

УДК 541.64:547.315.2

ПОЛИЦЕНТРОВОСТЬ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ
ПО ИХ СТРОЕНИЮ И СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТИ
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi^1$

© 2002 г. Ю. Б. Монаков, З. М. Сабиров, В. Н. Уразбаев, В. П. Ефимов

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

Поступила в редакцию 21.05.2001 г.
Принята в печать 13.09.2001 г.

На основе квантово-химических исследований показано, что из шести типов активных центров, образование которых возможно при полимеризации бутадиена на лантанидных катализитических системах, пять типов активных центров (содержащие в координационной сфере лантанида электронно-акцепторные атомы хлора) характеризуются π -аллильным связыванием концевого звена растущей полимерной цепи с атомом лантанида и являются *цис*-регулирующими. Шестой тип активных центров имеет σ -алкильное строение и проявляет *транс*-стереоспецифичность действия. Эти результаты использованы для интерпретации данных по микроструктуре ПБ, полученного под действием катализитических систем $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Mg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ и их сочетаний ($\text{TB}\Phi$ – трибутилfosфат).

ВВЕДЕНИЕ

Как показано в работах [1, 2], для лантанидных катализитических систем возможна полицентровость, т.е. наличие в реакционной среде нескольких типов активных центров (АЦ), ведущих полимеризацию. Однако детального изучения строения возможных структур АЦ и стереоспецифичности их действия не проведено.

Цель настоящей работы – квантово-химический анализ электронного и геометрического строения возможных типов АЦ, оценка их стереоспецифичности и интерпретация данных по микроструктуре ПБ, получаемых под действием систем $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Mg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$, и $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{-Mg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ и $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Mg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33437), гранта “Ведущие научные школы” (грант 00-15-97322).

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

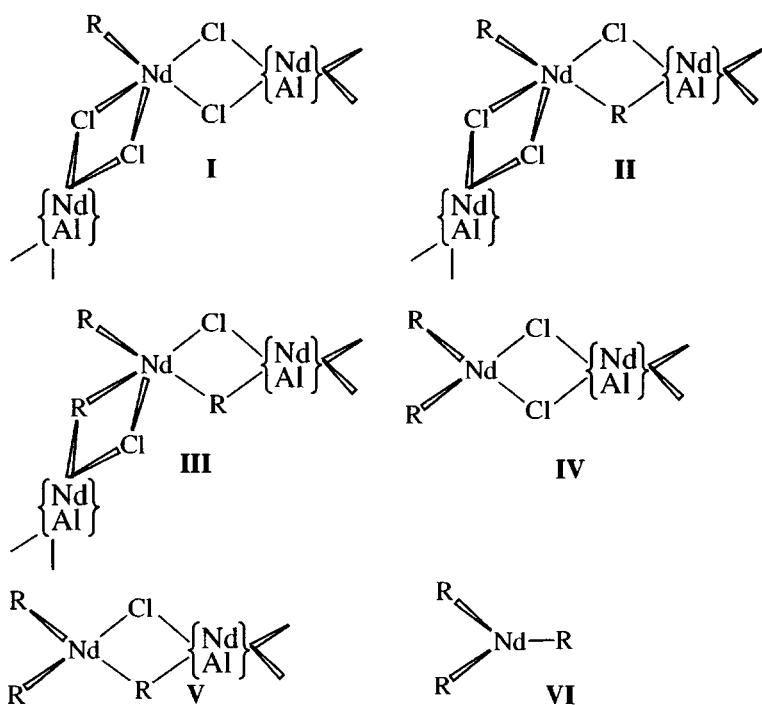
В работе [3] показано, что в лантанидной катализитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-AlR}_3$ можно выделить в первом приближении шесть типов центров, которые отличаются тем, что в ближайшем окружении атома неодима, образующего связь Nd–C, находится разное количество атомов Cl и C. Возможность существования шести типов АЦ не означает, что все они присутствуют одновременно. Реально доля каждого типа АЦ будет зависеть от конкретных условий приготовления катализитической системы и природы органического соединения непереходного металла (Al или Mg).

