

УДК 541(64+49):547.315.3

СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАНТАНИДНЫХ *цис-* И *транс*-РЕГУЛИРУЮЩИХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ¹

© 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 08.01.2002 г.
Принята в печать 23.04.2002 г.

При переходе от наименее алкилированного к полностью алкилированному типу активных центров лантанидных каталитических систем энергия координации диена уменьшается, что должно обуславливать в данном ряду и снижение реакционной способности активных центров. Поскольку в этом же направлении снижается *цис*-стереоспецифичность действия, должна наблюдаться корреляция между содержанием 1,4-*цис*-звеньев и реакционной способностью активных центров. Звенья 1,4-*транс*- и 1,2-строения формируются под действием одного и того же типа активных центров, содержащего σ -связь лантанид–углерод. Механизм *транс*-регулирования, протекающий с участием σ -структур активных центров, предполагает только η^2 -координацию диена, в отличие от механизма *цис*-регулирования, включающего дополнительный переход диена к η^4 -координации, необходимый для фиксации менее устойчивой σ -структурой активных центров.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано [1,2], что при полимеризации диенов под действием лантанидной каталитической системы на основе $NdCl_3 \cdot 3TBF$ (ТБФ – трибутилфосфат) и органического соединения непереходного металла (алюминия или магния) возможно образование полидиенов с преимущественным содержанием 1,4-*цис*- или 1,4-*транс*-звеньев за счет формирования шести (I–VI) типов активных центров (АЦ), отличающихся как ближайшим окружением связи лантанид–углерод, так и количеством этих связей. Формирование первых пяти типов АЦ осуществляется при использовании в качестве сокатализатора $Al(i-C_4H_9)_3$, а шестой тип АЦ может формироваться под влиянием более сильного алкилирующего органического соединения непереход-

ного металла, например $Mg(n-C_4H_9)(i-C_8H_{17})$. Из пяти различных способов связывания концевого звена растущей полимерной цепи с атомом переходного металла (π -анти-, π -син-, σ_{α} -*транс*-, σ_{α} -*цис*- и σ_{γ} -связь) для АЦ типа I–V энергетически выгодно π -связывание, а для шестого типа – σ -связывание. Это позволяет утверждать, что для первых пяти типов АЦ свойственна *цис*-стереоспецифичность, а под действием VI типа АЦ могут образовываться *транс*-звенья [1,2]. Поскольку двуступенчатая реакция роста при полимеризации диенов, как правило, имеет первый порядок по мономеру, т.е. лимитируется стадией координации [3], следующим шагом было исследование особенностей координации диенов на этих шести типах АЦ.

В связи с этим цель настоящей работы – исследование особенностей строения координационных комплексов бутадиена с *цис*- и *транс*-регулирующими типами АЦ, образующихся при полимеризации бутадиена под действием каталитических си-

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).

стем на основе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TБФ}$, когда в качестве сокатализатора использовали $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ или $\text{Mg}(n\text{-C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$.

Геометрическое строение моделей АЦ изучали методом молекулярной механики, а электронное строение – квазирелятивистским расширенным методом Хюккеля. При расчетах моделей АЦ концевое звено растущей полимерной цепи аппроксимировали соединением C_4H_7 , а $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ заменили на $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{Mg}(n\text{-C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ на $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что диены (бутадиен, изопрен) находятся в растворе преимущественно в *транс*-конформации [4]. При координации бутадиена на *цис*-регулирующем АЦ первоначально образуется комплекс $\pi\text{-АЦ} + \eta^2\text{-транс-}\text{C}_4\text{H}_6$, который затем перестраивается в комплекс $\sigma_\alpha\text{-АЦ} + \eta^4\text{-транс-}\text{C}_4\text{H}_6$ [5]. Заранее не известно, образование какого координационного комплекса является лимитирующим. Поэтому для первых пяти *цис*-регулирующих типов АЦ были рассчитаны энергии комплексообразования $E_{\text{комп}}$, как при η^2 -координации, так и при η^4 -координации *транс*-бутадиена. Полученные результаты приведены в таблице.

