

УДК 544.47+544.42+678.762.3

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-2-45-48

**БАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ
СТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
В УСЛОВИЯХ АНТИ/СИН-ИЗОМЕРИЗАЦИИ КОНЦЕВОГО ЗВЕНА**

© Д.В. Стяжкин, В.З. Мингалеев

Последние годы характеризуются значительным скачком в разработке новых катализаторов для полимеризации. Исследованы сотни новых металлоорганических соединений, активация которых приводит к весьма эффективным катализаторам для получения стереорегулярных полимеров на основе олефинов и диенов. Эффективность таких катализаторов проявляется не только в их высокой активности, но и в способности регулировать молекулярную структуру получаемых полимеров на более тонком молекулярном уровне. Фактически современные металлокомплексные катализаторы «умеют» регулировать не только длину цепи полимера, т.е. его молекулярно-массовое распределение (ММР), но и длину отдельно взятых последовательностей мономеров определенного пространственного строения. Это требует знания количественной стороны процесса формирования микростереоблочных полимеров, которая предполагает моделирование не только ММР, но и размер-состав распределение (РСР) полимеров. При этом количественная теория РСР основывается как на кинетическом, так и на структурном аспекте роста цепи полимера. В настоящее время известно РСР Флори-Штокмайера, которое было выведено для бинарных сополимеров, полученных радикальной сополимеризацией. Композиционный компонент этого РСР описывает распределение по содержанию звеньев в цепи того или иного мономера в сополимере. Ввиду общности процессов сополимеризации под действием радикальных инициаторов и катализаторов Циглера-Натта РСР Флори-Штокмайера широко применяется для исследования сополимеризации олефинов. Однако в настоящее время нет количественной теории РСР, в которых композиционный компонент описывает неоднородность цепей по стереоизомерному составу. Применительно к полидиенам, это может быть содержание 1,4-цис- (Ц) и 1,4-транс-звеньев (Т). В подобных случаях вид РСР определяется механизмом стереорегулирования и его количественными показателями. В данной работе показано, что в качестве ядра для математической модели РСР полидиенов могут быть использованы абсолютно непрерывные показательные распределения, параметрами которых является вероятность анти/син-изомеризации концевого звена, при помощи которых можно выразить величины, характеризующие строение цепей полидиенов, в том числе коэффициент микрогетерогенности.

Ключевые слова: стереоспецифическая полимеризация, активные центры, полицентровость, анти-син-изомеризация, полидиены, размер-состав распределение (chemical size-composition distribution).

Введение. Особенностью формирования карбоцепных полимеров на основе полиолефинов и полидиенов под действием ионно-координационных катализаторов является то, что процесс роста сопровождается различными превращениями активного центра, в результате которых задается тонкая молекулярная структура полимерной цепи. Современные катализаторы позволяют понимать под тонкой структурой не только локальное пространственное строение мономерного звена, но и различные сочетания последовательностей таких звеньев (микро-

блоков) вдоль цепи полимера определенной длины [1]. Это приводит к тому, что ММР является неполной характеристикой таких полимеров. В этом случае полную информацию о строении цепей задает так называемое размер-состав распределение (РСР) [2]. Под размером здесь подразумевается «химический размер» макромолекул, т.е. степень полимеризации (P) цепи, а под составом – содержание определенных типов звеньев в данных цепях.

В отличие от ММР количественная теория РСР должна основываться не только на кинети-

СТЯЖКИН Даниил Витальевич, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: styazhkin.dv@yandex.ru

МИНГАЛЕЕВ Вадим Закирович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: mingaleevvz@yandex.ru

ческом, но и на структурном аспектах роста цепи полимера. Количественная теория формирования ММР полимеров разработана досконально для всех известных видов полимеризации. Основой для анализа ММР полимеров являются кинетические обоснованные функции распределения Пуассона, Флори, Шульца, Шульца-Флори, Бизли [3], которые зависят от параметров, связанных с кинетической схемой полимеризации. В то же время в литературе имеется крайне мало сведений, касающихся описания структурного аспекта роста цепи на основе конкретного механизма стереорегулирования. В частности, для полимеризации диенов таковым является анти/син-изомеризация концевых звеньев растущей цепи [4, 5]. В данном сообщении мы приводим вывод и анализ основных соотношений, которые в дальнейшем будут использованы нами для построения количественной теории РСР полидиенов, позволяющей идентифицировать различные типы активных центров по стереоспецифичности, что необходимо для управления эксплуатационными свойствами синтетических каучуков за счет целенаправленного воздействия на полицентровость катализаторов.

