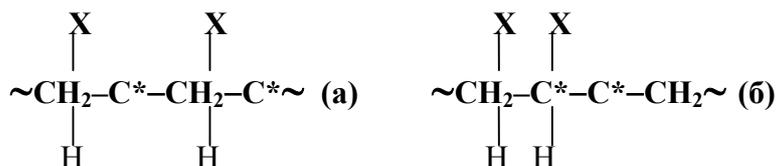


VI. СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЕ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ И ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

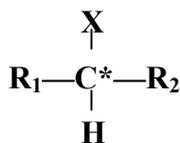
В приведенном выше рассмотрении механизмов полимеризации не учитывалась возможность образования пространственно изомерных макромолекул. Однако в общем случае мономерные звенья могут иметь различные пространственные конфигурации в полимерной цепи. Мономерное звено, включающееся в растущую цепь, приобретает определенную пространственную конфигурацию либо в результате этого акта, либо в результате присоединения последующего мономерного звена к активному центру, что зависит от механизма полимеризации. В дальнейшем эта конфигурация может быть изменена только в результате химического превращения, сопровождающегося разрывом основной цепи. Если полимеризация происходит так, что из ряда возможных конфигураций при построении макромолекул отбирается либо только одна, либо несколько чередующихся по определенному закону, то полимеризация называется *стереоспецифической*. Полимеры, образующиеся в результате стереоспецифической полимеризации называются *стереорегулярными*.

При полимеризации мономеров типа $\text{CH}_2=\text{CHX}$ или $\text{CH}_2=\text{CXY}$ любые два соседних мономерных звена могут соединяться либо в положении "голова к хвосту" (а), либо в положении "голова к голове" (б):



Однако, для большинства виниловых мономеров присоединение по типу "голова к голове" связано с преодолением относительно больших активационных барьеров, по этой причине можно пренебречь вероятностью присоединения в положении "голова к голове" и рассматривать только присоединение по типу "голова к хвосту".

Полимерная цепь, выстроенная из мономерных звеньев типа $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$, соединенных в положении "голова-хвост", в каждом мономерном звене имеет псевдоасимметрический атом углерода:



(атом C^* не является истинно асимметрическим и не обладает оптической активностью, т.к. ближайшее его окружение слева и справа вдоль основной цепи практически эквивалентно). Если конфигурации у псевдоасимметрических атомов цепи одинаковы, такая структура называется *изотактической* (*i*), если конфигурации псевдоасимметрических атомов в мономерных звеньях противоположны и строго чередуются одна за другой, то такая структура называется *синдиотактической* (*s*). Структура, включающая случайную

последовательность конфигураций у псеудоасимметрических атомов, называется *атактической* (рис. 4).

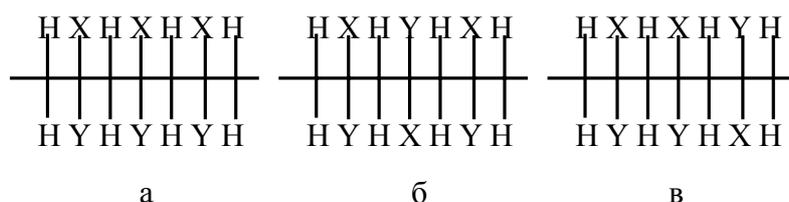
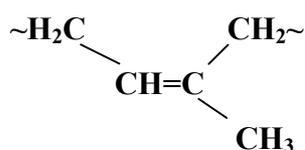
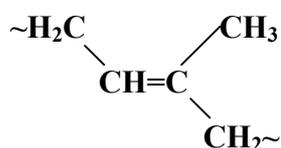


Рис. 4. Фишеровские проекционные формулы полимерных цепей винилового ряда: а — изотактическая; б — синдиотактическая; в — атактическая.