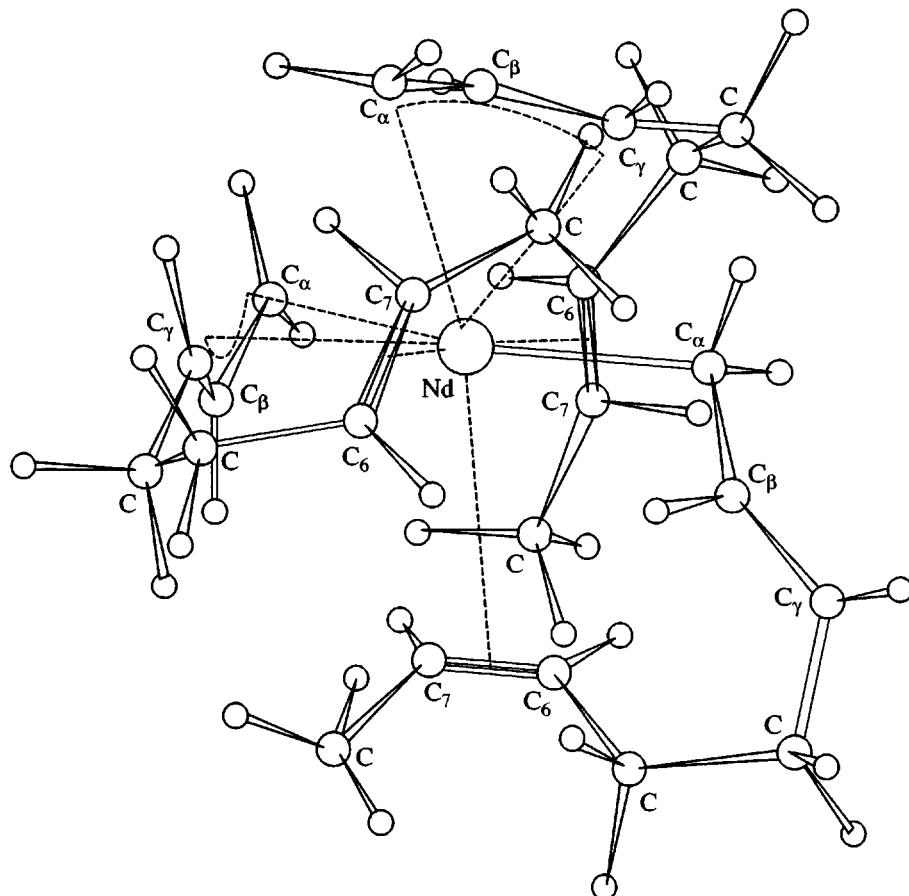
Первоначально после внедрения бутадиена по связи лантанид–углерод образуется делокализованная (*π-анти-*) структура АЦ, которая затем может перейти из *π-анти*-структурой в более термодинамически выгодную *π-син*-структурой АЦ. Обычно реакция *анти-син*-изомеризации протекает относительно медленно, и эффект изомеризации сказывается на микроструктуре образующегося полимера лишь при низких концентрациях диена [6, 7]. Тем не менее были рассчитаны комплексы и с наиболее энергетически выгодной *π-син*-структурой АЦ, и с первоначально образующейся *π-анти*-структурой АЦ (таблица).

Из анализа приведенных в таблице данных видно, что энергии η^4 -координации выше, чем η^2 -координации бутадиена. При этом абсолютные значения энергии $E_{\text{комп}}$ несколько завышены, что является особенностью расчетов по расширенному методу Хюккеля. Отметим, что при образовании координационных комплексов энергии $E_{\text{комп}}$ не должны превышать некоторого критического значения $E_{\text{кр}}$, иначе будут образовываться устойчивые комплексы, не способные к дальнейшему превращению.