При полимеризации диенов под действием лантанидных катализаторов последнее звено растущей полимерной цепи может быть связано с атомом лантанида π - или σ -связью. Ранее нами было показано, что *цис*-стереоспецифичность и региоселективность не зависят от геометрического строения АЦ в целом [4]. Главным моментом в проявлении *цис*-стереоспецифичности является то, что π - σ -равновесие смещено в сторону π -состояния так, что время жизни АЦ в σ -состоянии не обеспечивает протекания элементарного акта внедрения по этой связи. Тогда возникает *цис*-сте-

реоспецифичность и региоселективность действия. Факторы, способствующие увеличению времени жизни в σ -состоянии (например, введение электронодонорных добавок или заместителей), будут обуславливать понижение *цис*-регулирующей способности АЦ и потерю региоселективности.

Определенную информацию о соотношении времен жизни АЦ в π - и σ -структурах можно получить, если рассчитать величины полных энергий этих структур (чем больше энергетическое

преимущество одной структуры перед другими, тем больше должно быть время ее жизни). В связи с этим были проведены квантово-химические расчеты геометрического и электронного строения π - и σ -структур для шести модельных АЦ. Ниже дано схематическое изображение шести типов активных центров, которые могут присутствовать в катализической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TБФ}-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Фигурные скобки в структурах центров указывают, что в этом месте может находиться либо атом Nd, либо атом Al.



При этом концевое звено растущей полимерной цепи моделировали соединением $\text{CH}_3\text{HC}^{\alpha}\text{HC}^{\beta}\text{HC}^{\alpha}\text{H}-\text{CH}_2\text{HC}^{\alpha}\text{HC}^{\beta}\text{H}_2\text{C}^{\alpha}$, а соединение

Таблица 1. Величины полных энергий E_n для структур АЦ*

Структуры	E_n (кДж/моль) для структур					
	I	II	III	IV	V	VI
π -(анти-)	-46.3	-40.2	-25.9	-16.9	-6.5	0
π -(син-)	-59.11	-51.4	-40.5	-31.7	-24.9	-12.6
σ^{α} -(цис-)	-5.4	-4.7	-8.3	-4.7	-4.9	-19.0
σ^{α} -(транс-)	-14.3	-11.2	-14.1	-15.7	-11.7	-25.9
σ^{γ}	0	0	0	0	0	-14.4

* За нулевое значение принята энергия наименее выгодной структуры.

$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ заменяли на $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. Для каждого вида АЦ рассчитывали две π -структуры (*анти-* и *син-*), две σ^{α} -структуры (*цис-* и *транс-*), когда атом лантанида образует связь $\text{Nd}-\text{C}^{\alpha}\text{H}_2-$, и еще одну σ^{γ} -структуру, когда атом лантанида связан с C^{γ} -атомом концевого звена растущей полимерной цепи (табл. 1).

Найдено, что для АЦ типа I энергетически предпочтительнее π -структура (на 44.8 кДж/моль, по сравнению с σ -структурой). Соответствующие значения разницы энергий ΔE между наиболее энергетически выгодными π - и σ -структурами для остальных типов центров равны 40.2; 26.4; 16.0; 13.2 и -13.3 кДж/моль для структур II–VI соответственно. Таким образом, для активных центров типа I–V энергетически выгоднее делокализованные π -структуры, а для АЦ типа VI – локализованная σ -структура. В связи с этим можно полагать, что центры I–V являются *цис*-регулиру-

ющими, а VI – *транс*-регулирующим. По крайней мере, можно ожидать, что при переходе от АЦ типа I к типу VI *цис*-стереоспецифичность будет уменьшаться, а *транс*-стереоспецифичность возрастать.

Определенное подтверждение данному предположению дают и экспериментальные исследования, показывающие, что при взаимодействии NdCl_3 с AlR_3 образуются (в результате протекания реакции алкилирования) соединения RNdCl_2 и R_2NdCl ; соединения R_3Nd не образуются, согласно работе [5]. Это означает, что в катализической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF} \cdot \text{AlR}_3$ могут генерироваться АЦ типов от I до V.