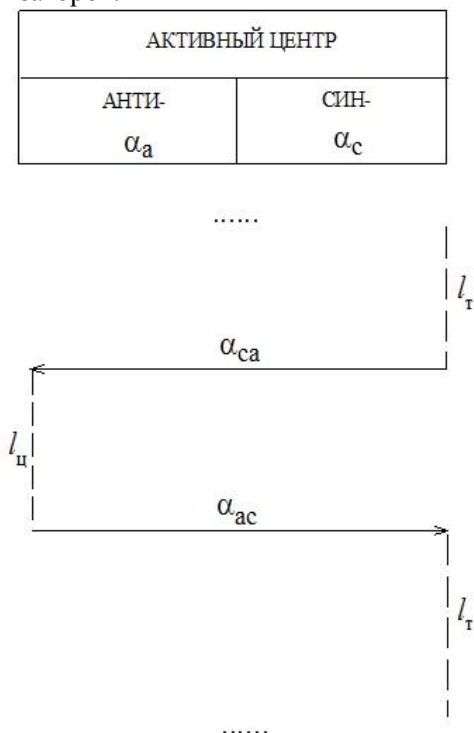


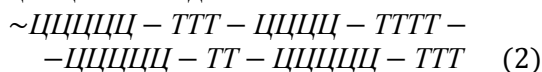
Рис. 1. Случайная траектория роста цепи полидиена при анти-син вращении концевых звеньев: l_c , l_t – длина блоков; α_a , α_c – вероятность существования активного центра в анти- и син-формах соответственно; α_{ac} , α_{ca} – вероятности анти-син и син-анти-вращения активного центра соответственно

Модель строения цепи полидиена при анти/син-изомеризации концевых звеньев растущей цепи. В соответствии с механизмом формирования 1,4-цис- (Ц)- и 1,4-транс-звеньев (Т), основанным на анти/син вращении активного центра, рост цепи полидиена можно представить в виде траектории случайного процесса, которая показана на рис. 1. Видно, что в каждом состоянии у активного центра есть две вероятности: либо остаться в текущем состоянии, либо подвергнуться изомеризации.

Вероятности соответствующих процессов связаны следующим образом:

$$\alpha_a + \alpha_{ac} = 1, \quad \alpha_c + \alpha_{ca} = 1 \quad (1)$$

Движение по траектории, показанной на рис. 1, приводит к стереоблочному строению растущей цепи полидиена



откуда видна аналогия со строением бинарного сополимера, с той существенной разницей, что процесс формирования цепи (2) не может быть описан в терминах обычной сополимеризации двух различных мономеров. Помимо длины блоков, полимерная цепь (2) будет характеризоваться числом блоков N_c , N_t , их суммарным числом N_b и суммарным числом звеньев L_c и L_t . Как и для любого бинарного сополимера, в данном случае выполняются равенства $N_c=N_t=N$ и $N_b=2N-1 \approx 2N$. Очевидно, что степень полимеризации P для цепи (2) может быть представлена в виде

$$P = L_c + L_t = \sum_{j=1}^N l_{cj} n_{cj} + \sum_{j=1}^N l_{tj} n_{tj}, \quad (3)$$

где n_{cj} , n_{tj} – число Ц и Т микроблоков определенной длины l_{cj} и l_{tj} соответственно.

Поскольку рост Ц- и Т-блока является вероятностным процессом, длины l этих микроблоков будут случайными величинами. Следовательно, они характеризуются функциями $f(l_c)$ и $f(l_t)$ которые задают плотности вероятности обнаружить Ц- и Т-блоки длины l_c и l_t соответственно. Можно показать, что эти функции имеют вид показательных распределений. Действительно, вероятность того, что, например, Ц-блок достигнет длины l в соответствии с (1) равна $(1-\alpha_{ac})^l$. Тогда вероятность прекращения роста Ц-блока в результате анти-син вращений активного центра определяется как $(1-\alpha_{ac})^l \alpha_{ac}$, что уже является распределением вероятности обнаружить микроблок из Ц-звеньев длиной l . Полагая, что $1-\alpha_{ac}=e^{-\alpha_{ac}}$, и проводя аналогичные рассуждения для роста Т-блока, получаем

$$f(l_c) = \alpha_{ac} e^{-\alpha_{ac} l}, \quad f(l_t) = \alpha_{ca} e^{-\alpha_{ca} l} \quad (4a)$$

К такому же результату можно прийти через преобразование Лапласа. Из (4а) следует, что их первые моменты, т.е. среднечисленные длины \bar{l}_m блоков, и дисперсия D_E равны

$$\bar{l}_y = \frac{1}{\alpha_{ac}}, \bar{l}_m = \frac{1}{\alpha_{ca}}, \quad (4б)$$

$$D_{E_y} = \frac{1}{\alpha_{ac}^2}, D_{E_m} = \frac{1}{\alpha_{ca}^2} \quad (4в)$$

