1–3]. Для выяснения роли каждой из стадий в кинетике процесса и механизме стереорегулирования необходим анализ структурно-кинетической схемы реакции роста. Такой анализ был ранее проделан для полимеризации бутадиена, что позволило количественно оценить влияние различных факторов (таких как температура, природа растворителя, строение со-катализатора) на константы скорости элементарных стадий реакции роста [4]. При полимеризации пиперилена, когда в цепи могут образовываться не только 1,4-цис-, 1,4-транс- и 1,2-звенья, но дополнительно еще 1,2-цис-, 1,2-транс- и 3,4-звенья, структурно-кинетическая схема реакции роста значительно усложняется. Тем не менее для понимания роли кинетических и термодинамических факторов в процессе формирования микроструктуры диенов анализ такой схемы реакции роста крайне важен и является необходимым этапом в исследовании механизма стереорегулирования.

Цель настоящей работы – исследование кинетических особенностей реакции роста при полимеризации пиперилена под действием лантаноидного катализатора $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (ТБФ – трибутилfosфат). В этой связи были проведены

квантово-химические расчеты электронного строения моделей различных изомерных форм активных центров, проанализирована кинетическая схема реакции роста и экспериментально изучены реакционная способность АЦ и зависимость микроструктуры полимера от концентрации мономера при полимеризации пиперилена в различных растворителях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТОВ

Полимеризацию транс-пиперилена проводили в толуоле и гептане при $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Катализическую систему готовили отдельно аналогично работе [3]. Соотношение $\text{Al} : \text{Nd}$ в катализическом комплексе составляло 30 : 1. Эффективную константу скорости роста k_p определяли методом дозированного ингибирования циклопентадиеном [4]. Содержание различных звеньев в полимере определяли методами спектроскопии ИК, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C и на основе хроматографического анализа продуктов озонолиза полипиперилена [5]. АЦ моделировался соединением $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{R})\text{NdCl}_2 \cdot \text{Al}(\text{CH}_3)_3$, где R – полимерная цепь (при расчетах R аппроксимировалась атомом H). Данная модель соответствует представлениям об АЦ лантаноидных катализаторов как биметаллических комплексов [3, 6]. Квантово-химические расчеты электронного строения проводили расширенным квазирелятивистским методом Хюккеля [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура полученного полимера зависит от концентрации мономера в реакционной

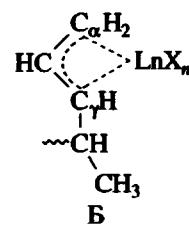
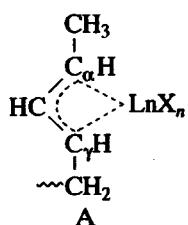
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант JC8100).

Таблица 1. Заряды q на C_α - и C_γ -атомах и электронные заселенности P связей $Nd-C_\alpha$ и $Nd-C_\gamma$ в модельных АЦ полимеризации пиперилена $CH_3CHCHCH(CH_3)NdCl_2 \cdot Al(CH_3)_3$

Изомерная форма АЦ	q_α	q_γ	P_{Nd-C_α}	P_{Nd-C_γ}	$\Delta E, \text{ кДж/моль}$
$\sim\sim\sim \sigma_\alpha^{“цис”}$	-0.38	-0.07	0.23	0.01	11
$\sim\sim\sim \pi\text{-анти}$	-0.28	-0.14	0.13	0.08	0
$\sim\sim\sim \sigma_\gamma^{“цис”}$	-0.08	-0.42	0.03	0.19	21
$\sim\sim\sim \sigma_\gamma^{“транс”}$	-0.07	-0.40	0.02	0.20	7
$\sim\sim\sim \pi\text{-син}$	-0.24	-0.18	0.11	0.10	-12
$\sim\sim\sim \sigma_\alpha^{“транс”}$	-0.40	-0.07	0.20	0.02	7

Примечание. ΔE означает полную электронную энергию АЦ, если за точку отсчета принять энергию $\pi\text{-анти}$ -формы АЦ.

среде. Например, при полимеризации в гептане, 25°C, при концентрации пиперилена 0.1 моль/л полимер содержит 68% 1,4-циклического, 20% 1,4-транс- и 18% 1,2-звеньев, при концентрации 1.5 моль/л соответственно 78, 6 и 16% при полном отсутствии 3,4-звеньев. Хроматографический анализ продуктов озонолиза полипиперилена показывает, что независимо от микроструктуры в целом в последовательностях из нескольких 1,4-звеньев имеет место присоединение звеньев только типа 4,1 ("голова к хвосту"). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что π -аллильный конец растущей цепи имеет структуру только типа А; структура типа Б не образуется.