Замена AlR_3 более сильным алкилирующим агентом (например, MgRR') должна привести к появлению центров типа R_3Nd , следовательно, и к проявлению *транс*-стереоспецифичности действия АЦ. Примеры полной замены хлорид-ионов на углеводородные радикалы в реакции хлорида *f*-металла с магнийорганическим соединением известны [6]. Действительно, использование в *цис*-регулирующем (содержание *цис*-звеньев 93–97%) галоидсодержащем катализаторе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}$ диалкилмагния $\text{Mg}(n\text{-C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ вместо триалкилалюминия приводит к обращению его стереоспецифичности (95% *транс*-1,4-звеньев и 5% 1,2-звеньев [7]).

Поскольку на соотношение между различными типами АЦ можно влиять изменением алкилирующей способности и концентрации органического соединения непереходного металла, было исследовано влияние добавок $\text{Mg}(n\text{-C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ к катализической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF} \cdot \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (система А) и влияние добавок $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ к катализической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF} \cdot \text{Mg}(n\text{-C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ (система Б) на их стереоспецифичность.

Найдено, что при полимеризации бутадиена под действием катализической системы А по мере увеличения соотношения Mg : Nd происходит слабое монотонное уменьшение содержания *цис*-1,4-звеньев за счет роста доли *транс*-1,4-звеньев в полимере (табл. 2). Увеличение продолжительности контакта магнийорганического соединения с “осадочным” катализатором (от 1200 до 3600 с) понижает его активность во всем изученном диапазоне соотношений Mg : Nd . При этом также падает содержание *цис*-1,4-звеньев в ПБ (табл. 2).

Таблица 2. Изменение микроструктуры ПБ в зависимости от соотношения Mg : Nd и Al : Nd при полимеризации под действием систем А и Б

Мольное соотношение Mt : Nd	Содержание звеньев, %		
	<i>цис</i> -1,4-	<i>транс</i> -1,4-	1,2-
Система А (Mt-Mg)			
5	94.4	4.5	1.1
25	92.7	6.0	1.3
40	90.4	7.8	1.8
40	87.3	10.2	2.5
50	87.2	10.0	2.8
80	78.2	18.0	4.0
Система Б (Mt-Al)			
0	0	96.2	3.8
10	17.7	78.4	3.9
20	48.9	48.1	3.0
30	53.1	44.1	2.8
40	54.3	43.1	2.6
50	59.5	37.9	2.6

Примечание. $[\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л. Система А: $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF} \cdot \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ с добавками $\text{Mg}(n\text{-C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$; условия полимеризации: $\text{Al : Nd} = 30$, $[\text{C}_4\text{H}_6] = 1.77$ моль/л; время контакта $\text{Mg}(n\text{-C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ с “осадочным катализатором” 1200 с для первых трех соотношений, 3600 с для последующих, время полимеризации 3600 с. Система Б: $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF} \cdot \text{Mg}(n\text{-C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ с добавками $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$; условия полимеризации: $\text{Mg : Nd} = 11$, $[\text{C}_4\text{H}_6] = 1.41$ моль/л; время полимеризации 1.72×10^5 с, конверсия 11–22%.

При полимеризации бутадиена в присутствии системы Б при увеличении соотношения Al : Nd от 0 до 50 происходит уменьшение содержания *транс*-1,4-звеньев за счет появления *цис*-1,4-структур (табл. 2).

Как уже отмечено выше, в системе А возможно формирование АЦ от I до V, которые являются *цис*-регулирующими. При добавлении в систему $\text{Mg}(n\text{-C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$, который является более сильным алкилирующим агентом, чем $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, возможно протекание более глубокого процесса

дальнейшего алкилирования с формированием в конечном итоге АЦ типа R_3Nd , обладающих *транс*-стереоспецифичностью, что, естественно, увеличивает содержание *транс*-звеньев в полимере.