Из соотношений (4б), (4в) следует, что со снижением вероятности вращений среднечисленная длина блоков возрастает, однако при этом распределения $f(l_y)$ и $f(l_m)$ будут более широкими. Используя соотношения (4б) вместо (3), можно записать

$$P = L_y + L_m = N(\bar{l}_y + \bar{l}_m) \quad (5)$$

Отсюда следует, что доля Ц- и Т-звеньев определяется соотношениями

$$Q_y = \frac{\bar{l}_y}{\bar{l}_y + \bar{l}_m} = \frac{L_y}{P_n} = \frac{\alpha_{ca}}{\alpha_{ac} + \alpha_{ca}},$$

$$Q_m = \frac{\bar{l}_m}{\bar{l}_y + \bar{l}_m} = \frac{L_m}{P_n} = \frac{\alpha_{ac}}{\alpha_{ac} + \alpha_{ca}} \quad (6а)$$

Если в качестве дополнительных параметров строения цепи (2) ввести долю гетероид ЦТ=ТЦ $q_{ym=ty}$ и \bar{l} – среднюю длину ЦТ-диблока, то плотность вероятности $f(\bar{l})$ определяется гиперэкспоненциальным распределением

$$f(\bar{l}) = Q_y q_{ym} e^{-q_{ym} \bar{l}} + Q_m q_{my} e^{-q_{my} \bar{l}} = Q_y^2 [F_y(l)]^{Q_y} + Q_m^2 [F_m(l)]^{Q_m},$$

которое дает возможность переписать равенства (6) в виде

$$\bar{l} = \bar{l}_y + \bar{l}_m = \frac{1}{q_{ym=ty}} = \frac{Q_y}{q_{ym=ty}} + \frac{Q_m}{q_{ym=ty}} = \frac{\alpha_{ac} + \alpha_{ca}}{\alpha_{ac} \alpha_{ca}} \quad (6б)$$

Из (6а) и (6б) видно, что если вращения активного центра отсутствуют ($\alpha_{ac}=\alpha_{ca}=0$), т.е. концевое звено стабильно существует в син- или анти-состоянии, то $\bar{l}=P$. Интересным является случай, когда $\alpha_{ac}=\alpha_{ca}$. Тогда $\bar{l} = \frac{2}{\alpha_{ca=ac}}$, что является условием формирования ЦТ-диблока с равными длинами Ц- и Т-блоков, которые, в свою очередь, определяются величиной $\alpha_{ac}=\alpha_{ca}$. В частности, если обе вероятности вращения равны 1, то $\bar{l} = 2$, т.е. полимер построен путем строгого чередования единичных Ц- и Т-звеньев. При условии, когда только одна из вероятностей равна 1, например α_{ac} , получаем что $\bar{l} = 1 + \frac{1}{\alpha_{ca}}$. Возможность таких рассуждений обусловлена тем, что вероятности вращения концевое звена могут быть выражены через коэффициент микрогетерогенности цепи K_M с помощью соотношения $K_M = \frac{1}{\bar{l}_y} + \frac{1}{\bar{l}_m} = \alpha_{ac} + \alpha_{ca}$. Результаты анализа соотношений (6а) и (6б) сведены в таблице.

Заключение. Таким образом, изолированный рост Ц- и Т-микроблоков может быть описан показательными распределениями вида (4а), параметрами которых является вероятность анти/син-изомеризации концевое звена. С помощью этих параметров можно выразить все величины, характеризующие строение цепи полидиена, в том числе коэффициент микрогетерогенности. Важно отметить, что подобным образом могут быть получены распределения для прочих механизмов стереорегулирования, где определяющим фактором являются различные изомерные трансформации активных центров в процессе роста полимерной цепи.

Т а б л и ц а

Связь строения цепи полидиена с вероятностями анти-син/син-анти вращения активного центра и коэффициентом микрогетерогенности. () – границы ЦТ-диблока, [] – границы цепи

α	\bar{l}	K_M	Q_m	Строение цепи
$\alpha_{ac}=\alpha_{ca}=0$	P_n	0	$Q_u=1$ $Q_r=1$	[ЦЦЦ...ЦЦЦ] [ТТТ...ТТТ]
$\alpha_{ac}=\alpha_{ca}$	$2/\alpha_{ca=ac}$	$2\alpha_{ca=ac}$	$Q_u=Q_r=0.5$	[(Ц...ЦТ...Т)...(Ц...ЦТ...Т)]
$\alpha_{ac}=\alpha_{ca}=1$	2	2		[ЦТЦТ...ЦТЦТ]
$\alpha_{ac}=1, \alpha_{ca}<1$	$1 + 1/\alpha_{ca}$	$1+\alpha_{ca}$	$Q_u \rightarrow 0$ $Q_r \rightarrow 1$	[ТТТ...Ц...ТТТ]
$\alpha_{ac}<1, \alpha_{ca}=1$	$1 + 1/\alpha_{ac}$	$1+\alpha_{ac}$	$Q_u \rightarrow 1$ $Q_r \rightarrow 0$	[ЦЦЦ...Т...ЦЦЦ]
$\alpha_{ac}=\alpha_{ca}=0.5$	4	1	$Q_u=Q_r=0.5$	[(ТТЦЦ)...(ТТЦЦ)]