Расчеты соответствующих структуре А анти- и син-форм АЦ показали, что по значениям полной энергии E син-форма АЦ предпочтительнее анти-формы на 12 кДж/моль. Это означает, что в лантаноидных системах, как и в системах на основе d -элементов [1], возможно протекание реакции анти-син-изомеризации АЦ. Учитывая, что реакции внедрения мономера в цепь и анти-син-изомеризации происходят только в σ -изомерных формах АЦ [1, 8], структурно-кинетическую схему реакции роста, включающую в себя возможные реакции изомеризации структуры АЦ, можно представить в следующем виде:

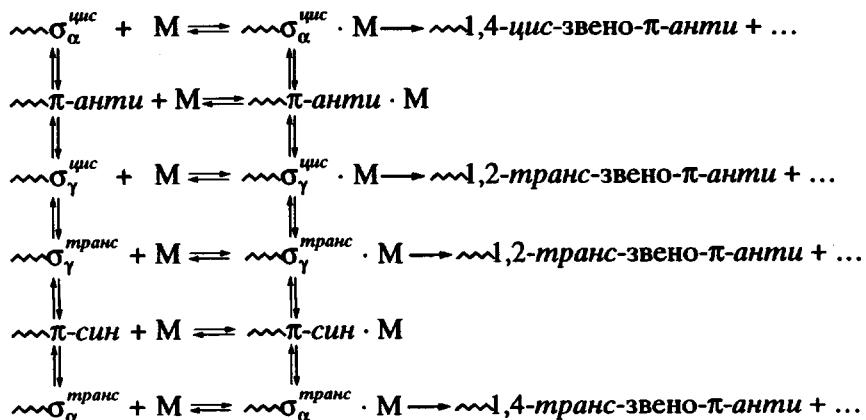


Схема I

Здесь $\sigma_{\alpha}^{\text{цис}}$ – σ -форма центра со связью Nd–C $_{\alpha}$ и с цисоидной конформацией концевого звена растущей полимерной цепи; $\sigma_{\gamma}^{\text{цис}}$ – σ -форма центра со связью Nd–C $_{\gamma}$; π -анти – делокализованная (π -аллильная) форма центра с анти-конформацией концевого звена; аналогичные обозначения введены для син- и трансоидных конформаций АЦ (π -син, $\sigma_{\alpha}^{\text{транс}}$ и $\sigma_{\gamma}^{\text{транс}}$); комплексы АЦ с мономерами обозначены как, например, $\sigma_{\alpha}^{\text{транс}} \cdot M$.

В схеме I учтено, что полимеризуется только транс-изомер пиперилена; это способствует появлению только 1,2-транс-звеньев (1,2-цис-звенья не обнаруживаются). Наличие 36 стадий в реакции роста делает анализ кинетической схемы весьма сложным и, на первый взгляд, невозможным. Тем не менее определенную информацию, упрощающую ситуацию, можно получить из сравнительного анализа электронного строения изомерных форм АЦ, участвующих в реакции (табл. 1).

Как видно из данных табл. 1, электронные за-селенности P связей Nd–C $_{\alpha}$, по которым происхо-

дит внедрение диена в реакции роста, в $\sigma_{\alpha}^{\text{цис}}$ - и $\sigma_{\alpha}^{\text{транс}}$ -формах АЦ весьма слабо отличаются друг от друга: соответствующее изменение составляет не более 0.02. Незначительно меняются и заряды q на атомах Nd и C $_{\alpha}$: соответствующее Δq меньше 0.01 заряда электрона. Это дает основание для предположения о приблизительно равной реакционной способности $\sigma_{\alpha}^{\text{цис}}$ - и $\sigma_{\alpha}^{\text{транс}}$ -форм АЦ. Из табл. 1 следует также, что и $\sigma_{\gamma}^{\text{транс}}$ -форма АЦ также не должна сильно отличаться по реакционной способности от $\sigma_{\alpha}^{\text{цис}}$ - и $\sigma_{\alpha}^{\text{транс}}$ -форм АЦ. Учитывая, что $\sigma_{\gamma}^{\text{цис}}$ -форма является энергетически самой невыгодной (табл. 1), можно предположить, что она существует относительно малое (по сравнению с другими формами) время. Следовательно, доля звеньев, образуемых на $\sigma_{\gamma}^{\text{цис}}$ -форме АЦ, незначительна, и в первом приближении ею можно пренебречь. В этом случае схема I значительно упрощается:

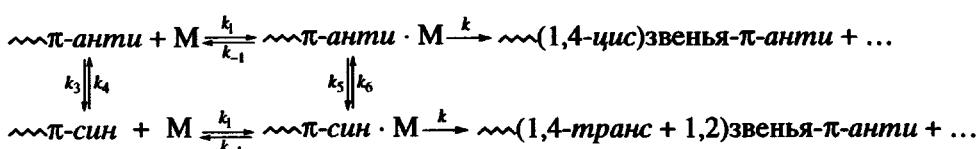


Схема II

Смысл констант k_1 , k_{-1} , k_3 , k_4 , k_5 , k_6 и k ясен из схемы II. Отметим лишь, что они брутто-константы, поскольку каждая стадия не является элементарной и включает в себя первоначальный переход АЦ из π - в σ -форму. В схеме II также предположено, что π -анти- и π -син-формы АЦ имеют одинаковую реакционную способность. Последнее естественно вытекает из рассмотренного выше равенства реакционной способности σ -форм АЦ.

В стационарном приближении можно получить выражения для скорости роста v и отношения скорости образования 1,4-цис-звеньев на π -анти-форме АЦ $v_{\text{цис}}$ к суммарной скорости образования 1,4-транс- и 1,2-транс-звеньев на π -син-форме АЦ $v_{\text{транс}} + v_{1,2}$:

$$v = k_p C_{\alpha} [M] \quad (1)$$

$$v_{\text{цис}} / (v_{\text{транс}} + v_{1,2}) = (\gamma + [M]) / (\alpha_2 [M] + \beta_2), \quad (2)$$

где $k_p = 1 / (\alpha_1 [M] + \beta_1)$; C_{α} и $[M]$ – концентрации АЦ и мономера; $\gamma = k_6 / k_5$; $\alpha_1 = 1/k$; $\beta_1 = (k + k_{-1}) / k_1 k$; $\alpha_2 = \alpha_1 k_5$; $\beta_2 = k_3 [\alpha_2 (1 + \gamma) + \beta_1 k_1] / k_1$.

На основании проведенных экспериментов найдено, что $k_p = 110$ и 20 л/моль мин при полимеризации в гептане и толуоле соответственно. На-

блудаемый первый порядок реакции по мономеру означает, что выполняется условие $\beta_1 \gg \alpha_1 [M]$, следовательно $k_p \approx 1 / \beta_1$. Если $k \gg k_{-1}$, то $k_p \approx k_1$ (константа координации). Экспериментальная зависимость $v_{\text{цис}} / (v_{\text{транс}} + v_{1,2})$ от концентрации мономера была определена на основе анализа скорости образования различных звеньев в полипиперилене от концентрации диена в интервале $[M] = 0.05$ – 2.00 моль/л и представлена на рисунке. Значения параметров γ , α_2 и β_2 были найдены путем минимизации взвешенной суммы квадратов отклонений экспериментальных значений $v_{\text{цис}} / (v_{\text{транс}} + v_{1,2})$ от теоретических, определяемых выражением (2). Полученные значения приведены в табл. 2.

Как видно из рисунка, экспериментальная зависимость отношения скоростей от концентрации пиперилена достаточно хорошо описывается выражением типа (2). Это свидетельствует о справедливости схемы II и позволяет сделать вывод, что при полимеризации пиперилена реализуется кинетический анти-стереоконтроль, когда первоначально после внедрения диена в цепь всегда образуется анти-форма концевого звена, которая может изомеризоваться (между актами роста) в термодинамически более выгодную син-форму.