Поскольку стадия координации бутадиена на АЦ лимитирует реакцию роста, константа скорости координации и определяет реакционную способность АЦ. Несмотря на то, что не существует четкой теоретической модели, связывающей электронное строение координационных комплексов с константой скорости их образования, можно полагать, что чем больше величина энергии $E_{\text{комп}}$ (при условии, что $0 < E_{\text{комп}} < E_{\text{кр}}$), тем быстрее образуется данный комплекс. Подобное предположение (известное как соотношение Поляни–Семенова) хорошо оправдывается в бимолекулярных химических реакциях [8]. В этом плане самое важное, что при переходе от первого к пятому типу АЦ энергия комплексообразования бутадиена с АЦ уменьшается, что должно обуславливать в указанном ряду и снижение константы скорости координации, а следовательно, и реакционной способности АЦ.

Поскольку в этом же направлении (при переходе от первого типа АЦ к пятому) снижается *цис*-стереоспецифичность действия, должна наблюдаться корреляция между содержанием 1,4-*цис*-звеньев и реакционной способностью АЦ, как это имело место ранее для ванадиевых катализаторов [9].

В отличие от работ [1, 2], в качестве модели шестого типа центра было выбрано соединение $\text{Nd}(\text{C}_4\text{H}_6\text{C}_4\text{H}_7)_3$, которое учитывает два звена (концевое и предконцевое) растущих полимерных цепей. Такой выбор был обусловлен необходимостью воспроизведения одинаковой координационной насыщенности атома лантанида во всех типах АЦ. Проведенные расчеты соединения $\text{Nd}(\text{C}_4\text{H}_6\text{C}_4\text{H}_7)_3$ показали, что одна растущая полимерная цепь всегда будет связана с атомом лантанида σ -связью, формируя $\sigma_\alpha\text{-транс}$ -структуру концевого звена, а концевые звенья от двух других цепей образуют π -связи с атомом лантанида. При этом все двойные связи предконцевых звеньев также (хотя и слабо, $\Delta E_{\text{коорд}} \sim 11.5$ кДж/моль) координируются на атоме лантанида. Ниже приведено схематическое изображение модели шестого типа АЦ, учитывающее два звена (концевое и предконцевое) растущих полимерных цепей. Атомы Н не обозначены.



Такая координационно насыщенная структура АЦ имеет строение более близкое к октаэдрическому, чем к пирамидальному, и на 13.2 кДж/моль энергетически более выгодна, чем структура АЦ, в которой все концевые звенья образуют π -связи с атомом лантанида.

Так как в шестом типе АЦ присутствует σ -связь (а внедрение мономера в цепь возможно только по σ -связи [10, 11]), можно предположить, что данный тип АЦ является *транс*-регулирующим.

Расчеты комплексов $\text{Nd}(\text{C}_4\text{H}_6\text{C}_4\text{H}_7)_3 + \text{транс-}\text{C}_4\text{H}_6$ показали, что диен координируется на атоме Nd одной двойной связью ($\Delta E_{\text{коорд}} = 5.4 \text{ кДж/моль}$), которая затем и участвует в реакции внедрения. В результате первоначально образуется σ_γ -структура концевого звена, переходящая в дальнейшем в более энергетически выгодную ($\Delta E = 8.8 \text{ кДж/моль}$) σ_α -*транс*-структуре. Таким образом, 1,2- и 1,4-*транс*-звенья могут формироваться под действием одного и того же типа АЦ. Если до начала внедрения следующей молекулы диена концевое зве-

но растущей полимерной цепи не успевает перейти из σ_{γ} -транс- в σ_{α} -транс-структуру, то образуются 1,2-звенья; в противном случае возникают 1,4-транс-звенья. Это приводит к выводу о том, что соотношение между содержанием 1,2- и 1,4-транс-звеньев в цепи может зависеть от текущей концентрации мономера. Экспериментально этот факт пока детально не исследовался.

Следует также отметить, что поскольку $E_{\text{комп}}$ бутадиена на шестом типе АЦ является наименьшей, по сравнению с $E_{\text{комп}}$ на других типах АЦ (таблица), реакционная способность шестого типа АЦ должна быть самой низкой в ряду изученных АЦ.