Количество возможных структурных изомеров увеличивается при переходе от полимеризации виниловых мономеров к полимеризации сопряженных диеновых соединений, и, особенно, к несимметричным диенам. Дополнительные возможности реализуются за счет 1,4-полимеризации с образованием цис- и транс-изомеров. Так при полимеризации изопрена теоретически возможны 12 изомеров: полимеризация по 1,2-связи не эквивалентна полимеризации по 3,4-связи, при 1,4-полимеризации возможно присоединение по типу "голова к голове" и "голова к хвосту" для цис- и транс-изомеров. В природе образуются лишь 2 изомера полиизопрена: натуральный каучук — 1,4-“голова-хвост”-цис-полиизопрен:

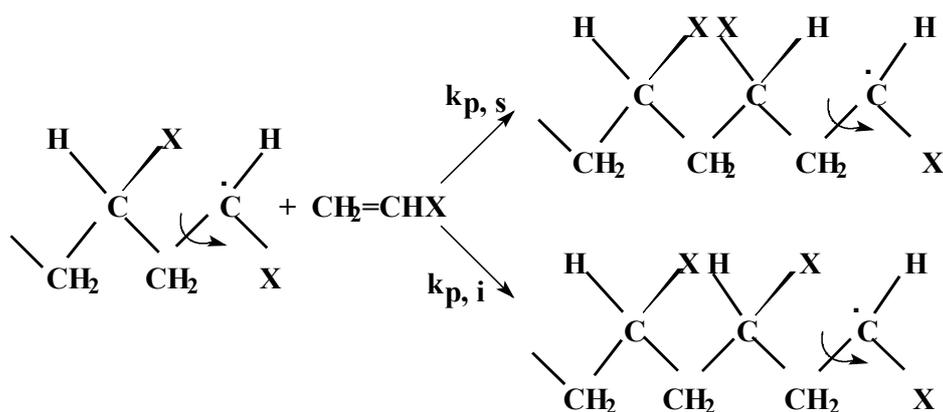


и гуттаперча - 1,4-“голова-хвост”-транс-полиизопрен



При радикальной полимеризации конфигурация мономерного звена в растущей цепи фиксируется не в момент его присоединения к активному центру, а только после присоединения к макрорадикалу последующей молекулы мономера. Это связано с тем, что концевой углеродный атом, несущий неспаренный электрон, не имеет определенной конфигурации в виду относительно свободного вращения вокруг концевой углерод-углеродной связи.

Схематически процесс роста можно представить следующим образом:



При этом стереорегулярность получаемого полимера зависит от соотношения констант $k_{p,s}/k_{p,i}$, определяемого, в свою очередь, разностью свободных энергий активаций ΔF^* синдио- и изо- присоединения:

$$k_{p,s} / k_{p,i} = \exp\{-\Delta F^* / RT\} \quad (32)$$

Из экспериментальных данных следует, что при радикальной полимеризации образование синдиоактивных последовательностей обычно характеризуется меньшей энергией активации по сравнению с соответствующей величиной для изо-присоединения. Поэтому снижение температуры полимеризации способствует отбору синдио-последовательностей. Так в полиметилметакрилате, полученном при 80°C около 80% звеньев образуют синдиоактивные последовательности, а при снижении температуры полимеризации до -70°C содержание звеньев, входящих в синдио-последовательности возрастает почти до 100%. Аналогичная тенденция к увеличению содержания синдио-структур наблюдается и при снижении температуры радикальной полимеризации других виниловых мономеров. Разность в энергиях активации изо- и синдио-присоединений обычно невелика, а поскольку радикальную полимеризацию проводят чаще всего при повышенных температурах, то получаемые при этом полимеры, как правило, являются нерегулярными.