Что же касается результатов полимеризации бутадиена под действием системы Б, то в начальный момент (без добавок $Al(i-C_4H_9)_3$) происходит алкилирование, при котором (в отличие от системы А), равновесие смещено в сторону образования полностью алкилированных форм R_3Nd . В пользу такого предположения свидетельствует и идентичность микроструктуры ПБ, образующегося под действием $NdCl_3 \cdot 3TBF-Al(i-C_4H_9)(i-C_8H_{17})$, с микроструктурой полимеров, формирующихся под действием R_3Ln [8]. При добавлении в систему Б триизобутилалюминия происходит своего рода “разбавление” сильного алкилирующего агента $Mg(i-C_4H_9)(i-C_8H_{17})$ более слабым. Поскольку катализическая система Б является гомогенной (при взаимодействии $Mg(i-C_4H_9)(i-C_8H_{17})$ с $NdCl_3 \cdot 3TBF$ не образуется осадок), вследствие протекания обменных реакций типа алкилирования между компонентами раствора устанавливается новое равновесие. В результате этого возможно появление в системе менее алкилированных форм активных центров типа $RNdCl_2$, R_2NdCl , а также их комплексов с AlR_3 и $MgRR'$, которые в соответствии с расчетами должны быть *цис*-регулирующими. При этом содержание *цис*-1,4-звеньев в образующемся ПБ должно увеличиваться за счет уменьшения доли *транс*-1,4-структур. Собственно, это и наблюдается в эксперименте (табл. 2).

Отметим также, что при добавлении $MgRR'$ к катализической системе $NdCl_3 \cdot 3TBF-Al(i-C_4H_9)_3$ происходит не столь сильное изменение микроструктуры, как при добавлении $Al(i-C_4H_9)_3$ к катализической системе $NdCl_3 \cdot 3TBF-Mg(i-C_4H_9)(i-C_8H_{17})$. Возможно, это связано с тем, что в катализической системе $NdCl_3 \cdot 3TBF-Al(i-C_4H_9)_3$ (представляющей собой аморфный осадок) протекание реакции алкирования затруднено, по сравнению с системой $NdCl_3 \cdot 3TBF-Mg(i-C_4H_9)(i-C_8H_{17})$, которая является гомогенной.

Помимо эффектов стереоспецифичности существование в системе набора АЦ должно приводить к уширению ММР полидиенов, что известно экспериментально [2]. Тот факт, что из данных

ММР следует наличие в лантанидной катализитической системе $NdCl_3 \cdot 3TBF-Al(i-C_4H_9)_3$ набора из трех или четырех АЦ может означать, что либо не все пять типов *цис*-регулирующих АЦ реализуются в реальности, либо некоторые типы АЦ имеют близкие реакционные способности.

Таким образом, при полимеризации диенов под действием лантанидных катализитических систем возможно формирование шести типов АЦ. На основе квантово-химических исследований показано, что пять типов АЦ (содержащие в координационной сфере лантанида электроноакцепторные атомы хлора) характеризуются π -аллильным связыванием концевого звена растущей полимерной цепи с атомом лантанида и являются *цис*-регулирующими. Шестой тип АЦ, представляющий собой соединение R_3Nd , имеет σ -алкильное строение и является *транс*-регулирующим. В зависимости от условий приготовления катализитической системы (в первую очередь от природы и концентрации органического соединения непереходного металла) образуется тот или иной набор АЦ, что может приводить к изменению стереоспецифичности катализитической системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 221.
- Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 1. С. 112.
- Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Ефимов В.П. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 3. С. 346.
- Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1680.
- Завадовская Э.Н., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 54.
- Thiele K.H., Opitz R., Koehler E. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. B. 435. S. 45.
- Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Сабиров З.М., Глуховской В.С., Литвин Ю.А., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 163.
- Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1653.

**Diene Polymerization Initiated by $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP}$ -Based Catalytic Systems.
Multiplicity of Active Centers and Their Structure
and Stereospecificity Distribution**

Yu. B. Monakov, Z. M. Sabirov, V. N. Urazbaev, and V. P. Efimov

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

Abstract—Using the results of quantum-chemical calculations, it was shown that among six types of active centers which can form in the polymerization of butadiene with lanthanide-based catalytic systems, five types (containing electron-accepting chlorine atoms in the coordination sphere of a lanthanide) exhibit a π -allyl binding of the terminal unit of a growing polymer chain to a lanthanide atom and function as *cis* regulating. The sixth type of active centers is characterized by a σ -alkyl structure and shows a *trans* stereospecificity. This evidence was used to interpret the data on the microstructure of PB prepared using $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP}-\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP}-\text{Mg}(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{iso-C}_8\text{H}_{17})$ catalytic systems and their combinations (TBP is tributyl phosphate).