Поскольку каждый тип АЦ может иметь свою реакционную способность и по отношению к различным реагентам передачи цепи (мономер, со-катализатор), наличие различных типов АЦ в системе должно приводить к изменению ММР. Такой эффект кинетической неоднородности АЦ

Энергии комплексообразования при координации диена на различных типах АЦ в катализической системе на основе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TБФ}$

Комплексы	$E_{\text{комп}}, \text{кДж/моль}$					
	I	II	III	IV	V	VI
$\pi\text{-анти-АЦ} + \eta^2\text{-транс-}\text{C}_4\text{H}_6$	21.4	19.3	13.4	13.4	6.7	-
$\pi\text{-син-АЦ} + \eta^2\text{-транс-}\text{C}_4\text{H}_6$	21.8	20.2	13.9	14.3	7.6	-
$\sigma_\alpha\text{-(цис)-АЦ} + \eta^4\text{-транс-}\text{C}_4\text{H}_6$	28.9	25.6	21.8	19.3	16.8	-
$\sigma_\alpha\text{-(транс)-АЦ} + \eta^4\text{-транс-}\text{C}_4\text{H}_6$	28.9	26.0	22.3	20.6	17.2	-
$\sigma_\alpha\text{-(транс)-АЦ} + \eta^2\text{-транс-}\text{C}_4\text{H}_6$	-	-	-	-	-	5.5

характерен при использовании лантанидных катализических систем полимеризации диенов [12].

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

Во-первых, при переходе от первого (наименее алкилированного) к шестому (полностью алкилированному) типу АЦ энергия координации диена уменьшается, что должно обуславливать в указанном ряду и снижение реакционной способности АЦ. Так как в этом же направлении (при переходе от первого к шестому АЦ) снижается *цис*-стереоспецифичность действия, должна наблюдаться корреляция между содержанием 1,4-цис (или 1,4-транс+1,2)-звеньев и реакционной способностью АЦ.

Во-вторых, звенья 1,4-транс- и 1,2-строения формируются под действием одного и того типа АЦ, содержащего σ -связь лантанид–углерод. При этом вначале образуется 1,2-звено, которое вследствие изомеризации (через π -структуру) может переходить в 1,4-транс-звено. В результате соотношение между 1,4-транс- и 1,2(3,4)-звеньями может зависеть от концентрации мономера.

В-третьих, механизм транс-регулирования (протекающего под действием σ -структур АЦ) предполагает только η^2 -координацию диена, в отличие от механизма цис-регулирования (под действием π -структур АЦ), включающего дополнительный переход диена к η^4 -координации (координа-

ция двумя двойными связями), необходимый для фиксации неустойчивой σ -структуре АЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Ефимов В.П. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 3. С. 346.
- Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Ефимов В.П // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 389.
- Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
- Anno T. // J. Chem. Phys. 1958. V.28. P. 944.
- Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Марина Н.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т.38. № 3. С.407.
- Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985.
- Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С.1653.
- Кондратьев В.И., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975.
- Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Минченкова Н.Х., Муллагалиев И.Р., Минскер К.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т.258. № 4. С.892.
- Стереорегулярные каучуки / Пер. с англ. под ред. Солтмена У. М.: Мир, 1981. Ч. 1.
- Оливэ Г.Х., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
- Монаков Ю.Б., Сигаева Н.Н. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1667.

Structure of Coordination Complexes in Butadiene Polymerization with Lanthanide *cis* and *trans* Regulating Active Centers

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—On going from the least alkylated to fully alkylated active centers of lanthanide-based catalytic systems, the energy of diene coordination decreases; this should cause a concurrent decrease in the reactivity of active centers. Because a *cis* stereospecificity diminishes in the same direction, there should be a correlation between the content of *cis*-1,4 units and the reactivity of active centers. One and the same type of active centers bearing a lanthanide–carbon σ-bond yields *trans*-1,4 and 1,2 units. The mechanism of *trans* regulation, which involves σ structures of active centers, assumes only η²-coordination of a diene, in contrast to the mechanism of *cis* regulation, which includes an additional transition of the diene to the η⁴-coordination needed to fix a less stable σ structure of active centers.