Ионная полимеризация может характеризоваться значительно большей стереоспецифичностью, чем радикальная. Это обуславливается не только взаимодействием заместителей концевых звеньев растущих полимерных цепей, но и участием в элементарных актах роста других компонентов каталитического комплекса, в частности, противоиона. Если активным центром на конце растущей цепи является ионная пара, то противоион оказывается одним из компонентов переходного комплекса, образующегося в реакции роста цепи. Поэтому он может влиять на фиксацию той или иной пространственной конфигурации концевого звена растущей цепи. В некоторых случаях влияние противоиона, по-видимому, можно свести к чисто стерическим эффектам, т.е. рассматривать противоион как своеобразный дополнительный "заместитель" в концевом звене растущей цепи. Например, при катионной полимеризации винилизобутилового эфира на катализаторе $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (противоион $[\text{BF}_3 \cdot \text{OH}]^-$) при -70°C образуется атактический полимер, при полимеризации в тех же условиях на катализаторе $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (противоион $[\text{BF}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]^-$) образуется изотактический полимер. Здесь увеличение объема противоиона значительно усиливает стереоконтроль в реакции роста цепи.

В большинстве каталитических систем, осуществляющих стереоспецифическую полимеризацию, присоединению мономера к растущей цепи предшествует стадия образования комплекса между активным центром, в простейшем случае противоионом, и молекулой мономера. Координация в комплексе обеспечивает ориентацию молекул мономера

и стереоспецифическое раскрытие кратной связи, и тем самым способствует отбору определенной конфигурации каждого очередного мономерного звена, присоединяющегося к растущей цепи. Такой механизм образования макромолекул называют *координационно-ионным*.

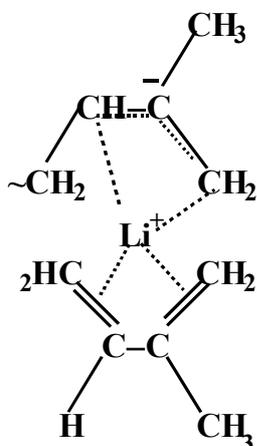
Влияние комплексообразующей способности противоиона на стереоспецифичность реакции роста можно проиллюстрировать данными по микроструктуре полимеров изопрена, полученными при полимеризации в присутствии ряда щелочных металлов (табл. 6).

Таблица 6. Микроструктура полимеров изопрена, полученных в различных условиях.

Катализатор	Растворитель	Звенья (%)			
		1,4-цис	1,4-транс	3,4-	1,2-
Li	ТГФ	0	22	31	47
Li	Углеводород	94	0	6	0
Na	Углеводород	0	43	51	6
K	Углеводород	0	52	40	8
Rb	Углеводород	5	47	39	9

Приведенные данные показывают, что стереоспецифический эффект наблюдается только при полимеризации изопрена в углеводородной среде на литиевом катализаторе. Этот эффект связан с относительно высокой склонностью иона лития к образованию координационных связей, что отличает его от ионов Na, K и Rb.

Переходный комплекс в реакции роста может быть представлен следующей схемой:



При проведении реакции в растворителях, способных образовывать более прочные комплексы с литием, чем мономер, предварительная координация присоединяющегося мономера оказывается невозможной и стереоспецифический эффект пропадает (см. табл.6). Природа растворителя оказывает существенное влияние на структуру получаемых полимеров и в случае других координационно-ионных процессов.

Гетерогенные комплексные металлоорганические катализаторы Циглера-Натта – наиболее эффективные стереоспецифические катализаторы полимеризации α -олефинов. Их получают взаимодействием металлоорганических соединений металлов I-III групп периодической системы с соединениями (преимущественно галогенидами) переходных

металлов IV-VIII групп. Наиболее типичная каталитическая система – это смесь $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$. Варьирование компонентов катализатора позволяет получать строго избирательные комплексы по отношению к соответствующим мономерам, а также высокую стереоспецифичность присоединения мономера к растущей цепи. Открытие комплексных металлоорганических катализаторов позволило получить высокомолекулярные стереорегулярные кристаллические поли- α -олефины, полидиены и т.д., например, изотактические полипропилен, поли- α -бутен, полистирол, 1,2-полибутадиен, 1,2- и 3,4-полиизопрены и др. При полимеризации диеновых углеводородов под влиянием катализаторов Циглера-Натта получают также стереорегулярные 1,4-полидиены, в частности, 1,4-цис-полиизопрен, 1,4-цис- и 1,4-транс полибутадиены и др.