Литература

1. Hustad P.D. *Frontiers in Olefin Polymerization: Reinventing the World's Most Common Synthetic Polymers* // *Science*. 2009. V. 325. P. 704–707.
2. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. *Лекции по физической химии полимеров*. М.: Мир, 2000. С. 192.
3. Френкель С.Я. *Введение в статистическую теорию полимеризации*. М.; Л.: Наука, 1965. С. 267.
4. Tobisch S., Taube R. *Reaction Mechanism and Structure–Reactivity Relationships in the Stereospecific 1,4-Polymerization of Butadiene Catalyzed by Neutral Dimeric Allylnickel(II) Halides [Ni(C₃H₅)X]₂ (X⁻=Cl⁻, Br⁻, I⁻): A Comprehensive Density Functional Theory Study* // *Chem. Eur. J.* 2001 V. 7. №. 17. P. 3681–3695.
5. Порри Л., Джаруссо А., Риччи Дж. *Механизм стереоспецифической полимеризации сопряженных диенов. Новые подходы и проблемы* // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1994. Т. 36. №. 10. С. 1698–1711.

References

1. Hustad P.D. *Frontiers in olefin polymerization: Reinventing the world's most common synthetic polymers*. *Science*, 2009, vol. 325, pp. 704–707.
2. Khokhlov A.R., Kuchanov S.I. *Lectures on polymer physical chemistry*. Moscow, Mir, 2000. 192 p.
3. Frenkel S.Ya. *Introduction to polymerization statistical theory*. Moscow, Leningrad, Nauka, 1965. 267 p.
4. Tobisch S., Taube R. *Reaction mechanism and structure–reactivity relationships in the stereospecific 1,4-polymerization of butadiene catalyzed by neutral dimeric allylnickel(II) halides [Ni(C₃H₅)X]₂ (X⁻=Cl⁻, Br⁻, I⁻): A comprehensive density functional theory study*. *Chem. Eur. J.*, 2001, vol 7, no. 17, pp. 3681–3695.
5. Porri L., Giarusso A., Ricci G. *Stereospecific polymerization mechanism of conjugated dienes. New approaches and problems*. *Vysokomolekulyarnye soedineniya, A*, 1994, vol. 36, no. 10, pp. 1698–1711.


**BASIC RATIOS FOR MODELING THE STEREO-REGULATING ACTION
OF ORGANOMETALLIC CATALYSTS UNDER CONDITIONS
OF ANTI / SYN-ISOMERIZATION OF THE TERMINAL UNIT**

© D.V. Styazhkin, V.Z. Mingaleev

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

Recent years are characterized by a significant leap in the development of new polymerization catalysts. Hundreds of new organometallic compounds have been studied, the activation of which leads to highly effective catalysts for the preparation of stereoregular polymers based on olefins and dienes. The effectiveness of such catalysts is manifested not only in their high activity, but also in their ability to regulate the molecular structure of the resulting polymers at a finer molecular level. In fact, modern metal-complex catalysts are able to regulate not only the polymer chain length, i.e. its molecular weight distribution (MWD), but also the length of individual sequences of monomers of a specific spatial structure.

This requires knowledge of the quantitative side of the process of forming microstereoblock polymers, which involves modeling not only MWD, but also the chemical size-composition distribution (CCD) of the polymers. Wherein, the quantitative theory of CCD is based on both the kinetic and structural aspects of polymer chain growth. Flory-Stockmeier CCD is currently known, which was derived for binary copolymers obtained by radical copolymerization. The composite component of this CCD describes the distribution of the content of monomer units in the chain of copolymer. Due to the commonality of copolymerization processes under the influence of radical initiators and Ziegler-Natta catalysts, Flory-Stockmeier CCD is widely used to study olefin copolymerization.

However, at present there is no quantitative theory of CCD in which the composite component describes the heterogeneity of the chains according to the stereoisomeric composition. In relation to polydiene, this may be the content of 1,4-cis- (II) and 1,4-trans-units (T). In such cases, the type of CCD is determined by the stereoregulation mechanism and its quantitative indicators. In this work, it is shown that absolutely continuous exponential distributions can be used as the core for the mathematical model of CCD of polydienes, the parameters of which are the probability of anti / syn-isomerization of the end link, with which we can express values characterizing the structure of the polydienes chains, including the coefficient microheterogeneity.

Key words: stereospecific polymerization, active sites, polycentricity, anti-syn isomerization, polydienes, chemical size-composition distribution.