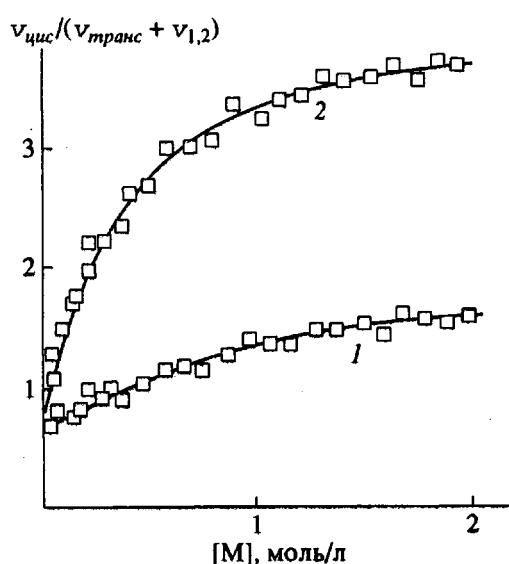
Таблица 2. Значения констант скорости элементарных стадий реакции роста и их отношений при полимеризации пиперилена под действием катализитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$

Растворитель	$\beta_1^{-1} = k_1$, л/моль мин	$\alpha_2 = k_5/k$	k_3 , мин $^{-1}$	$\beta_2 = k_3\beta_1$, моль/л	γ
Толуол	20.0	0.67	19.80	1.10	0.67
Гептан	110.0	0.32	8.64	0.08	0.90

Из анализа данных табл. 2 следует, что природа растворителя сильнее всего влияет на стадию координации (константа k_1 в толуоле в 6 раз меньше, чем в гептане) и стадию изомеризации (константа k_3 увеличивается в ~2 раза при переходе от гептана к толуолу). Это можно связать с тем, что в толуоле незакомплексованные мономером АЦ образуют комплексы аренового типа с молекулами данного растворителя. Наличие в координационной сфере лантаноида молекул толуола затрудняет координацию мономера (уменьшается k_1) и способствует активации π - σ -переходов, т.е. увеличению скорости анти-син-изомеризации, которая происходит через σ -форму АЦ (рост k_3). Относительный вклад реакции изомеризации для закомплексованных мономером центров (величина α_2), связанный с k_5 , также выше при полимеризации в толуоле. Значение γ , меньшее единицы, означает, что син-форма АЦ термодинамически предпочтительнее анти-формы. Последнее совпадает с

результатами квантово-химических расчетов моделей центров, свидетельствующих о большей устойчивости син-форм АЦ.

Таким образом, при полимеризации пиперилена под действием цис-регулирующей катализитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ реализуется механизм кинетического анти-стереоконтроля, когда первоначально после внедрения диена в цепь образуется анти-форма концевого звена, которая может изомеризоваться между актами роста в термодинамически более выгодную син-форму. Образующийся полипиперилен содержит в зависимости от начальной концентрации мономера различное количество 1,4-цис-, 1,4-транс- и 1,2-звеньев, но все 1,4-звенья всегда присоединены по типу "голова к хвосту". Электронное строение π - и σ -структур активных центров слабо зависит от изомерной конфигурации (цис- или транс-) концевого звена полимерной цепи. Природа растворителя сильнее всего влияет на стадию координации мономера на активном центре и реакцию анти-син-изомеризации структуры активного центра.



Зависимость отношения скоростей $v_{\text{цис}}/(v_{\text{транс}} + v_{1,2})$ от концентрации мономера при полимеризации пиперилена в толуоле (1) и гептане (2) под действием катализитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985.
- Zhang X., Pei F., Jin Y., Ding J., Shang S. // Acta polymerica sinica. 1990. V. 8. № 4. P. 391.
- Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1680.
- Сабиров З.М., Монаков Ю.Б. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 1. С. 143.
- Панасенко А.А., Одноков В.Н., Монаков Ю.Б., Халилов Л.М., Безгина А.С., Игнатюк В.К., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 656.
- Shan C., Lin Y., Ouyang J., Fan Y., Yang G. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. S. 629.
- Сабиров З.М. Дис. ... д-ра хим. наук. Уфа: Ин-т органической химии Уфимского научного центра РАН, 1993.
- Lukas I., Ramakers-Blom I.E., Hevitt T.G., de Boer I.I. // Organomet. Chem. 1972. V. 46. № 1. P. 161.

Kinetic Regularities of Piperylene Polymerization with $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP}-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ Catalytic System

Z. M. Sabirov, V. N. Urazbaev, N. G. Marina, N. V. Duvakina,
N. Kh. Minchenkova, and Yu. B. Monakov

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

Abstract—On the basis of experimental data and quantum-chemical calculations of the electronic structure of the models of active centers it is shown that the mechanism of kinetic *anti*-stereocontrol of the polymer microstructure is realized in polymerization of piperylene with $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP}-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ catalytic system. Upon insertion of a diene into the chain, the forming *anti*-form of the terminal unit has time to isomerize to a thermodynamically more advantageous *syn*-form.