Для объяснения синтеза стереорегулярных полимеров при полимеризации на катализаторах Циглера-Натта в настоящее время наибольшее признание получили два варианта механизма роста цепи. Первый из них, *биметаллический механизм*, предложенный Натта, можно представить следующей схемой:

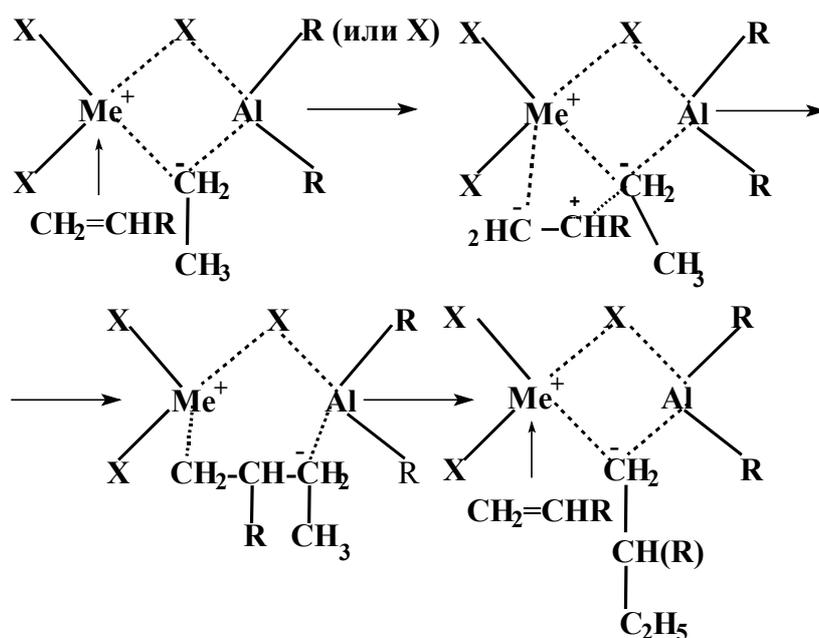


Рис. 5. Схема биметаллического механизма роста цепи на катализаторе Циглера-Натта.

В соответствии со схемой рост цепи происходит по анионно-координационному механизму. Каждый акт присоединения мономера начинается со стадии образования π -комплекса двойной связи мономера (донор) с переходным металлом катализатора (акцептор электронов). Благодаря наличию неспаренных d -электронов переходные элементы акцептируют электроны электронодонорных веществ, образуя комплексные соединения с высоким координационным числом ($6 \div 8$). Возникновение π -комплекса приводит к ослаблению мостичной связи $Me \dots R$, что облегчает внедрение мономера в "корень" растущей полимерной цепи. Такой механизм позволяет объяснить высокую избирательность

катализаторов Циглера-Натта и возможность получения на них полимеров только изотактической структуры. К образованию π -комплексов с ними должны быть более склонны мономеры с повышенной электронной плотностью у двойной связи, т.е. те, для которых характерна катионная полимеризация. В то же время акт внедрения очередного мономера по связи $\text{Me}-\text{C}$ можно рассматривать по аналогии с реакцией анионного роста.

