

Теоретическое исследование процессов, определяющих микроструктуру полидиена¹

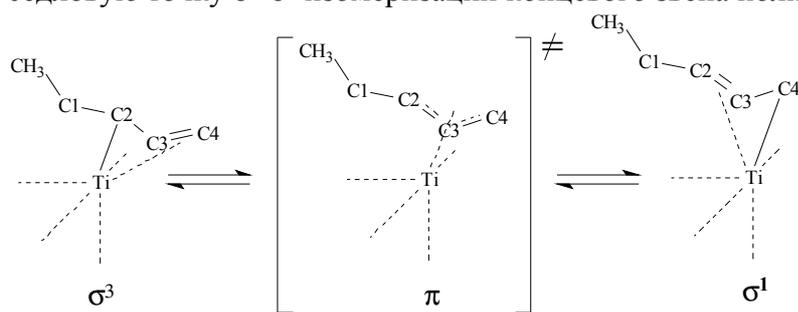
Хамитов Э.М., Хурсан С.Л., Муллағалиев И.Р.

Научный сотрудник

Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия

KhamitovEM@rambler.ru

Установлено, что продуктом реакции внедрения *транс*-бутадиена по связи Ti–C в активном центре типа I является σ^3 -алкенильный комплекс, находящийся в равновесии с π -аллильным комплексом и σ^1 -алкенильным комплексом. Структура σ^1 стабильнее σ^3 на 1.4 ккал/моль. Эти устойчивые состояния связаны между собой переходным π -комплексом, в котором длины связей C2–C3 и C3–C4 почти одинаковы и равны 1.399 и 1.404 Å, что соответствует полуторному порядку связи углерод-углерод. Таким образом, структуру π -комплекса можно охарактеризовать как неравновесный комплекс, седловую точку σ^3 - σ^1 изомеризации концевой звена полимерной цепи.



Рельеф ППЭ данного превращения очень пологий, величина активационного барьера ничтожна (всего 0.1 ккал/моль), что свидетельствует о высокой скорости σ^3 - σ^1 перехода и установлении термодинамического

равновесия $\sigma^3 \leftrightarrow \sigma^1$, в котором заселённость исследуемого состояния составляет 90%. Большая вероятность образования σ^1 позволяет предположить, что внедрение следующей молекулы мономера по связи Ti–C4 будет приводить к формированию 1,4-*транс*-звеньев. Данная схема объясняет формирование 1,2- и 1,4-*транс*-микроструктуры полимера. Образование 1,4-*цис*-бутадиена возможно в результате конформационного превращения алкенильного фрагмента. Конформационная *цис/транс*-изомеризация возможна в случае нахождения последней в виде σ^3 -алкенильного комплекса. Высота конформационного барьера равна 17.2 ккал/моль и сравнима с энергией активации внедрения бутадиена по σ -Ti–C связи, что свидетельствует о низкой вероятности изомеризации концевой звена полимерной цепи.

В активном центре типа II внедрение мономера приводит к образованию структуры **2**, имеющей *син*-конфигурацию концевой звена растущей полимерной цепи. Нам не удалось локализовать на ППЭ исследуемой системы состояния с σ^3 - и σ^1 -координированным алкенильным радикалом. Следовательно, изомеризация концевой звена может осуществляться только за счёт *син/анти*-изомеризации **2**. Найдено, что структура *син*-изомера энергетически менее выгодна *анти*-формы на 1.8 ккал/моль. Механизм *син/анти*-изомеризации в таких сильносвязанных структурах как **2** не очевиден. Мы рассмотрели два варианта такого превращения. Рассчитанные активационные барьеры двух направлений *син/анти*-изомеризации **2** весьма высоки: 28.0 и 41.4 ккал/моль. Высокие значения $E_{\text{акт}}$ обусловлены разрывом прочных связей Ti–C, что необходимо для придания конформационной подвижности исследуемой системе. Это означает, что скорость реакции изомеризации **2** невысока по сравнению со скоростью роста полимерной цепи. Следовательно, АЦ типа II являются *цис*-регулирующей каталитической системой.

Квантово-химические расчёты проводили при помощи программы PC GAMESS 7.0

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Президента РФ по поддержке научных школ (грант НШ-9342.2006.3)