Второй вариант механизма роста, так называемый *монометаллический механизм*, был предложен итальянским исследователем Косси (рис.6). В этом варианте центральное внимание уделяется только первому компоненту каталитической системы, а второй компонент выполняет лишь вспомогательную роль. Монометаллический механизм основан на октаэдрической конфигурации атома Ti , которая получается из исходной тетраэдрической конфигурации при взаимодействии Ti с алкилалюминием. В результате атом Ti в кристаллической решетке располагается в центре правильного октаэдра и имеет одну вакантную d -орбиталь, расположенную в одной из вершин октаэдра. Схему роста цепи с координацией присоединяющейся молекулы мономера на вакантной d -орбитали можно представить следующим образом:

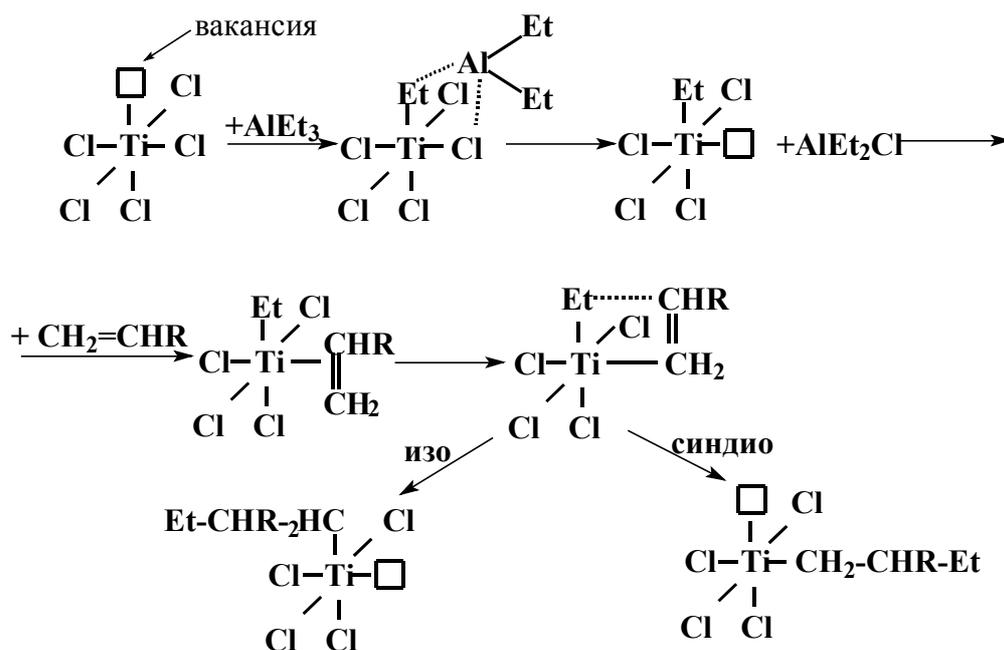


Рис. 6. Схема монометаллического механизма роста цепи на катализаторе Циглера- Натта.

В соответствии с этим механизмом координация мономера приводит к переходному комплексу из четырех атомов, включая алкильную группировку. Затем переходный комплекс быстро перестраивается за счет внедрения молекулы мономера по связи $\text{Ti}-\text{Et}$. Одновременно с внедрением мономера и ростом цепи происходит регенерация вакантной d -орбитали Ti . Способ ее регенерации определяет возможность получения той или иной стереоструктуры получаемого полимера. Если вакантная орбиталь регенерируется в исходном положении, то полимеризация приводит к получению изотактического полимера. Если же регенерация

вакантной d-орбитали Ti каждый раз сопровождается изменением ее расположения в октаэдрической конфигурации, то полимеризация приводит к образованию синдиотактического полимера. Способ регенерации вакантной орбитали зависит от ряда факторов, в первую очередь, от невалентных взаимодействий между заместителями при двойной связи молекулы мономера и концевыми звеньями растущей цепи, а также последних с атомами Si октаэдрической конфигурации Ti. Тип каталитической системы, ее состав, структура кристаллической решетки и ряд других факторов влияют на способность миграции вакантной d-орбитали и, следовательно, на стереорегулярность получаемого полимера. Высокая стереоспецифичность действия катализаторов обеспечивается координацией мономера компонентами каталитического комплекса, а также ориентацией мономера и конца растущей цепи в адсорбционном слое на поверхности гетерогенного катализатора